

М. Зигрист, М.Ю. Катаев, А.А. Мицель, Ю.Н. Пономарев, А. Тони

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ ЛАЗЕРНОГО ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО ГАЗОАНАЛИЗАТОРА

Проведен анализ влияния различных факторов (точность задания матрицы коэффициентов поглощения, модель континуального поглощения водяного пара и случайная погрешность измерений) на точность восстановления концентраций газов из данных ОА-измерений. Приведены результаты численного моделирования и обработки реальных сигналов ОА-газоанализатора на CO₂-лазере.

Введение

Для контроля газового состава атмосферы воздуха оптическими абсорбционными методами необходимо иметь высокочувствительные к поглощению излучения приборы, обладающие высокой избирательностью и способностью определять концентрации малых газов в многокомпонентных смесях. Одним из таких приборов является оптико-акустический (ОА) газоанализатор с резонансной ячейкой, описанной в [1, 2]. Источником излучения служит CO₂-лазер, работающий при стабилизированной температуре 20,5±0,1°С и генерирующий 65 – 70 линий в спектральной области 9,2 – 10,8 мкм при мощности 1÷14 Вт.

Для анализа содержания исследуемых газов через ОА-ячейку прокачивается атмосферный воздух, предварительно очищенный от атмосферного аэрозоля. Описываемый газоанализатор позволяет определять одновременно пять газов: H₂O, CO₂, O₃, NH₃ и C₂H₄.

Задача нахождения концентраций газов из ОА-сигналов сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений (в приближении оптически тонкого слоя в ОА-ячейке)

$$y_i = \sum_{j=1}^m K_{ij} x_j + \alpha_c(\lambda_i), \quad i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

где

$$y_i = U(\lambda_i) \cos(\theta_i) / (\eta P_0(\lambda_i)); \quad (2)$$

$U(\lambda_i)$ – измеренный ОА-сигнал на длине волны λ_i ; $P_0(\lambda_i)$ – мощность излучения лазера на той же длине волны; η – константа калибровки ОА-газоанализатора; θ_i – фазовый сдвиг между падающим потоком электромагнитного излучения и сигналом микрофона; K_{ij} – коэффициент поглощения j -го газа на длине волны λ_i ; x_j – концентрация j -го газа; $\alpha_c(\lambda_i)$ – коэффициент континуального поглощения водяного пара. В выражении (1) мы учитываем эффект кинетического охлаждения, поэтому член, ответственный за поглощение углекислым газом, имеет вид [1]

$$(1 - v_{N_2}(V_1)/(10^4/(\lambda_i))) K_{iCO_2} x_{CO_2}, \quad (3)$$

где v_{N_2} – частота колебательной моды V_1 молекулы N₂, равная 2330 см⁻¹.

Цель нашей работы заключалась в исследовании точности восстановления концентрации газов из ОА-измерений в зависимости: а) от погрешности определения коэффициентов поглощения K_{ij} ; б) используемой модели континуального поглощения $\alpha_c(\lambda_i)$; в) случайной погрешности измеренных сигналов. Для анализа указанных погрешностей необходимо решать обратную задачу:

$$x = (K^T W K)^{-1} K^T W y, \quad (4)$$

где y – (n) -мерный вектор, составленный из элементов $(y_i - \alpha_c(\lambda_i, \rho_{\text{H}_2\text{O}}^\circ))$; K – $(n \times m)$ -матрица системы, элементами которой являются коэффициенты поглощения K_{ij} ; x – (m) -мерный вектор искоемых концентраций; W – $(n \times m)$ -диагональная матрица весовых множителей.

При решении обратной задачи столбец матрицы K , ответственный за водяной пар, формировался с учетом квадратичной зависимости α_c от концентрации водяного пара, т.е. $\tilde{K}_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{H}_2\text{O}} + d_1(\lambda_i) + 2 d_2(\lambda_i)\rho_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$, где $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ – начальное приближение для концентрации H_2O ; $d_1(\lambda_i)$ и $d_2(\lambda_i)$ – коэффициенты при линейном и квадратичном членах в α_c , $\tilde{K}_{\text{H}_2\text{O}}$ соответствует "новой" матрице.

2. Коэффициенты поглощения матрицы системы

В табл. 1 приведены рассчитанные коэффициенты поглощения с помощью пакета LARA [3] на основе атласа HITRAN-91 [4]. В табл. 2 представлены экспериментальные данные из различных публикаций.

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты поглощения в $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ для пяти газов, рассчитанные на основе данных HITRAN-91

Переход	Частота, см^{-1}	H_2O	CO_2	O_3	NH_3	C_2H_4^*
9P34	1033,488	0,106e-5	0,146e-2	0,317e+1	0,307e+1	0,200e+1
9P26	1041,279	0,107e-5	0,279e-2	0,519e+1	0,481e-1	0,260e-0
9P24	1043,163	0,144e-5	0,311e-2	0,621e-0	0,221e-0	0,420e-0
9P14	1052,196	0,429e-5	0,332e-2	0,119e+2	0,276e-0	0,150e-0
9R30	1084,635	0,301e-5	0,235e-2	0,832e-1	0,773e+2	0,150e-0
10P34	931,001	0,300e-6	0,105e-2	0,802e-4	0,112e+2	0,170e+1
10P20	944,194	0,489e-5	0,251e-2	0,765e-3	0,545e-1	0,210e+1
10P14	949,479	0,344e-5	0,235e-2	0,173e-2	0,404e-0	0,320e+2
10R20	975,930	0,742e-3	0,270e-2	0,106e-0	0,383e-2	0,130e+1
10R34	984,383	0,810e-5	0,112e-2	0,200e-0	0,259e-3	0,770e-0

* Коэффициенты поглощения C_2H_4 взяты из [1].

Не обсуждая здесь причин расхождения значений коэффициентов поглощения в табл. 1 и 2, а также вопроса о точности экспериментальных данных, подчеркнем лишь, что мы хотим исследовать погрешности определения концентрации газов при использовании <чуждой> матрицы. Отметим при этом, что коэффициенты поглощения H_2O , O_3 , NH_3 и C_2H_4 в табл. 2 в целом завышены по сравнению с табл. 1, CO_2 – занижены.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты поглощения в $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ для пяти газов из различных литературных источников

Переход	Частота см^{-1}	H_2O [5]	CO_2 [1]	O_3 [6]	NH_3 [7]	C_2H_4^* [7]
9P34	1033,488	0,810e-4	0,110e-2	0,360e+1	0,400e+1	0,200e+1
9P26	1041,279	0,650e-4	0,250e-2	0,590e+1	0,125e-0	0,225e-0
9P24	1043,163	0,820e-4	0,270e-2	0,830e+0	0,500e-0	0,400e-0
9P14	1052,196	0,930e-4	0,320e-2	0,124e+2	0,400e-0	0,145e-0
9R30	1084,635	0,130e-3	0,170e-2	0,173e-0	0,750e+2	0,187e-0
10P34	931,001	0,840e-4	0,950e-3	0,028e-0	0,137e+2	0,175e+1
10P20	944,194	0,910e-4	0,220e-2	0,027e-0	0,200e-0	0,225e+1
10P14	949,479	0,850e-4	0,180e-2	0,029e-0	0,950e-0	0,375e+2
10R20	975,930	0,800e-3	0,210e-2	0,148e-0	0,550e-1	0,120e+1
10R34	984,383	0,500e-4	0,750e-3	0,250e-0	0,110e-1	0,890e+0

3. Модели непрерывного поглощения для <окна прозрачности> 8 – 12 мкм

Входящий в формулу (1) коэффициент непрерывного поглощения α_c зависит от давления, температуры, влажности и длины волны. Для решения системы (1) или (4) необходимо знать аналитическую зависимость α_c от перечисленных параметров, иными словами, необходима модель непрерывного поглощения водяного пара.

Проблема поглощения радиации в окне 8 – 12 мкм имеет почти вековую историю [8]. Изучению закономерности поглощения оптического излучения посвящено достаточно много как теоретических, так и экспериментальных работ. Обзор современного состояния исследований континуального поглощения представлен в [8, 9]. Не обсуждая здесь природы этого явления, подчеркнем лишь его характерные особенности: отрицательная температурная зависимость (для диапазона температур, реализуемых в атмосфере) и наличие квадратичной зависимости от концентрации водяного пара.

Для построения эффективной расчетной схемы решения обратной задачи (4) необходимо использовать модели континуального поглощения, отвечающие следующим требованиям: а) модель должна воспроизводить все закономерности, встречающиеся в реальной атмосфере; б) должна быть достаточно простой в численной реализации; в) не должна приводить к необоснованному усложнению алгоритма решения обратной задачи. Таким требованиям отвечают эмпирические модели.

К настоящему времени наиболее широко распространены две модели континуального поглощения: модель Roberts и др. [10] и модель Арёфьева [8]. Кроме этих двух моделей мы рассмотрим также модель, полученную в ИОА [11]. В табл. 3 даны результаты сравнения α_c , рассчитанного по перечисленным выше моделям. Здесь же приведены данные по α_c , полученные по модели, используемой в компьютерном коде LOWTRAN-7 [12]. Наибольшее расхождение в коэффициентах поглощения α_c наблюдается между [10] и [11] (см. табл. 3), которое составляет 22% (при $\rho = 1 \text{ г/м}^3$) и увеличивается с ростом влажности, достигая 27% (при $\rho = 15 \text{ г/м}^3$).

Т а б л и ц а 3

Коэффициент континуального поглощения α_c , в км^{-1}
($\lambda = 10,591 \text{ мкм}$, $T = 293 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$)

ρ , г/м^3	α_c , км^{-1}			
	[10]	[8]	[11]	LOWTRAN-7
1	$5,05 \cdot 10^{-3}$	$4,20 \cdot 10^{-3}$	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
5	$4,65 \cdot 10^{-2}$	$3,99 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-2}$
10	$1,46 \cdot 10^{-1}$	$1,27 \cdot 10^{-1}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$9,80 \cdot 10^{-1}$
15	$2,99 \cdot 10^{-1}$	$2,62 \cdot 10^{-1}$	$2,18 \cdot 10^{-1}$	$2,19 \cdot 10^{-1}$

В работе [9] дано сравнение результатов по исследованию поглощения H_2O в окне 8–12 мкм, опубликованных за 20-летний период, с расчетными данными компьютерных кодов LOWTRAN-7 и HITRAN. Показано, что согласие расчетных значений с наиболее репрезентативными экспериментальными данными вполне удовлетворительное. В табл. 3 в последних столбцах приведены α_c , рассчитанные пакетом LOWTRAN-7. Из трех моделей [10], [8] и [11] наиболее близкая к LOWTRAN-7 модель [11]. Расхождение между [11] и LOWTRAN-7 при малых значениях влажности ($\rho = 1 \text{ г/м}^3$) составляет 100%; с ростом влажности оно быстро уменьшается и достигает 1–2% при $\rho = 15 \text{ г/м}^3$. В следующем разделе мы увидим, к каким искажениям результатов решения обратной задачи приводит использование неадекватной модели континуального поглощения.

4. Моделирование обратной задачи

4.1. Влияние ошибки измерений на точность решения обратной задачи

Численный эксперимент проводился по замкнутой схеме. По заданным значениям концентраций газов, приведенным в табл. 4 (см. $x_{\text{ист}}$), и коэффициентам поглощения из табл. 1 рассчитывались элементы y_i ; коэффициент α_c рассчитывался по модели [11] и прибавлялся к элементам y_i . Полученные таким образом значения y_i затем искажались случайными числами ε_i ($\tilde{y}_i = y_i + \varepsilon_i$) для имитации шума измерений, и далее решалась обратная задача и находились элементы вектора x_j (концентраций газов). Для того чтобы увидеть, каким образом случайная погрешность измерений влияет на определяемые из обратной задачи концентрации газов, мы моделировали случайные реализации вектора y и для каждой реализации вычислялся вектор

концентраций x . На рис. 1, *a* приведены концентрации газов (компоненты вектора x_i) в зависимости от номера реализации n для уровня шума 10%. Из рис. 1, *a* видно, что наиболее сильные колебания восстановленных концентраций газов наблюдаются для O_3 (до 27%); CO_2 (до 19%) и C_2H_4 (до 17%). Для водяного пара и аммиака отклонения концентраций от исходного значения составляют не более 16 и 10% соответственно.

Таблица 4

Решение обратной задачи

Газ	$x_{иср}, ppm$	$x(1), ppm$	$x(2), ppm$	$x(3), ppm$	$x(4), ppm$
H_2O	$1,00 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^4$	$9,98 \cdot 10^3$	$9,81 \cdot 10^3$	$9,73 \cdot 10^3$
CO_2	330	330	381	365	416
O_3	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
NH_3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$
C_2H_4	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$

С увеличением уровня шума измерений решение начинает <разбалтываться>. На рис. 1, *b* приведены результаты решения обратной задачи для погрешности измерений 40%. Здесь колебания концентрации озона достигают более 100% и появляются даже отрицательные значения. Для CO_2 наибольшее отклонение концентрации от исходной составляет $\approx 75\%$; для C_2H_4 , H_2O и NH_3 отклонения составили 68, 63 и 51% соответственно.

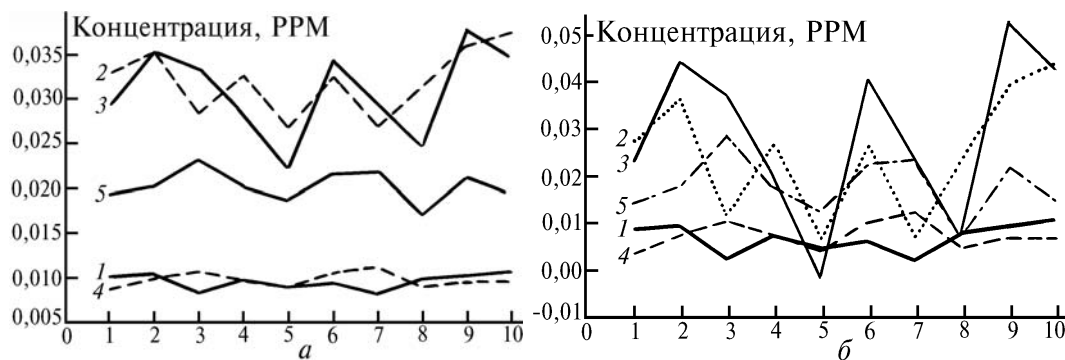


Рис. 1. Влияние ошибки <измерения> ОА-сигналов на точность восстановления концентрации газов. По оси абсцисс отложены номера случайных реализаций вектора y : $a-\epsilon = 10\%$; $b-\epsilon = 40\%$. Кривая 1 – H_2O ; 2 – CO_2 ; 3 – O_3 ; 4 – NH_3 ; 5 – C_2H_4

4.2. Влияние точности задания матрицы системы K и модели континуального поглощения на решение обратной задачи

Рассмотрим теперь влияние точности задания матрицы коэффициентов поглощения и модели континуального поглощения на результаты решения обратной задачи. Моделирование проводилось следующим образом. Так же, как и в предыдущем разделе 4.1, рассчитывались элементы вектора y_i по табличным данным матрицы K (см. табл. 1) и модели континуального поглощения [11], и затем решалась обратная задача.

Рассматривалось 4 варианта решения обратной задачи: 1) решение $x(1)$, полученное с той же матрицей K и α_c , для которых рассчитывались элементы вектора y (т.е. K из табл. 1 и α_c по [11]); 2) решение $x(2)$, полученное с матрицей K (табл. 1), но с другой моделью α_c [10]; 3) решение $x(3)$, полученное с другой матрицей K (см. табл. 2) и с исходной моделью α_c [11]; 4) решение $x(4)$, полученное с другой матрицей K и другой моделью α_c [10].

Влияние погрешности модели континуального поглощения на результаты восстановления концентраций газов демонстрирует столбец $x(2)$ в табл. 4. Наибольшее искажение обнаруживается для CO_2 ($\approx 15\%$) и O_3 (13%), причем концентрация обоих газов увеличивается. Наименьшее искажение наблюдается для H_2O (0,2%). Увеличение концентрации CO_2 при использовании <чужой> модели α_c [10] (причем α_c [10] > α_c [11]) объясняется тем, что поглощение

CO₂ вычитается из суммарного поглощения (проявление эффекта кинетического охлаждения в резонансной ячейке ОАП), поэтому с увеличением концентрации или коэффициентов поглощения H₂O, концентрация CO₂ будет также увеличиваться.

Столбец $x(3)$ иллюстрирует влияние точности матрицы системы на решение. Здесь также наблюдается завышение концентрации CO₂ и O₃ на 11 и 20% и занижение концентрации NH₃ и C₂H₄ на 14 и 32% соответственно. Завышение концентрации CO₂ в $x(3)$ обусловлено двумя факторами. Во-первых, коэффициенты поглощения H₂O и CO₂ <чужой> модели матрицы системы (ср. табл. 1 и 2) завышены по сравнению с коэффициентами исходной матрицы. Во-вторых, здесь также наблюдается влияние эффекта кинетического охлаждения. Уменьшение концентрации NH₃ объясняется увеличением коэффициента поглощения NH₃ в <чужой> матрице. По этой же причине можно объяснить уменьшение концентрации C₂H₄ и H₂O. Увеличение концентрации озона обусловлено внутренним свойством матрицы системы (4). Влияние двух факторов – <чужой> матрицы и <чужой> модели континуального поглощения H₂O – отражено в решении $x(4)$. Здесь наблюдается увеличение концентрации CO₂ и O₃ на 26 и 32% и уменьшение концентрации NH₃ и C₂H₄ на 20 и 40% соответственно. Изменение концентрации H₂O, как и в предыдущих случаях, незначительное (< 1%).

5. Обработка реальных данных ОА-газоанализатора

Приведем результаты обработки реальных данных, полученных с помощью оптико-акустического газоанализатора на CO₂-лазере с резонансной ячейкой. Детальное описание устройства дано в [1, 2]. Используемые лазерные переходы (9P34, 9P26, 9P24, 9P14, 9R30, 10P34, 10P20, 10P14, 10R20, 10R34) позволяли одновременно определять концентрации газов H₂O, CO₂, O₃, NH₃, C₂H₄. В ходе эксперимента измерялись также температура, давление и влажность воздуха. Экспериментальные данные получены в течение суток 26 июля 1990 г. в местечке Морсшах (Центральная Швейцария).

Для обработки экспериментальных данных использованы коэффициенты поглощения, приведенные в табл. 1. В качестве примера на рис. 2 показаны восстановленные концентрации углекислого газа с учетом двух моделей континуального поглощения [10] и [11]. Как видно из рис. 2, вследствие использования разных моделей α_c различие в концентрации CO₂ составляет от 60 до 120 ppm.

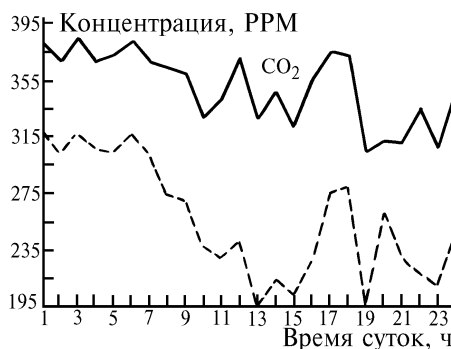


Рис. 2. Обработка реальных данных ОА-измерений (20.07.90. Швейцария): сплошная линия – модель α_c [10], штриховая – модель α_c ИОА [11]

1. Meyer P.L., Sigrist M.W. Air-Pollution Monitoring with a mobile CO₂-laser Photoacoustic system/Final Report SNE/NFP 14, Project N 4. 684. 083. 14, Zurich, 1988.
2. Thöni A. New development in CO₂-laser Photoacoustic of trace gases. Diss. ETH N. 10345, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 1994.
3. Мицель А.А., Руденко В.П. Пакет программ для расчета энергетических потерь лазерного излучения в атмосфере LARA-1 (версия 1986) // Препринт N 57. Изд-е ТФ СО РАН СССР. Томск. 1988.
4. Rothman L.S., Gamache R.R., Tipping R.H. et al. // JQSRT. 1992. V. 48. P. 469-507.
5. Hinderling J., Sigrist M.W., Kneubuhl F.K. // Infrared Phys. 1987. V. 27. P. 63-120.

6. Harren F.J.M. The photoacoustic effect, refined and applied to biological problems / Proefschrift, Krips repro Meppel, 1988.
7. Boshier J., Schaffer G., Wiesemann W. Gasefernanalyse mit CO-laser: Fortsetzung und Abschluss der analytischen laboruntersuchungen // Report BF-R-63. 616-4, Batelle Institute, Frankfurt, 1979.
8. Арефьев В.Н. // Оптика атмосферы, 1989. Т. 2. N 10. С. 1034-1054.
9. Grant W. // Appl. Opt. 1990. V. 29. N 4. P. 451-462.
10. Roberts R.E., Selby J.E.A., Biberman L.M. // Appl. Opt. 1976. V. 15. N 9. P. 2085-2090.
11. Щелканов Н.Н., Пхалагов Ю.А., Ужegov В.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 7. С. 681-687.
12. Abreu L.W., Kneizys F.X., Anderson G.P., Chetwynd J.H. // Proc. XIV-th Conf. on Atmosph. Transm. Models. Hanscom AFB. 1991. P. 65-72.

Институт оптики атмосферы
СО РАН, Томск

Поступила в редакцию
7 июля 1994 г.

M.W. Sigrist, M.Yu. Kataev, F.F. Mitsel', Yu.N. Ponomarev, A. Thany.
Study of Causes of Errors in the Laser Optoacoustic Gas-analysis.

An analysis is presented of different causes (an accuracy of definition of the absorption coefficient matrix, a model of continuous absorption of water vapour and random error of measurement) of errors, which arise when reconstructing the gas concentration from the data of optoacoustic measurements. The results of numerical simulation are given in the paper as well as of processing of actual pulses of CO₂-laser optoacoustic gas analyzer.