



## **Metoda analizy widm mierzonych z wykorzystaniem spektrometrów OP-FTIR w monitorowaniu powietrza atmosferycznego oraz gazów w procesach przemysłowych**

*Sławomir Ciężczyk<sup>\*</sup>, Paweł Komada<sup>\*</sup>, Ardak Akhmetova<sup>\*\*</sup>,  
Assel Mussabekova<sup>\*</sup>*

*<sup>\*</sup>Lublin University of Technology*

*<sup>\*\*</sup>Al-Farabi Kazakh National University*

### **1. Wprowadzenie**

Spektroskopia fourierowska (ang. Fourier transform infrared – FTIR) jest techniką analityczną, którą charakteryzują bardzo duże możliwości pomiarowe i dlatego jest często wykorzystywana do wyznaczania zawartości różnorodnych substancji. Jej głównymi zaletami w stosunku do innych technik są duża selektywność osiągana dzięki pomiarom o dużej rozdzielczości jak też możliwość jednoczesnego pomiaru zawartości wielu substancji. Kolejną zaletą jest wysoka czułość umożliwiająca pomiary składników o bardzo małych zawartościach. Dzięki swojej budowie spektrometry takie pozwalają na znaczne zwiększenie stosunku sygnału do szumu poprzez uśrednianie interferogramów z wielokrotnego skanowania widma.

Nowe możliwości pomiarowe pojawiły się wraz z dostępem do przenośnych spektrometrów FTIR. Przyrządy takie pozwalają na monitorowanie różnorodnych substancji w warunkach i czasie w jakich występują w atmosferze czy też procesie przemysłowym. Szczególna możliwość dotyczy dużej czasowej rozdzielczości pomiaru nieosiągalnej przy metodach wymagających klasycznego pobierania próbek do analizy w laboratorium. Mogą więc być monitorowane różnorodne wypadki śro-

dowiskowe takie jak pożary, emisja oraz wycieki substancji gazowych (Arsic i in. 2014) – w szczególności dla źródeł rozproszonych na określonym obszarze.

Spektrometry FTIR są używane w różnego rodzaju pomiarach atmosferycznych – w tym z wykorzystaniem satelitów, samolotów i balonów meteorologicznych. Szczególnym rodzajem urządzeń są takie, które umożliwiają pomiar o tzw. otwartej ścieżce na określonym obszarze przy powierzchni ziemi przydatne szczególnie do określania zanieczyszczeń z różnych źródeł (Lin i in. 2008, Ross i in. 2002). Spektrometry o otwartej ścieżce pomiarowej OP-FTIR (ang. open path FTIR) w porównaniu do pomiarów punktowych zapewniają przede wszystkim monitorowanie składu atmosfery w czasie rzeczywistym na dużym obszarze. Otwarta ścieżka oznacza, że mierzona jest sumaryczna zawartość poszczególnych składników na długości ścieżki pomiędzy nadajnikiem a odbiornikiem. Możliwe są tutaj pomiary pasywne wykorzystujące naturalne promieniowanie otoczenia występujące w zakresie  $700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  (Schutze i in. 2013) przydatne szczególnie do szybkiego wykrycia i identyfikacji zanieczyszczeń gazowych. Wykorzystanie konfiguracji aktywnej ze sztucznym źródłem promieniowania umożliwia znaczne poszerzenie tego zakresu, a przez to analizę większej ilości składników (Reiche i in. 2014). Istnieją dwie możliwe konfiguracje aktywnych systemów OP-FTIR. Jedną możliwością jest metoda mono-statyczna czyli umieszczenie źródła promieniowania oraz odbiornika (spektrometru) w jednym miejscu oraz reflektora optycznego na drugim końcu badanej ścieżki optycznej. Drugą możliwością znacznie częściej używaną jest technika bi-statyczna, w której źródło promieniowania oraz spektrometr znajdują się na dwu osobnych końcach badanej ścieżki pomiarowej (Heise i in. 2001).

W wszystkich rodzajach pomiarów spektrometrycznych osiągnięcie dobrych wyników pomiarowych wymaga zastosowania właściwych technik kalibracji. W warunkach laboratoryjnych oznacza to konieczność posiadania odpowiednich próbek kalibracyjnych. Wiąże się to zwykle ze znacznym kosztem, jak też czasochłonnym wykonywaniem wzorcowania. Typowa spektroskopia laboratoryjna FTIR polega na zastosowaniu szerokopasmowego źródła promieniowania z zakresu podczerwieni. Promieniowanie to jest modulowane z wykorzystaniem interferometru Michelsona i jest przepuszczane przez kuwetę zawierającą badane substancję, a następnie odbierane na detektorze. Badany materiał musi więc

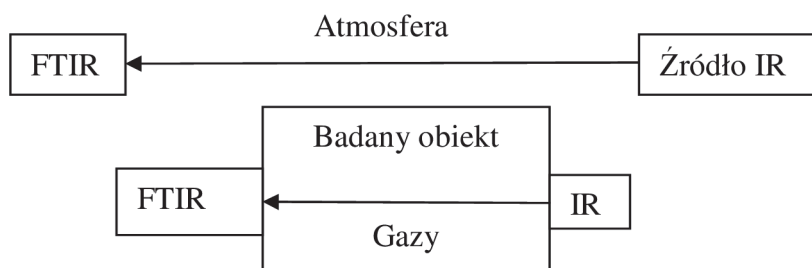
zostać pobrany do kuwety z badanego środowiska lub obiektu. Dużym problemem może być tutaj proces pobierania materiału badawczego związany z napełnianiem kuwet, ich transportem oraz pojawiającym się przez to dużym opóźnieniem czasowym. Nie jest również możliwy ciągły pomiar *in situ* z dużej powierzchni. Oczywiście zaletą systemów o zamkniętej ścieżce optycznej jest możliwość dokładnej kontroli warunków prowadzenia pomiaru oraz widma promieniowania źródła.

Dokładność pomiarów wykonywanych spektrometrami FTIR zależy w znacznym stopniu od stabilności warunków, w jakich są przeprowadzane. W szczególności zachodzi konieczność utrzymania stałej temperatury oraz ciśnienia badanych substancji, a urządzenie pomiarowe musi być skalibrowane dla takich parametrów. Wpływ warunków środowiska na dokładność pomiarów ma związek z tym, że w przypadku gazów poszczególne linie rotacyjne zmieniają swoją intensywność oraz szerokość w wyniku zmian ciśnienia oraz temperatury. W klasycznej spektroskopii, jeżeli nie ma możliwości utrzymania parametrów środowiska na stałym poziomie, proces kalibracji powinien być przeprowadzony przy każdej ich zmianie. W przypadku pomiarów o otwartej ścieżce w atmosferze jak też procesach przemysłowych, trudno jest zapewnić stabilność parametrów ponieważ zmiana wynika często z natury tych procesów. Powoduje to konieczność zastosowania innych rozwiązań niż każdorazowa klasyczna kalibracja.

Alternatywną metodą wyznaczania zawartości gazów ze spektrometrycznych danych pomiarowych jest użycie syntetycznie wygenerowanych widm. Jest to metoda pierwotnie wynaleziona do celów zdalnych pomiarów atmosferycznych (Morisson i in. 1998, Griffith 1996). Najpopularniejszą bazą danych zawierającą parametry poszczególnych linii rotacyjnych gazów atmosferycznych służących do generowania syntetycznych widm jest HITRAN (Rothman i in. 1998, Rothman i in. 2009). W stosunku do empirycznych pomiarów kalibracyjnych metoda ta jest dużo bardziej elastyczna. W klasycznych pomiarach kalibracyjnych oprócz bardzo dokładnej znajomości zawartości gazów w próbkach kalibracyjnych rygorystycznie powinna być znana długość mierzonej ścieżki pomiarowej jak też utrzymywane ciśnienie oraz temperatura w kuwecie. Niedokładności w utrzymaniu zakładanych warunków mogą skutkować dodatkowymi błędami w pomiarach właściwych.

## 2. Modelowanie widm spektralnych gazów dla powietrza atmosferycznego oraz procesów przemysłowych

Podejście do analizy widm pomiarowych z otwartej ścieżki pomiarowej różni się w zależności od środowiska jakiego one dotyczą. Pomiar atmosferyczny związane są z problemem znalezienia zakresu widma dla badanego gazu, który to zakres jest wolny od interferencji od pary wodnej oraz dwutlenku węgla. Zawartość tych gazów jest znaczna w atmosferze, a dodatkowo mają one bardzo silne linie spektralne niemalże w całym zakresie widmowym.



**Rys. 1.** Pomiar spektrometrem FTIR o otwartej ścieżce pomiarowej w atmosferze oraz dla obiektu z zachodzącym procesem

**Fig. 1.** Open path FTIR measurement setup for the atmosphere and industrial process monitoring

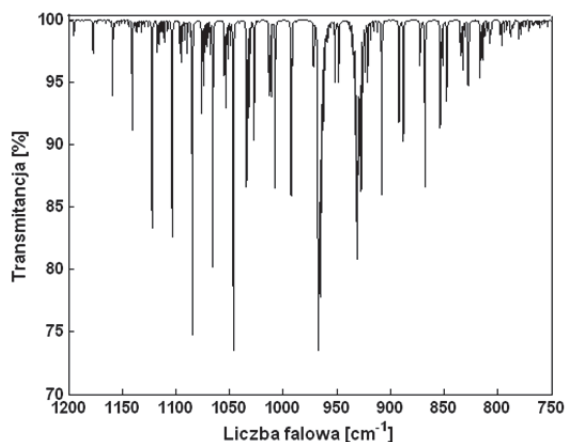
Pomiary in-situ gazów wytwarzanych w określonym procesie czy obiekcie różnią się od pomiarów atmosferycznych zwłaszcza tym, że zwykle dotyczą składnika, którego udział w mieszaninie jest bardziej znaczący niż w atmosferze ziemskiej. Środowisko procesowe może przy tym charakteryzować się parametrami (ciśnienie, temperatura) znacznie odbiegającymi od znanych w pomiarach atmosferycznych (de Castro i in. 2007, Fernandez-Gomez i in. 2011). Rysunek 1 przedstawia typowe wykorzystanie spektrometrów OP-FTIR w konfiguracji aktywnej w badaniach atmosfery oraz procesów w różnorodnych obiektach.

Kalibracja syntetyczna polega na kalibracji urządzenia z wykorzystaniem widm uzyskanych na drodze symulacji. Modelowanie widm umożliwia także analizę czułości czyli badanie wpływu poszczególnych parametrów służących do obliczania widma na ostateczne wyznaczenie zawartości określonego składnika (Ciężczyk 2014). Przykładowo,

w badaniach porównawczych z wykorzystaniem materiałów referencyjnych otrzymano niedokładności na poziomie 3,4% dla  $\text{NO}_2$  (Flores i in. 2013). Walidacja tego rodzaju modelowania została również potwierdzona w wielu innych badaniach. Samo porównanie widm pomiarowych z syntetycznymi dla znanych i kontrolowanych warunków jest jednak dopiero pierwszym krokiem do wyznaczania zawartości składników. Widma syntetyczne mogą być przygotowane przed badaniami w dowolnej ilości i o dowolnych właściwościach w sensie warunków eksperymentalnych (temperatura, ciśnienie, skład).

Jako przykład modelowania z wykorzystaniem bazy HITRAN (Rothman i in. 1996, Rothman i in. 2008) przedstawiono na rysunku 2 widmo amoniaku  $\text{NH}_3$  w zakresie najsilniej pochłaniającym promieniowanie. Jest to gaz wytwarzany w dużych ilościach m.in. na dużych farmach przy hodowli zwierząt. Jego wpływ na środowisko jest znaczący (Leytem i in. 2013). Amoniak szczególnie na dużych obszarach związanych z hodowlą krów może być również monitorowany z wykorzystaniem spektrometrii OP-FTIR (Moore i in. 2014).

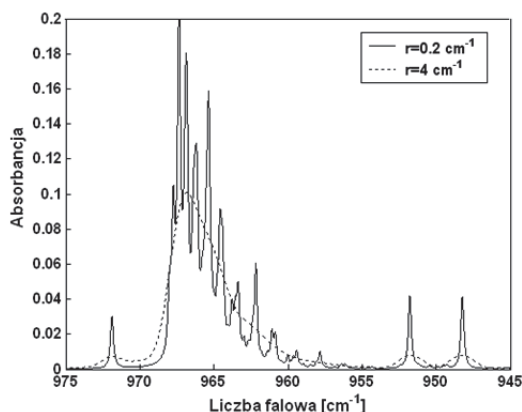
Do obliczeń zawartości amoniaku z wykorzystaniem metod chemometrycznych proponowany jest zakres spektralny  $750\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  dla metody regresja częściowych najmniejszych kwadratów (ang. Partial Least Square – PLS) oraz  $955\text{-}969\text{ cm}^{-1}$  dla klasycznej regresji najmniejszych kwadratów (ang. Classical Least Square – CLS) (Shao i in. 2010). Możliwości wyznaczenia zawartości składnika zależą od rozdzielczości spektralnej instrumentu. Każdy instrument pomiarowy powoduje przekształcenie rzeczywistego widma gazów przez charakterystyczną dla siebie funkcję.



**Rys. 2.** Transmitancja 100 ppm·m  $\text{NH}_3$  dla rozdzielczości  $1 \text{ cm}^{-1}$ , apodyzacja trójkątna

**Fig. 2.** Transmittance of 100 ppm·m  $\text{NH}_3$  with  $1 \text{ cm}^{-1}$  resolution, triangle apodisation

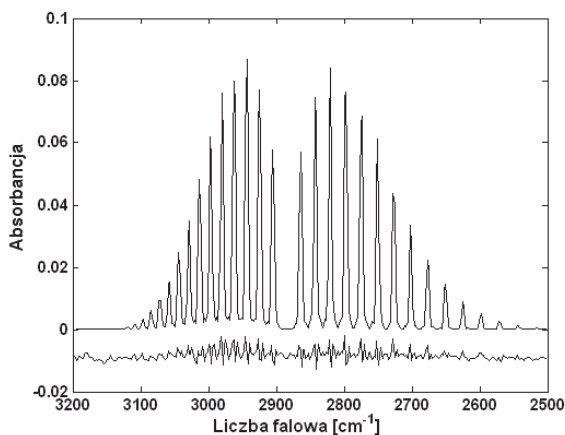
A więc mierzone widmo jest w efekcie splotem widma oryginalnego z kształtem odpowiedzi spektralnej spektrometru (ang. instrument line shape – ILS). W efekcie pojedyncze linie zostają poszerzone i przyjmują kształt zbliżony do ILS. Jeśli linie leżą blisko siebie to nakładają się tworząc pasma. Jeśli mamy do czynienia ze spektrometrem fourierowskim to zmniejszenie rozdzielczości jest związane z ograniczoną długością interferogramu, który za pomocą transformaty Fouriera jest zamieniany na odpowiednie widmo. Takie ograniczenie sygnału, jak wiadomo z teorii cyfrowego przetwarzania sygnałów, powoduje powstanie oscylacji w widmie. Oscylacje powodują, że widmo w przypadku spektroskopii może nawet posiadać wartości ujemne. Oscylacje mogą nakładać się na oryginalne linie spektralne zmieniając ich intensywność. Dlatego też w praktyce stosuje się nakładanie na interferogram odpowiednich funkcji apodyzujących, które w nomenklaturze cyfrowego przetwarzania sygnałów nazywane są oknami (Borkowski i in. 2010). Najczęściej stosowaną funkcją okna jest w spektrometrii okno trójkątne. Istnieją także funkcje specyficzne dla spektrometrii fourierowskiej. Rysunek 3 przedstawia porównanie kształtu widma amoniaku dla dwóch rozdzielczości spektralnych.



**Rys. 3.** Porównanie widma  $\text{NH}_3$  dla rozdzielczości 0,2 oraz  $4 \text{ cm}^{-1}$ , trójkątna apodyzacja

**Fig. 3.** Comparison of  $\text{NH}_3$  spectra with  $0.2$  and  $4 \text{ cm}^{-1}$  resolution, triangle apodisation

Rysunek 4 prezentuje porównanie widma mierzonego z widmem symulacyjnym dla  $500 \text{ ppm HCl}$  mierzonej na długości  $6,4 \text{ m}$  z rozdzielczością  $4 \text{ cm}^{-1}$  (Riso 2012). Różnica pomiędzy widmami potwierdza poprawność modelowania linii spektralnych jak też dopasowania cech spektralnych instrumentu pomiarowego.



**Rys. 4.** Porównanie widma mierzonego oraz aproksymowanego dla  $\text{HCl}$

**Fig. 4.** Comparison of measured and simulated  $\text{HCl}$  absorbance spectra

### **3. Wyznaczanie zawartości gazów z wykorzystaniem modelowania widm**

W interpretacji ilościowej widm OP-FTIR popularna jest metoda interaktywna, w której widma poszczególnych składników są odejmowane od mierzonego widma. Operator w kolejnych krokach dopasowuje poszczególne widma oraz ocenia wielkość widma pozostałości w danym zakresie spektralnym. Daje to możliwość weryfikacji prowadzonego procesu. Główną wadą tego rozwiązania jest brak automatyzacji, dodatkowo problemem jest długi czas potrzebny do osiągnięcia prawidłowych wyników, jak też wymagana odpowiednia wiedza operatora (Bacsik i in. 2006). W wąskich zakresach spektralnych wolnych od interferencji stosowane są metody iteracyjne porównujące widma mierzone w widmami syntetycznymi (Griffith i in. 2012).

Najpopularniejszą metodą kalibracji chemometrycznej w spektroskopii OP-FTIR jest metoda regresji CLS. Jej podstawową zaletą jest brak konieczności wyizolowania takiego zakresu spektralnego, w którym widmo danego składnika nie interferuje z widmami pozostałych składników. Jednakże, metoda ta daje poprawne rezultaty pod warunkiem zachowania prawa Beera-Lamberta czyli liniowej zależności absorpcji od zawartości danego składnika. Podstawową wadą tej metody jest konieczność posiadania widm wszystkich składników występujących w mieszaninie. W praktyce nie zawsze jest to możliwe stąd najlepiej jeśli dany zakres spektralny jest wolny od interferencji od innych składników. Drugą popularną metodą chemometryczną jest regresja PLS. W przypadku mieszaniny substancji o podobnych i nakładających się widmach, jako metodę wyznaczania zawartości w pomiarach o otwartej ścieżce proponowane jest użycie sieci neuronowych (Ren i in 2007). W niektórych przypadkach wyznaczenie informacji ilościowej na podstawie pomiarów polegać może również na porównaniu zintegrowanej wartości absorpcji w zakresie widmowym wolnym od interferencji (Ferguson i in 2015).

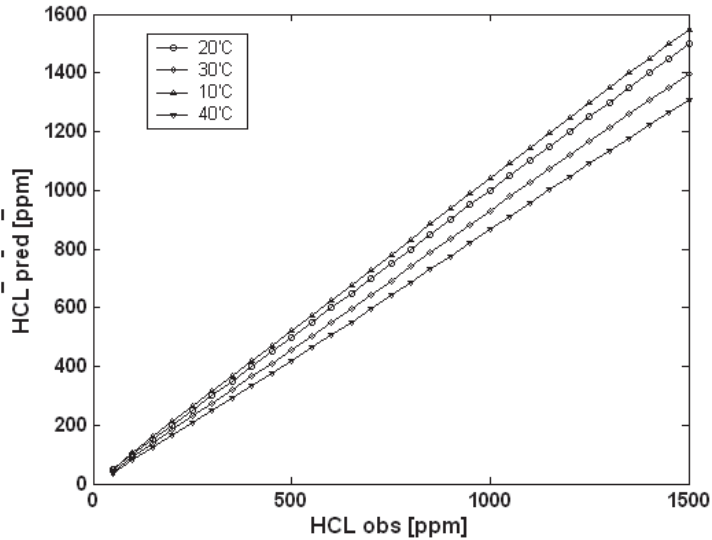
Proces wyznaczania zawartości gazów dla pomiarów o otwartej ścieżce może być bardzo złożony. Ilościowa analiza widm jest szczególnym problemem ze względu na występowanie dużych zawartości gazów (np. nawet do 1400 ppm·m dla amoniaku) powodujących, że nie jest tutaj zachowana liniowość prawa Beera (Bjorneberg i in. 2009). Proponowanym rozwiązaniem jest więc tworzenie osobnych modeli PLS dla róż-



nych zakresów zawartości składnika. Przykładowo podany zakres zawartości amoniaku podzielono na 4 podzakresy, dla których zbudowano 4 różne modele kalibracyjne (Shao i in 2011). Przy czym dla wartości absorbancji większych od 0,5 zależność pomiędzy absorbancją a zawartością składnika jest niestety znacząco nieliniowa (Shao i in 2006).

Wytworzenie danych jest pierwszym etapem kalibracji syntetycznej. Kolejnym jest zbudowanie modelu kalibracji oraz użycie go do wyznaczenia zawartości badanych substancji (predykcja). Problem zmiany warunków przy budowaniu modelu kalibracji może być rozwiązany na kilka sposobów. Najprostszą metodą jest zbudowanie osobnych lokalnych modeli kalibracji dla zakresu warunków jakie mogą wystąpić podczas pomiarów. Rysunek 5 pokazuje wpływ zmiany temperatury HCl na wyznaczenie jego zawartości na podstawie widma. Model kalibracji został utworzony za pomocą techniki regresji ciągłej CPR (Continuum Power Regression) będącej połączeniem metody PLS oraz regresji składowych głównych (Daszykowski i in. 2007). Do testowania utworzony został zbiór danych dla temperatur o wartościach 10, 20, 30, 40°C oraz zawartości HCl w zakresie 50-1500 ppm na długości 1 m. Zakres ten wybrano na podstawie analizy literaturowej ponieważ w niektórych procesach zawartości HCl mogą być znaczne i dochodzić nawet do 4000 ppm (Li i in 2003, Kim i in 2015). Następnie widma zostały dopasowane do rozdzielczości 4 cm<sup>-1</sup>. Do utworzenia modelu kalibracji wykorzystano widma dla temperatury 20°C. Testowanie modelu przeprowadzono dla widm wytworzonych dla temperatur 10, 20, 30, 40°C. Jak widać na rysunku 5 zmiana temperatury powoduje dodatkowy błąd wyznaczenia zawartości o wielkości około 6-7% na 10°C.

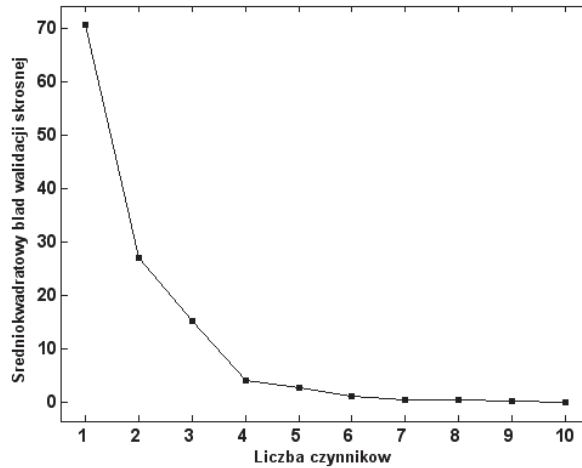
Aby wykorzystać kilka lokalnych modeli kalibracji konieczne są pomiary temperatury oraz na ich podstawie wybór odpowiedniego modelu lokalnego. Inną metodą zapewnienia odporności na zmiany warunków jest korekcja mierzonych widm i ich dostosowanie do warunków standardowych, dla jakich zbudowany został model kalibracji. Trzecią możliwością jest budowanie modeli globalnych.



**Rys. 5.** Wpływ temperatury na wyznaczenie zawartość HCl dla modelu lokalnego zbudowanego dla 20°C

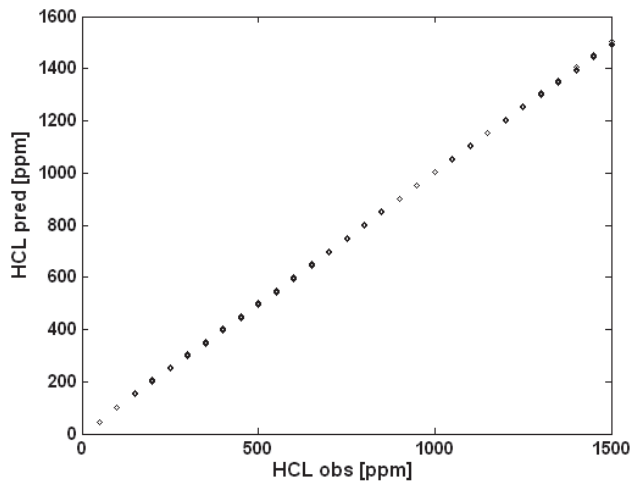
**Fig. 5.** Temperature influence on HCl local prediction model built for 20°C

Do budowania modelu kalibracji wykorzystywane są wtedy widma ze wszystkich temperatur mogących wystąpić podczas pomiarów. Do budowy i testowania modelu globalnego wytworzono zbiór danych widm generowanych dla temperatur 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40°C. Dla każdej temperatury wygenerowano widma dla 30 zawartości HCl w zakresie 50-1500 ppm ( $l = 1$  m). Podobnie jak w modelach lokalnych wykorzystano rozdzielczość  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Do celów kalibracji wykorzystano dane dla 10, 20, 30, 40°C. Za pomocą walidacji skrośnej wybrano 4 składowe główne (rys. 6). Jak widać na rys.7 i 8 wrażliwość temperaturowa modelu jest znacznie mniejsza w porównaniu do poszczególnych modeli lokalnych i przekracza 3% tylko dla najmniejszych zawartości w zbiorze kalibracyjnym dla różnicy temperatur w zakresie 30°C.



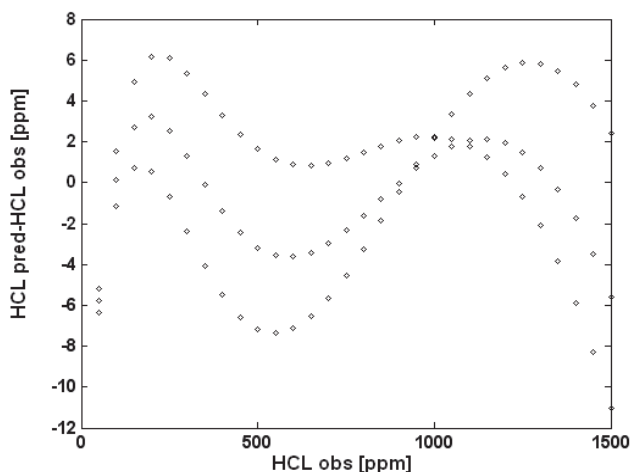
**Rys. 6.** Błąd średniokwadratowy walidacji skrośnej w zależności od liczby czynników dla regresji ciągłej CPR

**Fig. 6.** Root mean square error of cross validation for different CPR factors number



**Rys. 7.** Zależność predykcji zawartości HCl dla temperatur z zakresu 10-40°C dla modelu globalnego

**Fig. 7.** HCl concentration prediction for global model and 10-40°C temperature range



**Rys. 8.** Zależność błędu predykcji zawartości HCl dla temperatur z zakresu 10-40°C dla modelu globalnego

**Fig. 8.** Error of HCl concentration prediction for global model and 10-40°C temperature range

#### 4. Wnioski

Spektrometryczne pomiary o otwartej ścieżce pomiarowej z wykorzystaniem spektrometrów OP-FTIR są stosowane do wyznaczania zawartości powietrza atmosferycznego oraz gazów wytwarzanych w różnorodnych procesach. Jedną z różnic pomiędzy takimi pomiarami a pomiarami laboratoryjnymi jest możliwa duża zmienność warunków pomiaru. Stąd potrzeba innych metod kalibracji, które będą uwzględniały możliwe zmiany. Przy czym najczęściej pojawiają się duże wahania temperatury na ścieżce pomiarowej. Przeprowadzona analiza literatury dotycząca rozpatrywanego zagadnienia wskazuje na rozwiązanie tego problemu za pomocą iteracyjnego porównywania widma mierzzonego z widmem symulacyjnym. W artykule przedstawiono metodę alternatywną będącą połączeniem metod chemometrycznych z modelowaniem matematycznym. Za pomocą odpowiednich metod modelowania właściwości spektralnych gazów wytworzono dane symulacyjne służące do budowania modeli kalibracyjnych. Jako badania wstępne porównano dane eksperymentalne z widmami syntetycznymi. Wymagało to uwzględnienia warunków środowiskowych oraz właściwego modelowania cech spektralnych instrumentu pomiarowego.

Następnie, wyznaczono za pomocą obliczeń, ilościowy wpływ temperatury na wyznaczanie zawartości składników. Jako przykładowe gazy do modelowania widm użyto  $\text{NH}_3$  oraz  $\text{HCl}$  i danych z bazy HITRAN. Dane symulacyjne posłużyły do tworzenia lokalnych modeli kalibracji poprawnych dla określonej temperatury oraz modelu globalnego mającego właściwość niewrażliwości na zmiany warunków. Do budowy modelu globalnego zaproponowano regresję CPR. Metoda taka okazała się właściwa dla  $\text{HCl}$  w zakresie temperatury 10-40°C.

## Literatura

- Arsic, D., Milovanovic, D. R., Jevtovic, I., Vljakovic, V., Arsic, K. (2014). Using a Mobile Multigas FTIR Analyzer in Four Different Environmental Accidents. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(5), 1483-1489.
- Bacsik, Z., Komlósi, V., Ollar, T., Mink, J. (2006). Comparison of Open Path and Extractive Long-Path FTIR Techniques in Detection of Air Pollutants. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41, 77-97.
- Bjorneberg, D. L., Leytem, A. B., Westermann, D. T., Griffiths, P. R., Shao, L., Pollard, M. J. (2009). Measurement of Atmospheric Ammonia, methane, and Nitrous Oxide at a Concentrated Dairy Production Facility in Southern Idaho Using Open-Path FTIR Spectrometry. *Transaction of ASABE*, 52(5), 1749-1756.
- Borkowski, J., Mroczka, J. (2010) LIDFT method with classic data windows and zero padding in multifrequency signal analysis. *Measurement*, 43, 1595-1602.
- Ciężczyk, S. (2014). Influence of temperature on synthetic data-based calibration models for low resolution open-path FTIR spectroscopy. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 62(1), 33-42.
- Daszykowski, M., Serneels, S., Kaczmarek, K., Van Espen, P., Croux, C., Walczak, B. (2007). TOMCAT: A MATLAB toolbox for multivariate calibration techniques. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 85, 269-277.
- Ferguson, F.T., Johnson, N.M., Nuth, III J.A. (2015). On the Use of Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy and Synthetic Calibration Spectra to Quantify Gas Concentrations in a Fisher-Tropsch Catalyst System. *Applied Spectroscopy*, 69(10), 1157-1169.
- Flores, E., Viallon, J., Moussay, P., Wielgosz, R. I. (2013). Accurate Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy measurements of Nitrogen Dioxide ( $\text{NO}_2$ ) and Nitric Acid ( $\text{HNO}_2$ ) Calibrated with Synthetic Spectra. *Applied Spectroscopy*, 67(10), 1171-1178.

- Griffith, D.W.T. (1996). Synthetic Calibration and Quantitative Analysis of Gas-Phase FT-IR Spectra. *Applied Spectroscopy*, 50(1), 59-70.
- Griffith, D.W.T., Deutscher, N., Caldow, C., Kettlewell, G., Riggensbach, M., Hammer S. (2012). A Fourier transform infrared trace gas and isotope analyser for atmospheric applications. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, 2481-2498.
- Heise, H.M., Muller, U., Gartner, A.G., Hoischer, N. (2001). Improved Chemometric Strategies for Quantitative FTIR Spectral Analysis and Applications in Atmospheric Open-Path Monitoring. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 5(1-2), 13-28.
- Kim, M. T., Song, S., Yim, Y.J., Jang, M.W., Baek, G. (2015). Comparative Study on Infrared Irradiance Emitted from Standard and Real Rocket Motor Plumes. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 40, 779-785.
- Leytem, A. B., Dungan, R. S., Bjorneberg, D. L., Koehn, A.C. (2013). Greenhouse Gas and Ammonia Emissions from Open-Freestall Dairy in Southern Idaho. *Journal of Environmental Quality*, 42, 10-20.
- Li, Y., Wang, J. (2003). The Real Time Diagnostics of Combustion Characteristics of Solid Propellant by Remote Sensing FTIR System. *Instrumentation Science & Technology*, 31(1), 33-45.
- Lin, C., Liou, N., Sun E. (2008). Applications of Open-Path Fourier Transform Infrared for Identification of Volatile Organic Compound Pollution Sources and Characterization of Source Emission Behaviors. *Journal of Air & Waste Management Association*, 58, 821-828.
- Morrison, P.W., Taweechokesupsin, O. (1998). Calculation of Gas Spectra for Quantitative Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Chemical Vapor Deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 145(9), 3212-3219.
- Moore, K.D., Young, E., Gurell, C., Wojcik, M.D., Martin, R.S., Bingham, G.E., Pfeiffer, R.L., Prueger, J.H, Hargield, J.L. (2014). Ammonia Measurement and Emissions from a California Dairy Using Point and Remote Sensors. *Transactions of the ASABE*, 57(1), 181-198.
- Muller, U., Heise, H.M., (2001). Reliable Component Identification in Atmospheric Open-Path FTIR Spectroscopy by a Cross-Correlation Method. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 5, 50-59.
- Reiche, N., Westerkamp, T., Lau, S., Borsdorf, H., Dietrich, P., Schutze, C. (2014). Comparative study to evaluate three ground-based optical remote sensing techniques under field conditions by a gas tracer experiment. *Environ Earth Science*, 72, 1435-1441.
- Ren, Y., Li, Y., Yu, B., Wang, J., Hu, L. (2007). Combination of Neural Network and SBFM Algorithm for Monitoring VOCs Distribution by Open Path FTIR Spectrometry. *Instrumentation Science and Technology*, 35, 1-14.

- Risø National Laboratory for Sustainable Energy, Technical University of Denmark (2012). <http://130.226.56.153/ofd/ftir/downloads.htm> (dostęp 01.2012).
- Ross, K. R., Todd, L. A. (2002). Field Evaluation of a Transportable Open-Path FTIR Spectrometer for Real-Time Air Monitoring. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 17(2), 131-143.
- Rothman, L.S., Gordon, I.E., Barbe, A., Benner, D. C., Bernath, P.F., Birk, M., Boudon, V., Brown, L.R., Campargue, A., Champion, J.-P., Chance, K., Coudert, L.H., Dana, V., Devi, V.M., Fally, S., Flaud, J.-M., Gamache, R.R., Goldman, A., Jacquemart, D., Kleiner, I., Lacome, N., Lafferty, W.J., Mandin, J.-Y., Massie, S.T., Mikhailenko, S.N., Miller, C.E., Moazzen-Ahmadi, N., Naumenko, O.V., Nikitin, A.V., Orphal, J., Perevalov, V.I., Perrin, A., Predoi-Cross, A., Rinsland, C.P., Rotger, M., Simeckova, M., Smith, M.A.H., Sung, K., Tashkun, S.A., Tennyson, J., Toth, R.A., Vandaele, A.C., Auwera, J. V. (2009). The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 110, 533-572.
- Rothman, L.S., Rinsland, C.P., Goldman, A., Massie, S.T., Edwards, D.P., Flaud, J.-M., Perrin, A., Camy-Peyret, C., Dana, V., Mandin, J.-Y., Schroeder, J., Mccann, A., Gamache, R.R., Wattson, R.B., Yoshino, K., Chance, K.V., Jucks, K.W., Brown, L.R., Nemtchinov, V., Varanasi, P. (1998). The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 60(5), 665-710.
- Shao, L., Griffiths, P.R., Chu, P. M., Vetter, T. W. (2006). Quantitative Vapor-Phase Infrared Spectrometry of Ammonia. *Applied Spectroscopy*, 60(3), 254-260.
- Shao, L., Griffiths, P.R., Leytem, A.B. (2010). Advances in Data Processing for Open-Path Fourier Transform Infrared Spectrometry of Greenhouse Gases. *Analytical Chemistry*, 82(19), 8027-8033.
- Shao, L., Liu, B., Griffiths, P.R., Leytem, A.B. (2011). Using Multiple Calibration Sets to Improve the Quantitative Accuracy of Partial Least Squares (PLS) Regression on Open-Path Fourier Transform Infrared (OP/FT-IR) Spectra of Ammonia over Wide Concentration Ranges. *Applied Spectroscopy*, 65(7), 820-824.
- Schutze, C., Lau, S., Reiche, N., Sauer, U., Borsdorf H., Dietrich, P. (2013). Ground-Based Remote Sensing with Open-Path Fourier-Transform Infrared (OP-FTIR) Spectroscopy for Large-Scale Monitoring of Greenhouse Gases. *Energy Procedia*, 37, 4276-4282.

## **Open Path FT-IR Spectra Analysis Method for Monitoring of Environment and Processes with Varying Conditions**

### **Abstract**

Open-Path Fourier Transform Infrared (OP-FTIR) can be used for monitoring of atmospheric environment. The open path technique is based on the measurement of the absorption along the atmosphere path between radiation source and spectrometer. Measurement paths used in this method have a considerable length – from tens of meters to several kilometers. The main advantage of OP-FTIR spectrometry is the possibility of continuously and simultaneously measuring concentrations of multiple compounds. Unfortunately, quantitative analysis of the spectra of such measurements is a difficult issue due to the changing atmospheric conditions and overlapping of the absorption spectra of various components. Numerous algorithms used for the interpretation of the measured spectra have been proposed. They can be classified into methods using classical chemometric calibration and iterative algorithms. Classical Least Square CLS and Partial Least Square PLS are the most commonly used methods of OP-FTIR spectrometry. Iterative methods are based on comparing measured data with synthetic spectra, that is computational models of investigated optical path transmission. For this purpose, databases such as HITRAN are used. Transmission model must take into account not only the spectral characteristics of gases, but also the measuring instrument influence on the measured spectrum. As an example of modeling the spectra of  $\text{NH}_3$  and  $\text{HCl}$  gas are used. Modeling of gas spectra with different resolution is shown.

Classical methods of building a chemometric calibration model require appropriate reference samples. This is usually associated with considerable cost and time-consuming calibration process. In addition, correct calibration requires maintaining the same conditions during the calibration, as in practical measurements. This is possible only in the case of laboratory measurements. In particular, it is necessary to maintain a constant temperature and pressure of examined substances. It is connected with changes in width and intensity of gas rotational lines. In classical spectroscopy, changing environmental conditions require new calibration measurements. In the open path spectroscopy, changes in conditions occur naturally along with the changes in the examined environment (object, process). If the measurement conditions in the environment differ from those in calibration measurements, significant errors in determining the content of the ingredients may appear. Greater changes in conditions may occur in a variety of chemical or physical processes. Sometimes it is not possible to per-



form measurements in conditions similar to those occurring in a particular industrial facility. In such cases, synthetic spectra may be used in two ways: in an iterative process to compare with measured spectra or to form a chemometric calibration models. In the latter case, the problem of changing conditions can be solved in several ways. The simplest method is to build separate calibration models for all conditions that can occur during the measurement. However, in order to use this method, it is necessary to measure the existing conditions and choose an appropriate local model. Another method is to correct the measured spectra and to adapt them to the standard conditions. The third option is to build global models. The spectra of all the conditions that may occur during the measurement are then used for building a calibration model. Then, the effect of temperature on the determination of gas content for local calibration models is investigated. Finally, a global calibration model insensitive to temperature changes in 10-40°C range is built.

**Słowa kluczowe:**

otwarta ścieżka, FTIR, analiza widm, wpływ temperatury

**Keywords:**

open path, FTIR, spectrum analysis, temperature influence