

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ, ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 621.378:551.508

ЛАЗЕРНЫЙ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

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

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
e-mail: gorod@bmstu.ru; belov@bmstu.ru; fed@bmstu.ru; ekomonit@bmstu.ru

Рассмотрена задача определения концентраций газовых компонентов из многоспектральных лазерных оптико-акустических измерений в случае сложных газовых смесей, в которых присутствуют газовые компоненты без ярко выраженного максимума в спектре поглощения или с концентрациями, значительно меньшими концентраций других компонентов газовой смеси. Описаны результаты экспериментальных исследований на разработанном лабораторном измерительном комплексе на основе лазерного оптико-акустического газоанализатора и результаты математического моделирования. Проведен сравнительный анализ методов определения концентраций газов из данных многоспектральных лазерных оптико-акустических измерений. Показано, что в случае сложных газовых смесей использование метода, основанного на построении байесовской оценки решения уравнения лазерного оптико-акустического газоанализа, обеспечивает наименьшие погрешности определения концентраций газовых компонентов.

Ключевые слова: лазерный метод, оптико-акустика, сложные газовые смеси, количественный газоанализ, байесовские оценки.

LASER PHOTOACOUSTIC ANALYSIS OF COMPLEX GAS MIXTURES

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

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
e-mail: gorod@bmstu.ru; belov@bmstu.ru; fed@bmstu.ru; ekomonit@bmstu.ru

The paper considers the problem of estimating the gas components concentration by multispectral laser photoacoustic measurements of complex gas mixtures, where gas components exist, which are either without pronounced maximum within the absorption spectrum or with the concentrations, which are much less than those containing more other gas components. The paper describes both the mathematical simulation results and the experimental results obtained on the laboratory measurement setup based on the laser photo acoustic gas sensor. A comparative analysis of the processing methods for the gas concentration estimation is carried out using the data obtained by multispectral laser photoacoustic measurements. It is shown that in the case of complex gas mixtures the method based on Bayesian estimator for solving the equation of laser photoacoustic gas analysis provides the smallest error in reconstruction of the gas components.

Keywords: laser method, photoacoustics, complex gas mixtures, quantified gas analysis, Bayesian estimators.

Одной из важнейших в настоящее время является проблема охраны окружающей среды и, в первую очередь, атмосферы. Ежегодно в атмосферу выбрасываются сотни тысяч различных загрязнителей. Для эффективного контроля газового состава атмосферы требуется создание высокочувствительных, быстродействующих газоанализаторов, способных локально или дистанционно контролировать уровень загрязнения атмосферы.

Лазерные методы наиболее перспективны для оперативного контроля газовых загрязнений и представляют значительный интерес для экологического мониторинга атмосферы. Один из таких методов — это лазерная оптико-акустическая спектроскопия, позволяющая с высокой оперативностью, точностью и в широком динамическом диапазоне измерять концентрацию загрязняющих веществ [1–12].

В настоящее время одной из проблем, возникающих при использовании лазерных методов газоанализа, является неустойчивость результатов определения концентраций газов при контроле многокомпонентных смесей или смесей со сложным газовым составом. Это вызывает необходимость применения специальных алгоритмов обработки результатов лазерных измерений.

Для многокомпонентных газовых смесей при решении задачи определения концентраций газов из результатов многоспектральных лазерных измерений могут быть эффективно использованы методы решения некорректных математических задач [2, 3].

Однако для сложных газовых смесей, в которых концентрации компонентов газовой смеси отличаются на порядок и более или присутствуют компоненты без ярко выраженных максимумов в спектрах поглощения, эти методы дают во многих случаях большие (многие десятки и сотни процентов) погрешности.

Далее рассмотрим задачу лазерного оптико-акустического анализа сложных газовых смесей и проведем оценку эффективности байесовского метода определения концентрации газов и его сравнение с методами регуляризации Тихонова и поиска квазирешений.

Измерительный комплекс. Для количественного анализа газовых смесей был создан измерительный комплекс на основе лазерного оптико-акустического газоанализатора (ЛОАГ).

Упрощенная структурная схема разработанного измерительного комплекса на основе ЛОАГ приведена на рис. 1.

В качестве источника излучения используется непрерывный перестраиваемый CO_2 -лазер с высокочастотной накачкой. Выходная мощность излучения составляет 0,2... 3 Вт по диапазону перестройки длины волны излучения. Перестройка лазера дискретная: гене-

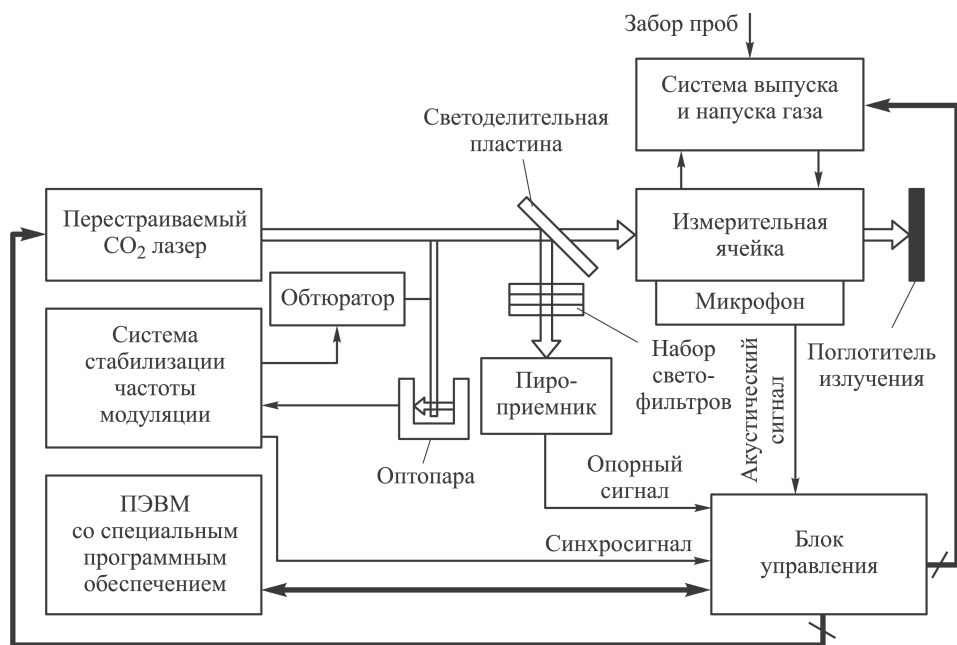


Рис. 1. Структурная схема разработанного измерительного комплекса

рация возможна на ~ 70 отдельных линиях, лежащих в диапазоне 9,15... 10,83 мкм. Лазер имеет систему автоподстройки частоты. Охлаждение лазера — водяное.

Перестройка длины волны излучения осуществляется поворотом дифракционной решетки, являющейся “глухим” зеркалом резонатора лазера. Дифракционная решетка поворачивается с помощью шагового двигателя. Соответствие номеров шагов шагового двигателя длине волны излучения определяется при предварительной калибровке лазера. Измерение длины волны при калибровке лазера осуществляется панорамным анализатором спектра.

Излучение лазера модулируется обтюратором на акустической частоте. Частота модуляции составляет 130 Гц. Эта частота не является гармоникой, а также не находится вблизи гармоник частоты сети переменного тока. Нестабильность частоты и фазы модуляции приводит к увеличению ошибок измерения показателя поглощения анализируемых газовых смесей, поэтому проводится контроль стабильности частоты вращения обтюратора. Сигнал обратной связи частоты модуляции снимается с оптопары, оптическое излучение которой также прерывается обтюратором. Модуль синхронизации выдает синхроимпульсы, используемые при обработке информационных сигналов.

Для исключения флуктуаций излучения на точность измерения используется опорный сигнал. Для регистрации опорного сигнала используется пироприемник, на который с помощью светоделительной пластины из фторида бария направляется часть лазерного излучения.

Набор нейтральных светофильтров, устанавливаемых перед пироприемником, служит для ослабления излучения лазера.

Модулированное излучение лазера попадает в измерительную оптико-акустическую (ОА) ячейку, заполняемую анализируемой смесью газов. Тип ячейки — цилиндрическая, нерезонансная. Малые размеры нерезонансной ячейки делают ее привлекательной для использования в мобильной системе экологического мониторинга.

В разработанном измерительном комплексе используется конденсаторный высокочувствительный микрофон.

Для продувки измерительной ячейки и забора анализируемой газовой пробы служит система напуска и выпуска газов, состоящая из двух электромагнитных клапанов и компрессора. Все элементы оптико-акустической ячейки, непосредственно контактирующие с анализируемой смесью, выполнены из химически стойких и нейтральных материалов.

Блок управления входит в состав ЛОАГ и имеет микропроцессор, аналогово-цифровой преобразователь, последовательный порт для связи с ПЭВМ, а также фильтры и усилители аналоговых сигналов (акустического и опорного).

Наибольшее влияние на точность измерений показателя поглощения газовой смеси (в случае малого значения измеряемого параметра) оказывают шумы акустического канала.

Спектр сигнала акустического канала приведен на рис. 2, *а*, спектр шумов акустического канала ЛОАГ — на рис. 2, *б*. Спектр шумов акустического канала (см. рис. 2, *б*) регистрировался при полностью работающем измерительном комплексе и механически перекрытом пучке лазерного излучения, а спектр сигнала на рис. 2, *а* содержит и сигнал и шумовую составляющую.

Из рис. 2 следует, что спектр сигнала сосредоточен в узкой частотной области вблизи частоты модуляции (130 Гц), а спектральная плотность шума в области частоты модуляции имеет малое значение, что подтверждает правильность выбора частоты модуляции. Влияние шума акустического канала может быть эффективно подавлено применением фильтрации сигнала и квадратурного или синхронного детектирования для измерения амплитуды сигнала.

Измерения проводят поочередно на N парах длин волн (N — число газов в смеси, измерения проводят на $M = 2N$ длинах волн). Длины волн в парах выбираются близкими. Одна длина волны в паре совпадает с пиком поглощения одного из газовых компонентов смеси, другая длина волны в паре должна быть вне пика поглощения.

Необходимой входной информацией для измерительного комплекса является качественный состав смеси, задаваемый на основе некой

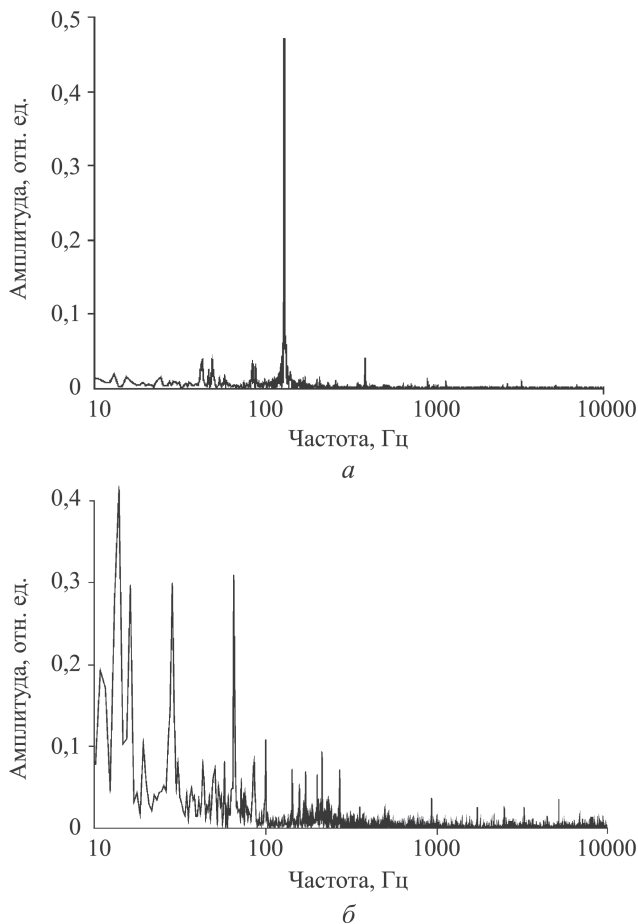


Рис. 2. Спектры сигнала (а) и шумов (б) акустического канала

априорной информации (например, при рутинном газоанализе). Программное обеспечение измерительного комплекса включает в себя реляционную базу данных, содержащую необходимую информацию для работы измерительного комплекса. Блок тематической обработки осуществляет восстановление концентраций компонентов анализируемой газовой смеси по результатам измерений.

Уравнения лазерного газоанализа. Если качественный состав газовой смеси известен, то измерение концентраций компонентов смеси может быть проведено с использованием перестраиваемого по длине волны источника лазерного излучения путем регистрации поглощения излучения анализируемой газовой смесью для определенного набора спектральных каналов измерения.

Для определенности будем считать, что анализируемая газовая смесь содержит N газовых компонентов 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 измерений сигналов ЛОАГ

сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений вида [2, 3]:

$$\begin{cases} K_a(\lambda_1) + \sum_{j=1}^N c_j K_j(\lambda_1) = y(\lambda_1); \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ K_a(\lambda_M) + \sum_{j=1}^N c_j K_j(\lambda_M) = y(\lambda_M); \end{cases} \quad (1)$$

$$y(\lambda_i) = U(\lambda_i)/(\eta P_o(\lambda_i)),$$

где $K_a(\lambda_i)$ – коэффициент неселективного поглощения на длине волны λ_i ; $K_j(\lambda_i)$ – коэффициент поглощения j -го компонента газовой смеси на длине волны λ_i ; c_j – концентрация j -го компонента газовой смеси; N – полное число газовых компонентов в анализируемой смеси; $U(\lambda_i)$ – измеренный сигнал на длине волны λ_i ; $P_o(\lambda_i)$ – мощность излучения лазера на той же длине волны; η – константа калибровки ЛОАГ; $y(\lambda_i)$ – приведенный измеряемый сигнал на длине волны λ_i . В матричной форме система уравнений (1) лазерного газоанализа имеет вид

$$W\vec{x} = \vec{k}_a + K\vec{c} = \vec{y}, \quad (2)$$

где W – матрица системы (1) размера $M \times M$; \vec{x} – M -мерный искомый вектор (N компонентов этого вектора соответствуют концентрациям газов); \vec{k}_a – M -мерный вектор коэффициентов неселективного поглощения; K – матрица коэффициентов поглощения компонентов газовой смеси размера $M \times N$; \vec{c} – N -мерный вектор концентраций газов; \vec{y} – M -мерный вектор измеряемых сигналов (показателей поглощения исследуемой смеси).

Неизвестными величинами в системе уравнений (1) являются концентрации и коэффициенты неселективного поглощения $K_a(\lambda_i)$.

Величины $K_a(\lambda_i)$ слабо зависят от длины волны. Для устранения их влияния при определении концентрации одного газа измерения выполняются на паре лазерных длин волн: λ_{on} – длине волны, на которой поглощение исследуемым газом максимально, λ_{off} – длине волны, на которой поглощение исследуемым газом мало. Длины волн λ_{on} и λ_{off} выбирают расположенными попарно (для каждого газа) достаточно близко. Поэтому обычно считают, что для каждой пары длин волн λ_{on} и λ_{off} коэффициенты K_a можно положить равными константе. В этом случае из M спектральных каналов, необходимых для зондирования газовой смеси, информация $M/2$ каналов требуется для определения коэффициентов K_a .

Метод определения количественного состава газовых смесей, основанный на построении байесовской оценки. Трудность решения системы уравнений (1) заключается в том, что правая часть урав-

нения всегда известна со случайной ошибкой, обусловленной погрешностями измерения, шумами аппаратуры и т.п.

В условиях случайных ошибок измерения попытки непосредственно обратить систему уравнений (1) приводят к тому, что найденный обратный оператор не обладает свойством устойчивости и малые вариации данных измерений приводят к большим вариациям искомым величин. Выход из этой трудности заключается в использовании (при определении концентраций газовых компонентов по данным многоспектрального измерений) алгоритмов обработки, основанных на методах решения некорректных математических задач [2, 3, 13, 14].

В настоящее время для определения концентраций газов в многокомпонентных смесях по данным многоспектрального измерения эффективно используется метод поиска квазирешений или метод регуляризации Тихонова с применением различных способов (как детерминистических, так и статистических) выбора параметра регуляризации [2, 3, 15].

Однако для сложных газовых смесей, в которых концентрации компонентов газовой смеси отличаются на один и более порядков или присутствуют компоненты без ярко выраженных максимумов в спектрах поглощения, эти методы дают большие (многие десятки и сотни процентов) погрешности (т.е. концентрации газовых компонентов практически не восстанавливаются). Кроме того, метод поиска квазирешений требует большого объема вычислений даже при таком эффективном методе подбора решений, как генетический метод [2].

Эффективным методом определения количественного состава газовых смесей из многоспектральных измерений является метод, основанный на построении байесовской оценки решения [16].

Построение байесовской оценки искомого вектора \vec{x} для уравнения лазерного газоанализа (2) многокомпонентной газовой смеси выполняется при следующих предположениях [16].

1. Вектор шума измерения $\vec{\xi}$ подчиняется нормальному распределению, некоррелирован с измеряемым сигналом и имеет нулевое среднее значение и корреляционную матрицу \mathbf{V}_ξ .

2. Априорное распределение искомого вектора \vec{x} также является нормальным с некоторым средним значением \vec{x}_0 и корреляционной матрицей \mathbf{N}_0 .

3. Корреляционные матрицы \mathbf{V}_ξ и \mathbf{N}_0 обратимы (существуют матрицы \mathbf{V}_ξ^{-1} и \mathbf{N}_0^{-1}).

Для задачи лазерного оптико-акустического газоанализа (при использовании матричного уравнения (2)) байесовская оценка \vec{x}_B вектора \vec{x} определяется следующим уравнением [16]:

$$\vec{x}_B = (\mathbf{N}_0^{-1} + \mathbf{W}^T \mathbf{V}_\xi^{-1} \mathbf{W})^{-1} (\mathbf{W}^T \mathbf{V}_\xi^{-1} \vec{y} + \mathbf{N}_0^{-1} \vec{x}_0). \quad (3)$$

Здесь верхний индекс “т” означает транспонирование матрицы, верхний индекс “-1” — обратную матрицу; $\vec{y} = \vec{y} + \vec{\xi}$ — M -мерный вектор измеряемых сигналов (с учетом шума измерения).

Байесовская оценка является несмещенной, эффективной и устойчивой (при уменьшении дисперсии шумов сходится в среднеквадратическом смысле к точному решению уравнения лазерного газоанализа).

Устойчивость полученного методом байесовской оценки решения достигается сужением класса возможных решений, и это сужение основывается на вводимой (в решение) априорной информации об искомом решении — задается априорное нормальное распределение искомого решения и его первые два момента (среднее значение и корреляционная матрица). Такая априорная информация может быть вполне доступна во многих задачах, например, при рутинном газоанализе.

Оценка эффективности байесовского метода для сложных газовых смесей и его сравнение с методами регуляризации Тихонова и методом поиска квазирешений проводилась при использовании результатов лабораторных экспериментов и математического моделирования.

Результаты эксперимента. Экспериментальные исследования по восстановлению концентраций компонентов газовых смесей проводились на разработанном измерительном комплексе для газовых смесей с числом компонентов от двух до шести.

При обработке данных измерений найденные значения концентраций газов \tilde{c}_j сравнивались с исходными значениями концентраций c_j и вычислялась погрешность определения концентраций газов $\delta_j = \frac{|c_j - \tilde{c}_j|}{c_j}$.

В качестве компонентов использовались химически не взаимодействующие между собой вещества: аммиак, этилен, диоксид углерода, этанол, метанол, изопропанол. Приготовление смесей осуществлялось с использованием вакуумного поста. Концентрации газовых компонентов контролировались по их парциальному давлению при заполнении смесительного баллона вакуумного поста.

Примеры результатов обработки данных измерений на разработанном измерительном комплексе на основе ЛОАГ приведены на рис. 3.

Погрешности δ (в процентах) определения концентраций газовых компонентов в трехкомпонентной смеси “этилен–диоксид углерода–аммиак” из единичных оптико-акустических измерений показаны на рис. 3. В этой газовой смеси присутствует диоксид углерода, не имеющая ярко выраженных максимума поглощения в используемых спектральных каналах измерения.

При построении байесовской оценки концентраций газов для всех компонентов смеси относительные среднеквадратические значения возможных изменений концентраций задавались равными 80 %, а

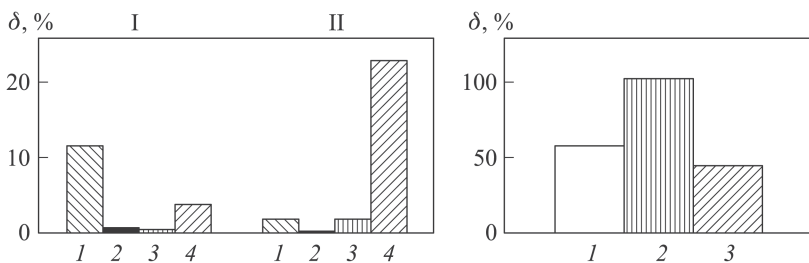


Рис. 3. Погрешности определения концентраций этилена (I) и аммиака (II) (а) и углекислого газа (б)

средние значения концентраций – большими или меньшими действительных значений на 80 %.

Погрешности δ определения концентраций двух газовых компонентов, имеющих ярко выраженные максимумы поглощения в используемых спектральных каналах измерения, приведены на рис. 3, а. Здесь I – этилен, II – аммиак; 1 – погрешности, полученные при использовании прямого решения матричного уравнения лазерного газоанализа (2); 2, 3 – погрешности концентраций газов, полученные при использовании метода квазирешений и метода регуляризации Тихонова (параметр регуляризации определялся методом невязки); 4 – погрешности для байесовской оценки концентраций газов, найденных из уравнения (3). Из рис. 3, а следует, что для этих газов смеси погрешности всех методов имеют приемлемые значения, хотя для разных компонентов смеси и разных методов обработки они могут существенно отличаться друг от друга.

На рис. 3, б приведены погрешности δ определения концентраций диоксида углерода, не имеющего ярко выраженного максимума поглощения в используемых спектральных каналах измерения. Здесь 1, 2 – погрешности, полученные при использовании методов квазирешений и регуляризации Тихонова (параметр регуляризации определялся методом невязки); 3 – погрешности для байесовской оценки концентраций газов, найденных из уравнения (3). Погрешности, полученные при использовании прямого решения матричного уравнения лазерного газоанализа (2), на рис. 3, б не показаны, так как очень велики (более 600 %).

Видно, что погрешности δ метода регуляризации Тихонова составляют $\sim 100\%$ (т.е. концентрации не восстанавливаются), погрешности метода поиска квазирешений $\sim 60\%$, а метода байесовской оценки составляет $\sim 40\%$, т.е. лучше априори заданной и меньшей, чем погрешности других методов.

Результаты математического моделирования. Примеры результатов математического моделирования восстановления концентраций газов в смесях с сильно отличающимися концентрациями

газов и с газовым компонентом, который не имеет ярко выраженного максимума поглощения, приведены на рис. 4. Здесь показаны результаты определения концентраций газовых компонентов в шестикомпонентной смеси “этилен–фреон 12–гидразин–аммиак–метанол–этилакрилат” для относительного среднеквадратического значения шума измерения 5 % (шум измерения одинаков во всех спектральных каналах). Были использованы следующие спектральные каналы измерения: 10P14 (10,532 мкм), 10P20 (10,591 мкм), 10R18 (10,260 мкм), 10R22 (10,233 мкм), 10P32 (10,719 мкм), 10P28 (10,675 мкм), 10R6 (10,349 мкм), 10R12, 9P14 (9,504 мкм), 9P20 (9,552 мкм), 9P24 (9,586 мкм), 9P18 (9,536 мкм) (они соответствуют дискретно перестраиваемому по длине волны лазеру на углекислом газе [2]).

Показатели поглощения газовых компонентов [2] на длинах волн λ_{on} и λ_{off} приведены в таблице.

Показатели поглощения газовых компонентов на длинах волн λ_{on} и λ_{off}

Газы	Этилен		Фреон 12		Гидразин	
	λ_{on}	λ_{off}	λ_{on}	λ_{off}	λ_{on}	λ_{off}
Спектральные каналы	10P14	10P20	10R18	10R22	10P22	10P28
Коэффициенты поглощения	32,14	1,77	9,15	0,93	6,18	2,17
Газы	Аммиак		Метанол		Этилакрилат	
	λ_{on}	λ_{off}	λ_{on}	λ_{off}	λ_{on}	λ_{off}
Спектральные каналы	10R6	10R12	9P14	9P20	9R24	9R18
Коэффициенты поглощения	32,5	0,06	9,75	3,69	4,41	3,41

Из таблицы следует, что исследуемая смесь содержит один газовый компонент (этилакрилат), который не имеет ярко выраженного максимума поглощения при выбранных спектральных каналах измерения.

При построении байесовской оценки концентраций газов для всех компонентов смеси относительные среднеквадратические значения возможных изменений концентраций задавались равными 100 %, а средние значения концентраций – большими или меньшими действительных значений на 80 %.

При математическом моделировании менялась концентрация гидразина в смеси (концентрации остальных компонентов не изменялись). Исходные концентрации газов шестикомпонентной смеси “этилен–фреон 12–гидразин–аммиак–метанол–этилакрилат” имеют примерно один порядок: 1 – $1,6 \cdot 10^{-2}$; 2 – $4,6 \cdot 10^{-3}$; 3 – $8 \cdot 10^{-3}$; 4 – $8,5 \cdot 10^{-3}$; 5 – $6,6 \cdot 10^{-3}$; 6 – $9,2 \cdot 10^{-3}$. На рис. 4 показаны средние погрешности δ для серии из 100 измерений.

На рис. 4, а приведены погрешности δ определения концентрации гидразина. Здесь I соответствует исходной концентрации гидразина

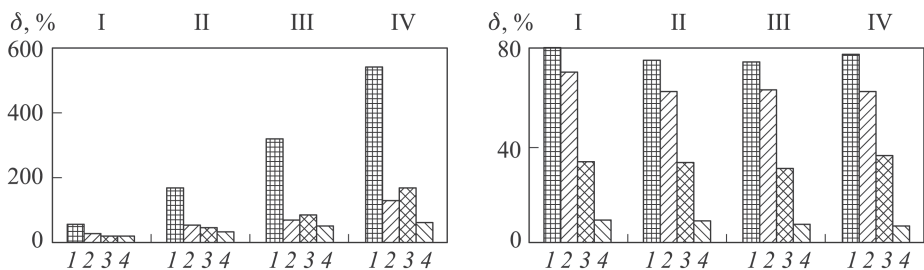


Рис. 4. Погрешности определения концентрации гидразина (а) и этилакрилата (б)

$8,5 \cdot 10^{-3}$, а II–IV соответствуют постепенно уменьшающейся концентрации гидразина: II — $2,0 \cdot 10^{-3}$, III — $1,0 \cdot 10^{-3}$, IV — $0,5 \cdot 10^{-3}$; 1 — погрешности, полученные при использовании прямого решения матричного уравнения лазерного газоанализа (2); 2, 3 — погрешности концентраций газов, полученные при использовании метода квази-решений и метода регуляризации Тихонова (параметр регуляризации определялся методом невязки); 4 — погрешности для байесовской оценки концентраций газов, найденных из уравнения (3).

Видно, что для всех методов погрешности определения концентрации гидразина возрастают с уменьшением его количественного содержания в смеси. Однако для метода, основанного на байесовской оценке, погрешности возрастают гораздо медленнее, чем для других методов. Так, при концентрации гидразина $1,0 \cdot 10^{-3}$ погрешность определения его количественного содержания методом байесовской оценки составляет $\sim 46\%$, в то время как погрешности для метода квази-решений и метода регуляризации Тихонова порядка 70% и 84% , а прямого решения матричного уравнения лазерного газоанализа — более 300% . При концентрации гидразина $0,5 \cdot 10^{-3}$ (в этом случае концентрации остальных газов по крайней мере на порядок больше) погрешности определения его количественного содержания методами прямого решения, регуляризации Тихонова и квази-решений составляют более 100% (т.е. концентрация гидразина этими методами не определяется). Только метод байесовской оценки позволяет провести оценку (хотя и очень грубую с точностью $\sim 60\%$) концентрации гидразина.

На рис. 4, б приведены погрешности δ определения концентрации этилакрилата при изменении концентрации гидразина в смеси. Здесь обозначения те же, что и на рис. 4, а.

Поскольку этилакрилат не имеет ярко выраженного максимума поглощения при выбранных спектральных каналах измерения, то погрешности определения его количественного содержания существенно больше, чем погрешности для других (в том числе и гидразина для его исходной концентрации) газов смеси. Для этилакрилата приемлемые погрешности дают только метод регуляризации Тихонова и метод

байесовской оценки. Причем погрешности для метода байесовской оценки существенно меньше.

Погрешности определения концентраций других газов в смеси “этилен–фреон 12–гидразин–аммиак–метанол–этилакрилат” (кроме этилакрилата и гидразина) порядка 10 % и меньше для всех используемых методов.

Отметим, что хорошие результаты, которые дает метод байесовской оценки, обусловлены тем, что этот метод использует априорную информацию об искомом решении — задаются средние значения концентраций газов (хотя они могут и существенно отличаться от действительных) и среднеквадратические значения возможных изменений концентраций. В принципе, такие же результаты может потенциально дать и модификация метода поиска квазирешений, использующего аналогичную априорную информацию об искомом решении. Однако метод поиска квазирешений требует большого объема вычислений, даже при таком эффективном алгоритме подбора решений, как генетический алгоритм [2].

Выводы. Приведены результаты экспериментальных исследований и математического моделирования для задачи измерения концентраций газов в сложных газовых смесях. Проведен сравнительный анализ методов определения концентраций газов из данных многоспектральных лазерных оптико-акустических измерений. Показано, что использование метода, основанного на построении байесовской оценки решения уравнения лазерного оптико-акустического газоанализа, обеспечивает наименьшие погрешности определения концентраций газовых компонентов в случае сложных газовых смесей, в которых присутствуют газовые компоненты без ярко выраженного максимума в спектре поглощения или с концентрациями, значительно меньшими концентраций других газов смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах* / Ю.Н. Пономарев, Б.Г. Агеев, М.В. Зигрист, В.А. Капитанов, Д. Кургуа, О.Ю. Никифорова. Томск: МГП “РАСКО”, 2000. 200 с.
2. *Козинцев В.И., Белов М.Л., Городничев В.А., Федотов Ю.В.* Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 352 с.
3. *Основы количественного лазерного анализа* / В.И. Козинцев, М.Л. Белов, В.А. Городничев, Ю.В. Федотов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. 464 с.
4. *Uotila J., Koskinen V., Kauppila J.* Selective differential photoacoustic method for trace gas analysis // *Vibrational spectroscopy*. 2005. Vol. 38. P. 3–9.
5. *Bageshwar D.V., Pawar A.S., Khanvilkar V.V., Kadam V.J.* Photoacoustic Spectroscopy and Its Applications // *Eurasian J. Anal. Chem.* 2010. Vol. 5 (2). P. 187–203.

6. Elia A., Lugara P.M., Di Franco C., Spagnolo V. Photoacoustic Techniques for Trace Gas Sensing Based on Semiconductor Laser Sources // *Sensors*. 2009. Vol. 9. P. 9616–9628.
7. Holfhoff E., Bender J., Pellegrino P., Fisher A. Quantum Cascade Laser-Based Photoacoustic Spectroscopy for Trace Vapor Detection and Molecular Discrimination // *Sensors*. 2010. Vol. 10. P. 1986–2002.
8. Bratu A.M., Petrus M., Patachia M., Dumitras D.C. Carbon Dioxide And Water Vapors Detection From Surgical Smoke By Laser Photoacoustic Spectroscopy // *U.P.B. Sci. Bull., Series A*. 2013. Vol. 75. Iss. 2. P. 139–146.
9. Dumitras D.C., Bratu A.M., Popa C. CO₂ Laser Photoacoustic Spectroscopy: I. Principles. Режим доступа: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/32631.pdf> (дата обращения 20.02.2015).
10. Hueglin C., Fischer A., Graf P., Schwarzenbach B., Buchmann B. Measurement of Ammonia in Ambient Air using Photoacoustic Spectroscopy. Режим доступа: http://www.ecophysics.com/data/leaflets/Hueglin_etal_Poster%20UAQ2005.pdf (дата обращения 20.02.2015).
11. Michaelian K.H. Photoacoustic IR Spectroscopy: Instrumentation, Applications and Data Analysis, Second Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 385 p.
12. Ageev B.G., Ponomarev Yu.N., Sapozhnikova V.A. Laser Photoacoustic Method for Disc Tree-Ring Gas Analysis // *World Environment*. 2012. Vol. 2. No. 2. P. 4–10.
13. *Существующие* подходы к решению некорректных задач. Режим доступа: <http://pelbook.narod.ru/2004/02.htm> (дата обращения 20.11.2014).
14. Neubauer A. Inverse and Ill-Posed Problems. 2008. Режим доступа: <http://www.impan.pl/BC/Arch/2008/08NeubauerCourse.pdf> (дата обращения 20.02.2015).
15. Катаев М.Ю., Бойченко И.В. Программное и методическое обеспечение задач лидарного зондирования атмосферы. Томск: STT, 2007. 246 с.
16. Еременко Л.Н., Козинцев В.И., Городничев В.А. Метод байесовских оценок в задаче лазерного газоанализа // *Изв. вузов. Физика*. 2008. № 9. С. 29–35.

REFERENCES

- [1] Ponomarev Yu.N., Ageev B.G., Zigrist M.V., Kapitanov V.A., Kurtua D., Nikiforova O.Yu. Lazernaya optiko-akusticheskaya spektroskopiya mezhmolekulyarnykh vzaimodeystviy v gazakh [The Laser Photoacoustic Spectroscopy of Intermolecular Interactions in Gases]. Tomsk, MGP “RASKO” Publ., 2000. 200 p.
- [2] Kozintsev V.I., Belov M.L., Gorodnichev V.A., Fedotov Yu.V. Lazernyy optiko-akusticheskyy analiz mnogokomponentnykh gazovykh smesey [The Laser Photoacoustic Analysis of Multi-Component Gas Mixtures]. Moscow, MGTU im. N.E. Bauman Publ., 2003. 352 p.
- [3] Kozintsev V.I., Belov M.L., Gorodnichev V.A., Fedotov Yu.V. Osnovy kolichestvennogo lazernogo analiza [Principles of Quantitative Laser Analysis]. Moscow, MGTU im. N.E. Bauman Publ., 2006. 464 p.
- [4] Uotila J., Koskinen V., Kauppila J. Selective differential photoacoustic method for trace gas analysis. *Vibrational spectroscopy*, 2005, vol. 38, pp. 3–9.
- [5] Bageshwar D.V., Pawar A.S., Khanvilkar V.V., Kadam V.J. Photoacoustic Spectroscopy and Its Applications. *Eurasian J. Anal. Chem.*, 2010, vol. 5 (2), pp. 187–203.
- [6] Elia A., Lugara P.M., Di Franco C., Spagnolo V. Photoacoustic Techniques for Trace Gas Sensing Based on Semiconductor Laser Sources. *Sensors*, 2009, vol. 9, pp. 9616–9628.

- [7] Holthoff E., Bender J., Pellegrino P., Fisher A. Quantum Cascade Laser-Based Photoacoustic Spectroscopy for Trace Vapor Detection and Molecular Discrimination. *Sensors*, 2010, vol. 10, pp. 1986–2002.
- [8] Bratu A.M., Petrus M., Patachia M., Dumitras D.C. Carbon Dioxide and Water Vapors Detection from Surgical Smoke by Laser Photoacoustic Spectroscopy. *U.P.B. Sci. Bull., Ser. A*, 2013, vol. 75, iss. 2, pp. 139–146.
- [9] Dumitras D.C., Bratu A.M., Popa C. CO₂ Laser Photoacoustic Spectroscopy: I. Principles. Available at: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/32631.pdf> (accessed 20.02.2015).
- [10] Hueglin C., Fischer A., Graf P., Schwarzenbach B., Buchmann B. Measurement of Ammonia in Ambient Air using Photoacoustic Spectroscopy. Available at: http://www.ecophysics.com/data/leaflets/Hueglin_et_al_Poster%20UAQ2005.pdf (accessed 20.02.2015).
- [11] Michaelian K.H. Photoacoustic IR Spectroscopy: Instrumentation, Applications and Data Analysis, Second Edition. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 385 p.
- [12] Ageev B.G., Ponomarev Yu.N., Sapozhnikova V.A. Laser Photoacoustic Method for Disc Tree-Ring Gas Analysis. *World Environment*, 2012, vol. 2, no. 2, pp. 4–10.
- [13] Present Approaches to Solving Ill-Posed Problems. Available at: <http://pelbook.narod.ru/2004/02.htm> (accessed 20.11.2014).
- [14] Neubauer A. Inverse and Ill-Posed Problems. 2008. Available at: <http://www.impan.pl/BC/Arch/2008/08NeubauerCourse.pdf> (accessed 20.02.2015).
- [15] Kataev M.Yu., Boychenko I.V. Programnoe i metodicheskoe obespechenie zadach lidarnogo zondirovaniya atmosfery [Software and Methodical Support of Lidar Atmosphere Sensing]. Tomsk: STT Publ., 2007. 246 p.
- [16] Eremenko L.N., Kozintsev V.I., Gorodnichev V.A. Bayesian Estimate Method in the Problem of Laser Gas Analysis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fizika*. [Proc. Univ., Physics], 2008, no. 9, pp. 29–35 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 16.03.2015

Городничев Виктор Александрович — д-р техн. наук, начальник отдела НИИ радиоэлектроники и лазерной техники МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 200 научных работ в области лазерной техники.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Gorodnichev V.A. — D.Sc. (Eng.), Professor of Engineering, Head of the Department, Research Institute of Radioelectronics and Laser Technology, Bauman Moscow State Technical University, author of over 200 research publications in the field of laser technology.

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Белов Михаил Леонидович — д-р техн. наук, вед. науч. сотрудник НИИ радиоэлектроники и лазерной техники МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 200 научных работ в области лазерной локации и атмосферной оптики.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Belov M.L. — D.Sc. (Eng.), Leading Research Scientist, Research Institute of Radioelectronics and Laser Technology, Bauman Moscow State Technical University, author of over 200 research publications in the fields of laser location and optics of atmosphere.

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Федотов Юрий Викторович — канд. техн. наук, научный сотрудник НИИ радиоэлектроники и лазерной техники МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 50 научных работ в области лазерной техники.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Fedotov Yu.V. — Ph.D. (Eng.), Research Scientist, Research Institute of Radioelectronics and Laser Technology, Bauman Moscow State Technical University, author of over 50 research publications in the field of laser technology.

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Еременко Людмила Николаевна — канд. техн. наук, доцент кафедры “Лазерные и оптико-электронные системы” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 20 научных работ в области лазерной техники.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Eremenko L.N. — Ph.D. (Eng.), Associate Professor of Engineering, Department of Laser and Optoelectronic Systems, Bauman Moscow State Technical University, author of over 20 publications in the field of laser technology.

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Городничев В.А., Белов М.Л., Федотов Ю.В., Еременко Л.Н. Лазерный оптико-акустический анализ сложных газовых смесей // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. 2015. № 4. С. 34–48.

Please cite this article in English as:

Gorodnichev V.A., Belov M.L., Fedotov Yu.V., Eremenko L.N. Laser photoacoustic analysis of complex gas mixtures. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Priborost.* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Instrum. Eng.], 2015, no. 4, pp. 34–48.