

УДК 621.384.3:622.412

М.Г. Хламов (канд. техн. наук, доц.), А.А. Лапыгина (студент), И.С. Сагайдак (студент)
Донецкий национальный технический университет, г. Донецк
кафедра электронной техники
E-mail: kaf-et@kita.dgtu.donetsk.ua

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ В ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

В основу предложенной математической модели спектральной полосы поглощения газа положен экспериментально установленный спектр полосы поглощения газа высокого разрешения. На этой экспериментальной базе построена феноменологическая интегральная модель спектральной полосы поглощения. Описана процедура математического моделирования процесса переноса информации о параметрах газовой среды в оптический сигнал и его преобразование в электрический сигнал. Моделирование выполнено на примере определения параметров метана.

Ключевые слова: спектр полосы поглощения, математическая модель, интегральный спектр поглощения, коэффициент пропускания, спектральная чувствительность, фотодиод.

Математическое моделирование занимает одно из важных мест в процессах проектирования средств современной измерительной техники. Не исключением здесь являются средства газоаналитических измерений. Значительную часть этих устройств составляют средства основанные на оптических методах измерений. Свою нишу в этом ряду занимают средства бездисперсионной абсорбционной спектрометрии, использующие явление избирательного поглощения в узких спектральных полосах, что закладывается в основу идентификации и количественного определения газовых компонент.

Спектральное описание поглощения излучения составляют основу математического моделирования процессов формирования сигнала — процессов переноса информации о параметрах газовой среды в сигнал.

Ряд математических моделей спектров поглощения включает модели различной сложности. Так в работе [2] рассматривается фундаментальная модель спектров поглощения атмосферных газов на основе квантовомеханической неадиабатической теории молекулярных спектров. Ключевыми моментами этой модели являются определение длины волны, полуширины и интенсивности линии поглощения. Наиболее трудной задачей определения интенсивности линий является нахождение квадрата матричных элементов дипольного момента молекул газа, связанных с коэффициентами Энштейна и выражаемых через волновые функции путем решения уравнений Шредингера. Для задач проектирования эта модель оказывается малоприменимой в следствия сложности применения и наличия существенных расхождений между теоретическими и экспериментальными данными. Приближение модели к экспериментальным данным требует учета влияющих параметров таких, как давление газа, температура и состава сопутствующих газов. Теоретические модели, основанные на квантовомеханической теории дают результаты в полтора раза отличающиеся от экспериментальных данных. Для получения удовлетворительных результатов они дополняются компонентами, основанными на экспериментальных данных. Это ведет к дальнейшему усложнению моделей.

В работе [3] автор рассмотрел модель полосы поглощения, в которой равноотстоящие линии равной полуширины имеют распределение интенсивности в каждой из двух ветвей полосы, соответствующее распределению молекул по вращательным уровням энергии. Линии спектра аппроксимируются лоренцовым контуром. Модель дополняется

экспериментальными данными о зависимости полуширины линии спектра от давления многокомпонентного газа.

В работе [4] предложена спектральная феноменологическая модель с подробным описанием структуры спектра. Эта модель подобна [3]. Она содержит аналитическое описание, аппроксимирующее экспериментально полученные спектры поглощения неорганических 2–5 атомных газов. Молекулярные спектры поглощения газов приведены в специальных атласах, например, в источнике [1]. Модель обладает избыточностью. Избыточность проявляется при определении выходного сигнала фотоприемника. Как известно, выходной сигнал фотоприемника связан с интегральной характеристикой оптического сигнала — величиной потока излучения, приходящейся на оптическую полосу пропускания фотоприемника, но не на отдельные спектральные составляющие, например, в случае фотодиода:

$$I_{\phi} = k_{cc} S_{инт} \Phi_{\text{вх}\phi\delta} = \frac{\int_{\lambda 1}^{\lambda 2} S_{\phi\delta\text{норм}}(\lambda) \frac{f_{\text{вх}\phi\delta}(\lambda)}{f_{\text{вх}\phi\delta\text{max}}} d\lambda}{\int_{\lambda 1}^{\lambda 2} S_{\phi\delta\text{норм}}(\lambda) d\lambda} S_{инт} \Phi_{\text{вх}\phi\delta}; \quad (1)$$

$$\Phi_{\text{вх}\phi\delta} = \int_{\lambda 1}^{\lambda 2} f_{\text{вх}\phi\delta}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (2)$$

где k_{cc} — коэффициент спектрального согласия фотоприемника и оптического сигнала; $S_{инт}$ — токовая интегральная чувствительность фотодиода; $\Phi_{\text{вх}\phi\delta}$ — величина потока оптического сигнала; $f_{\text{вх}\phi\delta}(\lambda)$ — спектральная плотность потока оптического сигнала; $f_{\text{вх}\phi\delta\text{max}}$ — максимальное значение спектральной плотности потока оптического сигнала; $S_{\phi\delta\text{норм}}$ — нормированная спектральная чувствительность фотодиода; $\lambda 1, \lambda 2$ — границы оптического спектрального окна фотодиода.

Спектральная плотность потока оптического сигнала на входе фотодиода — функция описывающая взаимодействие оптического сигнала со слоем газовой смеси, коэффициент поглощения которой составлен из спектральной полосы линий поглощения. При вычислениях каждая линия представляется дискретными отсчетами, число которых выбирается из условия: 10–12 отсчетов приходящихся на полосу длин волн линии. Спектральная полоса поглощения одной газовой компоненты уже потребует около 30 000 дискретных отсчетов. При описании спектральных преобразований, например, оптической фильтрации или определения потока оптического сигнала на входе фотодиода, порождается число циклов вычислений равное числу дискретных отсчетов. С усложнением алгоритма моделирования число циклов вычислений может быть многократно большим числа дискретных отсчетов. Задержки получения результата при использовании современных средств вычислительной техники возрастают и достигают (по оценкам авторов) десятков минут.

Более эффективной оказывается интегральная модель коэффициента поглощения газовых компонент. Модель относится к классу феноменологических. Строится модель на основе экспериментальных данных [1]. Например, полоса поглощения метана (см. рис.1) в области 3,3 мкм содержит три ветви: коротковолновую, длинноволновую и среднюю (в терминах квантовой механической теории ветви R, P и Q).

Форма полосы поглощения обеспечивается нормированной огибающей спектра коэффициента поглощения, которая представляется тремя составляющими для каждой из ветвей:

$$k_{\text{полосы_норм}}(\lambda) = k1_{\text{норм}}(\lambda) + k2_{\text{норм}}(\lambda) + k3_{\text{норм}}(\lambda) \quad (3)$$

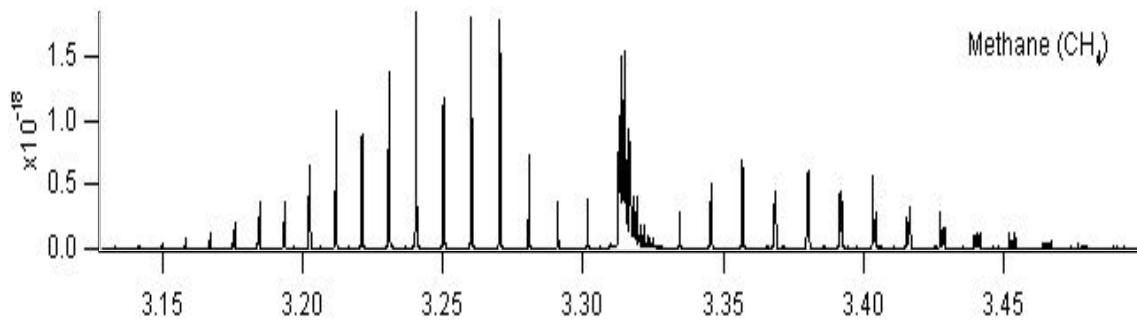


Рисунок 1 — Полоса поглощения метана в области 3,3 мкм (спектр приводится по [1])

Приближение нормированных составляющих ветвей к огибающим, проходящим через вершины спектральных линий, выполняется методом наименьших квадратов. Среднеквадратичное значение погрешности приближения не превышает 5%. Нормированная огибающая спектра полосы поглощения приведена на рис.2.

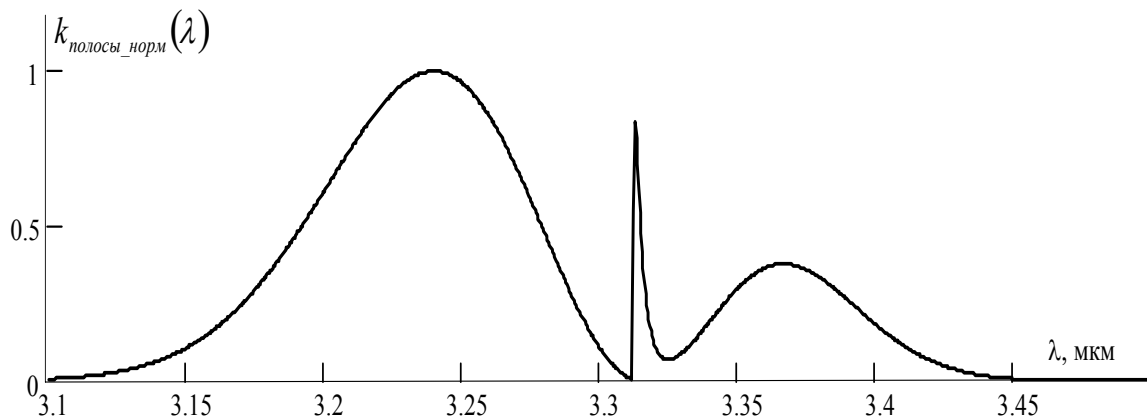


Рисунок 2 — Нормированная огибающая спектра полосы поглощения метана

Для линии максимального поглощения в каждой из ветвей определяется интегральная интенсивность поглощения линии

$$ai_{max} = ki_{max} \cdot \pi \cdot bi \cdot N_A; \tag{4}$$

где ki_{max} — значение коэффициента поглощения линии максимального поглощения i — ой ветви; bi — полуширина линии поглощения i — ой ветви; N_A — число Авогадро.

Математическая модель линии максимального поглощения в каждой ветви представляется в виде:

$$ki_m(\lambda) = \frac{ai_{max}}{\pi} \cdot \frac{bi}{(\lambda - \lambda_{i_{max}})^2 + bi^2}; \tag{5}$$

где $\lambda_{i_{max}}$ — длина волны центра линии максимального поглощения i — ой ветви.

Поиск формы учета влияния давления и температуры на полуширину линии поглощения для ряда атмосферных газов в виде единой зависимости удовлетворительного результата не дал, но для отдельных газов, например, метана в условиях стандартного состава атмосферы и диапазона изменения атмосферного давления от 50 до 150 кПа привел к результату:

$$b(P, T) = b_0 \sqrt{\frac{T_0}{T} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)^{0,9}}, \tag{6}$$

где P, T, P_0 и T_0 — давление и температура газа в условиях измерения и при нормальных условиях. Приведенная зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными работы [3]: приведенная среднеквадратическая погрешность аппроксимации, выполненной по методу наименьших квадратов, не превышает 2,3%.

Получение интегрального спектра поглощения сопряжено с осреднением коэффициента поглощения линии максимального поглощения по интервалу di — расстоянию между центрами линий поглощения в i – ой ветви:

$$ki_{max_инт} = \frac{1}{di} \cdot \int_{\lambda_{i_{max}} - di/2}^{\lambda_{i_{max}} + di/2} ki_m(\lambda) \cdot d\lambda; \tag{7}$$

Интегральный спектр поглощения полосы определяется как

$$K_{полосы_инт}(\lambda) = k1_{норм}(\lambda) \cdot k1_{max_инт} + k2_{норм}(\lambda) \cdot k2_{max_инт} + k3_{норм}(\lambda) \cdot k3_{max_инт}. \tag{8}$$

График интегрального спектра поглощения полосы 3.3 мкм метана приведен на рис. 3. Непропорциональные изменения средней ветви связаны с более высокой плотностью размещения линий поглощения метана в этой ветви.

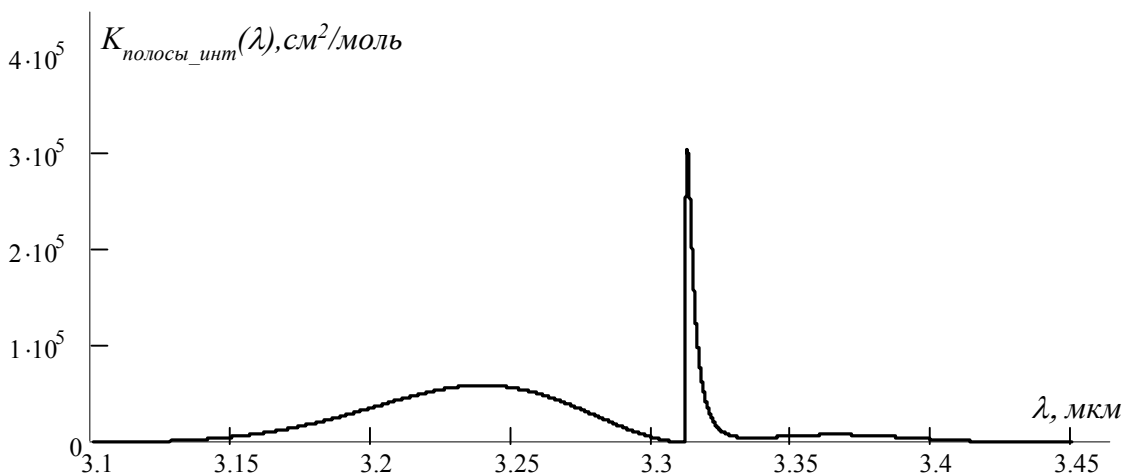


Рисунок 3 — Интегральный спектр поглощения полосы 3,3 мкм метана

Подобный спектр поглощения метана приведен в работе [5] полученный на призмном спектрометре низкого разрешения, где операция интегрирования выполнялась аппаратной функцией конечного разрешения прибора.

При оценке параметров оптического излучения прошедшего слой анализируемой газовой среды толщиной l и концентрацией измеряемой компоненты C определяется на основе закона Бугера-Ламберта коэффициент пропускания среды:

$$T(\lambda, C, l) = \frac{f_{вых_слоя}(\lambda, C, l)}{f_{вх_слоя}(\lambda)} = e^{-K_{полосы_инт}(\lambda)C \cdot l}. \tag{9}$$

Располагая коэффициентом пропускания среды и параметрами излучения на входе слоя, определяется спектральная плотность оптического потока на выходе этого слоя $f_{вых_слоя}(\lambda, C, l)$. После учета потерь излучения при вводе в окно фотодиода (фотоприемника)

устанавливаются, в соответствии с формулами (1) и (2) параметры выходного сигнала фотодиода (фотоприемника).

Сокращение избыточности спектрального описания достигается за счет увеличения шага дискретизации спектра поглощения. При использовании интегральной модели шаг дискретизации назначается равным интервалу осреднения коэффициента поглощения d_i , который в сотни раз больше шага дискретизации линий поглощения спектральной модели. Это дает существенное сокращение числа вычислительных операций при моделировании.

Сравнительные испытания двух моделей спектра поглощения газовых компонент при решении одной и той же задачи моделирования процессов формирования измерительных сигналов в системах газового анализа дали следующие результаты, приведенные в табл. 1.

Таблица 1 — Данные сравнительных испытаний двух моделей спектра поглощения метана

C, %	Интегральная модель	Спектральная модель	Приведенная погрешность δ , %
	$\Phi_{\text{сигнала}}$, мВт		
2,5	0,0476	0,0469	1,3
0,25	0,0497	0,0494	0,5
0,1	0,0498	0,496	0,4

Полезная составляющая выходного потока сигнала оптического канала при интегральной модели и спектральной определялась как величина потока поступившего в окно фотоприемника. Относительная погрешность результатов моделирования оптических сигналов устанавливалась как разность сигнальных потоков спектральной и интегральной моделей с приведением к потоку сигнала спектральной модели.

Полезная составляющая выходного потока сигнала оптического канала при интегральной модели и спектральной определялась как величина потока поступившего в окно фотоприемника. Относительная погрешность результатов моделирования оптических сигналов устанавливалась как разность сигнальных потоков спектральной и интегральной моделей с приведением к потоку сигнала спектральной модели.

Полезная составляющая выходного потока сигнала оптического канала при интегральной модели и спектральной определялась как величина потока поступившего в окно фотоприемника. Относительная погрешность результатов моделирования оптических сигналов устанавливалась как разность сигнальных потоков спектральной и интегральной моделей с приведением к потоку сигнала спектральной модели.

При точности соответствия моделей экспериментальным данным в 5 % анализируемые модели следует считать равнозначными. При этом применение интегральной модели оказывается более эффективным. По оценкам авторов, время решения задачи моделирования процессов формирования измерительных сигналов в системе газового анализа с интегральной моделью спектра поглощения в три раза меньше, чем со спектральной моделью.

Приведенные результаты получены на примере интегральной модели метана, но авторами интегральная модель успешно применялась при описании измерительных преобразований других газов: диоксида серы, оксида и диоксида углерода, хлора, аммиака, кислорода, окислов азота и водяного пара.

Выводы

1. Предложенная интегральная модель спектров поглощения неорганических газов предназначена для математического моделирования процессов формирования

измерительных сигналов газоаналитических средств измерения более эффективна, чем спектральные модели с подробным описанием структуры спектра.

2. В сравнении со спектральными моделями интегральная позволяет существенно уменьшить объем вычислений при моделировании процессов формирования измерительных сигналов газоаналитических средств измерения.

Список использованной литературы

1. NASA: Virtual Planetary Laboratory [Электронный ресурс] — Режим доступа: <http://vpl.astro.washington.edu/spectra/cohitranimagesmicrons.htm>. — Дата доступа: март 2010. — Загл. с экрана.
2. Зуев В.Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере / В.Е. Зуев. — М.: Советское радио, 1970. — 496 с.
3. Бреслер П.И. Оптические абсорбционные газоанализаторы и их применение / П.И. Бреслер. — Л.: Энергия. Ленингр. отд-ние, 1980. — 164 с.
4. Математическая модель оптического тракта измерителя концентрации угарного газа / [А.В. Вовна, А.А. Зори, А.Г. Лыков и др.] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Обчислювальна техніка та автоматизація». — 2010. — Вип. 18(169). — С. 34–38.
5. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит; пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — 328 с.

Надійшла до редакції:
05.03.2012 р.

Рецензент:
д-р техн. наук, проф. Зорі А.А.

M.G. Khlamov, A.A. Lapygina, J.S. Sagaidak. Mathematical models of molecular absorption spectra in the gas analytical measuring systems. The basis of the proposed mathematical model of the spectral absorption bands of gas put an experimentally established absorption spectrum of high-resolution gas. On this experimental basis constructed a phenomenological model of the integrated spectral absorption bands. The procedure of mathematical modeling of the transfer of information on the parameters of the gaseous medium in the optical signal and converts it into an electrical signal. Simulation was carried out by the example of determining the parameters of methane.

Key words: *absorption spectrum, the mathematical model, the integrated absorption spectrum, transmittance, spectral sensitivity, the photodiode.*

М.Г. Хламов, А.А. Лапыгина, И.С. Сагайдак. Математичні моделі молекулярних спектрів поглинання у вимірювальних газоаналітичних системах. В основу запропонованої математичної моделі спектральної смуги поглинання газу покладений експериментально встановлений спектр смуги поглинання газу високого вирішення. На цій експериментальній базі побудована феноменологічна інтегральна модель спектральної смуги поглинання. Описано процедуру математичного моделювання процесу переносу інформації про параметри газового середовища в оптичний сигнал і його перетворення в електричний сигнал. Моделювання виконане на прикладі визначення параметрів метану.

Ключові слова: *спектр смуги поглинання, математична модель, інтегральний спектр поглинання, коефіцієнт пропускання, спектральна чутливість, фотодіод.*

© Хламов М.Г., Лапыгина А.А., Сагайдак И.С., 2012