

А. Н. Морозов, С. И. Светличных,  
И. Л. Фурфин

**ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ  
РАСПОЗНАВАНИЯ СОСТАВА ГАЗОВОЙ  
СМЕСИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ОБРАБОТКИ  
СПЕКТРОВ, ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ  
НА ФУРЬЕ-СПЕКТРОРАДИОМЕТРЕ**

*Предложен алгоритм численного расчета многокомпонентных газовых смесей, в том числе атмосферы, методом многомерного прямого поиска. Выполнено сравнение результатов расчета и полученных в ходе реальных экспериментов спектров, зарегистрированных с помощью ИК фурье-спектрометра.*

Методика [1–4] определения концентраций компонентов газовых смесей состоит в сравнении коэффициентов пропускания экспериментального спектра и референтного, заранее снятого в лабораторных условиях с известными величинами концентрации, линейным размером среды, а также при температуре, одинаковой или близкой к температуре, при которой снимался экспериментальный спектр.

В данной работе рассматриваются многокомпонентные смеси не взаимодействующих газов, т.е. отсутствуют эффекты ассоциации, диссоциации и иного химического взаимодействия. В этом случае оптическая толщина — аддитивная величина [5]:

$$D(\nu) = \sum_{i=1}^N D_i(\nu) = \sum_{i=1}^N k_i(\nu)c_i l, \quad (1)$$

где  $i$  — номер компонента смеси;  $N$  — число компонент;  $k_i(\nu)$  — спектральный коэффициент экстинкции данного вещества;  $c_i$  — концентрация  $i$ -го компонента;  $l$  — характерная длина слоя поглощения.

Спектральный коэффициент пропускания связан с оптической толщиной экспоненциальной зависимостью

$$\tau(\nu) = e^{-D(\nu)}, \quad (2)$$

и, следовательно, коэффициент пропускания смеси не взаимодействующих газов с учетом линейной зависимости оптической толщины от интегральной концентрации (1) имеет вид

$$\tau_{\Sigma}(c_1, \dots, c_N, \nu) = \prod_{i=1}^N (\tau_i|_{c_{0i}}(\nu))^{\frac{c_i}{c_{0i}}}, \quad (3)$$

где  $c_i$  — интегральная концентрация  $i$ -го вещества.

Критерием “подобия” модельного и экспериментального спектров пропускания служит максимум функции корреляции спектров [5–7]. При использовании такого критерия нивелируется влияние мелких отклонений спектров друг от друга, а основное влияние на значение корреляции оказывает различие в положении линий поглощения, что существенно при наличии шумов. Важным оказывается правильный выбор весовой функции, которая значительно уменьшает вклад шумов в корреляцию спектров.

Функция корреляции вычислялась по формуле

$$korr(\tau_1, \tau_2) = \frac{\langle \tau_1 - \bar{\tau}_1, \tau_2 - \bar{\tau}_2 \rangle}{\sqrt{\langle (\tau_1 - \bar{\tau}_1)^2 \rangle \langle (\tau_2 - \bar{\tau}_2)^2 \rangle}},$$

где скалярные произведения вычисляются согласно

$$\langle A, B \rangle = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} A(\nu)B(\nu)w(\nu)d\nu,$$

здесь  $w(\nu)$  — весовая функция, нормированная к единице. В приведенных ниже вычислениях весовая функция имеет вид

$$w(\nu) = \frac{\alpha^2(\nu)(P(T_0, \nu) - P(T, \nu))^2}{\int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} \alpha^2(\nu)(P(T_0, \nu) - P(T, \nu))^2 d\nu}, \quad (4)$$

где  $\alpha(\nu)$  — аппаратная функция фурье-спектрометра (ФСР),  $P(T_0, \nu)$  — функция Планка при температуре фона  $T_0$ ,  $P(T, \nu)$  — функция Планка при температуре газовой смеси  $T$ .

Таким образом, решение обратной задачи атмосферной оптики сводится к решению оптимизационной задачи, искомыми значениями является набор интегральных концентраций  $\{c_i\}_{i=1}^N$ , где  $N$  — число рассматриваемых газов с заранее известными референтными спектрами.

Постановка обратной задачи атмосферной оптики имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} korr[\tau_{\Sigma}(c_1, \dots, c_N, \nu), \tau_{\text{эсп}}(\nu)] &\rightarrow \max, \\ c_i &\geq 0, \quad i = 1..N. \end{aligned} \quad (5)$$

Для решения поставленной задачи был выбран метод прямого поиска, а именно метод нерегулярного симплекса — алгоритм Нелдера–Мида, так как при использовании этого алгоритма вычисляются значения только целевой функции без необходимости численного вычисления производных. Кроме того, алгоритм предусматривает для построения нового симплекса вершин использование старого симплекса с отражением лишь одной из них [8, 9]. В этом случае значительно

возрастает производительность алгоритма, что особенно значимо для многомерных целевых функций, минимизация которых рассматривается в поставленной задаче. Возможность регулирования ребра симплекса позволяет с большей вероятностью обходить слабые локальные минимумы, тем самым, приближаясь к искомому значению функции. Реализация ограничений в программном коде выполнена методом точных штрафных функций.

Размерность задачи определяется числом рассматриваемых веществ из базы данных. Начальный шаг выбирается равным нескольким десяткам  $\text{мг/м}^2$ , что позволяет быстрее находить правильную стратегию поиска, сократить число итераций на начальном этапе поиска, а автоматическое регулирование шага позволяет производить поиск на конечных стадиях с требуемой точностью. Начальные значения выбираются для каждого вещества отдельно и устанавливаются близкими к тем, что даны для референтных спектров в базе данных.

Первым критерием прекращения поиска является заданное малое число  $\varepsilon$ : если максимальное расстояние между точками симплекса не превышает  $\varepsilon$ , то поиск можно прекратить. Вторым условием является максимально разрешенное число итераций. Это условие необходимо ввести, поскольку нет полной уверенности в сходимости данного метода при любых исходных значениях параметров.

**Спектральные базы данных.** В данной работе использовались две базы спектральных данных.

1. База данных референтных спектров (т.е. полученных в лабораторных условиях) для определенных параметров среды: температуры, интегральной концентрации и т.п. Эта база является основой для расчетов “примесей” в открытой атмосфере. Лабораторные измерения проводились на макетном образце фурье-спектрометра, спектральное разрешение которого равно  $4 \text{ см}^{-1}$ , поэтому все расчеты будут проводиться для этого разрешения, что позволяет оптимально использовать априорную информацию.

2. База спектральных данных HITRAN96, лежащая в основе крупных программных разработок: так US Environmental Protection Agency [10] предоставило рассчитанные для основных газов, составляющих атмосферу, десятичные коэффициенты пропускания веществ, которые связаны с коэффициентом пропускания следующим образом:

$$\tau(\nu) = 10^{-D(\nu)}.$$

В этой базе данные представлены со спектральным разрешением  $0,12 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому для перехода к установленному разрешению  $4 \text{ см}^{-1}$

они были подвергнуты фильтрации, состоящей из сглаживания и прореживания спектров. Сглаживание проводится путем свертки с окном конечной ширины [11]:

$$S(\nu) = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} S_0(\nu - \xi) \Phi(\xi) d\xi. \quad (6)$$

Необходимым требованием достоверности результатов является минимизация смещения фильтрованного и первоначального спектра. Форма использованного оптимального окна имеет вид

$$\Phi(\xi) = \frac{3}{4c_0} \left( 1 - \frac{\xi^2}{c_0^2} \right), \quad (7)$$

где  $c_0$  — полуширина окна.

US EPA [12] предоставило данные для следующих газов, составляющих атмосферу:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ . Отметим, что для газов  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и т.п. колебательно-вращательных спектров поглощения нет, поскольку у гомоядерных молекул нет дипольного момента.

**Решение задачи распознавания веществ в газовой смеси на примере модельных спектров.** Все приведенные расчеты производились на ЭВМ на базе процессора Intel Pentium 4, с тактовой частотой 2,8 ГГц, оснащенной 512 Мб оперативной памяти DDR SDRAM.

Для всех расчетов указано время, затраченное на вычисления, поскольку существует время “замороженной” атмосферы, в течение которого практически не изменяются оптические свойства атмосферной трассы, и для трасс длиной до нескольких сотен метров оно не превышает 1 с. Этот параметр ограничивает время скана ФСР и как следствие — время расчетов.

Приведем пример расчета смеси паров двух спиртов: метанола с концентрацией  $1850 \text{ мг/м}^2$  и этанола с концентрацией  $1000 \text{ мг/м}^2$  при температуре 300 К. На полученный спектр наложен 10%-ный белый шум (см. рис. 1). Результаты расчетов такой двухкомпонентной смеси приведены в табл. 1.

Из результатов расчетов, приведенных в табл. 1, видно, что для спектров с пересекающимися полосами изложенный алгоритм достаточно точно определяет значения интегральных концентраций (погрешность не более 3 %), что говорит об универсальности описываемой методики решения обратной задачи для веществ с протяженными спектрами, широкими и пересекающимися полосами поглощения.

Далее рассмотрим смесь паров метанола с концентрацией  $1850 \text{ мг/м}^2$ , этанола  $1000 \text{ мг/м}^2$  и аммиака  $240 \text{ мг/м}^2$ . Спектр зашумлен

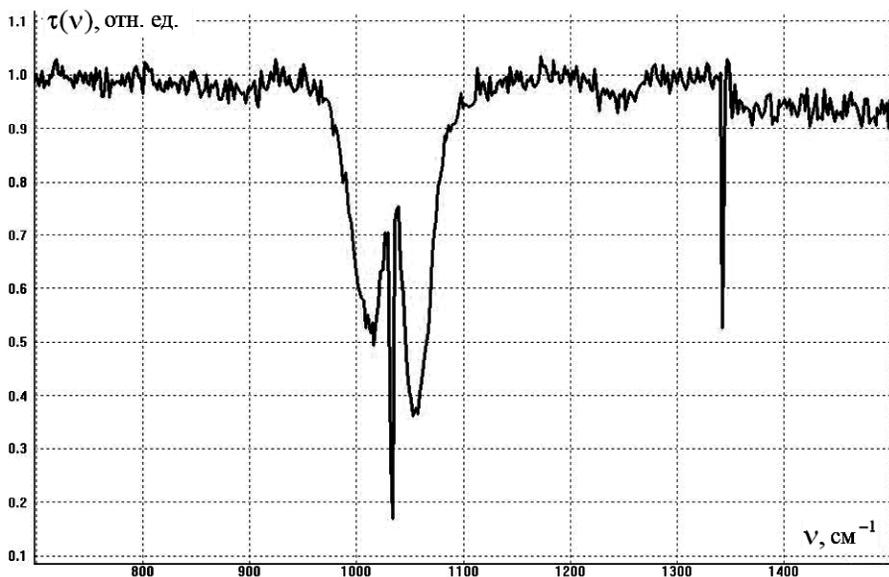


Рис. 1. Спектр пропускания смеси паров спиртов метанола 1850 мг/м<sup>2</sup> и этанола 1000 мг/м<sup>2</sup> с 10 %-ным белым шумом

Таблица 1

Результаты расчетов смеси паров спиртов

Вещество		Метанол	Этанол
Модельная концентрация, мг/м <sup>2</sup>	$C_0$	1850,0	1000,0
Вычисленная концентрация, мг/м <sup>2</sup>	$C_*$	1808,6	974,5
Число итераций	$N$	65	65
Точность	$\epsilon$	0,1	0,1
Относительная погрешность	$\delta$	2,29 %	2,62 %
Время вычислений, с	$t$	менее 0,1	менее 0,1

10 %-ным белым шумом (см. рис. 2). Результаты расчетов подобной смеси приведены в табл. 2.

Появление третьего вещества в смеси практически не привело к накоплению ошибки, что говорит об устойчивости изложенной методики для расчета многокомпонентных смесей, в том числе и при наличии шума на всем протяжении спектра.

**Численный расчет состава атмосферы.** В качестве исходных данных был взят спектр атмосферы, предоставленный системой SPECTRA [12]. Модель атмосферы является одной из стандартных для SPECTRA — *Model: USA model, mean latitude, summer, H = 0, path = 100 m*. Перед расчетом спектр был предварительно отфильтрован согласно выражениям (6), (7) и приведен к спектральному разрешению 4 см<sup>-1</sup> (см. рис. 3).

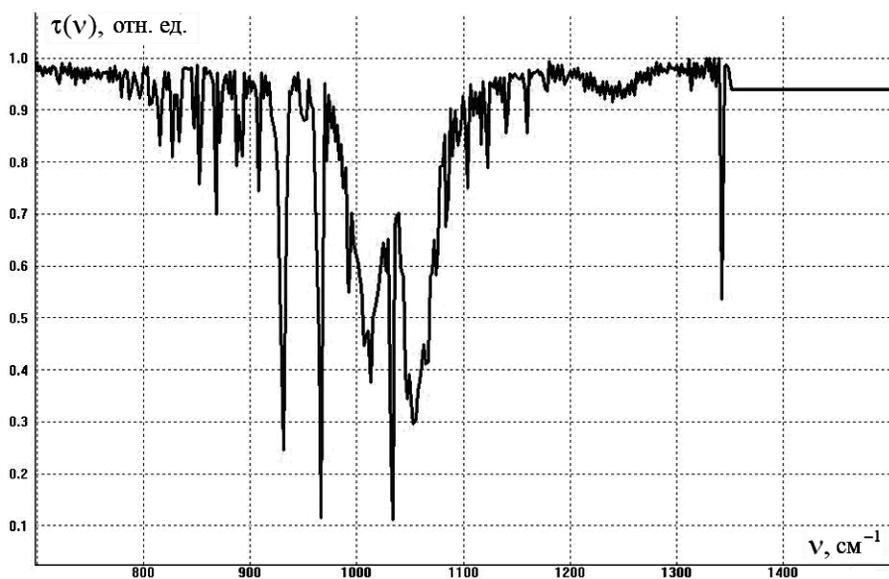


Рис. 2. Спектр пропускания смеси паров спиртов метанола 1850 мг/м<sup>2</sup>, этанола 1000 мг/м<sup>2</sup> и аммиака 240 мг/м<sup>2</sup> с 10 %-ным белым шумом

Таблица 2

Результаты расчета трехкомпонентной газовой смеси

Вещество		Метанол	Этанол	Аммиак
Модельная концентрация, мг/м <sup>2</sup>	$C_0$	1850,0	1000,0	240,0
Вычисленная концентрация, мг/м <sup>2</sup>	$C_*$	1910,4	995,4	244,9
Число итераций	$N$	590	590	590
Точность	$\varepsilon$	0,1	0,1	0,1
Относительная погрешность	$\delta$	3,16 %	0,46 %	2,00 %
Время вычислений, с	$t$	0,5	0,5	0,5

Особенностью расчета состава атмосферы является существенное различие концентраций для ее составляющих: так концентрация воды достигает нескольких миллионов мг/м<sup>2</sup>, а концентрация озона лишь нескольких десятков мг/м<sup>2</sup>. Этот факт предполагает выбор большого начального шага симплекса, чтобы максимально быстро двигаться в нужном направлении вычислений, но это, в свою очередь, значительно увеличивает количество итераций и уменьшает точность расчетов. Также расчеты значительно затрудняет тот факт, что вещества, в большом количестве содержащиеся в атмосфере (вода, углекислый газ и некоторые другие), находятся в состоянии насыщения, что приводит к потере информации и затрудняет их идентификацию по экспериментальным данным.

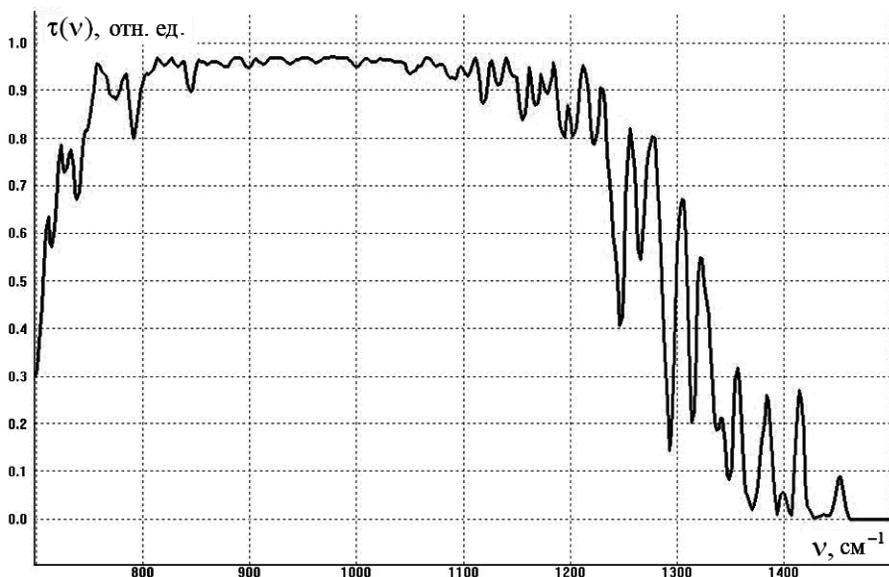


Рис. 3. Спектр атмосферной трассы длиной 100 м. Источник данных — система SPECTRA [10]

Полагая, что плотность атмосферы в приземных слоях равна  $1\,225\,000\text{ мг/м}^3$ , пересчитаем состав атмосферы в стандартных единицах  $\text{мг/м}^2$ , считая длину трассы равной 100 м (см. табл. 3).

Таблица 3

Состав атмосферной трассы длиной 100 м, 0 м над уровнем моря

Название вещества	Содержание, %	Содержание, $\text{мг/м}^2$
$\text{H}_2\text{O}$	1,862987	2282159
$\text{CO}_2$	0,032701	40059
$\text{O}_3$	0,000003	4
$\text{N}_2\text{O}$	0,000032	39
$\text{CO}$	0,000015	18
$\text{CH}_4$	0,000168	206
$\text{O}_2$	20,710864	25370803
$\text{N}_2$	77,393229	94806706

Для того чтобы улучшить точность расчета концентраций, следует как можно ближе к истинным значениям выбрать начальные данные. Поэтому первым шагом производится расчет трассы только для воды и углекислого газа, а потом уже уточнение результатов с одновременным расчетом всего состава смеси атмосферной трассы. В табл. 4 приведен предварительный расчет атмосферы с учетом только воды и углекислого газа.

**Предварительный расчет концентраций углекислого газа и паров воды**

Вещество		H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Истинная концентрация, мг/м <sup>2</sup>	$C_0$	2282159	40059
Вычисленная концентрация, мг/м <sup>2</sup>	$C_*$	2336323	39270
Число итераций	$N$	562	562
Точность	$\varepsilon$	10	10
Относительная погрешность	$\delta$	2,31 %	2,01 %
Время расчетов, с	$t$	0,5	0,5

Далее результаты, полученные в ходе предварительного расчета и приведенные в табл. 4, используются в качестве исходных данных для второго этапа расчетов, который проводится по всем веществам и является уточняющим. Результаты окончательного расчета атмосферы приведены в табл. 5.

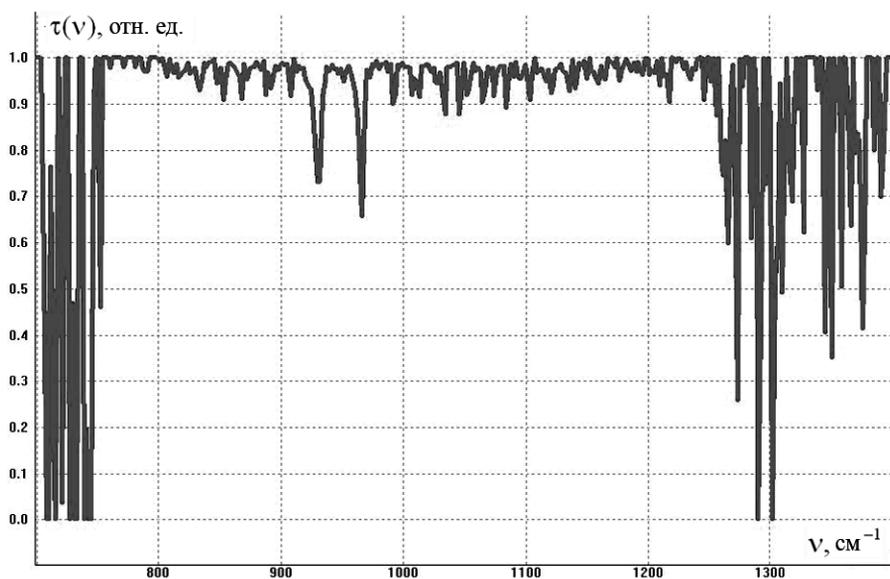
Таблица 5

**Окончательный расчет состава атмосферы**

Вещество		H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	O <sub>3</sub>
Истинная концентрация, мг/м <sup>2</sup>	$C_0$	2282159	40059	206	39	4
Вычисленная концентрация, мг/м <sup>2</sup>	$C_*$	2336323	39270	198	32	7
Число итераций	$N$	79	79	79	79	79
Точность	$\varepsilon$	1	1	1	1	1
Относительная погрешность	$\delta$	2,31 %	2,01 %	4,04 %	21,86 %	42,86 %
Время расчетов, с	$t$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Как видно, такой двухэтапный расчет дает возможность получить необходимые сведения о начальных значениях концентраций для дальнейшего многомерного расчета, что играет принципиальную роль в увеличении скорости расчетов и сходимости оптимизационного процесса. Суммарное время расчетов не превышает 1 с, что говорит о возможности применения методики в реальных условиях.

**Обработка экспериментальных данных.** Рассмотрим определение состава газовой смеси по спектру пропускания, полученному в результате экспериментов с распылением аммиака в открытой атмосфере. На рис. 4 приведен спектр пропускания, зарегистрированный на макетном образце ФСР со спектральным разрешением 4 см<sup>-1</sup>.



**Рис. 4.** Спектр пропускания аммиака, полученный в результате экспериментов на макетном образце ФСР со спектральным разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$

Рассмотрим результаты расчетов химического состава смеси, для которой был зарегистрирован спектр пропускания, приведенный на рис. 4, на основе референтных спектров следующих веществ: аммиак —  $200 \text{ мг/м}^2$ , пленка лавсана —  $10 \text{ мкм}$ , пленка фторопласта —  $5 \text{ мкм}$ , пленка полистирола —  $20 \text{ мкм}$ , этанол —  $500 \text{ мг/м}^2$ , ацетон —  $1000 \text{ мг/м}^2$ , изопропанол —  $500 \text{ мг/м}^2$ . Расчет проводился согласно постановке задачи (5), при расчете весовой функции согласно формуле (4). Температуры газа и подстилающей поверхности были заданы и равнялись соответственно  $20^\circ\text{C}$  и  $5^\circ\text{C}$ . Результаты решения задачи распознавания приведены в табл. 6.

Из результатов обработки экспериментальных данных видно, что описанный алгоритм дает возможность определения химического состава газовой смеси методами ИК фурье-спектрометрии. Шумы по краям спектра вносят ошибку в вычисления, однако не “расшатывают” алгоритм вычислений, так как в качестве критерия поиска выбрана корреляция, которая позволяет нивелировать шумы правильным выбором весовой функции. В вычислениях присутствуют ложные результаты, однако выставлением соответствующих порогов обнаружения можно полностью избежать ложного распознавания отсутствующих в атмосфере веществ.

**Заключение.** Примененная модель распространения излучения через однородную термодинамически равновесную атмосферу позволила провести численное решение обратной задачи атмосферной оптики. Выполненное тестирование разработанного алгоритма в численных экспериментах по расчету одно- и многокомпонентных смесей,

## Результаты решения задачи распознавания аммиака в открытой атмосфере

Вещество		Аммиак, мг/м <sup>2</sup>	Лавсан, мкм	Фторо- пласт, мкм	Поли- стирол, мкм	Этанол, мг/м <sup>2</sup>	Ацетон, мг/м <sup>2</sup>	Изопро- панол, мг/м <sup>2</sup>
Истинная кон- центрация	$C_0$	120	0	0	0	0	0	0
Вычисленная концентрация	$C_*$	132	0	0	1	4	23	3
Число итераций	$N$	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Точность	$\varepsilon$	1	1	1	1	1	1	1
Относительная погрешность	$\delta$	10 %	—	—	—	—	—	—
Время расчетов, с	$t$	1	1	1	1	1	1	1

а также для расчета спектров пропускания атмосферы показало перспективность его использования для расчета концентраций газовых примесей в атмосфере.

По результатам проведенного анализа изложенной методики решения обратной задачи атмосферной оптики можно утверждать о возможности ее применения на практике — в научных, технических и экологических целях для определения количественного состава смеси газов в открытой атмосфере без пробоотбора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ж и ж и н Г. Н., П о п о в а М. Н. Методы инфракрасной спектроскопии высокого разрешения для исследования атмосферных газов / В сб. “Спектроскопические методы исследования атмосферных газов”. – Вильнюс: ИФ, 1983. – С. 30–175.
- О п т и к о -электронные системы экологического мониторинга природной среды: Учеб. пособие для вузов / В.И. Козинцев, В.М. Орлов, М.Л. Белов. Под ред. В.Н. Рождествина. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – 528 с.
- О с н о в ы молекулярной спектроскопии / Н.Н. Кудрявцев. Моск. физ.-техн. ин-т. – М.: Изд-во Всесоюз. заоч. политехн. ин-та, 1990. – 156 с.
- М а л ь ц е в А. А. Молекулярная спектроскопия. – М.: Из-во МГУ, 1980. – 272 с.
- М о н и т о р и н г открытой атмосферы с помощью фурье-спектро-  
радиометра / К.В. Глаголев, А.Н. Морозов, Б.П. Назаренко и др. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Естественные науки”. – 2005. – № 3. – С. 9–25.
- П р о б л е м а идентификации и определения концентраций загрязняющих веществ с помощью фурье-спектро-  
радиометра / А.Ю. Бойко, А.А. Григорьев, С.К. Дворук и др. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Естественные науки”. – 2004. – № 1. – С. 26–41.
- М о н и т о р и н г загрязняющих веществ в атмосфере с помощью фурье-  
спектро-радиометра / С.К. Дворук, В.Н. Корниенко, И.В. Кочкиков и др. // Опти-  
ческий журнал. – 2004. – Том 71. – № 5. – С. 7–13.

8. Аттетков А. В., Галкин С. В., Зарубин В. С. Математика в техническом университете. Т. XIV. Методы оптимизации. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана. – 2003. – 438 с.
9. Измаилов А. Ф., Солодов М. В.. Численные методы оптимизации. – М.: Физматлит, 2003. – 300 с.
10. US Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov>.
11. Применение методов фурье-оптики / Г.Старк, С.П.Алмейда, Г.Индебету и др. Под ред. Г.Старка. Пер. с англ. А.А.Васильева, А.В.Парфенова. Под ред. И.Н.Компанца. – М.: Радио и связь, 1988. – 534 с.
12. Atmospheric spectroscopy. <http://spectra.iao.ru>.

Статья поступила в редакцию 18.12.2006

Андрей Николаевич Морозов, родился в 1959 г., окончил МВТУ им. Н.Э. Баумана в 1981 г., д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 100 научных работ в области прецизионных измерений и физической кинетики.

A.N. Morozov (b. 1959), graduated from the Bauman Moscow Higher Technical School in 1982. DSc (Phys.-Math.), professor, head of “Physics” Department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more then 100 publications in the field of high precision measuring systems and physical kinetics theory.



Сергей Иванович Светличный, родился в 1950 г., окончил МФТИ в 1973 г., канд. физ.-мат. наук, директор Филиала ИНЭПХФ РАН. Автор более 50 научных работ в области химической физики и спектроскопии.

S.I. Svetlichnyi (b. 1950) graduated from Moscow Institute of Physics and Technology in 1973. PhD (Phys.-Math.), director of the Branch of Institute for Energy Problems of Chemical Physics (the Russian Academy of Sciences). Author more then 60 publications in the field of chemical physics and spectroscopy.

Игорь Леонидович Фуфурин родился в 1984 г., в 2005 г. получил диплом бакалавра “Техники и технологии” в МГТУ им. Н.Э. Баумана. В настоящее время обучается в магистратуре МГТУ им. Н.Э. Баумана на кафедре “Физика”. Автор нескольких работ в области фурье-спектрометрии.

I.L.Fufurin (b. 1984), got bachelor’s degree in 2005 in BMSTU, now continues education in the Bauman Moscow State Technical University “Physics” Department magistrates. Author of the several publications in the field of the FTIR-spectrometry.