



Jerzy Pisarek

*Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: jerzy.pisarek@gmail.com*

WIELOCZYNNIKOWA ANALIZA GAZOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA

Streszczenie. W pracy podane zostały algorytmy analizy danych pomiarowych obarczonych wysokim poziomem szumu informacyjnego. Wynik pomiaru traktowany jest nie jako liczba, ale jako funkcja, niekiedy funkcja wielu zmiennych. Proces obróbki danych pomiarowych jest de facto procesem poszukiwania aproksymanty tej funkcji. Stabilność procesu obliczeniowego i możliwość wykorzystywania informacji a priori zostały uzyskane dzięki zastosowaniu procedur regularyzacyjnych według pomysłu Tichonowa. W przeciwieństwie jednak do klasycznych prac z obszaru teorii regularyzacji, autor nie stosuje jednego parametru regularyzacyjnego, ale zbiór parametrów zależny od ilości niezależnych baz danych wykorzystywanych w obliczeniach. Przy konsolidacji danych pochodzących ze źródeł o różnej wiarygodności wykorzystane zostały narzędzia teorii zbiorów rozmytych.

Zaproponowana w artykule technika obliczeniowa może być wykorzystana do analizy zanieczyszczeń atmosfery w sytuacji, gdy klasyczne techniki pomiarowe, bazujące na założeniu, że w powietrzu znajduje się tylko jedna substancja toksyczna, okazują się bezużyteczne lub mało wiarygodne. Jako podstawowe źródło danych do określenia stężeń różnych substancji występujących równocześnie w tej samej próbce analizowanego powietrza autor proponuje zastosowanie typowych metod spektrometrii widma elektromagnetycznego, spektrometrii masowej oraz spektroskopii adsorpcyjnej. Metody te zostały skrótowo opisane w artykule. Omówiono również wybrane techniki elektrochemiczne, które, ze względu na niską selektywność, nie powinny być stosowane samodzielnie, ale dostarczają danych poprawiających dokładność i selektywność wymienionych wyżej metod spektroskopowych. W podanym opisie zwrócono szczególną uwagę na funkcyjny charakter odpowiedzi układu pomiarowego na występowanie określonego stężenia określonej substancji.

Słowa kluczowe: pomiar skażeń atmosfery, skażenia wieloczynnikowe, regularyzacja, metoda Tichonowa, spektroskopia, analiza widm, separacja widm, wykorzystanie wiedzy a priori.

THE MULTIFACTORIAL ANALYSIS OF GASEOUS POLLUTIONS OF THE AIR

Summary. Algorithms of analysis of the measuring data burdened with the high level of the information noise were given in the work. The measuring result is treated not as the number, but as the function, sometimes the function of many variable. The handling process of the of measuring data de facto is a searching of approximate of this function.. The stability of the computational process and the possibility of using of the information given a priori became obtained through the use of regularization procedures according to the Tikhonov idea. Contrarily however to classical works from the area of the of the regularization theory author does apply not one parameter of regularization, but the set of parameters quantity-dependent of independent databases used in calculations. For consolidation of data coming from sources with the different reliability the tools of fuzzy set theories. were used.

The computing technique proposed in the article can be used to the analysis of pollutions of the atmosphere in the situation, when classical measuring techniques basing on the assumption that only one toxic substance is found in the air - they turn out useless or turn out very little reliable. As the basic data source for describing of concentrations of different substances appearing simultaneously in the same air sample the author proposes the use of typical methods of the spectrometry of the electromagnetic spectrum, the mass spectrometry and the surface adsorption spectroscopy. These methods became epitomically described in the article.

One discussed also chosen electrochemical techniques which due to the low selectivity should not be applied independently, but provide data improving the accuracy and the selectivity of spectroscopic methods. In given description one paid particular attention on the functional character of the answer of the measuring-system on the occurrence of the determined concentration of the determined substance.

Keywords: measurement of atmospheric pollutions, multifactorial contaminations, regularization methods, Tikhonov idea, spectroscopy, spectra separation, spectra analysis, a priori knowledge use.

Wstęp

Wśród gazowych zanieczyszczeń powietrza mogą znajdować się substancje bardzo niebezpieczne. Mogą one pojawić się jako uboczny produkt działalności gospodarczej lub być wprowadzone w sposób sztuczny w wyniku ataku chemicznego. Szczególnym rodzajem zanieczyszczeń są chmury toksyn uwolnione w wyniku awarii instalacji przemysłowych lub ataku terrorystycznego. Ich szybkie wykrycie i zdiagnozowanie jest podstawą podjęcia skutecznej akcji ratunkowej i działań prewencyjnych. Osiągnąć to można jedynie poprzez zastosowanie automatycznych systemów wykrywania i oznaczania stężeń substancji niebezpiecznych. Niestety, istniejące narzędzia pomiarowe są mało selektywne,

co z jednej strony prowadzić może do niewykrycia substancji wysoce niebezpiecznej, a z drugiej strony do generowania fałszywych alarmów. Sytuację komplikuje dodatkowo możliwość równoczesnego występowania wielu substancji w podobny sposób oddziałujących na określony typ detektora.

Fizykochemiczne detektory zanieczyszczeń gazowych

Czujnikami fizykochemicznymi nazywamy urządzenia do wykrywania substancji chemicznych poprzez pomiar ich własności fizycznych, takich jak: masa cząsteczkowa, spektrum absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, widma fluorescencji i fosforescencji, energia wiązania adsorbcyjnego na powierzchni ciał stałych, zdolność do dyfuzji w ciałach stałych i cieczach, własności elektrostatyczne i magnetyczne, potencjał jonizacyjny, temperatury przemian fazowych. Do podstawowych zalet czujników fizykochemicznych należą:

- możliwość pomiaru w czasie rzeczywistym,
- możliwość pełnej automatyzacji pomiaru,
- małe gabaryty,
- stosunkowo niski koszt i wysoka niezawodność.

Podstawową ich wadą jest pośredni charakter pomiaru, generujący możliwość popełnienia błędu grubego (pomylenia substancji) spowodowaną tym, że wiele związków chemicznych może posiadać tę samą cechę fizyczną (np. tę samą masę cząsteczkową). Prawdopodobieństwo popełnienia błędu można w znacznym stopniu zredukować poprzez równoczesny pomiar wielu cech fizycznych. Problem pojawia się wtedy, gdy mamy do czynienia z mieszaniną różnych związków. Ich rozpoznanie jest nadal możliwe, ale wymaga użycia dość zaawansowanych metod matematycznej analizy danych eksperymentalnych.

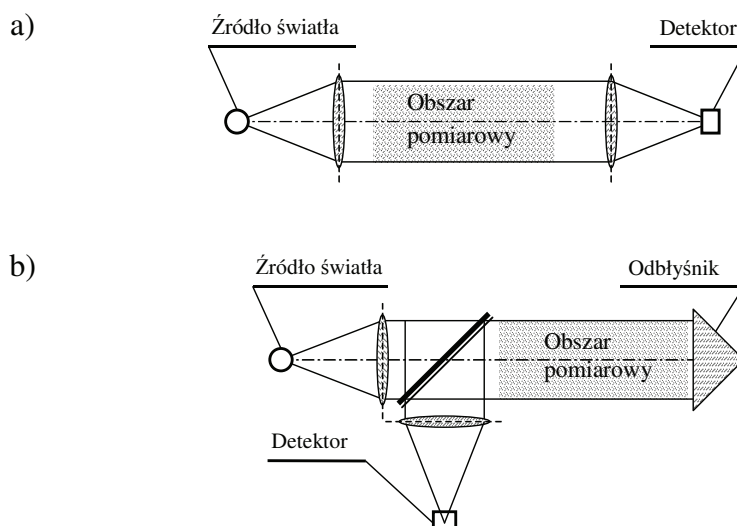
Spektroskopia absorbcyjna

Dla każdego gazu jest przypisana funkcja absorpcji promieniowania elektromagnetycznego $A(\lambda)$. Ilość energii fali o określonej długości pochłanianej przez określony gaz jest w pierwszym przybliżeniu proporcjonalna do jego ciśnienia cząstkowego (parcjalnego) „S” w analizowanej mieszaninie gazowej. Stosunek ilości energii fali o długości λ pochłanianej na odcinku 1m do tego ciśnienia nazywamy przekrojem na absorbcję i oznaczamy jako $\mu(\lambda)$. Dla wielu gazów funkcja ta posiada wyraźne lokalne maksima, zwane liniami absorpcji. Pozwalają one niejednokrotnie na szybką ich identyfikację [3]. Jednak linie absorpcji różnych substancji mogą się częściowo pokrywać. Mogą być również silnie rozmyte (nieostre). Dlatego, w przypadku analizy mieszaniny, określanie stężeń gazów niebezpiecznych na podstawie jednej tylko linii jest ryzykowne, a w wielu przypadkach niewykonalne. Im więcej charakterystycznych obszarów

widma jest branych pod uwagę, tym wynik pomiaru staje się bardziej wiarygodny. Spektrometry do pomiaru absorpcji opisano szczegółowo w monografii Detröder'a [3] oraz podręczniku [18]. Można je zgrubnie podzielić na układy zbierające pełne widmo absorpcji w określonym paśmie oraz układy wysoko-selektywne przypisane określonej linii widmowej. W pierwszym przypadku stosowane mogą być:

- układy z rozciągniętym (szerokopasmowym) źródłem światła i selektywnym detektorem liniowym, matrycowym, przestrajalnym lub fourierowskim,
- układy z wąskopasmowym, przestrajalnym źródłem światła i szerokopasmowym detektorem.

W przypadku drugim stosowane są wąskopasmowe źródła dedykowane określonej długości fali połączone z selektywnym detektorem. W każdym z wymienionych przypadków obowiązuje ten sam schemat pomiaru. Pokazany na rysunku 1.



Rys.1. Typowe konfiguracje układów terenowych metodami spektroskopii absorpcyjnej

Ponieważ ilość absorbowanej energii jest proporcjonalna do drogi optycznej, to odległość pomiędzy nadajnikiem i odbiornikiem powinna być jak największa i jest ograniczona przede wszystkim spójnością przestrzenną źródła promieniowania. Synchronizacja nadajnika i odbiornika promieniowania jest w praktyce dość kłopotliwa. Dlatego często stosowanym rozwiązaniem jest użycie odbłyśnika w postaci pryzmatu dachowego lub równoważnego mu układu lusterek (rys.1b). W detektorach do pomiarów prowadzonych z dużych odległości stosowane są teleskopy z lustrem parabolicznym (najczęściej

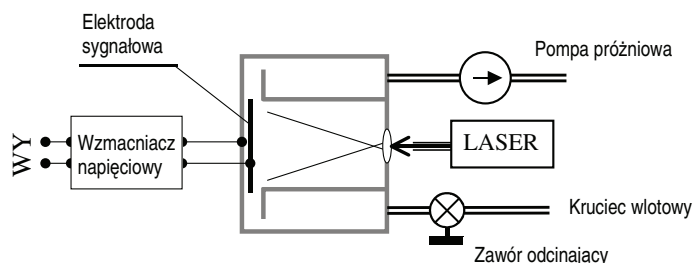
w układzie Cassegraina) lub wysoko-selektywne kwantowe wzmacniacze optyczne. Największą rozdzielczość (ponad 10 tys. linii widmowych) mają detektory fourierowskie [1], jednak ich stosowanie w praktyce jest dość kłopotliwe ze względu na występowanie ruchomych elementów i konieczność zapewnienia bardzo dobrej izolacji wibracyjnej. Typowa rozdzielczość detektorów z separatorem siatkowym i fotolinijką wynosi 128 linii. Najwyższą rozdzielczość mają holograficzne separatory matrycowe z programowalnymi matrycami bezpośredniego dostępu. Teoretycznie, przy zastosowaniu dostępnych handlowo matryc, mogą one wykrywać ok. 26 tysięcy linii. W praktyce rozdzielczość najlepszych detektorów holograficznych jest o co najmniej jeden rząd wielkości niższa. Położenia poszczególnych linii widma i ich szerokość mogą być ustawiane w analizowanym obszarze widma dowolnie. Detektory holograficzne mogą być również zaprojektowane tak, by poszczególne piksele matrycy reagowały nie na pojedyncze linie widmowe, ale również na dowolnie ustawioną ich konfigurację. W praktyce można zaprojektować hologram pozwalający na separację widm ok. 200 różnych substancji. Wadą separatorów holograficznych jest konieczność pracy z silnymi źródłami światła o bardzo wysokiej spójności przestrzennej.

Jako wąskopasmowe i przestrajalne źródła światła stosowane są dzisiaj przestrajalne diody laserowe, wysokociśnieniowe przestrajalne lasery molekularne (przede wszystkim laser CO₂, oraz układy z kryształem nieliniowym oparte na laserach na ciele stałym, przede wszystkim na laserze Nd-YAG. Funkcje kryształu nieliniowego pełni zazwyczaj niobian litu lub teluro-fosforek potasu (KTP). Stosowane dawniej lasery barwnikowe są wypierane przez znacznie wygodniejsze w użyciu lasery polimerowe. Wymienione wyżej zestawy laserowe pozwalają na pokrycie widma promieniowania od dalekiej podczerwieni (10,6 μm) do dalekiego ultrafioletu (0,261 μm).

Szczególnym rodzajem źródeł światła, znajdującym coraz to większe zastosowanie w spektroskopii, są tzw. chip-lasery [4]. Są to układy półprzewodnikowe zawierające matrycę sterowanych elektronicznie laserów półprzewodnikowych z rozproszonym sprzężeniem zwrotnym. Pracują one w obszarze widzialnym i bliskiej podczerwieni i pozwalają na osiągnięcie stabilizacji chromatycznej na poziomie 10⁻⁴ μm. Sterowanie elektroniczne pozwala na odpalanie kolejnych segmentów o dokładnie znanej długości emitowanej fali, a niewielki rozmiar chipa i jego stosunkowo niski (przy masowej produkcji) koszt pozwalają na szerokie stosowanie zarówno w urządzeniach stacjonarnych, jak i w urządzeniach przenośnych, np. instalowanych na dronach. W Polsce do produkcji chip-laserów jest przygotowany Instytut Technologii Elektronowej w Warszawie.

Spektroskopia adsorbcyjna

Istnieją substancje gazowe, których cząsteczki posiadają ściśle określoną energię wiązania adsorbcyjnego z podłożem stałym. Przykładem może być molekula tlenku azotu, która po zaadsorbowaniu na powierzchni określonego półprzewodnika, metalu lub cienkiej warstwy tlenkowej (pasywacyjnej) wytworzonej na tym metalu może być uwolniona poprzez dostarczenie promieniowania o ściśle określonej energii kwantu. Schemat układu pomiarowego, wykorzystującego to zjawisko pokazano na rysunku 2.

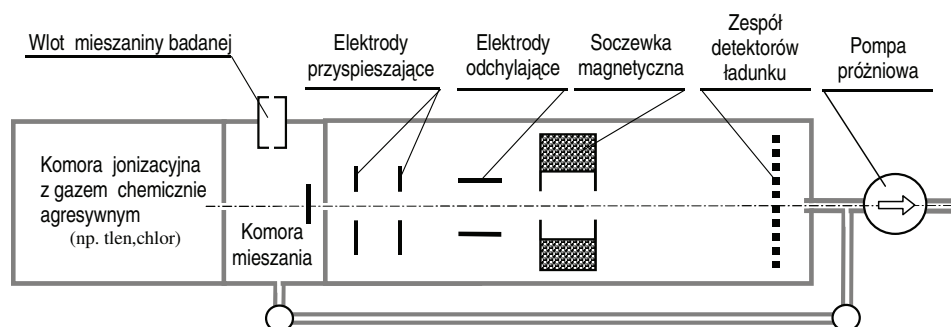


Rys. 2. Schemat spektrometru adsorbcyjnego (projekt autora)

Przyrząd pomiarowy składa się z kanału przepływowego, zespołu zaworów i pomp, elektrody niklowej i przestrajalnego lasera impulsowego. Przy przepływie pod ciśnieniem atmosferycznym molekuly różnych substancji są adsorbowane na powierzchni elektrody. Po obniżeniu ciśnienia (do poziomu kilku Tr) powstaje stan nierównowagowy. Zaadsorbowane molekuly mogą się jednak uwolnić dopiero wtedy, gdy dostarczona zostaje odpowiednia porcja energii w postaci promieniowania laserowego. Każdej długości fali odpowiada inna energia wiązania molekuly. Impulsowe uwolnienie molekuly może być wykryte poprzez rejestrację impulsu napięciowego na elektrodzie lub poprzez bardziej wiarygodny, ale znacznie trudniejszy w praktycznej realizacji pomiar parametrów optycznych warstwy przysciennej. Mamy zatem długość fali laserowej przypisaną rodzajowi molekuly. Przy elektrycznej rejestracji zmian stanu warstwy wierzchniej stężeniu określonej substancji w mieszaninie przypisana jest wartość wygenerowanego napięcia. Układ jest mało wrażliwy na moc impulsu laserowego.

Metoda adsorbcyjna jest znacznie mniej czuła i mniej selektywna od spektroskopii absorcyjnej, ale dzięki wykorzystaniu innego zjawiska fizycznego może służyć do rozróżniania substancji dających w określonym obszarze promieniowania elektromagnetycznego bardzo podobne widma absorbcyjnej.

Spektroskopia masowa



Rys. 3. Schemat ideowy przenośnego spektrometru masowego

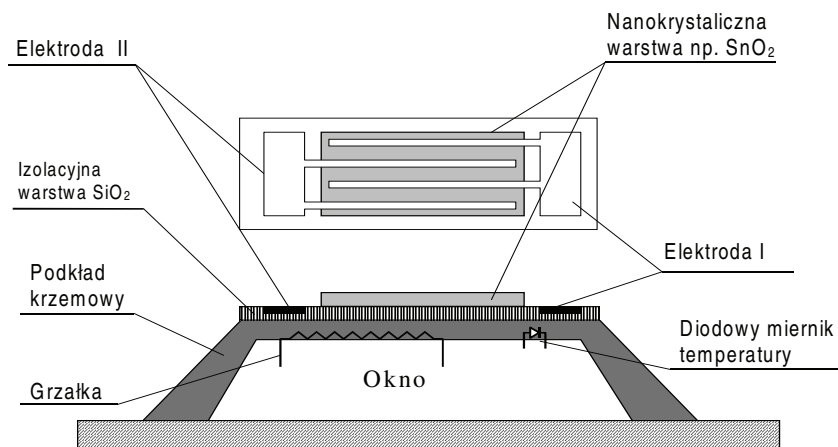
Spektroskopia masowa polega na pomiarze ciężaru cząsteczkowego. Wielkością bezpośrednio mierzoną jest odchylenie w polu elektrycznym toru ruchu cząstki badanej, do której przyłączony jest aktywny jon [11]. W przypadku badania zanieczyszczeń powietrza problem polega na tym, że obok substancji, którą mamy wykrywać, dostaje się do komory mieszalnikowej jeszcze mieszanina innych gazów, których stężenie jest zazwyczaj znacznie większe od stężenia substancji oznaczanej, i które zakłócają, a w niektórych przypadkach wręcz uniemożliwiają, pomiar.

Spektroskopia fluorescencyjna i fosforycencyjna

Pomiar może być prowadzony zarówno w komorach zamkniętych, jak i na otwartej przestrzeni. Źródłem światła jest zazwyczaj laser impulsowy, np. laser Nd-YAG z kryształem KTP pracujący na trzeciej lub czwartej harmonicznej fali 1.06 μm . Promieniowanie krótkofalowe pompuje molekułę oznaczaną, która następnie świeci swoim własnym widmem. Identyfikacja tego widma jest w wielu przypadkach równoznaczna z identyfikacją molekuly. Różnica pomiędzy fluorescencją a fosforescencją polega jedynie na czasie trwania emisji. W przypadku fluorescencji sygnał pomiarowy jest generowany w trakcie trwania impulsu pompującego i jest stosunkowo silny. Silny sygnał jest szczególnie przydatny w pomiarach terenowych, gdy trzeba go wykryć na tle zakłóceń.

Czujniki elektrochemiczne

Czujniki elektrochemiczne [2] są najmniej selektywnym i równocześnie najczęściej używanym detektorem gazowych substancji niebezpiecznych. Ich popularność wynika przede wszystkim z prostoty obsługi i bardzo intensywnej kampanii reklamowej prowadzonej przez producentów i dystrybutorów.



Rys. 4. Przykładowa konstrukcja czujnika cienkowarstwowego wg [7]

Możemy je zgrubnie podzielić na czujniki dyfuzyjne i adsorbcyjne. Z czujników dyfuzyjnych w pomiarach automatycznych wykorzystywane są jedynie czujniki cienkowarstwowo (rys. 4), w których przypowierzchniowa dyfuzja określonej substancji powoduje zmianę oporności roztworu stałego [5–7, 12–15]. Detektory z grupy drugiej wykorzystują szczególne własności warstwy wierzchniej elementu półprzewodnikowego, związane z zaadsorbowaniem na jego powierzchni określonych gazów [9–10, 12–14]. Wykorzystywane są w nich zjawiska:

- zmiany pojemności złącza diody wywołane przez pojemności pasożytne indukowane warstwą przyścienną zawierającą zaadsorbowaną substancję,
- zmiany oporności kanału w tranzystora polowego wywołane polem elektrycznym generowanym przez zaadsorbowaną substancję.

W przypadku złącza diodowego [8] określonym substancjom przyporządkowane są częstotliwości graniczne, przy których dioda zaczyna przewodzić w kierunku zaporowym, a ich stężeniom przyporządkowana jest wartość prądu zaporowego diody. Układy tranzystorowe działają w sposób mniej selektywny, reagując w na każdą substancję polarną. Dlatego warstwy wierzchnie czujników tranzystorowych wyposażone są w sita molekularne, przepuszczające molekuly o określonych rozmiarach lub określonej budowie.

Zarówno układy diodowe, jak i układy tranzystorowe charakteryzują się niską selektywnością i reagują równocześnie na bardzo wiele substancji o różnych własnościach chemicznych. Ich zaletą jest natomiast łatwość montażu w miejscach trudnodostępnych. Dlatego wykorzystywane są głównie jako elementy alarmowego systemu wczesnego ostrzegania, informującego o nieprawi-

dłowościach pracy urządzeń mogących generować określony rodzaj niebezpiecznych substancji lub przeciekach zbiorników, rurociągów i zaworów.

Analiza danych pomiarowych

Z przedstawionego przeglądu najczęściej stosowanych metod detekcji skażeń wieloczynnikowych wynika, że podstawowym źródłem informacji w monitoringu ciągłym są dane uzyskane metodami spektroskopii absorbcyjnej i fluorescencyjnej. Selektywność informacji dostarczanych przez czujniki elektrochemiczne jest znacznie mniejsza. Tym niemniej są one instalowane ze względu na obowiązującą w inżynierii bezpieczeństwa zasadę dublowania systemów alarmowych. Opisane wyżej czujniki elektrochemiczne mogą być wspomagane przez układy pomiarowe, których działanie oparte jest o inne zjawiska fizyczne, np.:

- zmiany przenikalności elektrycznej i magnetycznej ośrodka gazowego,
- zmiany współczynnika załamania światła,
- zmiany przewodności cieplnej,
- zmiany potencjału jonizacyjnego.

spowodowane występowaniem w powietrzu określonej substancji toksycznej. Pomiaru okresowe mogą być prowadzone metodami spektroskopii masowej i spektroskopii adsorbcyjnej. Dodatkowym źródłem informacji mogą być również metody pomiarowe oparte na zjawisku Ramana, jednak ze względu na bardzo wysoki koszt aparatury ich szersze stosowanie w monitoringu ciągłym i w warunkach poligonowych jest mocno ograniczone.

Specyfika danych spektroskopowych

Z przedstawionej wyżej charakterystyki źródeł danych pomiarowych wynika, że w sytuacji, gdy mamy do czynienia z mieszaniną dużej ilości związków chemicznych, wśród których dominują związki o niskiej lub zerowej toksyczności, a równocześnie związki wysokotoksyczne mogą znajdować się w bardzo małych stężeniach najbardziej wiarygodne wydają się być metody spektroskopii absorbcyjnej i fluorescencyjnej. Dla każdego z potencjalnie możliwych do znalezienia gazów można przypisać ciągłą funkcję $\mu_n(\lambda)$, opisującą przekrój na absorbcję albo emisyjność fali o długości „ λ ” przez n-ty gaz. Funkcja ta może być uzyskana w warunkach laboratoryjnych i modyfikowana w zależności od panujących aktualnie warunków atmosferycznych. Widma spektralne można poddać dyskretyzacji, dzieląc je na przedziały o szerokości odpowiadającej rozdzielczości stosowanej aparatury pomiarowej.

Wiązka światła pochłaniana jest nie tylko przez cząsteczki gazu, ale również przez pyły i aerozole. Dlatego do zestawu charakterystyk spektralnych ab-

sorbpcji przez poszczególne gazy naleŹy dołączyć charakterystyki pochłaniania promieniowania przez pyły i aerozole występujące w określonych warunkach atmosferycznych.

Rozwiązaniem alternatywnym dla opisanego wyŹej postępowania jest wyznaczenie rozkładów $d\mu_n(\lambda)/d\lambda$, które można otrzymać poprzez numeryczne różniczkowanie rozkładu $\mu_n(\lambda)$. Działanie takie jest uzasadnione tym, Źe rozpraszanie światła przez pyły i aerozole dla fal nieznacznie różniących się długością jest praktycznie takie samo. Pochodna funkcji stałej jest równa zero. Zatem, biorąc do dalszej analizy pochodne funkcji $\mu_n(\lambda)$ względem długości fali λ , w istotny sposób odcinamy się od głównego Źródła zakłóceń pomiarowych.

Postawienie zadania

W pierwszym przybliŹeniu przyjmujemy, Źe widma poszczególnych substancji zawartych w analizowanej mieszaninie gazowej różnią się na tyle, Źe można je traktować jako funkcje ortogonalne. Dzielimy dostępny obszar zmienności długości fal stosowanych w pomiarach (dostępne pasmo absorpcji) na podobszary o szerokości $2 \cdot \Delta\lambda$. Dla każdego widma i dla każdego przedziału pasma absorpcji wyznaczamy współczynnik przekroju na absorbcję $a_{m,n}$

$$a_{m,n} = \int_{\lambda_m - \Delta\lambda}^{\lambda_m + \Delta\lambda} L \cdot \mu(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

gdzie

- m– Numer przedziału pasma absorpcji.
- n– Numer oznaczanego związku.
- L– Droga optyczna promienia świetlnego w analizowanej mieszaninie gazowej.

W przypadku, gdy nie znamy charakterystyki absorbcyjnej zawieszonych w atmosferze pyłów i aerozoli przyjmujemy, Źe można ją aproksymować funkcją wolnozmienną o niewielkiej liczbie parametrów, np. wielomianem:

$$z(\lambda) = z_0 + z_1\lambda + z_2\lambda^2 + \dots \quad (2)$$

gdzie

- Z_k – Nieznane współczynniki, które będą później wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych.

Dla każdego przedziału $\Delta\lambda$ odpowiadającego n-tej długości fali możemy i dla każdego wykonanego w tym przedziale pomiaru możemy napisać równanie

$$\sum_{n=1}^N a_{m,n} S_n + \sum_{k=0}^K z_k \lambda_n^k = W_{m,i} \quad (3)$$

gdzie

S_n – Poszukiwane stężenie n-tej substancji w powietrzu.

$W_{m,i}$ – Wynik i-tego pomiaru absorpcji w m-tym przedziale długości fali świetlnej.

Pość równań postaci 3 jest równa $(m \cdot i)$. Zawierają one $(m+k)$ niewiadomych. Pość równań nie jest równa ilości niewiadomych. Zazwyczaj jest ich znacznie więcej. Ponadto trzeba pamiętać, że wszystkie występujące w tych równaniach dane empiryczne mają wartość przybliżoną. Dlatego otrzymany układ równań postaci (3) należy rozwiązać w sposób przybliżony. W tym celu budujemy funkcjonal:

$$F_a = \sum_i \sum_{m=1}^M \left(\sum_{n=1}^N a_{m,n} S_n + \sum_{k=0}^K z_k \lambda_n^k - W_{m,i} \right)^2 \quad (4)$$

Różniczkując ten funkcjonal względem niewiadomych stężeń S_n oraz względem parametrów funkcji tła z_k , otrzymujemy oznaczony układ równań:

$$\frac{\partial F_a}{\partial S_n} = 0 \quad \frac{\partial F_a}{\partial z_k} = 0 \quad (5)$$

Wyznaczania funkcji tła można uniknąć, posługując się rozkładami $d\mu_n(\lambda)/d\lambda$. Wtedy zamiast współczynników przekroju na absorpcję $a_{m,n}$ użyć trzeba współczynników absorpcji różnicowej $D_{m,n}$ zdefiniowanych jako:

$$D_{m,n} \stackrel{\text{df}}{=} L \cdot (\mu(\lambda_m + \Delta\lambda) - \mu(\lambda_m - \Delta\lambda)) \approx 2\Delta\lambda \cdot \frac{d\mu(\lambda = \lambda_m)}{d\lambda} \quad (6)$$

gdzie

$d\mu_n(\lambda = \lambda_m)/d\lambda$ - Pochodna funkcji $d\mu_n(\lambda)/d\lambda$ w punkcie $\lambda = \lambda_m$

$d\mu_n(\lambda)/d\lambda$ - Pochodna zależności przekroju na absorpcję n-tej substancji względem długości fali.

Zamiast funkcjonału F_a otrzymamy teraz funkcjonal:

$$F_D = \sum_i \sum_{m=1}^M \left(\sum_{n=1}^N a_{m,n} S_n + \sum_{k=0}^K z_k \lambda_n^k - W_i(\lambda_m + \Delta\lambda) - W_i(\lambda_m + \Delta\lambda) \right)^2 \quad (7)$$

gdzie

S_n – Poszukiwane stężenie n-tej substancji w powietrzu.

W_i – Wynik i-tego pomiaru absorpcji.

Poszukiwane stężenia zanieczyszczeń gazowych atmosfery uzyskamy, rozwiązując układ równań liniowych:

$$\frac{\partial F_D}{\partial S_n} = 0 \quad (8)$$

Układy równań 5 i 8 wprawdzie zawsze posiadają rozwiązania, ale rozwiązania te mogą nie być stabilne, tzn. niewielka zmiana parametrów wejściowych może prowadzić do dużych zmian wyników obliczeń. Ponadto z rozwiązań należy wykluczyć ujemne wartości stężeń gazów zanieczyszczających atmosferę oraz te wyniki, które mogą być rezultatem błędów pomiarowych i w rażący sposób odbiegają od wyników oczekiwanych. Zadania te można wykonać, stosując pomysł zaproponowany przez Tichonowa, a rozwinięty w WAT [14].

Regularyzacja i łączenie baz danych

Pomysł Tichonowa [14–16] polega na dołączeniu do potencjału F dodatkowego członu, proporcjonalnego do miary, określonej na zbiorze poszukiwanych rozwiązań.

$$T = F + \varepsilon \cdot \|S\| \quad (8)$$

gdzie

T – Potencjał Tichonowa.

ε – Parametr regularyzacyjny Tichonowa.

Autor tej pracy proponuje wprowadzenie co najmniej dwóch parametrów regularyzacyjnych, z których pierwszy pełniłby funkcję stabilizatora rozwiązań, drugi służyłby do wykorzystywania posiadanych a priori informacji o tych rozwiązaniach. Potencjał Tichonowa przyjmowałby wtedy postać:

$$T_a = F + \varepsilon_{1a} \left(\sum_{n=1}^N S_n^2 + \sum_{k=1}^K z_k^2 \right) + \varepsilon_{2a} \sum \alpha_n (S_n - S_n^*)^2 \quad (9)$$

$$T_D = F + \varepsilon_{1D} \left(\sum_{n=1}^N \cdot S^2 \right) + \varepsilon_{2D} \sum \alpha_n (S_n - S_n^*)^2$$

gdzie

- T_a, T_D – Potencjały Tichonowa odpowiadające pomiarom
 $\varepsilon_{1,a}, \varepsilon_{2,a}, \varepsilon_{1,D}, \varepsilon_{2,D}$ – bezpośrednim i różnicowym.
 – Parametry regularyzacyjne Tichonowa $0 < \varepsilon \ll 1$.
 α_n – Wiarygodności danych wprowadzanych a priori.
 S_n^* – Wyniki wprowadzane a priori, np. na podstawie wcześniejszych pomiarów, danych statystycznych, opisów teoretycznych itp.

Potencjały opisane równaniami 9 można rozbudowywać wprowadzając dodatkowe parametry ε, i przypisując im wartości wynikające z racjonalnych ograniczeń nałożonych na wyniki obliczeń. Poszukiwane wartości stężeń zanieczyszczeń gazowych uzyskamy, rozwiązując układ równań:

$$\frac{\partial T_a}{\partial S_n} = 0 \quad \frac{\partial T_a}{\partial z_k} = 0 \quad (10)$$

Albo układ równań :

$$\frac{\partial T_D}{\partial S_n} = 0 \quad (11)$$

Konsolidację wyników uzyskanych z poprzez rozwiązania układów równań 10 i 11 można dokonać poprzez :

- Obliczania wartości średniej lub średniej ważonej.
- Podstawienie we wzorze na T_a wartości S_n wyliczonych z układu 11 za S_n^* .
- Wprowadzenie we wzorze na T_a nowego członu postaci:

$$\varepsilon_{3a} \sum_{n=1}^N \alpha_{3,n} (S_n - S_{D,n}) \quad (12)$$

gdzie

- $\alpha_{3,n}$ – Wiarygodność wstawianego wyniku.
 $S_{D,n}$ – Wartość S_n wyliczona z układu równań 11.
 ε_{3a} – Kolejny parametr regularyzacyjny.

$$\beta_A \frac{\partial T_a}{\partial S_n} + \beta_D \frac{\partial T_D}{\partial S_n} = 0 \quad \frac{\partial T_a}{\partial z_k} = 0 \quad (13)$$

gdzie

- β_A, β_D – Współczynniki opisujące wiarygodność cykli obliczeniowych.

W podobny sposób możemy konsolidować wyniki uzyskiwane różnymi technikami spektrometrycznymi. Potencjał Tichonowa całego systemu pomiarowego można zawsze wyrazić w postaci kombinacji liniowej potencjałów Tichonowa związanych z poszczególnymi technikami pomiarowymi i zastosować wzór 10, podstawiając tę kombinację w miejsce T_a . Pewnym problemem jest natomiast wykorzystanie wyników pomiaru dokonywanego sprzętem o niskiej selektywności, np. czujnikiem elektrochemicznym. Musimy znać charakterystykę czujnika, która przedstawiona być powinna w postaci:

$$W_E = \sum_{n=1}^N w_n S_n \quad (14)$$

gdzie

W_E – Rejestrowana odpowiedź czujnika.

w_n – Wrażliwość czujnika na n -ty składnik mieszaniny gazowej.

Wtedy do wzoru 9 dołożyc możemy kolejny człon regularyzacyjny postaci

$$\varepsilon_E \sum_j \alpha_{E,j} \left(W_{Ej} - \sum_{n=1}^N w_{j,n} S_n \right)^2 \quad (15)$$

gdzie

ε_E – Kolejny parametr regularyzacyjny.

$\alpha_{E,j}$ – Wiarygodność j -tego czujnika elektrochemicznego.

W podobny sposób można uwzględnić wskazania pochodzące ze spektrometru masowego dołączając do wzoru 9 człon:

$$\varepsilon_M \sum_j \alpha_{M,j} \left(U_{Ej} - \sum_{n=1}^N v_{j,n} S_n \right)^2 \quad (16)$$

gdzie

ε_M – Kolejny parametr regularyzacyjny (związany ze spektrometrią

$\alpha_{E,j}$ – masową).

$U_{M,j}$ – Wiarygodność stosowanej aparatury.

$V_{j,n}$ – Napięcie na j -tej elektrodzie sygnałowej spektrometru masowego.

Wrażliwość j -tej elektrody na n -tą substancję wprowadzoną do mieszaniny.

Wszystkie opisane wyżej czynności obliczeniowe zakładają liniowość charakterystyk stosowanych czujników niespektrometrycznych. Opracowana metodyka sprowadza każde zadanie pomiarowe do układu równań liniowych,

które trzeba rozwiązać w czasie rzeczywistym. Są to dosyć duże układy, liczące od kilkuset do nawet kilkudziesięciu tysięcy równań. Jednak dzięki temu, że procedury regularyzacyjne zapewniają ich dobre uwarunkowanie, można uzyskać rozwiązania na typowych dostępnym obecnie sprzęcie obliczeniowym. Stosunkowo wolna zmienność uzyskiwanych wyników w funkcji czasu sugeruje stosowanie iteracyjnych metod rozwiązywania, w których wyniki obliczeń z poprzedniego pomiaru byłyby zbiorem startowym do obliczeń prowadzonych na etapie bieżącym.

Narzędzia probabilistyczne i wiarygodnościowe

W podanych wyżej schematach obliczeniowych występują parametry regularyzacyjne i współczynniki wiarygodności, których dobór ma istotny wpływ na ostateczny wynik obliczeń i ich wiarygodność. Wyznaczenie optymalnych wartości tych współczynników wymaga zastosowania narzędzi probabilistycznych oraz narzędzi należących do matematycznej teorii wiarygodności.

Użycie tych narzędzi może okazać się również niezbędne, gdy nie zostanie spełnione założenie o ortogonalności rozkładów $\mu_n(\lambda)$. W tym przypadku, aby w skuteczny sposób zastosować opisaną wyżej liniową teorię należy najpierw wydzielić w widmach powtarzające się fragmenty, którym przypisane zostaną pewne obliczeniowe wartości S_n , a po wyznaczeniu tych wartości dokonać należy ponownej konsolidacji widm i wyznaczyć zbiór S_n na podstawie uzyskanych wartości S_n oraz informacji lub założeń o charakterze probabilistycznym.

Bliższe omówienie zasygnalizowanego tu problemu znacznie wykracza poza ramy prezentowanego artykułu.

Wnioski

Przedstawione niżej wnioski zostały wyciągnięte wyłącznie na podstawie przeprowadzonych analiz teoretycznych. Dlatego należy traktować je jako hipotezy, wymagające sprawdzenia eksperymentalnego. Hipotezy stawiane przez autora są następujące:

- 1) W przypadku równoczesnego występowania w atmosferze wielu rodzajów zanieczyszczeń gazowych techniki spektrometryczne w połączeniu z opisaną w artykule metodyką obliczeniową, opartą na teorii regularyzacji, pozwalają na ilościowe określenie stężenia każdego z nich.
- 2) Metody regularyzacyjne pozwalają na łączenie baz danych i wyników pomiarowych uzyskiwanych różnymi technikami.

- 3) Niskoselektywne techniki pomiarowe mogą dostarczać danych poprawiających dokładność pomiarów spektrometrycznych i podnoszących ich wiarygodność.

Weryfikacja proponowanej metodyki pobierania i analizy danych eksperymentalnych może być częściowo prowadzona w oparciu o istniejące bazy danych pomiarowych, jednak dla pełnej jej oceny konieczne jest przeprowadzenie specjalnie zaprojektowanego eksperymentu, z wykorzystaniem wszystkich wymienionych w artykule technik pomiarowych. Przedstawiany artykuł jest zaproszeniem do podjęcia takiego programu badawczego, skierowanym przede wszystkim do projektantów i producentów aparatury pomiarowej, zwłaszcza aparatury przeznaczonej do prowadzenia pomiarów w warunkach poligonowych.

Literatura

- [1] Bell R.J. – *Introductory Fourier Transform Spectroscopy* – Academic Press, New York 1972
- [2] Chachulski T. – *Czujniki chemiczne w monitoringu gazowych zanieczyszczeń powietrza* – Chemia i inżynieria chemiczna, T.5, Nr 4, str. 268–279, (1998)
- [3] Detröder W. – *Spektroskopia laserowa* – PWN, Warszawa 1993
- [4] Mroziewicz B., Bugajski M., Nakwaski W. – *Lasery półprzewodnikowe* – PWN, Warszawa 1985
- [5] NASA Technical Memorandum N° 113125/1997 – *SiC- Based Gas Sensors* – sign. by: L-Y Chen, G.W.Hunter, P.Newudeck, D.Knight, C.C.Liu, Q.H.Wu , Doc.ID 19970034707, E-10891
- [6] NASA Technical Memorandum N° 107444/1997 – *Chemical Gas Sensors for Aeronautic and Space Applications* –, sign. by: G.W.Hunter, Liang-Yu Chen, P.H.Neudeck, D.Knight, Chun-Chiun Liu., Quing-Hai Wu, Huan-Jun Zhou, Doc 19970026119
- [7] NASA Technical Memorandum N°107442/1997 – *Development in High Temperature Gas Sensor Technology* – sign. by: G.W.Hunter, Liang-Yu.Chen, P.G.Neudeck, D.Knuht, Chun-Chiun liu, Quing-Hai Wu, Huan-Jun Zhou nano
- [8] NASA Technical Memorandum N° 107429/1998 – *Surface and interface Study of PdCr/SiC Schottky Diode Gas Sensor* Liang – sign. by: Yu Chen, G.W.Hunter, P.G.Neudeck, D.Knight
- [9] NASA Technical Memorandum N° 208504/1889 – *Chemical Gas Sensors for Aeronautic and Space Applications II* – sign. by: G.W.Hunter, Liang-Yu Chen, P.H.Neudeck, D.Knight, Chun-Chiun Liu, Quing-Hai Wu, Huan-Jun Zhou, D.Makel, M.Liu, W.A.Rauch

-
- [10] NASA Technical Memorandum N° 208504/1998 – *Chemical Gas Sensors for Aeronautic and Space Applications II* – , sign. by: W.Hunter, L-Y Chen, P.H.Neudeck, D.Knight, C-C Liu., Quing-Hai Wu, H-J Zhou, D.Makel, M.Liu, W.A.Rauch
- [11] NASA Technical Memorandum N° 208509/1998, Appendix E – *Chemical Ionization Mass Spectrometry* – sign. by: J.O.Ballenthin, T.M.Miller, A.A.Viggiano :
- [12] NASA Technical Memorandum N° 208816/1998 – *Microfabricated Chemical sensors for Safety and Emission Control Applications* – sign. by: G.W.Hunter, P.G.Neudeck, L.-Y.Chen, D.Knight, C.C.Liu, Q.H.Wu :
- [13] NASA Technical Memorandum -N°1998-208817 – *A Hazardous Gas Detection System for Aerospace and Commercial Applications* – sign. by: G.W.Hunter, P.G.Neudeck, L.-Y.Chen, D.B.Makel.C.C.Liu, Q.H.Wu, D.Knight
- [14] NASA Technical Memorandum N° 209450/1999 – *Chemical Gas Sensors for Aeronautic and Space Applications III* – sign. by: G.W.Hunter, Liang-Yu Chen, P.H.Neudeck, D.Knight, Chun-Chiun Liu., Quing-Hai Wu, Huan-Jun Zhou, D.Makel, M.Liu, W.A.Rauch, M.S.Sawayda, Z.Jin, J.Hammond, G.Hall,
- [15] NASA Technical Memorandum –N° 209653/2000 – *SiC- Based Gas sensor development* – sign. by: G.W.Hunter, P.G.Neudeck, M.Gray, D.Androjna, L.-Y.Chen, R.W.Hofman, C.C.Liu, Q.H.Wu
- [16] Kojdecki M. – *Metoda Tichonowa* – , Materiały II Seminarium Analizy obrazów prążkowych, Częstochowa 1993
- [17] Pisarek J. – *Application of Tichonov regularization in image processing* - SPIE Vol.2342 Photomechanics (1994) p.60-6
- [18] Pisarek J., Błaszczuk A.– *Pomiary zanieczyszczeń powietrza* – Wyd. Pol. Częstochowskiej - (na prawach rękopisu) - 2001, stron 175