

Scientific and technical journal «Technogenic and Ecological Safety»

RESEARCH ARTICLE
OPEN ACCESS

ІДЕНТИФІКАЦІЯ РЕЧОВИН У ВІДКРИТІЙ АТМОСФЕРІ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ВИМІРЮВАНЬ ФУР'Є-СПЕКТРОРАДІОМЕТРА

Ковальов О. О.¹, Титаренко А. В.¹¹Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

УДК 614.0.06+535.243.25

DOI: 10.52363/2522-1892.2023.1.7

Отримано: 27 лютого 2023

Прийнято: 31 березня 2023

Cite as: Kovalev A., Titarenko A. (2023). Identification of concentrations of substances in the open atmosphere with the processed measurement of the Fourier spectral radiometer. Technogenic and ecological safety, 13(1/2023), 50–61. doi: 10.52363/2522-1892.2023.1.7

Анотація

Проведено теоретичне обґрунтування вибору методу безпробовідборного визначення речовин у відкритій атмосфері та обрано метод оперативного дистанційного безпробовідборного газоаналізу атмосферного повітря в умовах надзвичайних ситуацій. У результаті аналітичного огляду методів безпробовідборного визначення речовин у відкритій атмосфері встановлено, що найбільш доцільним є застосування оптичних спектральних методів контролю якості атмосферного повітря складу атмосфери, які засновані на реєстрації електромагнітного випромінювання та аналізі хімічного складу об'єкта спостереження.

Для визначення ефективного методу дистанційного моніторингу складено аналітичну класифікацію оптичних спектральних методів дистанційного моніторингу: лідарні методи, акустооптичні фільтри, кореляційні спектрометри, інтерференційні світлофільтри з перенаштуванням, застосування інтерферометра Фабрі-Перо або Фур'є спектрометрії. Визначено, що для вирішення задачі безпробовідборного аналізу речовин у відкритій атмосфері найбільш доцільно застосування інфрачервоного Фур'є-спектрометра середнього спектрального дозволу, що працює в пасивному режимі у вікні прозорості атмосфери 7...14 мкм і дозволяє отримувати експериментальну інформацію в режимі реального часу.

Розроблено алгоритми чисельного вирішення задачі ідентифікації речовин та визначення їх концентрацій за інфрачервоними спектрами середньої роздільної здатності в області 7...14 мкм, отриманими на ІЧ Фур'є-спектрометрії. Алгоритми дозволяють встановлювати речовини за одиничним спектром відкритої атмосферної траси. Замість розгляду багатовимірної системи лінійних рівнянь пропонується вирішувати одне чи кілька одномірних завдань. Перехід від одномірного завдання здійснюється методами кореляційного аналізу. Досліджено вплив шумів у вихідному спектрі на величину похибки визначення концентрацій. Встановлено, що помилка розв'язання зворотної задачі лінійно зростає зі збільшенням середньоквадратичного значення шуму у вхідному спектрі.

Ключові слова: Фур'є-спектроскопія, інфрачервоні спектри, дистанційний газоаналіз, ідентифікація речовин, відновлення концентрацій, шуми.

Вступ

Ризик виникнення аварійних ситуацій з викидом забруднюючих речовин до атмосферного повітря, пов'язаний з функціонуванням підприємств, технологічний процес яких пов'язаний з високими температурами, тисками, використанням вибухонебезпечних хімічних речовин; виробництвом, зберіганням, транспортуванням і використанням паливно-мастильних матеріалів; теплоенергетикою та іншими факторами техногенної небезпеки.

Масштаб, характер наслідків небезпечних ситуацій класифікують як незначний – локального характеру, і глобальний – з катастрофічним наслідками, наприклад, при аварії на Чорнобильській атомній електростанції. Здатність різних шарів атмосферного повітря рухатися з великою швидкістю в різних напрямках призводить до ризику забруднення значних площ шкідливими і токсичними речовинами, що вимагає проведення оперативного тропосферного контролю для прийняття зваженого рішення з визначення умов проведення ліквідації надзвичайної ситуації (НС) та необхідності евакуації населення із зараженої місцевості [1].

В умовах швидкого розвитку надзвичайної екологічно небезпечної ситуації актуальним є

запровадження дистанційного (безпробовідборного) газового аналізу повітряного середовища для проведення безперервного екологічного моніторингу стану атмосфери; контролю за шкідливими викидами промислових підприємств; виявлення витоків на газопроводах; виробничий моніторинг середовища в умовах підвищених температур та тисків; оперативного аналізу в швидко мінливих умовах, де неможливо проводити відбір проб, тощо.

Таким чином, актуальною науково-технічною проблемою контролю стану атмосферного повітря в умовах надзвичайної ситуації є розробка технічних засобів проведення дистанційного (безпробовідборного) газового аналізу повітряного середовища.

1 Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Проведений аналіз методів безпробовідборного визначення речовин у відкритій атмосфері встановив, що на сьогоднішній день серед усіх систем дистанційного контролю лідируюче положення займають системи, засновані на оптичних методиках контролю складу атмосфери. Ці спектральні методи аналізу засновані на реєстрації характерних спектрів речовин, обробки

отриманих спектрів, ідентифікації речовин за характерними лініями в спектрах на дифрактометрі. Відповідно до методики спектрального аналізу розраховуються лінії та смуги поглинання (випромінювання) для одно- та багатоатомних молекул [2, 3].

У ході роботи проведено аналітичний огляд основних оптичних спектральних методів безпробовідбірного аналізу речовин з метою встановлення прийняттого методу в умовах надзвичайних аварійних ситуацій при відсутності можливості відбору проб і експрес аналізу їх складу на об'єкті.

1. Лідари (LIDAR - LightDetectionAndRanging) є оптичними системами локації та спектрального аналізу, засновані на ефектах непружного розсіювання та поглинання. Конструктивно лідари поділяються по типу лазера, що застосовувані в їх конструкції [4]. Серед основних типів лідарних систем відзначені топографічні лідари; лідари зворотного розсіювання; флюорисцентні лідари; лідари диференціального поглинання [5]. За наявним оглядом технічних характеристик лідарних систем, принципів їх роботи та сфер застосування надано порівняльний аналіз основних методів лазерної спектроскопії (абсорбційні, випромінювальні, калориметричні), описуються ефекти, що виникають при цьому і області застосування [6, 7]. Лідарні комплекси дозволяють вимірювати дальність і кутові координати об'єктів, що рухаються [8]; вимірювати параметри поверхні [9]; дослідити атмосферні аерозолі; визначати концентрації [10], координати та динаміку газових компонентів [11]. До недоліків лідарних методів дистанційного моніторингу речовин у відкритій атмосфері віднесено такі умови їх експлуатації: необхідність використання потужних лазерів, що призводить до збільшення габаритів та ваги вимірювального комплексу, потребує великого енергоспоживання, та відповідно обумовлює значну вартість лідарних комплексів; а також недостатня мобільність та складність організації роботи у польових умовах.

2. Спектральні акустооптичні газоаналізатори (акустооптичні фільтри) засновані на принципі дифракції світла на ультразвукових хвилях, що дозволяє з широкого спектра оптичного випромінювання виділяти вузький інтервал довжин хвиль, які задовольняють умові Вульфа-Брегга. Змінюючи частоту звукових хвиль, можна переміщати ділянку довжин хвиль по спектру в досить широкому діапазоні. Перевагою цього принципу роботи спектроаналізатора на базі акустооптичних фільтрів є можливість вимірювання спектрального коефіцієнта поглинання звуку специфічної для кожного забруднювача довжини хвилі, для чого використовується потужне зовнішнє джерело підсвічування (УФ та видимого діапазону спектра), що встановлюється співвісно з газоаналізатором. На відстані до 100 м (оптимальна) і потрібній висоті розміщують оптичний ретровідбивач, від якого зондуєчий пучок світла відбивається і повертається назад. Для цього типу

газоаналізаторів діапазон довжин хвиль 250...470 нм, максимальна кількість спектральних каналів – 2500, мінімальний час вимірів – 30 с, енергоспоживання – 500 Вт, час виходу у робочий режим – 15 хв [12, 13].

Завдяки розробці нових матеріалів та високоточних технологій, прилади дистанційного газоаналізу з акустооптичними фільтрами використовують провідні світові космічні агенції (НАСА, ЕКА, JAXA) для наукових та проектно-конструкторських робіт щодо дистанційного дослідження складу планетних атмосфер [14]. Недоліками акустооптичних газоаналізаторів є необхідність використовувати виносний оптичний ретровідбивач, який заздалегідь встановлюється на місцевості на оптимальній відстані та потрібній висоті щодо рухомої станції або стаціонарного поста. Від нього відбивається зондуєчий пучок, що повертається в газоаналізатор. Таку конструкцію в екстремальних умовах вкрай важко реалізувати. Недоліком є невеликі можливості для оцінки стану атмосфери в умовах НС – незначна кількість компонентів ідентифікується.

3. Кореляційні спектрометри працюють за диференціальною схемою, використовуючи два фільтри (або дві спектральні лінії випромінювання лазера, або світлодіода) реєструють дві спектральні лінії, одна з яких налаштована на максимум смуги поглинання, а інша на максимум смуги пропускання речовини [15]. За зміною різниці та відношення сигналів відзначають наявність речовини та визначають її концентрацію. Такий спосіб фільтрації має невелику селективність, його найбільш доцільно застосовувати при аналізі газів, що мають спектри з широкими смугами поглинання [16]. Замість одиночних оптичних фільтрів запропоновані оптичні маски, що дозволяють значно підвищити різницю сигналів за рахунок формування спектру пропускання приладу, що корелює зі структурою коливально-обертальних або електронних смуг поглинання досліджуваного компонента газової суміші [13].

Застосування кореляційних спектрометрів для дистанційного моніторингу речовин у відкритій атмосфері є недоцільним з таких причин: конструктивна складність оперативного використання - для спостереження кореляцій розсіяного випромінювання в часі, необхідно використовувати лазерне випромінювання, яке є когерентним та монохроматичним, що призводить до збільшення габаритів та ваги вимірювального комплексу. При цьому розмір досліджуваних об'єктів повинен бути порівняний з довжиною світлової хвилі, для більш дрібних частинок падаюче світло розсіюється рівномірно за всіма напрямками, що ускладнює процес ідентифікації речовин. У лабораторних умовах можливе використання рентгенівських джерел випромінювання, довжина хвилі яких дуже мала, що дозволяє вивчати структури молекулярного масштабу.

4. Інтерференційні світлофільтри з переналаштуванням застосовуються як

монохроматизуючий елемент, що дозволяє підвищити світлосилу, спростити конструкцію і збільшити швидкість сканування порівняно з класичними монохроматорами. При їх використанні можливе керування світлосилою та спектральною роздільною здатністю [5]. На їх основі побудовані пробовідбірні ІК-аналізатори [9], призначені для оперативного контролю небезпечних домішок токсичних газів більше 100 видів, таких як аміак, бензол, фосген та ін.

5. Інтерферометр Фабрі-Перо (ІФП) – багатопроменевий спектральний прилад з двовимірною дисперсією та високою роздільною здатністю. Світлосила ІФП у 10...100 разів вища, ніж у класичних спектрографів [19]. На даний час ІФП вважається одним з перспективних напрямків створення спектрорадіометрів зображень, що дозволяють ідентифікувати велику кількість забруднюючих речовин, мати розподіл інтегральних концентрацій у просторі [20]. Істотним недоліком як інтерферометра Фабрі-Перо, так і інтерференційних світлофільтрів з переналаштуванням для дистанційного моніторингу речовин у відкритій атмосфері є необхідність зовнішнього підсвічування, що вкрай важко реалізувати в умовах НС.

6. Фур'є-спектрометри – модуляційні спектральні прилади, в яких для отримання спектра необхідно провести зворотне перетворення Фур'є сигналу, що експериментально реєструється [21]. Фур'є-спектрометри забезпечили підвищення спектральної роздільної здатності, інформативності та швидкості отримання інформації у порівнянні з іншими оптичними спектрометрами. Дані комплекси набули особливого поширення як сигнальні системи пасивного типу швидкого дистанційного виявлення речовин, у цьому випадку подібні комплекси називають фур'є-спектрорадіометри (ФСР) [22].

Ефективна робота ФСР відзначена в ІЧ області спектра, на яку припадає максимум спектральної яскравості енергетичної світності об'єктів спостереження. ФСР комплекси здатні вимірювати інтегральну концентрацію, що дозволяє надати координати хмари забруднюючих речовин, обмежуючись лише значеннями кутів піднесення та місця. Максимальна дальність у сучасних ФСР становить 5...6 км при мінімально виявленій інтегральній концентрації – до одиниць ppm на квадратний метр.

Характерними перевагами ФСР комплексів є простота їх конструкції, високий рівень автоматизації вимірювань, мала вага, низьке енергоспоживання (десятки ватів), а також низька вартість [24].

Істотним недоліком ФСР систем є необхідність заздалегідь мати спектр чистої траєкторії спостереження (без наявності забруднюючих речовин), для подальшого оперативного порівняння та виявлення забруднюючих і отруйних речовин в атмосфері, що не завжди можливо виконати, особливо в умовах НС.

Таким чином, за результатами вивчення щодо можливостей оптичних спектральних методів безпробовідбірного аналізу показало, що

ефективними методиками контролю складу атмосфери в режимі реального часу НС є лідарні комплекси та ФСР системи, які набули особливого поширення як системи пасивного типу.

Лідари, використовуючи потужне джерело підсвічування, дозволяють отримувати більше, ніж методики пасивного типу, співвідношення сигнал/шум і велику дальність дії, можливість виявляти мікро- та навіть наноконцентрації речовин, а також досліджувати форму і геометричні розміри хмари речовин. Однак, необхідність постійного застосування джерела випромінювання накладає технічні, економічні та інші обмеження застосування даних систем. Комплекси ФСР як системи моніторингу речовин пасивного типу реєструють власне теплове випромінювання і працюють у ІЧ діапазоні 7...14 мкм, на який припадає максимум природного теплового випромінювання. Коливально-обертальний спектр є унікальним ідентифікатором речовини, на базі якого створено низку атласів, картотек та баз спектральних даних індивідуальних речовин, серед яких існують банки спектрів індивідуальних хімічних сполук у ІЧ діапазоні спектру (понад 1000 сполук).

Для вирішення завдань дистанційного зондування атмосфери запропоновані мобільні Фур'є-спектрометри [23]. Конструкції Фур'є-спектроскопічних систем обладнані одноелементним фотоприймачем та ручною системою наведення на об'єкт дослідження. Серед таких моделей відзначені вироби фірм Midac (www.midac.com) і EDO corporation (www.nycedo.com), спектральна роздільна здатність яких досягає $0,15 \text{ см}^{-1}$ в робочому діапазоні 7...40 мкм, мінімально виявлені концентрації при наявності зовнішнього ІЧ-джерела підсвічування $0,1...15 \text{ ppb}$. До другого покоління мобільних фур'є-спектрорадіометрів відносять близькі за своїми параметрами вироби MR100 та MR200 фірми «Bomem» (www.bomem.com) та K300 фірми «Kayser» (www.kayser.it). Моделі серії MR забезпечують спектральну роздільну здатність $0,2...32 \text{ см}^{-1}$, швидкість сканування 2...100 спектрів/с в спектральному діапазоні 2...15 мкм. Рекомендовані довжини трас виміру для активних методик 5–500 м. Сучасні моделі фур'є-спектрорадіометрів більш технічно досконалі, орієнтовані на роботу в пасивному режимі. Це розробки фірм «Bomem» (модель CATSI), «Bruker» (модель OPAG22), «BlockingEngineering» (моделі Model 100, Model 500 та BlockI-Spec). Моделі MCAD та PORTHOS є повністю автоматизованими комплексами та призначені для роботи в діапазоні 7...14 мкм з метою ідентифікації отруйних речовин та індустриальних екоотоксикантів в атмосфері при дальності дії 0,1...5 км [24].

Для роботи у натурних умовах доцільним є застосування методик пасивного типу [25]. У цьому випадку реєструється власне теплове випромінювання об'єктів, що знаходяться на лінії огляду, тому не потрібне застосування потужних високотемпературних і стабільних джерел підсвічу-

вання. Одним з перспективних напрямів серед оптичних методів дистанційного газового аналізу є застосування інфрачервоних Фур'є-спектро-радіометричних систем (ІЧ ФСРС) [1]. Системи ІЧ ФСРС мають велику світлосилу, дозволяють ефективно працювати в пасивному режимі, дозволяють у сукупності з розробленими чисельними методами та програмними комплексами створювати автоматизовані системи дистанційного газового аналізу, що працюють у режимі реального часу.

Математичні алгоритми, що використовуються в програмному забезпеченні сучасних Фур'є-спектроскопічних систем є закритими даними та являють комерційну таємницю фірм розробників «Bruker», «Vomem», «Kaiser» та ін., тому при створенні ІЧ ФСРС та проведенні експериментальних досліджень актуальним теоретично-практичним завданням є обробка результатів вимірювань. Це передбачає створення алгоритмів, що дозволяють переводити інформацію, що реєструється, у форму спектральних даних, інтерпретувати спектральну інформацію. Для ідентифікації речовин у відкритій атмосфері та відновлення значень їх концентрацій застосовується безпосередній розрахунок спектра траси спостереження, що містить сигнатури всіх речовин і поверхонь на лінії огляду приладу, з використанням загальнодоступних спектральних баз даних типу HITRAN та GEISA. Проведення подібних процедур вимагає високої кваліфікації дослідника та потребує значного часу, що унеможливує роботу в натурних умовах у режимі реального часу. Альтернативним варіантом реалізації експрес-аналізу є застосування методу регресійного аналізу нормованого спектра цільових речовин у атмосфері [26].

Для розрахунку нормованого спектра реєструються два спектри: сумарний спектр траси спостереження при очікуваній присутності цільової речовини та спектр підстилаючої поверхні без цільових речовин на лінії огляду (фоновий спектр). У ряді випадків принципово неможливо реєструвати фоновий спектр і необхідно розробити методику проведення газового аналізу у відкритій атмосфері за одиничним зареєстрованим спектром [7]. Так, запропонована методика ідентифікації речовин за одиничним спектром, отриманому на ІЧ ФСРС. В основі алгоритму інтерпретації інфрачервоних спектрів лежить лінійна сферова модель переносу випромінювання, що дозволяє звести завдання відновлення концентрацій до системи лінійних рівнянь алгебри (СЛРА). Однак, некоректно поставлене завдання призводить у ряді випадків до недостатньо коректної матриці системи [27].

Ідея даної роботи полягає в вирішенні задачі визначення речовин, які неможливо безпосередньо ідентифікувати, їх концентрацій за властивостями спектрів середньої роздільної здатності в інфрачервоній області 7...14 мкм. Ці спектри спостерігаються безпосередньо, їх характеристики відзначені відповідністю до дії зовнішніх чинників і величин, що їх визначають.

2 Мета та завдання дослідження

Мета роботи – розвиток методу оперативного дистанційного аналізу атмосфери з використанням ІЧ Фур'є-спектро-радіометра, шляхом розробки алгоритмів чисельного вирішення задачі ідентифікації речовин та відновлення їх концентрацій за інфрачервоними спектрами середньої роздільної здатності в області 7...14 мкм.

Для досягнення поставленої мети вирішені такі завдання:

1) розробити чисельні процедури чисельного розв'язання задачі ідентифікації речовин, що дозволяють на основі попереднього моделювання спектру атмосферної траси виключити з розгляду атмосферні складові;

2) дослідити вплив малих шумів у вхідних спектрах на похибки відновлення концентрацій та визначити рівні невідповідності у вирішенні зворотного завдання для характерних шумів у вхідних спектрах.

3 Ідентифікація речовин та відновлення їх концентрацій за інфрачервоними спектрами

3.1 Математичний метод обробки даних, отриманих на Фур'є-спектрометрах

Інфрачервоний Фур'є-спектро-радіометр (ІЧ ФСР) реєструє власне теплове випромінювання всіх об'єктів (атмосфера, цільові речовини, фонові підстилаюча поверхня) на лінії огляду. Температури газових компонентів на протяжності траси спостереження прийняті постійними, оскільки температурні перепади вздовж траси не перевищують кількох градусів. При наявності температурних градієнтів вважають, що газова складова випромінює за певної ефективної температури (рис. 1).

Підстилаюча поверхня випромінює як абсолютно чорне тіло, що виправдано для більшості як природних, так і штучних поверхонь. Розсіяння випромінювання не враховують. За визначених умов проведення дослідження нормований спектр газової складової запишеться у вигляді [28]:

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

де $\tau_{\Sigma}(v)$ – нормований на одиницю спектр пропускання траси, що містить у собі сигнатури всіх об'єктів та речовин на лінії спостереження ФСР; $B(v)$ – спектр, який отримується в експерименті; $P(T_1, v)$ – функція Планка; T_1 – ефективна температура газової складової траси спостереження; T_0 – ефективна температура підстилаючої поверхні; $D_{\Sigma}(v)$ – оптична густина траси спостереження.

Для суміші хімічно не взаємодіючих газів оптична щільність – адитивна величина [28], тому рівняння (1) надається у вигляді СЛР:

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

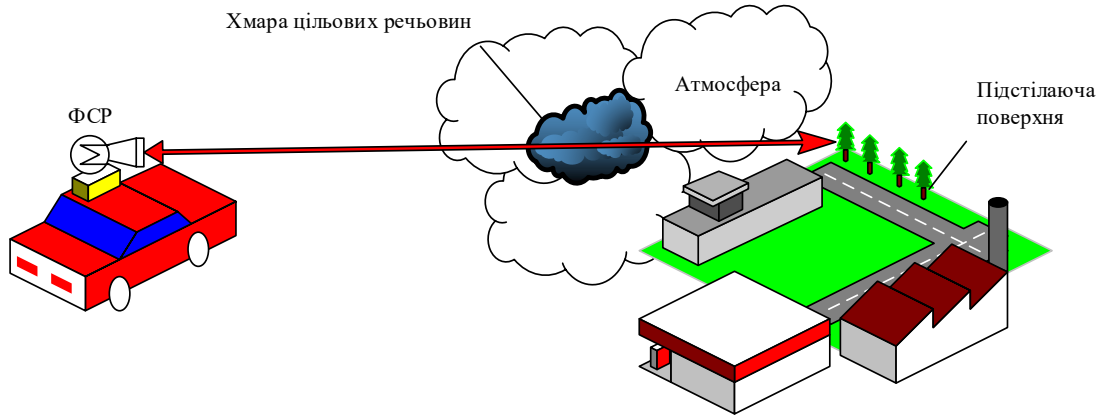


Рисунок 1 – Спрощена фізична модель методики безпробовідбірної моніторингу речовин у відкритій атмосфері

де $k_i(\nu)$ – спектральний коефіцієнт екстинкції i -ї речовини; C_i - інтегральні концентрації i -ї речовин, що є на лінії огляду.

У матричному вигляді рівняння (2) надається таким чином

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

де $K = \{k_i(\nu_j)\}_{i=1 \dots J}^{j=1 \dots J}$ – матриця референтних спектрів речовин, де I – кількість референтних спектрів речовин, що входять до газової суміші; J – розмір спектра за хвильовими числами); $C = \{C_i\}_{i=1 \dots I}$ – масив (вектор) шуканих інтегральних концентрацій, які є позитивними величинами та не перевищують концентрації насичення C_i^{\max} ; $D_{\Sigma} = \{D_{\Sigma}(\nu_j)\}_{j=1 \dots J}$ – вектор значень оптичної щільності траси спостереження, що містить помилки вимірювання.

Складові матриці K параметри k_{ij} зазвичай визначаються в лабораторних експериментах, тому містять похибки вимірювання. Стовпці матриці K входять до складу бази даних еталонних (референтних) спектрів ІЧ ФСРС.

Завдання подібного роду відносяться до класу, так званих, зворотних задач, коли необхідно встановити кількісні характеристики явища за результатами вимірювань їх непрямих проявів [29]. Оскільки матриця K -системи та права частина D_{Σ} містять похибки вимірювань, то система виду (3) майже завжди несумісна.

Квазірішення такої задачі знаходиться традиційним методом найменших квадратів, яке може бути невідповідним до множини значень шуканих змінних $C_i \in [0, C_i^{\max}]$ і нестійким в асимптотичному сенсі. Якщо рішення формально стійке, то норма матриці $\|K^T K\|$ є малою. Це означає, що невеликі помилки у вхідних даних призводять до великих похибок у рішенні, що унеможлиблює фізичну інтерпретацію отриманого рішення. Так, при розв'язку системи (3) 5 %-вий шум у вхідному спектрі D_{Σ} може привести до

100 %-вої похибки визначення концентрації для ряду речовин, а 10 %-вий шум (наприклад, для суміші речовин етилен, аміак, метанол, етанол) – до похибки близько 1000 % розрахункового значення C за рівнянням [30]

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

Виходячи з вищесказаного, зворотне завдання (3) відноситься до класу некоректно поставлених завдань, для вирішення яких необхідне застосування спеціальних методів розв'язання [9]. У разі критично низької обумовленості матриці системи $K^T K$, завдання слід зводити до ідентифікації не окремих речовин, а класів речовин, для яких обумовленість системи буде вище. У цьому випадку говорять про ідентифікацію в експерименті речовини з даного класу та визначення кількісного вмісту цього класу речовин.

3.2 Розробка процедури чисельного розв'язання задачі ідентифікації речовин

У дослідженні запропоновані чисельні процедури вирішення завдання ідентифікації речовин за час, що не перевищує 1 с при використанні сучасних обчислювальних систем. За таких умов можливе їх застосування при побудові систем дистанційного газоаналізу для роботи у режимі реального часу.

Права частина системи (3) містить сигнатури цільових речовин і атмосферних складових. Зважаючи на адитивність оптичної щільності, можна записати розкладання сумарного нормованого спектру на атмосферну складову та спектр цільових речовин:

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

де $\tau_{am}(\nu)$ – спектр атмосферної траси, $\tau_{sub}(\nu)$ – спектр цільових речовин.

За наявності попередньо зареєстрованого атмосферного спектра, для цільових речовин спектр може бути отриманий безпосередньо [1]. Якщо такого спектру немає та відсутня метеорологічна

інформація щодо складу атмосфери (хімічний склад, профілі тиску та вологості тощо), то процедура отримання атмосферного спектра стає оптимізаційним завданням.

На попередньому етапі обробки експериментального спектра $\tau_{\Sigma}(v)$ проводиться математичне моделювання спектра атмосферних складових без відновлення точних значень концентрацій атмосферних поглиначів. Отриманий у результаті математичного моделювання спектр є основою для виділення нормованого спектра цільових речовин, концентрації яких необхідно встановити. Таким чином скорочується розмірність вихідної лінійної задачі та час, необхідний для її вирішення, що важливо для систем, що працюють у режимі реального часу.

Після моделювання спектру атмосферної траси обчислюється спектр цільових речовин за рівнянням

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

У результаті система (3) визначається у новому вигляді, де в правій частині системи D_{sub} присутні лише спектральні лінії цільових речовин:

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

Спектр оптичної щільності $D_{sub}(v)$ може містити сигнатури однієї або кількох цільових речовин, причому невідомо яких саме. Оскільки невідомо, які саме цільові речовини присутні у спектрі, матриця K -системи містить еталонні спектри всіх речовин бази даних (більше 50 найменувань), що робить матрицю системи надлишковою.

Рішення СЛРА (7) є некоректним оберненим завданням, розв'язок якого знаходять шляхом мінімізації нев'язки експериментального та еталонного спектру з встановленими обмеженнями на всьому можливому просторі рішень (розмірність простору визначається розмірністю бази даних еталонних спектрів). Для ефективного розв'язання таких задач можна застосовувати, наприклад, спеціалізовані біологічні алгоритми [1].

З фізичної постановки завдання відомо, що в спектрі домішок не може утримуватися більше трьох речовин (оптимально одна), інакше ймовірність правильної ідентифікації речовин різко падає. Тому необхідно розробити альтернативний підхід до вирішення зворотного завдання газового аналізу, який дозволяв би шляхом статичних оцінок ідентифікувати речовину, що більш точно відповідає експериментальному спектру з бази даних еталонних спектрів. Надалі провести кількісний аналіз з відновлення концентрації. При такому алгоритму проведення обробки даних дистанційного газоаналізу немає потреби вирішувати зворотне багатовимірне завдання у вихідній постановці.

Таким чином, запропоновано замість вирішення багатовимірної СЛР виду (7) застосувати

кореляційний аналіз і визначити цільову речовину за спектром, що статистично більш близький до експериментального $\tau_{sub}(v)$.

Наданий підхід близький до алгоритмів регуляризації, що використовують інформацію про розрідженість рішення, тобто про наявність точного рішення кінцевої задачі при невеликій кількості ненульових компонент [22, 23]. Ці підходи успішно використовуються у додатках до хімічних та біологічних завдань [14].

Оскільки вихідними для аналізу даними є спектр $B(v)$ і отриманий шляхом підстроювання двох функцій Планка спектр пропускання $\tau_{sub}(v)$, то будуються чисельні процедури розв'язку поставленої задачі для спектру $\tau_{sub}(v)$, спектральна похибка якого відома.

Попередньо створюється база даних спектрів цільових речовин, де для відомих концентрацій C_{db}^i зберігаються еталонні спектри $\tau_{db}^i(v) = \exp(-D_{db}^i(v))$.

При проведенні кореляційного аналізу для кожної речовини з бази даних та експериментального спектра розраховується коефіцієнт кореляції:

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

де $\langle \tau_1(v), \tau_2(v) \rangle = \int_{V_{min}}^{V_{max}} \tau_1(v)\tau_2(v)w_{sub}(v)dv$ – скалярні

добутки, $\bar{\tau} = \int_{V_{min}}^{V_{max}} \tau(v)w_{sub}(v)dv$ – середні значення,

$w_{sub}(v)$ – вагова функція.

Речовина, для якої коефіцієнт кореляції виявився найбільшим і перевищив наперед задане граничне значення, вважається ідентифікованим для завдання у постановці (7). Порогові значення визначаються емпірично. Далі проводиться кількісний аналіз відновлення концентрацій, що становить мінімізацію функціонала виду:

$$\begin{aligned} \Theta(\tilde{c}_i) &= \int_{V_{min}}^{V_{max}} \left[e^{-D_{db}^i(v)\tilde{c}_i} - \tau_{sub}(v) \right] w_{sub}(v)dv; \\ \Theta(\tilde{c}_i) &\rightarrow \min_{\tilde{c}_i} \end{aligned} \quad (9)$$

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

де C_i – шукана інтегральна концентрація ідентифікованої i -ї речовини; $w_{sub}(v)$ – вагова функція, що відображає спектральну помилку, а також враховує попередні етапи обробки спектра.

З урахуванням лінійної залежності спектральної помилки і нормованого спектру, з урахуванням відношення (6), вагову функцію записують як

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

де величина $\sigma_{\Sigma}^2(v)$ – дисперсія спектральної помилки спектра $\tau_{\Sigma}(v)$, яка визначається як похибка непрямих вимірів (1):

$$\sigma_{\Sigma}^2 = \left(\frac{\sigma_{\tau_{\Sigma}}}{\sigma_B} \right)^2 \cdot \sigma_B^2 = \left(\frac{\sigma_B}{P(T_0, v) - P(T_1, v)} \right)^2, \quad (10)$$

де $\sigma_B^2 = const$ – дисперсія спектральної помилки у вимірюваному спектрі $B(v)$.

Функціонал (9) диференціюють по C , оптимізацію проводять шляхом градієнтного спуску. Після ідентифікації однієї речовини та відновлення її концентрації з спектру за формулою (6) віднімається внесок цієї речовини. Процедури (8) і (9) повторюються наново. Таким чином, замість вирішення багатовимірної системи рівнянь виду (3) пропонується розв'язок однієї або кількох одновимірних задач, для яких виконані умови коректності. Така послідовність дій дозволяють у звичайних практичних умовах ідентифікувати цільові речовини і відновити їх інтегральні концентрації.

3.3 Моделювання спектра атмосферної траси

Моделювання атмосферного спектра можна проводити не лише на основі спектрів газових складових, але й на основі спектрів атмосферних трас. Для цього розглянемо M атмосферних спектрів $D^j, j=1...M$, кожен з яких визначається внеском поглиначів $H_2O, CO_2, O_3, NO_2, N_2O$ та деяких інших. Для суміші не взаємодіючих газів правильне співвідношення:

$$D^j = \sum_{i=1}^N D_i z_i^j, \quad (11)$$

де D^j - j -й спектр оптичної щільності атмосферної траси; i - номер атмосферного газу; j - номер експериментального спектра атмосфери; N – число атмосферних газів; D_i – спектр i -го атмосферного газу (поглинача); z_i^j - відносна інтегральна концентрація i -ї складової атмосфери, що відповідає j -му атмосферному спектру D^j , дорівнює відношенню поточної інтегральної концентрації до концентрації, для якої отримано референтний спектр.

Для розрахунку атмосферного спектра використовують лінійну комбінацію спектрів атмосферних трас:

$$D_{am} = \sum_{j=1}^M D^j \gamma^j, \quad (12)$$

де $D_{am} = D_{am}(v)$ – спектр атмосферної траси для поточного виміру, γ^j – коефіцієнти пропорційності.

Вираз (12) з урахуванням відносної інтегральної концентрації може бути наданий у такому вигляді:

$$D_{am} = \sum_{i=1}^N D_i z_i', \quad (13)$$

де z_i' - відносні інтегральні концентрації атмосферних складових, що відповідають експериментальному спектру сумарної оптичної густини $D_{\Sigma}(v)$:

$$D_{am} = \sum_{j=1}^M \gamma^j \sum_{i=1}^N D_i z_i^j = \sum_{i=1}^N D_i \sum_{j=1}^M \gamma^j z_i^j = \sum_{i=1}^N D_i z_i' \quad (14)$$

Коефіцієнти пропорційності при оптичних густинах матимуть вигляд:

$$\sum_{j=1}^M \gamma^j z_i^j = z_i'. \quad (15)$$

Таким чином, за відсутності шумів у спектрах та при виконанні умов лінійності атмосферного спектру щодо спектрів фонових речовин для розв'язку системи (15) щодо $\{\gamma_i\}$ (моделювання атмосферних спектрів за лінійною моделлю) необхідно, щоб число вимірюваних спектрів атмосферних трас було не менше кількості основних атмосферних речовин $M \geq N$, а ці спектри були лінійно незалежні $\text{rang} \{z_i^j\} \geq N$.

Підтримкою реалізації запропонованого алгоритму є спроектована база даних нормованих спектрів атмосферних трас, зареєстрованих для різних кутів піднесення та погодних умов, де враховані профілі вологості, масові частки поглиначів. Розмір бази визначався кількістю основних поглиначів атмосфери, суттєвих для приземних трас у вікні прозорості атмосфери 7–14 мкм. Практика застосування методики на реальних атмосферних трасах показує, що достатньо шести атмосферних спектрів для моделювання оперативного спектру атмосферного повітря.

Відповідно до виразу (12) розраховується

$$\text{атмосферний спектр } D_{am}(v) = \exp \left(- \sum_{k=1}^M \gamma_k D_k(v) \right),$$

нев'язка якого з експериментальним спектром $\tau_{\Sigma}(v)$ є мінімальною відповідно до мінімізації функціонала виду:

$$\Phi(\Gamma) = \int_{V_{\min}}^{V_{\max}} (\rho^2(v, \Gamma) + e^{-\rho(v, \Gamma)}) w_{\Sigma}(v) dv \rightarrow \min_{\Gamma} \quad (16)$$

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

де $\Gamma = \{\gamma^j\}_{j=1 \dots M}$ – шукані коефіцієнти; $w_\Sigma(v)$ – вагова функція; $\int_{V_{\min}}^{V_{\max}} \rho^2(v, \Gamma) w_\Sigma(v) dv$ – квадрат нев'язки розрахункового та експериментального спектрів; $\int_{V_{\min}}^{V_{\max}} \exp(-\rho(v, \Gamma)) w_\Sigma(v) dv$ – штрафна функція, що дозволяє проводити мінімізацію на множині, $\tau_\Sigma(v) \leq \tau_{\text{ам}}(v)$ згідно з виразом (5).

Вагова функція нормована на одиницю і відображає спектральну помилку: $w_\Sigma(v) = \frac{1}{\sigma_\Sigma^2(v)}$.

Оскільки функціонал (16) диференціюємо за множиною коефіцієнтів пропорційності Γ , то для оптимізації застосовується метод градієнтного спуску.

4 Дослідження впливу малих змін вхідної інформації на відновлені концентрації

Вирішення зворотної задачі за розробленою методикою має обмеження щодо похибок стосовно порівняння шумів у вхідному спектрі за значенням з шумами у реальному експерименті – не більше допустимих значень для даного класу апаратури та методики реєстрації спектральних даних. В іншому випадку, якщо малі зміни у вхідній інформації призводять до значних змін розв'язання задачі, неможливо говорити про фізичну інтерпретацію отриманого рішення.

Середньоквадратичне значення шумової складової у спектрі $B(v)$, отриманому на ФСР, постійно у всьому спектральному діапазоні. У цьому випадку актуальна адитивна Гауссівська модель шуму у вихідному спектрі:

$$\tilde{B}(v) = \bar{B}(v) + \delta B(v), \tag{17}$$

де $\tilde{B}(v)$ – спектр з урахуванням шумової складової; $\bar{B}(v)$ – спектр без шуму, $\delta B(v) \approx N(0, \sigma_B^2)$ – шум у спектрі.

Відповідно до залежності (17), можна плавно змінювати середнє квадратичне значення вхідного шуму σ_B у спектрі $\tilde{B}(v)$. Задаючи концентрацію цільової речовини в чисельному експерименті, проводиться дослідження можливості ідентифікації цільової речовини, залежності відновлених інтегральних концентрацій від середньоквадратичного значення шумової складової спектру.

У ході обчислювальних експериментів проведено математичне моделювання спектрів атмосферної траси за наявності цільової речовини – аміаку як типової речовини з вузькосмуговим спектром та ізопропанолу як типової речовини з широкосмуговим спектром. Для обох випадків варіювалися такі параметри: вихідна концентрація цільової речовини, температурний контраст, рівень

шуму у спектрі траси. Для заданих вихідних концентрацій цільової речовини та температурного контрасту досліджено зв'язок між відносною помилкою відновлення цільової речовини від рівня шуму у спектрі. Відносна похибка відновлення концентрації речовин у конкретному експерименті є випадковою величиною, яка залежить від реалізації шуму як випадкового процесу.

На рис. 2 показана залежність відносної похибки відновлення концентрації аміаку від середньоквадратичного значення вхідного шуму, робоче значення шуму у вихідному спектрі $\tilde{B}(v)$

становить $\frac{1}{SNR} \approx 1$, де SNR – відношення сигнал/шум, температурний контраст $\approx 5^\circ$.

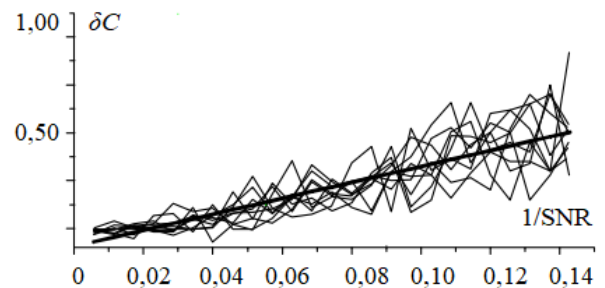


Рисунок 2 – Залежність відносної похибки відновлення концентрації аміаку від величини шуму у спектрі $B(v)$. Жирною лінією показана лінійна регресія

Для кожного значення середньоквадратичного шуму розраховано десять реалізацій шумової складової, для кожної реалізації отримано значення похибки відновлення концентрації: на рис. 2 δC – відносна помилка відновленої концентрації; на рис. 3 $\sigma_{\delta C}$ – середньоквадратичне значення відносної помилки відновленої концентрації.

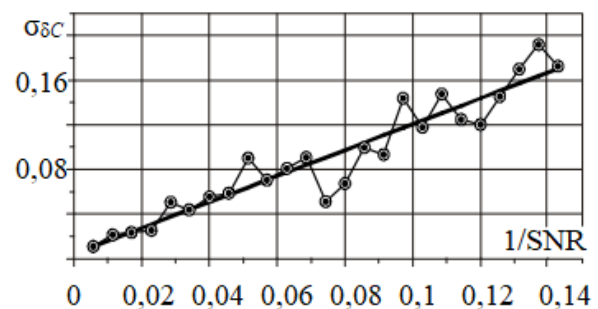


Рисунок 3 – Залежність середньоквадратичного значення відносної похибки відновлення концентрації аміаку від величини шуму у спектрі $B(v)$. Жирною лінією показана лінійна регресія

Згідно з рис. 2 відносна помилка має систематичну складову. Це пояснюється тим, що для вирішення вихідної задачі проводиться математичне моделювання атмосферного спектру, вирішується одномірна система замість вихідної СЛРА. У результаті з'являється систематична

похибка у рішенні, яка для великих значень шумів є визначальною для точності розв'язання задачі. На основі таких чисельних експериментів встановлюються порогові значення вхідних шумів, які забезпечують похибку відновлення концентрацій в межах встановлених допустимих значень. Таким чином відзначають межі застосування запропонованої методики для різного типу речовин.

Виникнення випадкової складової відносно похибки визначень за спектроаналізом встановлюється у такій послідовності аналітичних дій. Для відновлення концентрації ідентифікованої речовини розв'язується одомірне лінійне завдання виду

$$D^{db}(v)z = D^{sub}(v). \quad (18)$$

Оптична щільність експериментального спектру цільових речовин з виділенням адитивної складової шуму, становить:

$$D^{sub}(v) = \bar{D}^{sub}(v) + \delta D^{sub}(v), \quad (19)$$

де $D^{sub}(v)$ – зареєстроване значення, $\bar{D}^{sub}(v)$ – точне значення, $\delta D^{sub}(v)$ – шуми в експериментальному спектрі.

Оскільки шуми на різних частотах вхідного спектру випадкові величини, то розраховують

$$\text{cov}(\delta D_k^{sub}, \delta D_l^{sub}) = \sigma_k^2 \sigma_{kl}, \quad (20)$$

де $\sigma_k^2 = \sigma^2(v_k)$ – дисперсія шуму на частоті v_k , δ_{kl} – Символ Кронекера. Не порушуючи спільності, нормуємо вихідне рівняння на σ_k^2 :

$$\sum_l \frac{1}{\sigma_k} D_{kl} z_l = \frac{1}{\sigma_k} D_k^{sub}. \quad (21)$$

Для нормованого рівняння правильна рівність $\text{cov}(\delta D_k^{sub}, \delta D_l^{sub}) = \sigma_{kl}$ та $E(\delta D_k^{sub}) = 0$, а рішення визначають у вигляді:

$$\|D\tilde{Z} - D^{sub}\|_{\tilde{z}} \rightarrow \min, \quad (22)$$

де D - нормована матриця системи.

Рішення \tilde{Z} системи (22) запишеться у вигляді:

$$\tilde{Z} = (D^T D)^{-1} D^T D^{sub}. \quad (23)$$

Оскільки D_k^{sub} містить шуми, то рішення \tilde{Z} є наближеним і запишеться як $\tilde{Z} = \bar{Z} + \delta Z$. Тоді отримане рішення (23) для визначення відповіді щодо точного значення вхідної інформації та шумів надається таким чином

$$\bar{Z} = (D^T D)^{-1} D^T \bar{D}^{sub}; \quad (24)$$

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

Оскільки $D_{atm}(v)$ – розрахункова величина, то $\delta D^{sub} = \delta D_{\Sigma}$. Відповідно до подання спектру за виразом (1) та експоненційної залежності оптичної щільності від нормованого коефіцієнта пропускання $\tau_{\Sigma}(v)$ середньоквадратичне відхилення відновленої концентрації $\sigma_{\delta C}$ лінійно залежить від середньоквадратичного значення шуму у вхідному спектрі σ_B (рис. 3).

Таким чином, аналітична залежність середньоквадратичного відхилення помилки відновленої концентрації $\sigma_{\delta C}$ від середньоквадратичного значення шуму σ_B у вихідному спектрі $B(v)$ має такий вигляд:

$$\sigma_{\delta C} = \frac{\sigma_B}{\sqrt{\left(\sum_{j=1}^j D_j (P_j - B_j) \right)^2}}, \quad (25)$$

де $D_j = D(v_j)$ – оптична щільність для шуканої речовини, що відповідає референтному спектру; $P_j = P(T_1, v_j)$; $B_j = B(v_j)$.

У серії чисельних експериментів показано, що кількості значення, що описуються залежністю (25), є величинами одного порядку. Відхилення від аналітичної залежності (25) можна пояснити тим, що для кожного нового чисельного експерименту проводиться нове моделювання атмосферного спектру (див. вираз (5)). Це дозволяє отримати спектр цільових речовин (див. вираз (6)) і надати остаточне рішення (див. вираз (9)).

5 Обговорення результатів дослідження дистанційного газоаналізу атмосфери з використанням Фур'є-спектрорадіометра

В даний час у світі не існує жодного реалізованого методу та способу безпробовідбірного аналізу речовин у відкритій атмосфері для потреб екологічного моніторингу, при цьому безпробовідбірні методи спектрального аналізу речовин у відкритій атмосфері вкрай затребувані та мають значний потенціал для застосування як в Україні, так і у світі.

Створення робочої моделі Фур'є-спектрометра для цілей наземного контролю складу атмосфери доцільно ґрунтувати на використанні двопробеневого інтерферометра Майкельсона. Ефективність роботи Фур'є-спектро-радіометричного комплексу визначається можливістю роботи в пасивному режимі, реєструючи та обробляючи власне теплове випромінювання траси спостереження, для цього спектри реєструються в діапазоні прозорості атмосфери 7...14 мкм, на який припадає максимум власної світності тіл. Робота в пасивному режимі дозволяє не застосовувати потужне високостабільне

джерело підсвічування (наприклад, лазер), що суттєво зменшує енергоспоживання, розміри, вагу та вартість подібного комплексу.

Оскільки Фур'є-спектрометр реєструє теплове випромінювання всіх об'єктів лінії спостереження, то при отриманні енергетичного спектра слід враховувати власне теплове випромінювання ФСР $F(v)$, а також спектральний коефіцієнт оптичного тракту ФСР $Ro(v)$.

Застосування мобільного панорамного Фур'є-спектрорадіометричного комплексу в ході виконаних досліджень що працює в пасивному режимі, реєструє та обробляє власне теплове випромінювання траси спостереження, має переваги: мобільність та простота використання – портативний прилад може бути ефективно застосований оперативним розрахунком ДСНС; проведення ідентифікації речовин в атмосфері з віддаленої позиції; визначення температури газової суміші з віддаленої позиції; високу точність якісного експрес-аналізу забруднюючих та (або) отруйних речовин у відкритій атмосфері в режимі реального часу; отримання просторової інформації про хмару газу або аерозолі з побудовою діаграми та візуалізацією поширення речовини у просторі; можливість інтеграції з іншими технічними та транспортними засобами (БПЛА, ПА, САРМ, Автомобілі РХБЗ); отримання результатів в режимі реального часу за умови розробки відповідного програмного забезпечення обробки та інтерпретації інформації, яка отримується на Фур'є-спектрометрах, при використанні сучасних міні ЕОМ. Зростання обчислювальних потужностей та мініатюризації сучасних ЕОМ надає можливість проведення безпробовідбірних аналізів речовин у відкритій атмосфері в польових умовах.

У подальшому дослідженні доцільно розроблені чисельні процедури розв'язання зворотної задачі дистанційного газового аналізу на основі інтерпретації одиничного спектру власного теплового випромінювання речовин у відкритій атмосфері реалізувати в програмному комплексі та випробувати в серії як обчислювальних, так і натурних випробувань.

Висновки

1. Для розв'язання задачі наземного спектрального аналізу, що не вимагає попереднього вимірювання спектра траси спостереження, доцільно використовувати зареєстровану інтерферографу з застосуванням перетворення Фур'є для отримання енергетичного спектру випромінювання. Необхідні для цього математичні методи обробки даних доцільно отримати шляхом доопрацювання існуючих комплексів програм на основі моделей перенесення випромінювання в атмосфері (line-by-line моделі). Відкриті ресурси спектральних банків даних HITRAN та GEISA мають неповні дані про спектральні лінії ізотопомерів хімічно небезпечних речовин, при цьому Фур'є-спектрометру для завдань пожежно-рятувальних підрозділів достатньо визначити кінцевий набір сполук: NH_3 (3600...2800 cm^{-1}), CO_2 (2045...2065, 2390...2400 cm^{-1}).

Розроблені чисельні процедури розв'язання зворотної задачі дистанційного газового аналізу, які дозволяють на основі інтерпретації одиничного спектру власного теплового випромінювання речовин у відкритій атмосфері проводити їх ідентифікацію та відновлювати значення інтегральних концентрацій.

Запропонована методика реалізується відповідно до такого алгоритму: проміжне моделювання атмосферного спектра; ідентифікації однієї чи кількох цільових речовин кореляційними методами; розв'язання однієї або кількох одновимірних задач, для яких виконані умови коректності, та рішення яких у практиці умовах дозволяють відновлювати інтегральні концентрації цільових речовин. Для можливості застосування цієї методики необхідно наявність бази даних еталонних спектрів цільових речовин та атмосферної бази даних.

2. Визначено, що помилка розв'язання зворотної задачі лінійно зростає зі збільшенням середньоквадратичного значення шуму у вхідному спектрі. У серії обчислювальних експериментів продемонстровано, що значення похибки відновлення концентрацій для робочого рівня шумів у спектрах не перевищують 30 %, що є допустимим значенням для безпробовідбірних газоаналітичних систем та методик.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ковалёв А. А. Обоснование метода оперативного контроля состояния атмосферы в условиях чрезвычайных ситуаций. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2020. Вип. 31. С. 138–175.
2. Scanning Fourier transform spectrometer in the visible range based on birefringent wedges / Oriana A. et al. *Journal of the Optical Society of America*. 2016. Vol. 33. Issue 7. P. 1415–1420.
3. Study on recognition method of ethylene gas based on absorption characteristics of infrared spectrum / Liu J. et al. *Applied Optics and Photonics China (AOPC2019)*, 2019, Beijing, China. *Proceedings*. 2019. Vol. 11338. Art. 113380G. P. 28–59
4. Killinger D. K., Menzies R. T. Editorial for the Special Issue "Optical and Laser Remote Sensing of the Atmosphere". *Remote Sensing*. 2019. Vol. 11(7). Art. 742.
5. Impact analysis of surface albedo heterogeneity on shortwave radiation using a 3D radiative transfer model / Wang L. et al. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*. 2020. Vol. 204. Art. 105287. P. 37–54.
6. Blaunstein N., Kopeika N. *Optical waves and laser beams in the irregular atmosphere*. CRC Press, 2017: 334 p.
7. Infrared laser-absorption sensing for combustion gases / Goldenstein C. S., Spearrin R. M., Jeffries J. B., Hanson R. K. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017. Vol. 60. P.132–176.
8. Метод локального моніторингу атмосфери за допомогою безпілотних літальних апаратів / Ковальов О. О., Слізаров О. В., Коханенко В. Б., Манжура С. А. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2021. Вип. 34. С. 208–231.
9. Remote sense for environment pollution gases in wide infrared spectral range / Zheng W. et al. *Infrared and Laser Engineering*. 2019. Vol. 48(11). Art. 110400. P. 34–58.
10. Development of compact stand-off hazardous chemical detector based on Michelson interferometer / Lee, J. H. et al. *Optical Engineering*. 2018. Vol. 57(8). Art. № 084105. P. 108–132.

11. Microring resonator-assisted Fourier transform spectrometer with enhanced resolution and large bandwidth in single chip solution / Zheng S. N. et al. *Nature Communications*. 2019. Vol. 10. Art. 2349. P. 18–32.
12. High-performance and scalable on-chip digital Fourier transform spectroscopy / Kita D. M. et al. *Nature Communications*. 2018. Vol. 9. Art. 4405.
13. Svedberg U. Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Industrial Hygiene Applications: Assessment of Emissions from and Exposures in Wood Processing Industries, Doctoral thesis. Uppsala: Uppsala University, 2018. 58 p.
14. Метод організації моніторингу атмосферного повітря / Ковальов О.О. та ін. *Техногенно-екологічна безпека*. 2020. Вип. 9 (1/2020). С. 94–103.
15. Advances in 3-D infrared remote sensing gas monitoring. Application to an urban atmospheric environment / de Donato Ph., Barres O., Sausse J., Taquet N. *Remote Sensing of Environment*. 2016. Vol. 175. P. 301–309.
16. Standards VDI 4211 and VDI 4212 on passive FTIR and DOAS remote sensing techniques / Höfert N. et al. *SPIE Remote Sensing*. 2018. Berlin, Germany. Proceedings Vol. 10786, Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere XXIII. Art. 107860W. P. 275–309.
17. Review of Chinese atmospheric science research over the past 70 years: Atmospheric physics and atmospheric environment / Wang T. et al. *Science China Earth Sciences*. 2019. Vol. 62. P. 1903–1945.
18. A new ground-based FTIR spectrometer reference site at Shadnagar (India) and preliminary columnar retrievals of CH₄ and N₂O / Mahesh P. et al. *International Journal of Remote Sensing*. 2017. Vol. 38. Issue 14. P. 122–185.
19. Suskind J., Bamet C. D., Blaisdell J. M. Retrieval of atmospheric and surface parameters from AIRS/AMSU/HSB data in the presence of clouds. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. 2017. Vol. 41. No. 2. P. 390–409.
20. Progress in static fourier transform infrared spectroscopy: assessment of sifit preliminary performances / Hébert P. et al. *International Conference on Space Optics – ICSO Proceedings*. 2017. Vol. 1056723. DOI: 10.1117/12.2308129.
21. Nonlinear interferometer for Fourier-transform mid-infrared gas spectroscopy using near-infrared detection / Lindner, C. et al. *Optics Express*. 2021. Vol. 29. Issue 3. P. 4035–4047
22. Comparisons of Nitrogen Dioxide Profiles from the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS) and Stratospheric Aerosol and Gas Experiment (SAGE) / Walker K. A. et al. *III Optical Sensors and Sensing Congress (ES, FTS, HISE, Sensors) OSA Technical Digest (Optical Society of America)*. 2019. P. 219–254.
23. CMOS-compatible broadband co-propagative stationary Fourier transform spectrometer integrated on a silicon nitride photonics platform / Nie X., Ryckeboer E., Roelkens G., Baets R. *Optics Express*. 2017. Vol. 25. Issue 8. P. A409–A418.
24. The first remote-sensing measurements of HFC-32 in the Earth's atmosphere by the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS) / Dodgongodage, R. et al. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2021. Vol. 272. Art. 107804.
25. Fourier transform spectrometer on silicon with thermo-optic non-linearity and dispersion correction / Souza M. C. M. M., Grieco A., Frateschi N. C., Fainman Y. *Nature Communications*. 2018. Vol. 9. Art. 665.
26. Frontiers and advances in molecular spectroscopy / eds. Laane J. Elsevier Science, 2018. 788 p.
27. Quantum Fourier Transform Spectroscopy / Landes T. et al. *Rochester Conference on Coherence and Quantum Optics (CQO-11) OSA Technical Digest (Optical Society of America)*. 2019. Art. W4B.2.
28. Jabbari A., Hassani K., Tavassoly M.T. Determination of the spectral line profile using a phase gradient step and stationary Fourier transform spectroscopy. *Applied Optics*. 2019. Vol. 58. Issue 19. P. 5353–5359.
29. Schütze C., Sauer U. Challenges associated with the atmospheric monitoring of areal emission sources and the need for optical remote sensing techniques – an open-path Fourier transform infrared (OP-FTIR) spectroscopy experience report. *Environmental Earth Sciences*. 2016. Vol. 75. Art. 919.
30. Sensitive and broadband measurement of dispersion in a cavity using a Fourier transform spectrometer with kHz resolution / Rutkowski L. et al. *Optics Express*. 2017. Vol. 25. Issue 18. P. 21711–21718.

Kovalev A., Titarenko A.

IDENTIFICATION OF CONCENTRATIONS OF SUBSTANCES IN THE OPEN ATMOSPHERE WITH THE PROCESSED MEASUREMENT OF THE FOURIER SPECTRAL RADIOMETER

The theoretical justification was carried out and the method of operational remote non-sampling gas analysis of the atmosphere in emergency situations was selected. As a result of the analysis of the methods of non-sampling determination of substances in the open atmosphere, it was established that the most appropriate use of optical spectral methods of monitoring the composition of the atmosphere, based on the registration and subsequent analysis of the electromagnetic radiation of the object of observation. To determine the most effective method of remote monitoring, an analytical classification of all possible optical spectral methods of remote monitoring was compiled: lidar methods, acousto-optic filters, correlation spectrometers, interference light filters with reconfiguration, use of the Fabry-Pere interferometer. It has been established that to solve the problem of non-sampling analysis of substances in the open atmosphere, it is most appropriate to use an infrared Fourier spectral radiometer of medium spectral resolution, which works in passive mode in the window of atmospheric transparency of 7–14 μm and allows obtaining experimental information in real time.

Algorithms for the numerical solution of the problem of identification of substances and restoration of their concentrations based on infrared spectra of medium resolution in the region of 7–14 μm obtained on an IR Fourier spectroradiometer have been developed. Algorithms make it possible to identify substances by the unit spectrum of an open atmospheric track. Instead of considering a multidimensional system of linear equations, it is proposed to solve one or several one-dimensional problems. The transition to a one-dimensional problem is carried out by methods of correlation analysis. The influence of noise in the original spectrum on errors in solving the problem of determining concentrations was studied.

Key words: Fourier spectroscopy, infrared spectra, remote gas analysis, substance identification, concentration recovery, target substance.

REFERENCES

1. Kovalov O. (2020). Obosnovanie metoda operativnogo kontrolja sostojanija atmosfery v uslovijah chrezvychajnyh situacij [Substantiation of the method of operational control of the atmosphere in emergency situations]. *Problems of emergency situations*, 31, 138–175. [in Russian].
2. Oriana, A., Réhault, J., Preda, F., Polli, D., & Cerullo, G. (2016). Scanning Fourier transform spectrometer in the visible range based on birefringent wedges. *Journal of the Optical Society of America*, 33(7), 1415–1420.
3. Liu, J., Xu, W.-b., Li, J.-W., Yang, M., Xiu, P., Zheng, C., & Sun, X.-Z. (2019). Study on recognition method of ethylene gas based on absorption characteristics of infrared spectrum. *Applied Optics and Photonics China (AOPC2019)*, 2019, Beijing, China. *Proceedings*, 11338Art. 113380G, 28–59.
4. Killinger, D. K., & Menzies, R. T. (2019). Editorial for the Special Issue “Optical and Laser Remote Sensing of the Atmosphere”. *Remote Sensing*, 11(7), 742.
5. Wang, L., Zhang, D., Chen, C., Hu, F., & Zhang, L. (2020). Impact analysis of surface albedo heterogeneity on shortwave radiation using a 3D radiative transfer model. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 204, 105287, 37–54.
6. Blauenstein, N., & Kopeika, N. (2017). *Optical waves and laser beams in the irregular atmosphere*. CRC Press. 334.
7. Goldenstein, C. S., Spearrin, R. M., Jeffries, J. B., & Hanson, R. K. (2017). Infrared laser-absorption sensing for combustion gases. *Progress in Energy and Combustion Science*, 60, 132–176.

8. Kovalov, O., Elizarov, A., Kokhanenko, V., & Manshura, S. (2021). Metod lokal'nogo monitoryngu atmosfery za dopomogoju bezpilotnyh lital'nyh aparativ [Method of local atmosphere monitoring using drone]. *Problems of emergency situations*, 34, 208–231. [in Ukrainian].
9. Zheng, W., Yu, C., Yang, Z., Zhang, W., Wang, H., Lei, Z., Yuan, X., Zhang, P., Yan, M., & Zheng, Z. (2019). Remote sense for environment pollution gases in wide infrared spectral range. *Infrared and Laser Engineering*, 48(11), 110400, 34–58.
10. Lee, J. H., Kim, H. J., Kim, J.-S., Nam, H., Kang, Y. I., & Park, B.-H. (2018). Development of compact stand-off hazardous chemical detector based on Michelson interferometer. *Optical Engineering*, 57(8), 084105, 108–132.
11. Zheng, S. N., Zou, J., Cai, H., Song, J. F., Chin, L. K., Liu, P. Y., Lin, Z. P., Kwong, D. L., & Liu, A. Q. (2019). Microring resonator-assisted Fourier transform spectrometer with enhanced resolution and large bandwidth in single chip solution. *Nature Communications*, 10, 2349, 18–32.
12. Kita, D. M., Miranda, B., Favela, D., Bono, D., Michon, J., Lin, H., Gu, T. & Hu, J. (2008). High-performance and scalable on-chip digital Fourier transform spectroscopy. *Nature Communications*, 9, 4405.
13. Svedberg, U. (2018). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Industrial Hygiene Applications: Assessment of Emissions from and Exposures in Wood Processing Industries*. Doctoral thesis. Uppsala, Uppsala University, 58.
14. Kovalov O., Sobyna V., Sokolov D., Harbuz S., Vasyliov S., Kokhanenko V. (2021). Metod organizacii' monitoryngu atmosferного povittrja [Method of organization of atmospheric air monitoring]. *Technogenic and ecological safety*, 9(1/2021), 16–25.
15. de Donato, Ph., Barres, O., Sausse, J., & Taquet, N. (2016). Advances in 3-D infrared remote sensing gas monitoring. Application to an urban atmospheric environment. *Remote Sensing of Environment*, 175, 301–309.
16. Höfert, N., Schäfer, K., Richter, A., Weber, K., & Maas, P. (2018). Standards VDI 4211 and VDI 4212 on passive FTIR and DOAS remote sensing techniques. *SPIE Remote Sensing, 2018, Berlin, Germany. Proceedings*, 10786, 275–309.
17. Wang, T., Gao, T., Zhang, H., Ge, M., Lei, H., Zhang, P., Zhang, P., Lu, C., Liu, C., Zhang, H., Zhang, Q., Liao, H., Kan, H., Feng, Z., Zhang, Y., Qie, X., Cai, X., Li, M., Liu, L., & Tong, S. (2019). Review of Chinese atmospheric science research over the past 70 years: Atmospheric physics and atmospheric environment. *Science China Earth Sciences*, 62, 1903–1945.
18. Mahesh, P., Biswadip, G., Rao, P. V. N., Dadhwal, V. K., Sreenivas, G., & Kanchanam A. L. (2017). A new ground-based FTIR spectrometer reference site at Shadnagar (India) and preliminary columnar retrievals of CH₄ and N₂O. *International Journal of Remote Sensing*, 38(14), 122–185.
19. Suskind, J., Bamat, C. D., & Blaisdell, J. M. (2017). Retrieval of atmospheric and surface parameters from AIRS/AMSU/HSB data in the presence of clouds. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 41(2), 390–409.
20. Hébert, P., Pierangelo, C., Rosak, A., Cansot, E., Bernard, F., & Camy-Peyret, C. (2017). Progress in static fourier transform infrared spectroscopy: assessment of sifiti preliminary performances. *International Conference on Space Optics – ICSO Proceedings*, 10567, 1056723. DOI: 10.1117/12.2308129.
21. Lindner, C., Kunz, J., Herr, S. J., Wolf, S., Kießling, J., & Kühnemann, F. (2021). Nonlinear interferometer for Fourier-transform mid-infrared gas spectroscopy using near-infrared detection. *Optics Express*, 29, (3), 4035–4047.
22. Walker, K. A., Sheese, P. E., Boone, C. D., Flittner, D. E., & Damadeo, R. (2019). Comparisons of Nitrogen Dioxide Profiles from the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS) and Stratospheric Aerosol and Gas Experiment (SAGE). *III. Optical Sensors and Sensing Congress (ES, FTS, HISE, Sensors) OSA Technical Digest (Optical Society of America)*, 219–254.
23. Nie, X., Ryckeboer, E., Roelkens, G., & Baets, R. (2017). CMOS-compatible broadband co-propagative stationary Fourier transform spectrometer integrated on a silicon nitride photonics platform. *Optics Express*, 25(8), A409–A418.
24. Dodangodage, R., Bernath, P. F., Boone, C. D., Crouse, J., & Harrison, J. J. (2021). The first remote-sensing measurements of HFC-32 in the Earth's atmosphere by the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 272, 107804.
25. Souza, M. C. M. M., Grieco, A., Frateschi, N. C., & Fainman, Y. (2018). Fourier transform spectrometer on silicon with thermo-optic non-linearity and dispersion correction. *Nature Communications*, 9, 665.
26. *Frontiers and advances in molecular spectroscopy* / eds. Laane, J. (2018). Elsevier Science, 788.
27. Landes, T., Tamimi, A., Lavoie, J., Raymer, M. G., Smith, B. J., & Marcus, A. H. (2019). Quantum Fourier Transform Spectroscopy. *Rochester Conference on Coherence and Quantum Optics (CQO-11) OSA Technical Digest (Optical Society of America)*, W4B.2.
28. Jabbari, A., Hassani, K., & Tavassoly, M.T. (2019). Determination of the spectral line profile using a phase gradient step and stationary Fourier transform spectroscopy. *Applied Optics*, 58(19), 5353–5359.
29. Schütze, C., & Sauer, U. (2016). Challenges associated with the atmospheric monitoring of areal emission sources and the need for optical remote sensing techniques – an open-path Fourier transform infrared (OP-FTIR) spectroscopy experience report. *Environmental Earth Sciences*, 75, 919.
30. Rutkowski, L., Johansson, A. C., Zhao, G., Hausmaninger, T., Khodabakhsh, A., Axner, O., & Foltynowicz, A. (2017). Sensitive and broadband measurement of dispersion in a cavity using a Fourier transform spectrometer with kHz resolution. *Optics Express*, 25(18), 21711–21718.