

Методика анализа спектров, получаемых на инфракрасном фурье-спектрометре с применением активной подсветки

© А.Н. Морозов, И.Л. Фуфурин

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Приведена методика нормировки и анализа спектров, получаемых при трассовом режиме работы фурье-спектрометров с применением внешнего источника инфракрасного (ИК) излучения. Рассмотрены ИК-спектры в среднем ИК-диапазоне длин волн 7...14 мкм, получаемые на трассах длиной не менее 100 м. Предлагаемая методика обработки спектров позволяет проводить спектральный анализ по единичному спектру без предварительной регистрации спектра фона.

Ключевые слова: ИК-фурье-спектроскопия, беспробоотборный спектральный анализ, трассовый метод, единичное измерение.

Введение. В настоящее время инфракрасные (ИК) фурье-спектрометры (ИК ФСР) нашли широкое применение в системах спектрального химического анализа веществ. Благодаря возможностям автоматизации, на основе фурье-спектрометров, в том числе ИК ФСР, создан ряд систем автоматизированного химического анализа [1, 2] как лабораторного [3–5], так и полевого [6] типов. В данной работе рассмотрены системы дистанционного беспробоотборного газового анализа, позволяющие без предварительного отбора пробы, на расстоянии до нескольких километров проводить газовый анализ веществ, в том числе в открытой атмосфере [7, 8]. Подобные системы, как правило, являются системами пассивного типа [9], т. е. регистрируют собственное тепловое излучение, поступающее в апертуру ФСР от всех объектов трассы наблюдения. Такие системы широко применяются для решения задач экологического мониторинга, контроля промышленных предприятий, устранения последствий химических аварий и т. п.

Для обеспечения надежного обнаружения веществ необходимо наличие ненулевого температурного контраста $\Delta T \neq 0$, т. е. ненулевой разницы значений температур подстилающей поверхности и идентифицируемых веществ. При работе в закрытых помещениях, где значение температурного контраста близко к нулю, необходимо использовать внешний источник ИК-излучения [10]. Таким образом, для создания эффективных систем химического мониторинга в закрытых помещениях на основе ИК ФСР необходим внешний источник ИК-излучения, позволяющий создавать эффективный температурный контраст не менее нескольких градусов для трассы длиной 100 м и более.

Применение существующих алгоритмов и численных процедур обработки и анализа данных, получаемых на ИК ФСР пассивного типа [11, 12], как показала практика, некорректно для обработки спектров, получаемых трассовым методом. По этой причине разработка методик и алгоритмов обработки и анализа спектров, получаемых с применением внешнего источника ИК-излучения, является актуальной задачей. При этом предлагаемый подход должен обеспечить проведение спектрального анализа без предварительной регистрации фонового спектра.

В данной работе приведена методика обработки и анализа ИК-спектров, получаемых на ИК ФСР среднего спектрального разрешения в диапазоне длин волн 7...14 мкм, с применением источника ИК-излучения (ИКИ).

Трассовый метод химического мониторинга на основе ИК ФСР. Под трассовым методом химического мониторинга понимают метод беспроботоотборного газового анализа с помощью ИК ФСР на фиксированных трассах мониторинга с применением внешнего ИКИ. На рис. 1, *а* наиболее простая система химического мониторинга, состоящая из одного ИК ФСР (2) и одного ИКИ (1). На рис. 1, *б* приведена схема формирования излучения в апертуре входного объектива ИК ФСР. Угол зрения входного объектива γ формирует на расстоянии L область 3, размеры которой, как правило, превышают размеры ИКИ.

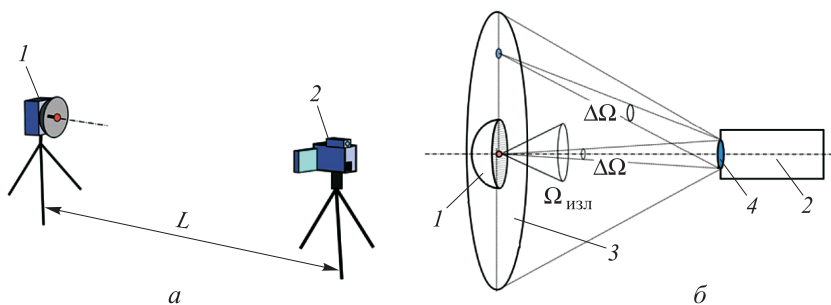


Рис. 1. Схема системы трассового мониторинга:

а – расположение элементов системы мониторинга; L – фиксированная длина трассы мониторинга; *б* – заполнение апертуры входного объектива ИК ФСР; 1 – ИКИ; 2 – ИК ФСР; 3 – область видимости ИК ФСР на расстоянии L ; 4 – входная апертура ИК ФСР

Последний представляет собой нагретую металлическую спираль, помещенную в параболический отражатель, формирующий ИК-излучение в телесном угле $\Omega_{\text{изл}}$. Каждая точка области 3, в т. ч. ИКИ, формирует в телесном угле $\Delta\Omega$ излучение в апертуре входного объектива ФСР, причем температура спирали ИКИ на два порядка выше температуры окружающей среды. Таким образом, регистрируемое ИК ФСР излучение является суперпозицией излучения подстилаю-

щей поверхности при некоторой эффективной температуре (порядка комнатной температуры) и излучения ИКИ при другом значении эффективной температуры, как правило, значительно отличающейся от эффективной температуры подстилающей поверхности.

На рис. 2 приведены различные спектры, регистрируемые на ИК ФСР. Кривые 1 и 2 соответствуют излучению модельного абсолютно черного тела¹ (АЧТ) с возможностью задания точного значения температуры. Спектры получены при условии, что калибратор полностью закрывает апертуру входного объектива ИК ФСР. Спектры 3 и 4 соответствуют излучению ИКИ на трассе длиной 150 м. Температура подстилающей поверхности составляла 10 °С, температура нагревательного элемента ИКИ не менее 500 °С. Спектр 3 зарегистрирован по краю диаграммы направленности ИКИ, спектр 4 соответствует соосному расположению ИКИ и ИК ФСР. Этот случай является наиболее предпочтительным с практической точки зрения, поскольку позволяет регистрировать наибольшую энергетику и обеспечивает наибольшее отношение сигнал/шум в измеряемом спектре. Следует отметить, что огибающая (базовая линия – *baseline*) [13] кривой 4 значительно отличается от кривых 1–3, что свидетельствует о большем вкладе излучения ИК-излучателя.

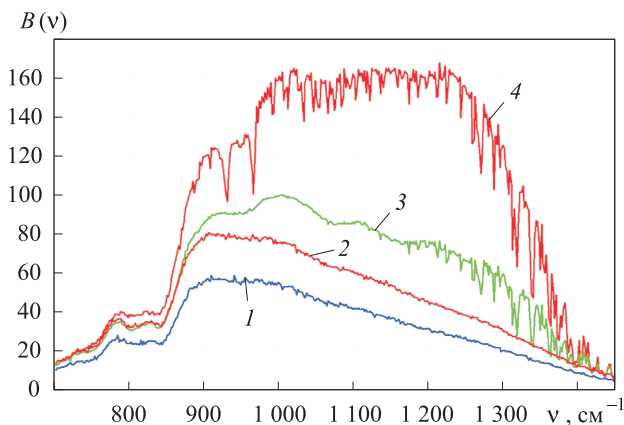


Рис. 2. Спектры, зарегистрированные на ИК ФСР:

1, 2 – при температуре ИКИ, равной 14 и 40 °С; 3 – при регистрации ИК ФСР по краю диаграммы направленности ИКИ; 4 – соосное расположение ИК ФСР и ИКИ. $T_{\text{ИКИ}} \approx 600$ °С

Обработка и анализ спектров ИК ФСР. Приведем основные соотношения, применяемые при анализе энергетических ИК-спектров, получаемых на ИК ФСР, работающем в пассивном режиме. В работе [14] описана методика идентификации веществ по единичному изме-

¹ Имеется ввиду образцовый излучатель АЧТ – калибратор.

рению ИК ФСР. В работе [15] показано, что многие подстилающие поверхности излучают подобно черному телу. Таким образом, приняв спектр подстилающей поверхности в виде функции Планка при некоторой температуре T_0 и основываясь на «трехслоевой» модели переноса ИК-излучения в среде [6, 14], запишем уравнение переноса излучения в среде в следующем виде:

$$B(\nu) = P(T_0, \nu)\tau_\Sigma(\nu) + P(T_1, \nu)(1 - \tau_\Sigma(\nu)),$$

где T_1 – эффективная температура газовой смеси.

Суммарный нормированный спектр анализируемой газовой смеси

$$\tau_\Sigma(\nu) = \frac{B(\nu) - P(T_1, \nu)}{P(T_0, \nu) - P(T_1, \nu)}. \quad (1)$$

Спектр $\tau_\Sigma(\nu)$ – селективные линии всех веществ, имеющих колебательно-вращательные переходы в соответствующей области спектра [16] и находящихся на линии регистрации ФСР, что следует из аддитивности оптических плотностей невзаимодействующих веществ [6].

Нормированный спектр не содержит температурной зависимости и позволяет путем сравнительного анализа с эталонными спектрами идентифицировать вещества, селективные линии которых содержатся в нормированном спектре [17]. Температуры T_0 и T_1 заранее неизвестны, более того, в экспериментальном спектре $B(\nu)$ могут быть искажения, возникающие при регистрации и преобразованиях интерферограмм и энергетических спектров. Поэтому необходимо проводить процедуры коррекции функций Планка вида $P^*(\nu, T) = (1 + c\nu)P(\nu, T + \Delta T)$, где c и ΔT являются варьируемыми параметрами, которые позволяют достигнуть выполнения условия нормировки $\tau_\Sigma(\nu) \in [0, 1]$ на всем рабочем спектральном диапазоне $[\nu_{\min}, \nu_{\max}]$. Коэффициенты c и ΔT рассчитывают с применением методов оптимизации [18] невязки спектров $P^*(\nu, T)$ и $B(\nu)$.

На рис. 2 видно, что спектры, получаемые с применением ИКИ (кривые 3, 4), значительно отличаются по форме своей огибающей от спектров, полученных при температуре окружающей среды (кривые 1, 2). Далее покажем, что для спектров, зарегистрированных при температурах окружающей среды, фоновый спектр подстилающей поверхности можно аппроксимировать функцией Планка при некоторой эффективной (яркостной) температуре T_0 [19].

Для аппроксимации экспериментального спектра $B(\nu)$ функцией Планка $P(\nu, T)$, соответствующей излучению подстилающей поверхности, оптимизируем функционал квадрата невязки вида

$$\rho(A) = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} (B(\nu) - AP(\nu, T))^2 d\nu \rightarrow \min_A, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial A} = 0, \quad A = \frac{\int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} B(\nu)P(\nu, T)d\nu}{\int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} P^2(\nu, T)d\nu}.$$

Поскольку эффективная температура подстилающей поверхности неизвестна, построим зависимость невязки от температуры. Для тех спектров, которые хорошо аппроксимируются функцией Планка, наблюдается явно выраженный минимум невязки при эффективной температуре подстилающей поверхности. На рис. 3, 4 приведены зависимости невязки от значения эффективной температуры для спектров 2–4, представленных на рис. 1.

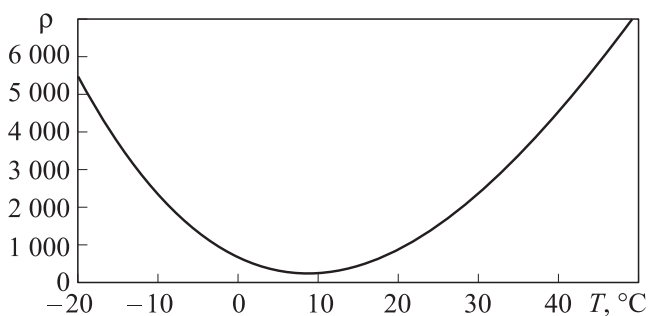


Рис. 3. Невязка спектра, зарегистрированного от ИК-калибратора при температуре 40 °С

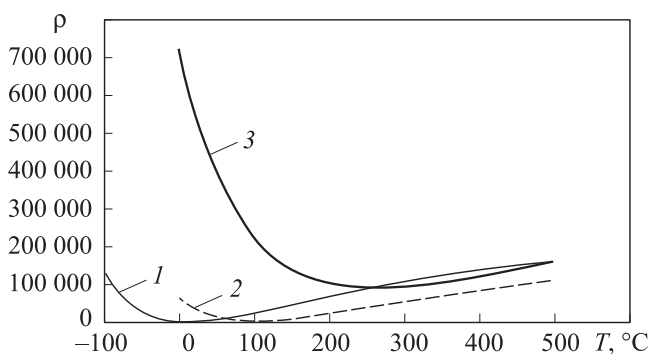


Рис. 4. Зависимость невязки экспериментального спектра и функции Планка от температуры:

1 – спектр ИК-калибратора при температуре 40 °С; 2 – спектр ИКИ, зарегистрированный по краю диаграммы направленности

На рис. 3 видно, что эффективная температура составляет 10 °С, что соответствует минимуму невязки. На рис. 4 дополнительно построены зависимости невязки спектров ИКИ от функции Планка.

На рис. 4 видно, что невязка высокоэнергетического спектра (кривая 3) значительно превышает невязку спектров с меньшей энергетикой. Данное утверждение подтверждается на практике и заключается в том, что аппроксимация высокоэнергетического спектра ИКИ функцией Планка, соответствующей излучению подстилающей поверхности (спектр $P(T_0, \nu)$ в формуле (1)) приводит к значительным искажениям базовой линии нормированного спектра. В результате уменьшается корреляция экспериментального и эталонного спектров и ухудшается процесс распознавания веществ.

Методика анализа высокоэнергетических спектров. Поскольку заполнение апертуры входного объектива ИК ФСР определяется как излучением ИКИ при температуре нагревательного элемента 500...600 °С, так и излучением подстилающей поверхности при температуре окружающей среды, при вычислении аппроксимационной кривой фонового спектра необходимо учесть обе составляющие. Для этого запишем уравнение (1) в виде

$$\tau_{\Sigma}(\nu) = \frac{B(\nu) - P(T_1, \nu)}{B_0(\nu) - P(T_1, \nu)}, \quad (3)$$

где $B_0(\nu)$ – фоновый спектр, учитывающий излучение как ИКИ, так и подстилающей поверхности.

В данной работе предлагается вычислять фоновый спектр в виде суперпозиции двух функций Планка:

$$B_0(\nu) \approx aP(T_0, \nu) + bP(T_2, \nu),$$

где T_0 – эффективная температура подстилающей поверхности; T_2 – эффективная температура ИКИ.

Коэффициенты a и b находят из условия минимума квадратичной невязки экспериментального и модельного спектров:

$$\Phi(a, b) = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} (aP(\nu, T_0) + bP(\nu, T_2))^2 d\nu \rightarrow \min; \quad (4)$$

$$\begin{pmatrix} \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} P^2(\nu, T_0) d\nu & \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} P(\nu, T_0)P(\nu, T_2) d\nu \\ \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} P(\nu, T_0)P(\nu, T_2) d\nu & \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} P^2(\nu, T_2) d\nu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} B(\nu)P(\nu, T_0) d\nu \\ \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} B(\nu)P(\nu, T_2) d\nu \end{pmatrix}.$$

На рис. 5 приведена зависимость невязки спектра ИКИ, зарегистрированного по центру диаграммы направленности (см. рис. 1, кривая 4) и фонового спектра, рассчитанного в виде одной функции Планка и суперпозиции двух функций Планка, от температуры. При построении кривой 2 значение температуры подстилающей поверхности принималось равным 10°C как известное из эксперимента. Значение невязки, рассчитанной с использованием суперпозиции двух функций Планка (4), существенно меньше невязки, полученной для одной функции Планка (2).

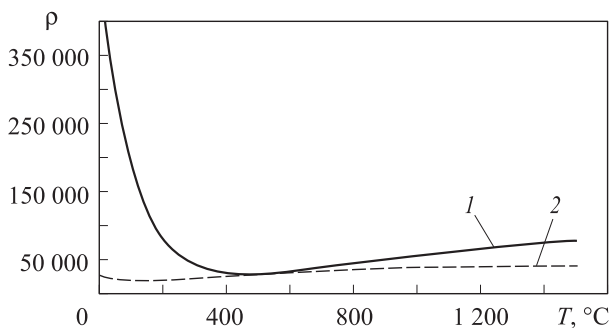


Рис. 5. Зависимость невязки экспериментального и модельного спектров от температуры:

1, 2 – расчет фонового спектра по формулам (2) и (4) соответственно

Таким образом, подход, предусматривающий вычисление фонового спектра в виде суперпозиции двух функций Планка, является более предпочтительным при анализе высокоэнергетических спектров, типичных для трассовых методик химического мониторинга. Данное утверждение подтверждается практическими экспериментами, которые показывают, что при одних и тех же условиях измерения и количестве вещества на трассе наблюдения применение методики суперпозиции двух функций Планка (4) уменьшает перекосы в нормированном спектре, позволяет повысить корреляцию экспериментального нормированного и эталонного спектров и, как следствие, надежность процесса распознавания веществ.

На рис. 6 представлена нормировка спектра ИКИ двумя различными способами. Кривая 4 точнее, чем кривая 2, аппроксимирует огибающую экспериментального спектра 1. Следовательно, применение нормировки вида (3) позволяет минимизировать искажения нормированного спектра и, как следствие, сделать более надежным распознавание веществ по их селективным линиям в ИК-области спектра при трассовом режиме работы ИК ФСР.

Заключение. В данной работе рассмотрена принципиальная схема трассового режима работы ИК ФСР с применением ИК-излучателя. Показано, что спектры, получаемые при трассовом режиме

работы, по форме базовой линии отличаются от спектров, регистрируемых при пассивном режиме работы.

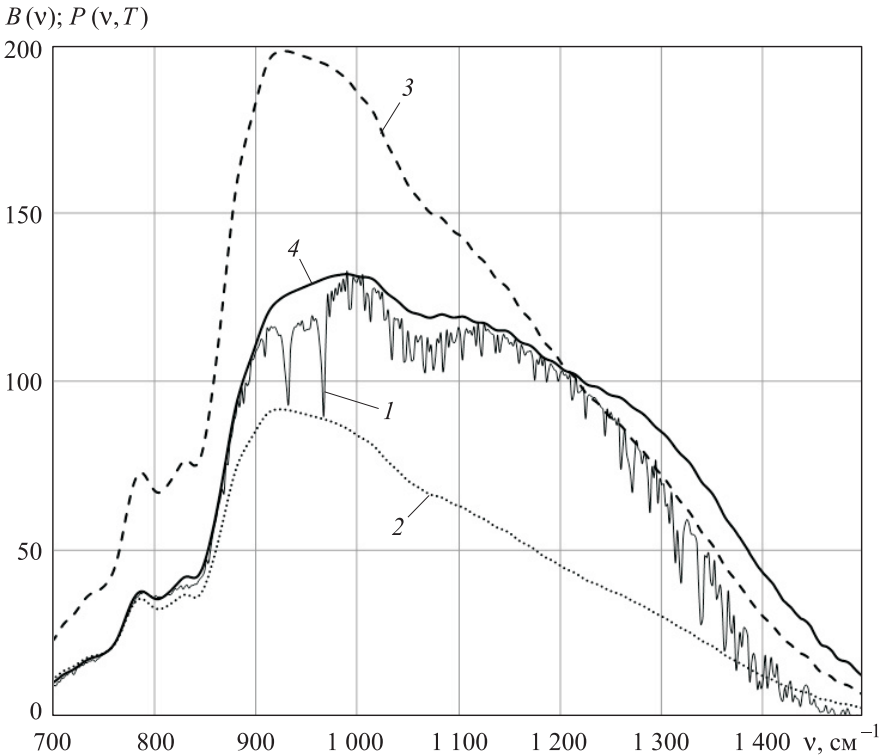


Рис. 6. Нормировка экспериментального энергетического спектра ИКИ:

1 – экспериментальный спектр; 2 – функция Планка² $P(T_1, \nu)$; 3 – функция Планка³ $P(T_0, \nu)$ с учетом весового коэффициента (2); 4 – фоновый спектр⁴ $B_0(\nu)$ с учетом весовых множителей (4)

Предложены две методики нормировки энергетического спектра, одна из которых предусматривает расчет фонового спектра подстилающей поверхности в виде функции Планка при некоторой эффективной температуре, а другая – предусматривает расчет фонового спектра в виде суперпозиции двух функций Планка при температуре окружающей среды и температуре ИК-излучателя. Установлено, что для спектров, регистрируемых трассовым методом, с точки зрения минимизации невязки экспериментального и фонового спектров наиболее оптимальным способом расчета фонового спектра является суперпозиция двух функций Планка с весовыми множителями.

² С учетом спектральной функции пропускания оптического тракта ИК ФСР.

³ С учетом процедуры подстройки снизу от спектра $P^*(\nu, T) = (1 + c\nu) P(\nu, T + \Delta T)$.

⁴ С учетом процедуры подстройки сверху от спектра $B_0^*(\nu, T) = (c_1 + c_2\nu) B_0(\nu, T)$.

Предлагаемая методика анализа спектров для трассового режима работы ИК ФСР позволяет повысить коэффициент корреляции экспериментального нормированного и эталонного спектров и в результате повысить надежность процесса распознавания веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалин С.Е. Пассивная локация химических соединений в открытой атмосфере с помощью фурье-спектрометра. *Успехи современной радиоэлектроники*, 2007, № 8, с. 34–47.
- [2] Кухоткин С.В., Бойко А.Ю., Ефимов И.Н., Григорьев А.А., Шлыгин П.Е., Позвонков А.А., Самородов А.С., Морозов А.Н., Табалин С.Е., Фуфурин И.Л., Васильев Н.С., Светличный С.И. Спектрометрическая установка дистанционного контроля загазованности рабочей зоны химически опасных объектов сильнодействующими ядовитыми веществами. Пат. на полезную модель RUS 114532 11.01.2012.
- [3] Бойко А.Ю., Голяк Иг.С., Голяк Ил.С., Дворук С.К., Доровских А.М., Есаков А.А., Корниенко В.Н., Косенко Д.В., Кочиков И.В., Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалин С.Е. Статический фурье-спектрометр видимого диапазона. *Известия РАН. Энергетика*, 2010, № 2, с. 12–21.
- [4] Вагин В.А. *Светосильные спектральные приборы*. Москва, Наука, 1988, 264 с.
- [5] Балашов А.А., Вагин В.А., Жижин Г.Н. Современные фурье-спектрометры – новая ветвь компьютеризированной оптической техники. *Компьютерная оптика*, 1989, № 4, с. 78–89.
- [6] Морозов А.Н., Светличный С.И. *Основы фурье-спектрометрии*. Москва, Наука, 2006, 275 с.
- [7] Avishai B.D. Remote Detection of Biological Aerosols at a Distance of 3 km with a Passive Fourier Transform Infrared (FTIR) Sensor. *Optics Express*, 2003, vol. 11, № 5, pp. 418–429.
- [8] Harig R., Matz G. Toxic cloud imaging by infrared spectrometry: a Scanning FTIR System for Identification and Visualization. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 2001, vol. 5, № 1, pp. 75–90.
- [9] Hilton M., Lettington A.H., Mills I.M. Passive Remote Detection of Atmospheric Pollutants Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Proceeding of SPIE*, 1993, vol. 2089, pp. 314–315.
- [10] Башкин С.В., Морозов А.Н., Фуфурин И.Л., Башкина Ю.А. Трассовый метод определения паров химических соединений на базе фурье-спектрометра. *Электронное научно-техническое издание: Наука и Образование*, 2011, вып. 12, 77-30569/278194.
- [11] Дворук С.К. Мониторинг загрязняющих веществ в атмосфере с помощью фурье-спектрометра. *Оптический журнал*, 2004, т. 71, № 5, с. 7–13.
- [12] Кочиков И.В., Морозов А.Н., Светличный С.И., Фуфурин И.Л. Распознавание веществ в открытой атмосфере по единичной интерферограмме фурье-спектрометра. *Опт. и спектр*, 2009, т. 106, № 5, с. 743–749.
- [13] Bouhsain Z., Garrigues S., de la Guardia M. Clean Method for the Simultaneous Determination of Propyphenazone and Caffeine in Pharmaceuticals by Flow Injection Fourier Transform Infrared Spectrometry. *The Analyst.*, 1997, vol. 122, № 5, pp. 441–446.

- [14] Кочиков И.В., Морозов А.Н., Фуфурин И.Л. Численные процедуры идентификации и восстановления концентраций веществ в открытой атмосфере при обработке единичного измерения фурье-спектрометра. *Компьютерная оптика*, 2012, т. 36, № 4, с. 554–561.
- [15] Puckrin E., Evans W.F.J. *Atmospheric Environment*, 1996, vol. 30, № 4, pp. 563–568.
- [16] Мальцев А.А. *Молекулярная спектроскопия*. Москва, Изд-во МГУ, 1980, 272 с.
- [17] Дворук С.К. Применение фурье-спектрометра для определения концентраций загрязняющих веществ. *Оптический журнал*, 2000, т. 67, № 3, с. 37–42.
- [18] Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. *Методы решения некорректно поставленных задач*. Москва, Наука, 1979, 285 с.
- [19] Beil A., Daum R., Matz G. et al. Remote Sensing of Atmospheric Pollution by Passive FTIR Spectrometry. *Proceedings of SPIE*, 1998, vol. 3493, pp. 32–43.

Статья поступила в редакцию 05.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Морозов А.Н., Фуфурин И.Л. Методика анализа спектров, получаемых на инфракрасном фурье-спектрометре применением активной подсветки. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 8. URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/physics/1107.html>

Морозов Андрей Николаевич родился в 1959 г., окончил МВТУ им. Н.Э. Баумана в 1982 г. Д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 200 научных работ в области прецизионных измерений и физической кинетики. e-mail: amor@mx.bmstu.ru

Фуфурин Игорь Леонидович родился в 1984 г., окончил МГТУ им. Н.Э. Баумана по направлению «Техническая физика» в 2007 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 20 статей, двух патентов. Область научных интересов: атмосферная оптика, спектроскопия, вычислительная математика. e-mail: igfil@mail.ru