

Применение в газоанализаторах баз данных колебательно-вращательных спектров

Ю.А. Поплавский, А.П. Щербаков*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 29.09.2008 г.

С точки зрения прикладной спектроскопии рассматриваются возможности применения спектральных баз данных типа «NITRAN» в дифракционных спектральных приборах с разным разрешением и в разных частотных диапазонах. Предлагается последовательность шагов и условий, позволяющих значительно уменьшить или при определенных условиях даже исключить применение калибровочных смесей для настройки спектроанализаторов. Кратко описываются общие подход и методики для совмещения экспериментальных и сгенерированных спектров, а также спектров, полученных на разных спектральных приборах.

Ключевые слова: спектрофотометрические методы, дифракционные спектроанализаторы, спектральная база данных, спектр.

Использование спектральных баз данных и информационных систем в экспериментальных приложениях

На практике для определения газового состава воздуха достаточно широко используются спектрофотометрические методы, которые претерпевают заметную эволюцию. Все больший практический интерес представляют собой разделы оптики и спектроскопии, в которых теоретически исследуются молекулярные колебательно-вращательные спектры, а также средства и методы их регистрации и обработки.

Для количественного газоанализа наибольшее внимание привлекают спектральные области, в которых регистрируемые газы имеют максимальные или значительные коэффициенты поглощения. А это, как правило, такие диапазоны, в которых спектральная информация уже давно доступна. Она собрана в различные базы данных и в настоящее время уточняется [1] и расширяется по спискам газов. Интенсивности наиболее сильных молекулярных линий и полос описываются с высокой точностью, вполне достаточной для решения широкого круга прикладных задач. В связи с этим всегда существует большой интерес к использованию этой информации при калибровке и непосредственно при эксплуатации спектральных приборов различного назначения.

Спектральные базы NITRAN, GEISA и NITEMP уже содержат несколько миллионов линий и до-

вольно полно и точно описывают ИК-диапазон. Они включают в себя достаточно достоверную экспериментальную и расчетную информацию о величине коэффициентов поглощения, уширения и сдвига для большого количества молекул в ИК-области спектра. В перечень этих молекул входит основная часть атмосферных и загрязняющих атмосферу газов. С каждым годом объем этой информации увеличивается по количеству идентифицированных линий и новых газов, а также расширяются и уточняются данные в исследованных спектральных диапазонах для разных молекул [2]. Спектральные данные используются как для моделирования переноса излучения в атмосфере Земли, так и для решения отдельных прикладных спектроскопических задач [3].

В Институте оптики атмосферы СО РАН базы спектральных линий активно используются уже более 25 лет [4]. В настоящее время на Интернет-сайте ИОА СО РАН представлено несколько информационных систем, использующих различные спектральные базы данных [5]. Они имеют современный графический интерфейс и широкий набор средств с возможностью моделирования спектров, в том числе регистрируемых на спектрофотометрах с разными характеристиками.

Использование спектральных баз данных в дифракционных спектроанализаторах

Существует достаточно обширный класс спектральных приборов, в которых в качестве диспергирующих элементов используются дифракционные решетки. С развитием вычислительной техники,

* Юрий Андреевич Поплавский (pua@iao.ru); Анатолий Петрович Щербаков (tol@asd.iao.ru).

с интенсивной компьютеризацией аппаратуры и развитием баз спектроскопических данных возникает ситуация, когда использование приборов, в том числе и дифракционных спектрофотометров, действующих по принципам «старой» классической аппаратуры [6, 7], позволяет принципиально улучшить их параметры и значительно расширить области применения.

Для того чтобы информацию из спектральных баз данных со сведениями о частотах, интенсивностях, температуре, коэффициентах уширения и сдвигах использовать для определения концентраций интересующих газов и их смесей, модельные спектры приводились к единому виду с экспериментальными. Для этого выполнялась следующая последовательность шагов и операций:

- определялось оптимальное соответствие банков данных для прибора таким параметрам, как диапазон, разрешение, аппаратная функция, ожидаемые концентрации и др.;

- на основе имеющихся спектральных баз генерировались банки данных образцов спектров разных газов и их смесей, с разрешением немного выше приборного с перекрытием всех необходимых концентрационных диапазонов;

- при необходимости одновременного контроля концентрации нескольких газов на каждый концентрационный параметр составлялся свой банк данных, в том числе перекрестный с другими сопутствующими и мешающими газами;

- подбирались модели для учета нелинейного по шкале частот изменения разрешения (например, для спектрометра с высоким разрешением в небольшой спектральной области – рис. 1, для спектрометра с низким разрешением в широкой спектральной области – рис. 2);

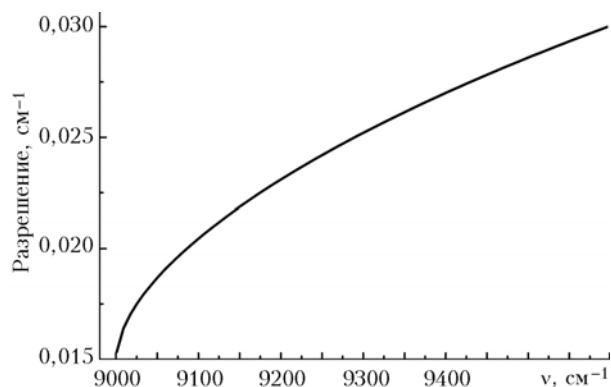


Рис. 1. Разрешение спектрометра на базе ДФС-8, ограниченное шириной щели 0,03 мм, близкой к нормальной, и на частотах, близких к предельному углу дифракции, с решеткой 150 штр./мм, работающей в 12-м порядке ($12 \times 150 = 1800$), с фокусным расстоянием 2560 мм

- при изменении параметров с одновременным уменьшением разрешения несколько фрагментов экспериментальных и модельных спектров приводились к единому виду до совпадения спектральных кривых.

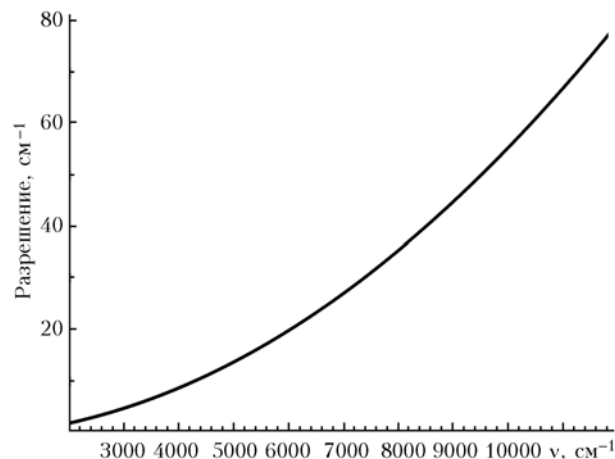


Рис. 2. Разрешение сканирующего дифракционного спектрометра, ограниченное шириной щели 0,5 мм, с решеткой 300 штр./мм, работающей в 1-м порядке, с фокусным расстоянием 300 мм и углом 30° между падающим и дифрагируемым излучением

Приведение экспериментальных спектров к единому виду со спектрами, полученными из баз данных или зарегистрированными на разных спектральных установках

В качестве основного инструмента для первичного формирования и генерирования банков данных для приборных приложений использовалась Интернет-информационная система «Спектроскопия атмосферных газов» [8]. Она позволяет работать с базами линий и моделировать близко к экспериментальным спектры нужного спектрального и концентрационного диапазона. При моделировании система учитывает различные свойства молекулярного поглощения, в том числе и его некоторые нелинейные особенности, такие как перекрытие линий и полос. Это позволяет в наборе исходных спектров находить функциональную зависимость для измеряемой спектрометром характеристики вещества.

Для совмещения экспериментальных данных с модельными или со спектрами, зарегистрированными на других приборах, была введена сглаживающая самонормирующая фильтрационная функция, являющаяся некоторым аналогом свертки спектров при моделировании разрешения (с его понижением). Это позволило преобразовывать и приводить к одному виду модельные и зарегистрированные спектры без отдельного контроля в эксперименте интенсивности падающего на среду света, с сохранением информации о концентрации. Особенно важным это становится при необходимости непрерывных измерений. При правильном подборе параметров преобразования и фильтрации графический вид регистрируемых и сгенерированных модельных спектров, полученных после преобразования, должен быть одинаковым.

Предложенная модель использовалась для совмещения экспериментальных данных, полученных на спектральных приборах с разным разрешением

и дисперсионными характеристиками, что является актуальным для большого круга прикладных задач. Следует особо подчеркнуть, что использование спектральных баз данных позволяет непосредственно по ним калибровать частотную шкалу газоанализаторов. Функциональная блок-схема программного обеспечения спектроанализаторов, использующих базы данных типа HITRAN, приведена на рис. 3.

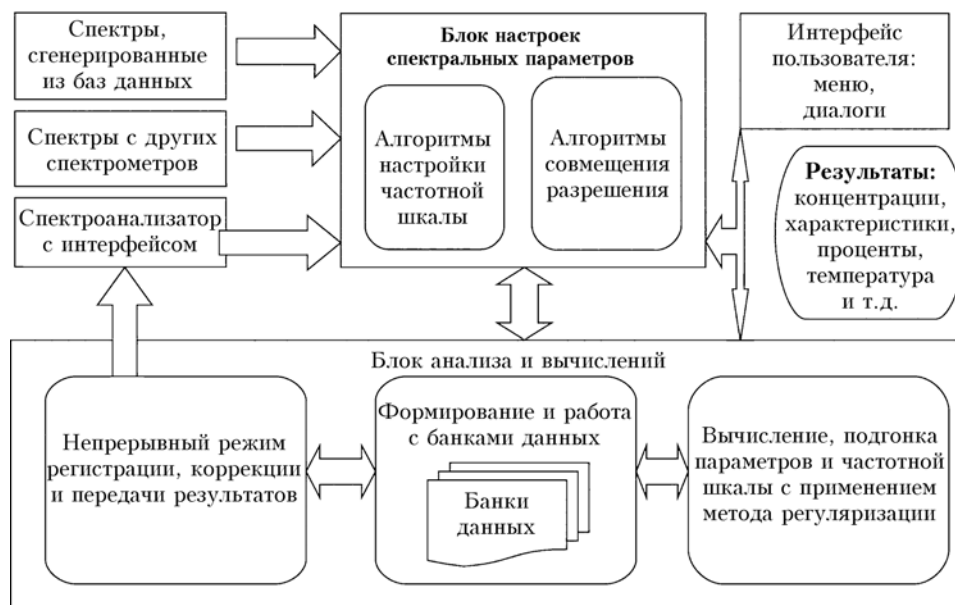


Рис. 3. Функциональная блок-схема программного обеспечения спектроанализаторов

В общем случае при определении тех или иных характеристик веществ в той или иной степени производятся первичная обработка или преобразование полученных с прибора данных. Основными целями такого преобразования являются отсев неинформативных и мешающих компонент, фрагментов, элементов, деталей и особенностей в спектрах. Это дает возможность аппроксимировать функции характеристик вещества более короткими степенными рядами либо семейством кривых с ограниченным числом параметров, значительно упрощая требования к аппаратуре, вычислительным алгоритмам и уменьшая машинное время счета.

Заключение

Описанный выше метод калибровки дифракционных спектроанализаторов с использованием спектральных баз данных и спектров, зарегистрированных на разных приборах, позволяет достигать хороших результатов при восстановлении характеристик веществ. При этом существенно ускоряется и упрощается калибровка спектрофотометрических газоанализаторов, увеличиваются число определяе-

мых параметров и точность их вычисления, а также значительно снижается вероятность ошибочной интерпретации. Это позволяет создавать более совершенные автоматизированные приборы и системы, которые способны значительно облегчить сложную работу, связанную с анализом спектров, и намного расширить возможности спектрофотометрических методов для газоанализа.

Работа выполнялась при поддержке Государственной научно-технической программы отделения физических наук РАН № 2.10 «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты».

1. <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/>
2. Науменко О.В., Половцева Е.Р. База данных по поглощению сероводорода в области 4400–11400 см⁻¹ // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 11. С. 985–991.
3. Голицын Г.С., Арефьев В.Н., Греко Е.И., Груздев А.Н., Еланский Н.Ф., Елохов А.С., Семенов В.К. Газовый состав атмосферы и его изменения // Оптика атмосф. и океана. 1996. Т. 9. № 9. С. 1214–1232.
4. Войцеховская О.К., Макушкин Ю.С., Потков А.И., Розина А.В., Руденко В.П., Трифонова Н.Н., Яковлев Н.Е. Структура и принципы реализации подсистемы формирования банка параметров спектральных линий // Тезисы докл. 6-го Всесоюз. симпоз. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск, Изд-е ИОА СО АН. 1982. Ч. 2. С. 42–44.
5. <http://www.iao.ru/ru/resources/info/>
6. <http://asd.iao.r/pya/HTML/R1.html>
7. Поплавский Ю.А., Сердюков В.И., Синица Л.Н., Щербаков А.П. Спектрофотометрический газоанализатор // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 795–799.
8. <http://spectra.iao.ru/>

Yu.A. Poplavskii, A.P. Shcherbakov. Application of the rovibrational spectral databases in gas analyzers.

The possibilities of spectral databases usage, like the HITRAN, in defractional spectral devices with different resolutions and in different frequency ranges are considered from the view point of applied spectroscopy. Conditions and steps are offered to decrease or to exclude the usage of calibration mixes for the device tuning. Common approach and techniques for overlapping the experimental and generated spectra, and spectra received of different spectral devices are briefly described.