

## ЧИСЛЕННЫЕ ПРОЦЕДУРЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВЕЩЕСТВ В ОТКРЫТОЙ АТМОСФЕРЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ ЕДИНИЧНОГО ИЗМЕРЕНИЯ ФУРЬЕ-СПЕКТРОРАДИОМЕТРА

Кочиков И.В.<sup>1</sup>, Морозов А.Н.<sup>2</sup>, Фуфурин И.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский вычислительный центр МГУ им. М.В. Ломоносова,

<sup>2</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

### Аннотация

Разработаны алгоритмы численного решения задачи идентификации веществ и восстановления их концентраций по инфракрасным спектрам среднего разрешения в области 7-14 мкм, полученным на ИК фурье-спектрометре. Алгоритмы позволяют идентифицировать вещества по единичному спектру открытой атмосферной трассы. Вместо рассмотрения многомерной системы линейных уравнений предлагается решать одну или несколько одномерных задач. Переход к одномерной задаче осуществляется методами корреляционного анализа. Исследовано влияние шумов в исходном спектре на ошибки решения задачи определения концентраций.

**Ключевые слова:** Фурье-спектроскопия, дистанционный газоанализ, идентификация веществ, восстановление концентраций.

### Введение

В настоящее время существует ряд актуальных научных и технических приложений, где необходимо проводить дистанционный (беспробоотборный) газовый анализ воздушной среды объекта: экологический мониторинг состояния атмосферы, контроль за вредными выбросами промышленных предприятий, обнаружение утечек на газопроводах, мониторинг в условиях повышенных температур и давлений, в быстро меняющихся условиях, где принципиально невозможно проводить анализ путём отбора проб и др. Для работы в натуральных условиях наиболее целесообразным является применение методик пассивного типа [1]. В этом случае регистрируется собственное тепловое излучение объектов, находящихся на линии обзора, и не требуется применение высоко-температурных мощных и стабильных источников подсветки. Одним из наиболее перспективных направлений среди оптических методов дистанционного газового анализа является применение инфракрасных фурье-спектрометрических систем (ИК ФСРС) [2]. ИК ФСРС обладают большой светосилой, позволяют эффективно работать в пассивном режиме, а также в совокупности с разработанными численными методами и программными комплексами позволяют создавать автоматизированные системы дистанционного газового анализа, работающие в режиме реального времени [3].

Обработка результатов измерений является одной из ключевых задач построения ИК ФСРС и подразумевает создание алгоритмов, позволяющих как переводить регистрируемую информацию в форму спектральных данных, так и интерпретировать спектральную информацию. Для идентификации веществ в открытой атмосфере и восстановления значений их концентраций может применяться непосредственный расчёт спектра трассы наблюдения, содержащего сигнатуры всех веществ и поверхностей на линии обзора прибора [4], с использованием спектральных баз данных типа HITRAN [5] и GEISHA [6]. Проведение

подобных процедур требует достаточно высокой квалификации исследователя и отнимает значительное время, что делает невозможной работу в натуральных условиях в режиме реального времени. Альтернативным методом экспресс-анализа является регрессионный анализ нормированного спектра целевых веществ в атмосфере [3, 7]. Для расчёта нормированного спектра регистрируются два спектра: суммарный спектр трассы наблюдения при ожидаемом присутствии целевого вещества и спектр подстилающей поверхности без наличия целевых веществ на линии обзора (фоновый спектр). Однако в ряде случаев принципиально невозможно регистрировать фоновый спектр и необходимо разработать методику проведения газового анализа в открытой атмосфере по единичному зарегистрированному спектру [7]. В [8] описана методика идентификации веществ по единичному спектру, полученному на ИК ФСРС.

В основе алгоритма интерпретации инфракрасных спектров лежит линейная слоёвая модель переноса излучения, позволяющая свести задачу восстановления концентраций к системе линейных алгебраических уравнений (СЛАУ). Данная задача является некорректно поставленной, а матрица системы в ряде случаев может быть плохо обусловленной.

В данной статье предлагаются численные процедуры, позволяющие на основе предварительного моделирования спектра атмосферной трассы исключить из рассмотрения атмосферные составляющие. Затем на основе подходов корреляционного анализа многомерная СЛАУ заменяется одной или несколькими одномерными задачами, для которых выполнены все условия корректности. Исследовано влияние малых шумов во входных спектрах на ошибки восстановления концентраций, определены уровни ошибок в решении обратной задачи для характерных шумов во входных спектрах.

### 1. Постановка задачи

В настоящей работе предлагается подход к решению задачи идентификации веществ и определе-

ния их концентраций (не являющихся непосредственно наблюдаемыми величинами) по свойствам их спектров среднего разрешения в инфракрасной области 7-14 мкм, которые наблюдаются непосредственно и напрямую зависят как от искомым величин, так и от внешних факторов.

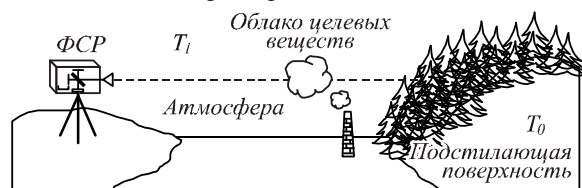


Рис. 1. Упрощённая физическая модель методики беспробоотборного мониторинга веществ в открытой атмосфере

Инфракрасный фурье-спектрометр (ИК ФСР) регистрирует собственное тепловое излучение всех объектов (атмосфера, целевые вещества, подстилаящая поверхность) на линии обзора. Считаем, что температуры газовых компонентов на протяжённости трассы наблюдения постоянны, что оправдано для приземных трасс наблюдений, где температурные перепады вдоль трассы не превышают нескольких градусов. Если данное требование не выполнено, то считаем, что газовая составляющая излучает при некоторой эффективной температуре. Полагаем, что подстилаящая поверхность излучает как абсолютно чёрное тело, что оправдано для большинства как естественных, так и искусственных поверхностей. Рассеянием излучения пренебрегаем. В [8] показано, что для данной постановки задачи нормированный спектр газовой составляющей запишется в виде:

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

где  $\tau_{\Sigma}(\nu)$  – нормированный на единицу спектр пропускания трассы, содержащий в себе сигнатуры всех объектов и веществ на линии наблюдения ФСР;  $B(\nu)$  – спектр, получаемый в эксперименте;  $P(T, \nu)$  – функция Планка;  $T_1$  – эффективная температура газовой составляющей трассы наблюдения;  $T_0$  – эффективная температура подстилаящей поверхности;  $D_{\Sigma}(\nu)$  – оптическая плотность трассы наблюдения.

Для смеси химически не взаимодействующих газов оптическая плотность – аддитивная величина [3], поэтому уравнение (1) можно переписать в виде СЛАУ:

$$\sum_{i=1}^N k_i(\nu) \cdot C_i = D_{\Sigma}(\nu), \quad (2)$$

где  $k_i(\nu)$  – спектральный коэффициент экстинкции данного вещества;  $C_i$  – интегральные концентрации веществ, находящихся на линии обзора. В матричном виде уравнение (2) можно записать следующим образом:

$$\begin{cases} KC = D_{\Sigma}, \\ C_i \in [0, C_i^{\max}] \end{cases}, \quad (3)$$

где  $K = \{k_i(\nu_j)\}_{i=1..I}^{j=1..J}$  – матрица референтных спектров веществ ( $I$  – количество референтных спектров веществ, входящих в газовую смесь;  $J$  – размер спектра по волновым числам);  $C = \{C_i\}_{i=1..I}$  – массив (вектор) искомым интегральных концентраций (которые из физических соображений должны быть положительными и не превышать концентрации насыщения  $C_i^{\max}$ );  $D_{\Sigma} = \{D_{\Sigma}(\nu_j)\}_{j=1..J}$  – вектор значений оптической плотности трассы наблюдения, содержащий ошибки измерения. Значения  $k_{ij}$ , составляющие матрицу  $K$ , как правило, определяются в лабораторных экспериментах, и поэтому содержат ошибки измерения. Столбцы матрицы  $K$  входят в состав базы данных эталонных (референтных) спектров ИК ФСРС.

Задачи подобного рода относятся к классу так называемых обратных задач [9], где необходимо определение интересующих нас количественных характеристик явления по результатам измерений их косвенных проявлений. Поскольку матрица  $K$  системы и правая часть  $D_{\Sigma}$  содержат погрешности измерений, то система вида (3) почти всегда несовместна.

Можно проводить поиск квазирешения традиционным методом наименьших квадратов

$$C = (K^T K)^{-1} K^T D_{\Sigma}, \quad (4)$$

которое, во-первых, может не принадлежать множеству определения искомым переменных  $C_i \in [0, C_i^{\max}]$ , а, во-вторых, в ряде случаев может быть неустойчиво в асимптотическом смысле. Более того, даже если решение формально устойчиво, норма матрицы  $\|K^T K\|$  может быть очень мала. Это означает, что небольшие ошибки во входных данных приводят к большим погрешностям в решении, что делает невозможной физическую интерпретацию полученного решения. Так, в [10] показано, что для решения вида (4) системы (3) 5%-й шум во входном спектре  $D_{\Sigma}$  может привести для ряда веществ к 100%-й ошибке, а 10%-й шум (например, для смеси веществ этилен, аммиак, метанол, этанол) – уже к ошибкам порядка 1000%. Исходя из вышесказанного, обратная задача (3) относится к классу некорректно поставленных задач [9], для решения которых необходимо применение специальных методов решения. Нужно отметить, что в случае критически низкой обусловленности матрицы системы  $K^T K$  задачу следует сводить к идентификации не отдельных веществ, а классов веществ, для которых обусловленность системы будет гораздо выше. В этом случае можно говорить об идентификации в данном эксперименте какого-то вещества из данного класса и определении количественного вклада данного класса веществ.

## 2. Процедуры численного решения задачи

В настоящей работе предложены численные процедуры, позволяющие решать задачу идентификации веществ за время, не превышающее 1 с (для

процессоров на базе шины PC/104), что позволяет использовать их при построении систем дистанционного газоанализа, работающих в режиме реального времени.

Правая часть системы (3) содержит сигнатуры как целевых веществ, так и атмосферных составляющих. Принимая во внимание аддитивность оптической плотности, можно записать разложение суммарного нормированного спектра на атмосферную составляющую и спектр целевых веществ:

$$\tau_{\Sigma}(\nu) = \tau_{atm}(\nu) \cdot \tau_{sub}(\nu), \tau(\nu) \in [0, 1], \quad (5)$$

где  $\tau_{atm}(\nu)$  – спектр атмосферной трассы,  $\tau_{sub}(\nu)$  – спектр целевых веществ.

При наличии предварительно зарегистрированного атмосферного спектра спектр целевых веществ может быть получен непосредственно [1]. Если же такого спектра нет и, более того, отсутствует метеорологическая информация по составу атмосферы (химический состав, профили давления и влажности и т.п.), процедура получения атмосферного спектра становится оптимизационной задачей.

На предварительном этапе обработки экспериментального спектра  $\tau_{\Sigma}(\nu)$  проводится математическое моделирование спектра атмосферных составляющих, при этом не восстанавливаются точные значения концентраций атмосферных поглотителей. Алгоритм моделирования атмосферного спектра приведён ниже, в разделе 3. Полученный в результате математического моделирования спектр служит для выделения нормированного спектра целевых веществ, концентрации которых необходимо восстановить, при этом значительно сокращается размерность исходной линейной задачи, а значит, и время, необходимое на её решение, что важно для систем, работающих в режиме реального времени.

После моделирования спектра атмосферной трассы вычисляется спектр целевых веществ:

$$\tau_{sub}(\nu) = \frac{\tau_{\Sigma}(\nu)}{\tau_{atm}(\nu)} \in [0, 1]. \quad (6)$$

В результате система (3) преобразуется к виду

$$\begin{cases} KC = D_{sub}, \\ C_i \in [0, C_i^{\max}], \end{cases} \quad (7)$$

где в правой части системы  $D_{sub}$  присутствуют только спектральные линии целевых веществ. Спектр оптической плотности  $D_{sub}(\nu)$  может содержать сигнатуры одного или нескольких целевых веществ, причём неизвестно, каких именно. Более того, поскольку неизвестно, какие именно целевые вещества присутствуют в спектре, матрица системы  $K$  содержит эталонные спектры всех веществ базы данных (более 50 наименований), что делает матрицу системы избыточной. Решение СЛАУ (7) представляет собой некорректную обратную задачу, решение которой можно находить путём минимизации невязки экспериментального и эталонного спектра с установленными ограничениями на всём возможном пространстве ре-

шений (размерность пространства определяется размерностью базы данных эталонных спектров). Для эффективного решения подобных задач можно применять, например, специализированные биологические алгоритмы [11].

Однако из физической постановки задачи известно, что в спектре примесей не может содержаться более трёх веществ (вероятнее всего одно), в противном случае вероятность правильного обнаружения веществ резко падает. Поэтому необходимо разработать альтернативный подход к решению обратной задачи газового анализа, который бы позволял путём статистических оценок выделить вещество, наиболее соответствующее экспериментальному спектру (идентифицировать вещество) из базы данных эталонных спектров, а затем проводить количественный анализ (восстанавливать концентрации). При таком подходе нет необходимости решать обратную многомерную задачу в исходной постановке.

Поэтому вместо решения многомерной СЛАУ вида (7) используется корреляционный анализ и определяется целевое вещество, спектр которого статистически наиболее близок к экспериментальному  $\tau_{sub}(\nu)$ .

Предлагаемый подход близок к алгоритмам регуляризации, использующим информацию о разреженности решения [12, 13], то есть о том, что точное решение конечномерной задачи содержит малое число ненулевых компонент. Эти подходы успешно использовались в приложениях к химическим и биологическим задачам (см., например, [14]).

Поскольку исходными для анализа данными являются спектр  $B(\nu)$  и полученный путём подстройки двух функций Планка спектр пропускания  $\tau_{sub}(\nu)$ , целесообразно строить численные процедуры решения поставленной задачи для спектра  $\tau_{sub}(\nu)$ , спектральная ошибка которого известна.

Предварительно создана база данных спектров целевых веществ, где для известных концентраций  $C_{db}^i$  хранятся эталонные спектры  $\tau_{db}^i(\nu) = \exp(-D_{db}^i(\nu))$ . При проведении корреляционного анализа для каждого вещества из базы данных и экспериментального спектра рассчитывается коэффициент корреляции:

$$r_i = \frac{\langle \tau_{sub} - \bar{\tau}_{sub}, \tau_{db}^i - \bar{\tau}_{db}^i \rangle}{\sqrt{\langle (\tau_{sub} - \bar{\tau}_{sub})^2 \rangle \langle (\tau_{db}^i - \bar{\tau}_{db}^i)^2 \rangle}}, \quad (8)$$

где  $\langle \tau_1(\nu), \tau_2(\nu) \rangle = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} \tau_1(\nu)\tau_2(\nu)w_{sub}(\nu)d\nu$  – ска-

лярные произведения,  $\bar{\tau} = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} \tau(\nu)w_{sub}(\nu)d\nu$  – сред-

ние значения,  $w_{sub}(\nu)$  – весовая функция. Вещество, для которого коэффициент корреляции оказался наибольшим и превысил заранее заданное пороговое значение, считается идентифицированным для задачи в постановке (7). Пороговые значения определя-

ются эмпирически. Далее проводится количественный анализ, и для восстановления концентраций минимизируется функционал вида:

$$\Theta(\tilde{c}_i) = \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} \left[ e^{-D_i^j(v)\tilde{c}_i} - \tau_{sub}(v) \right] w_{sub}(v) dv,$$

$$\Theta(\tilde{c}_i) \rightarrow \min_{\tilde{c}_i}, \tag{9}$$

$$\tilde{c}_i = \frac{C_i}{C_{db}^i},$$

где  $C_i$  – искомая интегральная концентрация идентифицированного вещества;  $w_{sub}(v)$  – весовая функция, отражающая спектральную ошибку, а также учитывающая предварительные этапы обработки спектра. С учётом линейной зависимости спектральной ошибки и нормированного спектра, а также принимая во внимание (6), весовую функцию можно записать как

$$w_{sub}(v) = \frac{1}{\sigma_{sub}^2(v)}, \quad \sigma_{sub} = \frac{\sigma_{\Sigma}}{\tau_{am}(v)}.$$

Величина  $\sigma_{\Sigma}^2(v)$  – дисперсия спектральной ошибки спектра  $\tau_{\Sigma}(v)$ , которая определяется как погрешность косвенных измерений (1):

$$\sigma_{\Sigma}^2 = \left( \frac{\partial \tau_{\Sigma}}{\partial B} \right)^2 \cdot \sigma_B^2 = \left( \frac{\sigma_B}{P(T_0, v) - P(T_1, v)} \right)^2.$$

Здесь  $\sigma_B^2 = \text{const}$  – дисперсия спектральной ошибки в измеренном спектре  $B(v)$ .

Поскольку функционал (9) дифференцируем по  $C$ , оптимизация проводится методом градиентного спуска. После идентификации одного вещества и восстановления его концентрации из спектра (6) вычитается вклад этого вещества, и процедуры (8) и (9) повторяются заново. Таким образом, вместо решения многомерной системы уравнений вида (3) предлагается решать одну или несколько одномерных задач, для которых выполнены условия корректности, и решения которых в обычных на практике условиях позволяют идентифицировать целевые вещества и восстановить их интегральные концентрации.

### 3. Моделирование спектра атмосферной трассы

Покажем, что моделирование атмосферного спектра можно проводить не только на основе спектров газовых составляющих, но и на основе спектров атмосферных трасс. Для этого рассмотрим  $M$  атмосферных спектров  $D^j, j = 1..M$ , каждый из которых определяется вкладом поглотителей  $H_2O, CO_2, O_3, NO_2, N_2O$  и некоторых других. Для смеси не взаимодействующих газов верно соотношение:

$$D^j = \sum_{i=1}^N D_i z_i^j,$$

где  $D^j$  –  $j$ -ый спектр оптической плотности атмосферной трассы;  $i$  – номер атмосферного газа;  $j$  – номер экспериментального спектра атмосферы;  $N$  –

число атмосферных газов;  $D_i$  – спектр  $i$ -го атмосферного газа (поглотителя);  $z_i^j$  – относительная интегральная концентрация  $i$ -го составляющего атмосферы, соответствующая  $j$ -му атмосферному спектру  $D^j$ , равная отношению текущей интегральной концентрации к концентрации, для которой получен референтный спектр. Для расчёта атмосферного спектра используем линейную комбинацию спектров атмосферных трасс:

$$D_{atm} = \sum_{j=1}^M D^j \gamma^j, \tag{10}$$

где  $D_{atm} = D_{atm}(v)$  – спектр атмосферной трассы для текущего измерения,  $\gamma^j$  – коэффициенты пропорциональности. Покажем возможность перехода от (10) к зависимости следующего вида:

$$D_{atm} = \sum_{i=1}^N D_i z_i',$$

где  $z_i'$  – относительные интегральные концентрации атмосферных составляющих, соответствующие экспериментальному спектру суммарной оптической плотности  $D_{\Sigma}(v)$

$$D_{atm} = \sum_{j=1}^M \gamma^j \sum_{i=1}^N D_i z_i^j = \sum_{i=1}^N D_i \sum_{j=1}^M \gamma^j z_i^j = \sum_{i=1}^N D_i z_i'.$$

Коэффициенты пропорциональности при оптических плотностях будут иметь вид:

$$\sum_{j=1}^M \gamma^j z_i^j = z_i'. \tag{11}$$

Таким образом, при отсутствии шумов в спектрах и при выполнении условий линейности атмосферного спектра относительно спектров поглотителей для разрешимости системы (11) относительно  $\{\gamma_i\}$  (т.е. для возможности смоделировать любой атмосферный спектр в рамках линейной модели) необходимо, чтобы число измеренных спектров атмосферных трасс было не меньше числа основных атмосферных поглотителей  $M \geq N$ , а также чтобы эти спектры были линейно независимы  $\text{rang}\{z_i^j\} \geq N$ .

Для реализации предложенного алгоритма создана база данных нормированных спектров атмосферных трасс, зарегистрированных при различных углах возвышения и различных погодных условиях (профили влажности, массовые доли поглотителей). Размер базы определялся числом основных поглотителей атмосферы, существенных для приземных трасс в окне прозрачности атмосферы 7-14 мкм. Практика применения методики на реальных атмосферных трассах показывает, что достаточно 6 атмосферных спектров для моделирования спектра атмосферы.

Согласно (10) рассчитывается атмосферный спектр  $D_{atm}(v) = \exp\left(-\sum_{k=1}^M \gamma_k D_k(v)\right)$ , невязка которого

с экспериментальным спектром  $\tau_\Sigma(\nu)$  минимальна. Для этого минимизируется функционал вида:

$$\Phi(\Gamma) = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} (\rho^2(\nu, \Gamma) + e^{-\rho(\Gamma, \nu)}) w_\Sigma(\nu) d\nu \rightarrow \min_\Gamma, \tag{12}$$

$$\rho(\nu, \Gamma) = \exp\left(-\sum_{k=1}^M \gamma_k D_k(\nu)\right) - \tau_\Sigma(\nu),$$

где  $\Gamma = \{\gamma^j\}^{j=1..M}$  – искомые коэффициенты;  $w_\Sigma(\nu)$  – весовая функция;  $\int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} \rho^2(\nu, \Gamma) w_\Sigma(\nu) d\nu$  – квадрат невязки расчётного и экспериментального спектров;  $\int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} \exp(-\rho(\nu, \Gamma)) w_\Sigma(\nu) d\nu$  – штрафная функция, позволяющая проводить минимизацию на множестве,  $\tau_\Sigma(\nu) \leq \tau_{\text{атм}}(\nu)$ , что непосредственно следует из (5). Весовая функция нормирована на единицу и отражает спектральную ошибку:

$$w_\Sigma(\nu) = \frac{1}{\sigma_\Sigma^2(\nu)}.$$

Поскольку функционал (12) дифференцируем по  $\Gamma$ , то для оптимизации применяется метод градиентного спуска.

**4. Исследование влияния малых изменений входной информации на восстановленные концентрации**

Покажем, что для разработанной методики решения обратной задачи шум в входном спектре, сравнимые по значению с шумами в реальном эксперименте, приводят к ошибкам в решении не больше допустимых значений для данного класса аппаратуры и методики регистрации спектральных данных. В противном случае, если малые изменения во входной информации приводят к значительным изменениям решений задачи, невозможно говорить о физической интерпретации полученного решения.

Среднеквадратическое значение шумовой составляющей в спектре  $B(\nu)$ , полученном на ФСР, постоянно во всём спектральном диапазоне. В этом случае можно говорить об аддитивной гауссовской модели шума в исходном спектре:

$$\tilde{B}(\nu) = \bar{B}(\nu) + \delta B(\nu), \tag{13}$$

где  $\tilde{B}(\nu)$  – спектр с учётом шумовой составляющей;  $\bar{B}(\nu)$  – спектр без шума,  $\delta B(\nu) \sim N(0, \sigma_B^2)$  – шум в спектре. Применяя зависимость (13), можно плавно изменять среднее квадратическое значение входного шума  $\sigma_B$  в спектре  $\tilde{B}(\nu)$  и, задавая концентрацию целевого вещества в данном численном эксперименте, исследовать возможность идентификации целевого вещества, а также зависимость восстановленных интегральных концентраций от среднеквадратического значения шумовой составляющей спектра.

В ходе вычислительных экспериментов проводилось математическое моделирование спектров атмосферной трассы при наличии целевого вещества (аммиака как типичного вещества с узкополосным спектром и изопропанола как типичного вещества с широкополосным спектром). Для обоих случаев варьировались следующие параметры: исходная концентрация целевого вещества, температурный контраст, уровень шума в спектре трассы. Для заданных исходных концентраций целевого вещества и температурного контраста исследовалась зависимость относительной ошибки восстановления целевого вещества от уровня шума в спектре. Относительная ошибка восстановления концентрации веществ в конкретном эксперименте является случайной величиной, зависящей от реализации шума как случайного процесса. На рис. 2 показана зависимость относительной ошибки восстановления концентрации аммиака от среднеквадратического значения входного шума, рабочее значение шума в исходном спектре  $\tilde{B}(\nu)$  составляет порядка  $1/SNR \approx 0,1$  ( $SNR$  – отношение сигнал/шум), температурный контраст  $\approx 5^\circ$ . Для каждого значения среднеквадратического шума рассчитано десять реализаций шумовой составляющей, и для каждой реализации получено значение ошибки восстановления. На рис. 2  $\delta C$  – относительная ошибка восстановленной концентрации. На рис. 3  $\sigma_{\delta C}$  – среднеквадратическое значение относительной ошибки восстановленной концентрации.

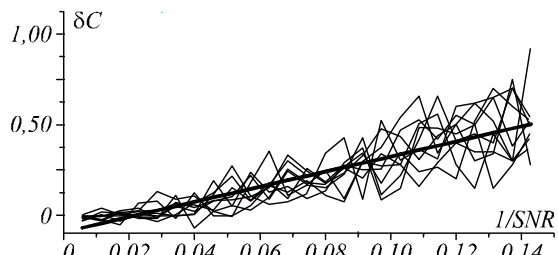


Рис. 2. Зависимость относительной ошибки восстановления концентрации аммиака от величины шума в спектре  $B(\nu)$ . Жирной линией показана линейная регрессия

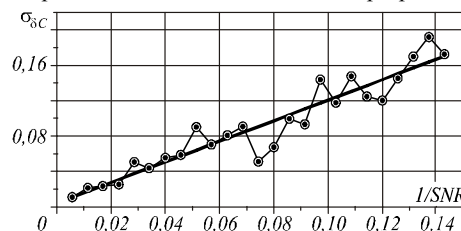


Рис. 3. Зависимость среднеквадратического значения относительной ошибки восстановления концентрации аммиака от величины шума в спектре  $B(\nu)$ . Жирной линией показана линейная регрессия

Из рис. 2 видно, что относительная ошибка имеет систематическую составляющую. Это объясняется тем, что для решения исходной задачи проводится математическое моделирование атмосферного спектра и, в итоге, вместо исходной СЛАУ решается

одномерная система. В результате появляется систематическая ошибка в решении, которая для больших значений шумов является определяющей в ошибке решения задачи. Применяя подобные численные эксперименты, можно выяснить, при каких пороговых значения входных шумов ошибка восстановления концентраций не превышает установленное допустимое значение, и тем самым определить пределы применимости предлагаемой методики для разного типа веществ.

Далее проанализируем случайную составляющую относительной ошибки. Для восстановления концентрации идентифицированного вещества решается одномерная линейная задача:

$$D^{db}(v)z = D^{sub}(v). \tag{14}$$

Запишем оптическую плотность экспериментального спектра целевых веществ, выделив аддитивную шумовую составляющую:

$$D^{sub}(v) = \bar{D}^{sub}(v) + \delta D^{sub}(v),$$

где  $D^{sub}(v)$  – зарегистрированное значение,  $\bar{D}^{sub}(v)$  – точное значение,  $\delta D^{sub}(v)$  – шумы в экспериментальном спектре. Т.к. шумы на разных частотах входного спектра, вообще говоря, независимые случайные величины, то

$$\text{cov}(\delta D^{sub}_k, \delta D^{sub}_l) = \sigma_k^2 \delta_{kl},$$

где  $\sigma_k^2 = \sigma^2(v_k)$  – дисперсия шума на частоте  $v_k$ ,  $\delta_{kl}$  – символ Кронекера. Не нарушая общности, нормируем исходное уравнение на  $\sigma_k^2$ :

$$\sum_l \frac{1}{\sigma_k} D_{kl} z_l = \frac{1}{\sigma_k} D_k^{sub}.$$

Для нормированного уравнения верно равенство  $\text{cov}(\delta D_k^{sub}, \delta D_l^{sub}) = \delta_{kl}$  и  $\mathbf{E}(\delta D_k^{sub}) = 0$ . Решение уравнения (15) будем искать в виде:

$$\left\| D \tilde{Z} - D^{sub} \right\| \rightarrow \min_{\tilde{Z}}, \tag{15}$$

где  $D$  – нормированная матрица системы. Решение  $\tilde{Z}$  системы (15) запишется в виде:

$$\tilde{Z} = (D^T D)^{-1} D^T D^{sub}. \tag{16}$$

Поскольку  $D_k^{sub}$  содержит шумы, то решение  $\tilde{Z}$  является приближенным и запишется в виде  $\tilde{Z} = \bar{Z} + \delta Z$ . Тогда решение вида (16) можно переписать отдельно для точного значения входной информации и для шумов:

$$\bar{Z} = (D^T D)^{-1} D^T \bar{D}^{sub},$$

$$\delta Z = (D^T D)^{-1} D^T \delta D^{sub},$$

а поскольку  $D_{atm}(v)$  – величина расчётная, то  $\delta D^{sub} = \delta D_{\Sigma}$ . Принимая во внимание (1) и экспоненциальную зависимость оптической плотности от

нормированного коэффициента пропускания  $\tau_{\Sigma}(v)$ , очевидно, что среднеквадратичное отклонение восстановленной концентрации  $\sigma_{\delta C}$  линейно зависит от среднеквадратичного значения шума во входном спектре  $\sigma_B$ , что видно на рис. 3.

В результате можно вывести аналитическую зависимость среднеквадратического отклонения ошибки восстановленной концентрации  $\sigma_{\delta C}$  от среднеквадратического значения шума  $\sigma_B$  в исходном спектре  $B(v)$ :

$$\sigma_{\delta C} = \frac{\sigma_B}{\sqrt{\left( \sum_{j=1}^J D_j (P_j - B_j) \right)^2}}, \tag{17}$$

где  $D_j = D(v_j)$  – оптическая плотность для искомого вещества, соответствующая референтному спектру;  $P_j = P(T_1, v_j)$ ;  $B_j = B(v_j)$ . В серии численных экспериментов показано, что количественные значения, описываемые зависимостью (17) и получаемые экспериментально, являются величинами одного порядка. Отклонение от аналитической зависимости (17) можно объяснить тем, что для каждого нового численного эксперимента заново моделируется атмосферный спектр (12), что искажает спектр (6) и последующее решение (9).

### Заключение

Продемонстрированы численные процедуры решения обратной задачи дистанционного газового анализа, позволяющие на основе интерпретации единичного спектра собственного теплового излучения веществ в открытой атмосфере проводить их идентификацию и восстанавливать значения интегральных концентраций.

Данная методика основывается на промежуточном моделировании атмосферного спектра; идентификации одного или нескольких целевых веществ корреляционными методами; решению вместо исходной многомерной СЛАУ одной или нескольких одномерных задач, для которых выполнены условия корректности, и решения которых в обычных на практике условиях позволяют восстанавливать интегральные концентрации целевых веществ. Для возможности применения данной методики необходимо наличие базы данных эталонных спектров целевых веществ и атмосферной базы данных.

Показано, что ошибка решения обратной задачи линейно возрастает с увеличением среднеквадратичного значения шума во входном спектре. В серии вычислительных экспериментов продемонстрировано, что значения ошибки восстановления концентраций для рабочего уровня шумов в спектрах не превышают 30%, что является допустимым значением для беспробортборных газоаналитических систем и методик. Методика реализована в программном комплексе и апробирована в серии как вычислительных, так и натуральных испытаний и может быть использована для проведения дистанционного газо-

вого анализа воздушной среды объекта по единичному спектру ФСР [8, 15].

### Литература

1. **Морозов, А.Н.** Пассивная локация химических соединений в открытой атмосфере с помощью Фурье-спектрометра / А.Н. Морозов, С.И. Светличный, С.Е. Табалин // Успехи современной радиоэлектроники. – 2007. – № 8. – С. 34-47.
2. **Балашов, А.А.** Современные фурье-спектрометры – новая ветвь компьютеризированной оптической техники / А.А. Балашов, В.А. Вагин, Г.Н. Жижин // Компьютерная оптика. – 1989. – № 4. – С. 78-89.
3. **Морозов, А.Н.** Основы фурье-спектрометрии / А.Н. Морозов, С.И. Светличный. – М.: Наука, 2006. – 275 с.
4. **Puckrin, E.** Measurement of tropospheric ozone by thermal emission spectroscopy / E. Puckrin, W.F.J. Evans // Atmospheric Environment. – 1996. – Vol. 30, N 4. – P. 563-568.
5. **Rothman, L.S.** The HITRAN database 1986 / L.S. Rothman, R.R. Gamache, A. Goldman [et al.] // Appl. Optics. – 1987. – Vol. 26. – P. 4058-4097.
6. **Chèdin, A.** The GEISA data bank 1984 version / A. Chèdin, N. Husson, N.A. Scott [et al.]. – Internal Note LMD, No 127, February 1985, reviewed october 1986.
7. **Дворук, С.К.** Мониторинг загрязняющих веществ в атмосфере с помощью Фурье-спектрометра / С.К. Дворук, В.Н. Корниенко, И.В. Кочиков [и др.] // Опт. журн. – 2004. – Т. 71, № 5. – С. 7-13.
8. **Кочиков, И.В.** Распознавание веществ в открытой атмосфере по единичной интерферограмме фурье-спектрометра / И.В. Кочиков, А.Н. Морозов, С.И. Светличный, И.Л. Фуфурин // Опт. и спектр. – 2009. – Т. 106, № 5. – С. 743-749.
9. **Тихонов, А.Н.** Методы решения некорректно поставленных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. – М: Наука, 1979. – 285 с.
10. **Козинцев, В.И.** Лазерный акусто-оптический анализ многокомпонентных газовых смесей / В.И. Козинцев, М.Л. Белов, В.А. Городичев, Ю.В. Федотов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 352 с.
11. **Микаэлян, А.Л.** Биологический алгоритм распознавания сильно скоррелированных образов / А.Л. Микаэлян, Б.В. Крыжановский // Труды Института системного программирования РАН. – 2004. – Т. 7. – С. 17-26.
12. **Donoho, D.** Stable Recovery of Sparse Overcomplete Representations in the Presence of Noise / D. Donoho, M. Elad, V. Temlyakov // IEEE Trans. Information Theory. – 2006. – Vol. 52. – P. 6-18.
13. **Grasmair, M.** Non-convex sparse regularization / M. Grasmair // J. Math. Anal. Appl. – 2010. – Vol. 365, N 1. – P. 19-28.
14. **Kügler, P.** Parameter identification for chemical reaction systems using sparsity enforcing regularization: a case study for the chlorite-iodide reaction / P. Kügler, E. Gaultzter, S. Müller // J. Phys. Chem. A. – 2009. – Vol. 113(12). – P. 2775-2785.
15. **Фуфурин, И.Л.** Сравнительный анализ эффективности работы двух методик беспробоотборного пассивного мониторинга веществ по данным ИК фурье-спектрометра / И.Л. Фуфурин, А.Н. Морозов // Труды РНТОРЭС им. А.С. Попова. Серия: Акустооптические и радиолокационные методы измерений и обработки информации. Выпуск: IV – М.: 2011. – С. 105-108.

### References

1. **Morozov, A.N.** Remote sensing of chemicals in the atmosphere by FTIR spectrometer / A.N. Morozov, S.I. Svetlichnyi, S.E. Tabalin // Achievements of modern electronics. – 2007. – N 8. – P. 34-47. – (In Russian).
2. **Balashov, A.A.** Modern Fourier transform spectrometers – a new branch of computerized optical equipment / A.A. Balashov, V.A. Vagin, G.N. Zhizhin // Computer optics. – 1989. – N 4. – P. 78-89. – (In Russian).
3. **Morozov, A.N.** Basis of Fourier transform spectroradiometry / A.N. Morozov, S.I. Svetlichnyi. – Moscow: “Nauka” Publisher, 2006. – 275 p. – (In Russian).
4. **Puckrin, E.** Measurement of tropospheric ozone by thermal emission spectroscopy / E. Puckrin, W.F.J. Evans // Atmospheric Environment. – 1996. – Vol. 30, N 4. – P. 563-568.
5. **Rothman, L.S.** The HITRAN database 1986 / L.S. Rothman, R.R. Gamache, A. Goldman [et al.] // Appl. Optics. – 1987. – Vol. 26. – P. 4058-4097.
6. **Chèdin, A.** The GEISA data bank 1984 version / A. Chèdin, N. Husson, N.A. Scott [et al.]. – Internal Note LMD, No 127, February 1985, reviewed october 1986.
7. **Dvoruk, S.K.** Remote sensing of pollutants in the open atmosphere by FTIR spectroradiometry / S.K. Dvoruk, V.N. Kornienko, I.V. Kochikov [et al.] // Journal of Optical Technology. – 2004. – Issue 71, N 5. – P. 7-13. – (In Russian).
8. **Kochikov, I.V.** Substance recognition in the open atmosphere from a single fourier transform spectroradiometer interferogram / I.V. Kochikov, A.N. Morozov, I.L. Fufurin, S.I. Svetlichnyi // Optics and Spectroscopy. – 2009. – Issue 106, N 5. – P. 666-671. – (In Russian).
9. **Tikhonov, A.N.** Methods for solving ill-posed problems / A.N. Tikhonov, V.Ya. Arsenin. – Moscow: “Nauka” Publisher, 1979. – 285 p. – (In Russian).
10. **Kozintzev, V.I.** Laser acousto-optical analysis of multi-component gas mixtures / V.I. Kozintzev, M.L. Belov, V.A. Gorodnichev, Yu.V. Fedotov. – Moscow: Bauman Moscow State Technical University Publisher, 2003. – 352 p. – (In Russian).
11. **Mikaelyan, A.L.** Biological algorithm for strongly correlated images recognition / A.L. Mikaelyan, B.V. Kryzhanovskii // Proceedings of the Institute for System Programming of RAS. – 2004. – Issue 7. – P. 17-26. – (In Russian).
12. **Donoho, D.** Stable Recovery of Sparse Overcomplete Representations in the Presence of Noise / D. Donoho, M. Elad, V. Temlyakov // IEEE Trans. Information Theory. – 2006. – Vol. 52. – P. 6-18.
13. **Grasmair, M.** Non-convex sparse regularisation / M. Grasmair // J. Math. Anal. Appl. – 2010. – Vol. 365, N 1. – P. 19-28.
14. **Kügler, P.** Parameter identification for chemical reaction systems using sparsity enforcing regularization: a case study for the chlorite-iodide reaction / P. Kügler, E. Gaultzter, S. Müller // J. Phys. Chem. A. – 2009. – Vol. 113(12). – P. 2775-2785.
15. **Fufurin, I.L.** Comparative analysis of the efficiency of two remote sensing techniques of substances identification by FTIR spectrometer / I.L. Fufurin, A.N. Morozov // Proceedings of RNTORES n.a. A.S. Popov. Series: Acousto-optical and radar measurement techniques and data processing. Issue: IV – Moscow: 2011. – P. 105-108. – (In Russian).

## NUMERICAL PROCEDURES FOR SUBSTANCES IDENTIFICATION AND CONCENTRATION CALCULATION IN THE OPEN ATMOSPHERE BY PROCESSING A SINGLE FTIR MEASUREMENT

*I.V. Kochikov<sup>1</sup>, A.N. Morozov<sup>2</sup>, I.L. Fufurin<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Research computing center M.V. Lomonosov Moscow State University,*

<sup>2</sup> *Bauman Moscow State Technical University*

### Abstract

Computational algorithms for substances identification and concentration calculation by processing FTIR spectra with moderate resolution in 7-14 micrometer wavelength range are investigated. Algorithms make it possible to identify substances in the open atmosphere by processing a single FTIR spectrum. Instead of solving multi-dimensional system of linear equations it is suggested to solve one or several one-dimensional problem. Transfer to one-dimensional problem is done by the use of correlation analysis. Influence of input spectra noise on the errors in reconstructed concentrations is investigated.

**Key words:** FTIR spectroscopy, remote sensing, substance identification, concentration calculation.

### Сведения об авторах



**Кочиков Игорь Викторович**, 1959 года рождения. Доктор физико-математических наук (2003 год), работает ведущим научным сотрудником в Научно-исследовательском вычислительном центре МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: вычислительная электродинамика, исследование структуры молекул, распознавание образов и обработка изображений.

E-mail: [igor@kochikov.ru](mailto:igor@kochikov.ru).

**Igor Viktorovich Kochikov**, born in 1959, Ph.D. (Sc.D.) (2003) is a leading researcher in Scientific Research Computing Center of the Moscow University. His scientific interests include computational electrodynamics, molecular structure research, pattern recognition and image processing.

**Морозов Андрей Николаевич**, 1959 года рождения. Доктор физико-математических наук (1994 год), профессор, работает заведующим кафедрой физики Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов: прецизионные измерения, физическая кинетика и спектроскопия.

E-mail: [amor59@mail.ru](mailto:amor59@mail.ru).

**Andrey Nikolaevich Morozov**, born in 1959, Ph.D. (Sc.D.) (1994), prof. is a head of chair of Physics of the Bauman Moscow State Technical University. His scientific interests include precision measurements, physical kinetics and spectroscopy.



**Фуфурин Игорь Леонидович**, 1984 года рождения. Кандидат физико-математических наук (2010 год), работает доцентом кафедры физики Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов: атмосферная оптика, спектроскопия и вычислительная математика.

E-mail: [igfil@mail.ru](mailto:igfil@mail.ru).

**Igor Leonidovich Fufurin**, born in 1984, Ph.D (2010) is an associated professor in chair of Physics of the Bauman Moscow State Technical University. His scientific interests include atmospheric optics, spectroscopy and calculus mathematics.

*Поступила в редакцию 12 июля 2012 г.*