

ПРИМЕНЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ КОМПЕНСАЦИИ СПЕКТРОВ МЕШАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ПРИМЕРЕ АНАЛИЗА ИЗОМЕРНОГО СОСТАВА ПРОПИЛОВОГО СПИРТА

В. Л. Веснин

УДК 543.422+519.233.5

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-1-80-89>

Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники
им. В. А. Котельникова РАН, Ульяновск, Россия;
e-mail: ufire-spectrum@yandex.ru

(Поступила 12 июля 2022)

Исследованы инфракрасные спектры поглощения насыщенных паров изомеров пропилового спирта и смесей этих изомеров. Разработан метод количественного определения изомерного состава жидких смесей изомеров пропилового спирта по спектрам поглощения их паров в диапазоне 1.3–1.5 мкм. Для анализа экспериментальных данных использован метод множественной линейной регрессии. Большое внимание уделено очистке спектров от мешающего влияния атмосферного водяного пара, для чего использован корреляционный метод. Разработанный метод корреляционной очистки спектра исследуемого вещества от влияния спектров мешающих веществ может представлять интерес не только при анализе состава спиртовых смесей, но и в других случаях, когда условия проведения экспериментов не позволяют освободить оптический канал от примеси мешающих веществ.

Ключевые слова: инфракрасный спектр поглощения, очистка от помех, корреляционный метод, пропиловый спирт, изомеры.

The infrared absorption spectra of saturated vapors of propyl alcohol isomers and mixtures of these isomers have been studied. A method has been developed for the quantitative determination of the isomeric composition of liquid mixtures of propyl alcohol isomers on the absorption spectra of their vapors in the range of 1.3–1.5 μm . For the analysis of experimental data, the method of multiple linear regression has been used. Much attention has been paid to cleaning the spectra from the interfering effect of atmospheric water vapor, for which the correlation method has been used. The developed method of correlation purification of the spectrum of the substance under study from the influence of the spectra of interfering substances may be of interest not only at the analysis of the composition of alcohol mixtures, but also in other cases when the experimental conditions do not allow the optical channel to be freed from the impurity of interfering substances.

Keywords: infrared absorption spectrum, noise removal, correlation method, propyl alcohol, isomers.

Введение. Спектральный анализ смесей является давно применяемым и надежным способом определения их состава. В работе [1] ИК-спектрофотометрический анализ паров жидких водно-спиртовых смесей использован для определения малых количеств метилового и изопропилового спиртов на фоне больших количеств этилового спирта и воды. Особый интерес представляет применение спектрального анализа для идентификации изомеров органических соединений: во многих случаях различить изомеры химическими методами анализа не удастся, в то время как различия

APPLICATION OF A CORRELATION METHOD FOR COMPENSATING THE SPECTRA OF INTERFERING SUBSTANCES ON THE EXAMPLE OF THE ANALYSIS OF THE ISOMERIC COMPOSITION OF PROPYL ALCOHOL

V. L. Vesnin (Ulyanovsk Branch V. A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Ulyanovsk, Russia; e-mail: ufire-spectrum@yandex.ru)

в спектрах поглощения изомеров дают возможность их идентификации. Спектральные методы идентификации изомеров применяются при анализе пищевых продуктов [2], в биохимии [3], фармацевтике [4], химическом производстве [5].

Постановка задачи. В настоящей работе рассматривается задача количественного определения изомерного состава пропилового спирта, которая в отличие от [1] не имеет ярко выраженной прикладной направленности, однако может представлять интерес для аналитической химии, а также служить “полигоном” для решения более актуальной задачи — разработки методов очистки спектров исследуемых веществ от влияния спектров мешающих веществ. Данная работа посвящена разработке корреляционного метода очистки спектров.

В некоторых случаях невозможно устранить из оптического канала мешающие вещества, которые могут затруднить проведение спектроскопических исследований. Даже незначительные изменения влажности воздуха в лаборатории, как показано в [6], могут заметно повлиять на результаты спектрофотометрических измерений в диапазоне 1.3—1.5 мкм.

При проведении спектроскопических экспериментов по экологическому мониторингу окружающей среды присутствие водяного пара в атмосфере часто вынуждает отказываться от исследований в спектральных областях, где полосы поглощения водяного пара перекрываются с полосами поглощения исследуемых веществ, и переходить в другие области, требующие применения более дорогостоящей аппаратуры. Так, в [7] для обнаружения токсичных веществ в атмосфере использован Фурье-спектрометр, работающий в диапазоне 7—16 мкм.

Для анализа спектроскопических данных применяются как линейные, так и нелинейные методы. В работе [8] представлен краткий обзор некоторых используемых в спектроскопии регрессионных методов: метода частичных наименьших квадратов и его новой версии — интервального метода частичных наименьших квадратов, методов выбора главных переменных, прямого пошагового выбора переменных, рекурсивно-взвешенной регрессии. Перечисленные методы протестированы путем их применения для анализа образцов пива. В работе [9] для выбора оптимальных длин волн для метода частичных наименьших квадратов применены генетические алгоритмы. В [10] использован широкий набор регрессионных методов для анализа полипропиленовой основы клейких лент в ориентации на криминалистическую экспертизу: проекция на латентные структуры, регрессия на главные переменные, ridge-регрессия (гребневая регрессия), множественная линейная регрессия. В [11] для аппроксимации спектра отражения брэгговского датчика использована гауссова функция и разработан метод, предусматривающий линеаризацию нелинейной задачи и проведение нескольких итераций.

В [8—11] работа по подавлению влияния возможных мешающих воздействий (шумов и помех) возлагается непосредственно на регрессионные или аппроксимационные методы. Однако если для снижения влияния шумов такой подход оправдан, то для снижения влияния детерминированных помех эти методы могут оказаться не самыми эффективными, поскольку не учитывают характерные особенности подавляемых помех (форму спектра поглощения водяного пара). В этом случае помехоочистку целесообразно выполнять до применения регрессионных методов.

Таким образом, разработка математических методов очистки исследуемых спектров от влияния спектров мешающих веществ представляется весьма актуальной.

Эксперимент. Условия проведения экспериментов полностью аналогичны условиям, использованным в работе [1]. Спектральному анализу подвергались насыщенные пары изомеров пропилового спирта и их смесей при температуре 50 °С. Исследуемая смесь наливалась тонким (~1 мм) слоем на дно оптической кюветы длиной 100 мм. Кювета закрывалась стеклянной крышкой и устанавливалась в термостатированной ячейке спектрофотометрического комплекса [12]. Ширина входной и выходной щелей монохроматора МДР-41 составляла 0.1 мм, что соответствует спектральной ширине выделяемого щелью интервала 0.4 нм. Расчет коэффициента поглощения k выполнялся с использованием закона Бугера по отношению к кювете, заполненной воздухом. При этом проводилась нормировка сигналов спектрофотометра на $\lambda = 1320$ нм, в результате которой коэффициент поглощения паров всех смесей на указанной длине волны принимался равным нулю. Способ выполнения нормировки и ее назначение описаны в [13].

Длины волн для множественной линейной регрессии выбирались в области максимумов поглощения паров спиртов. Поскольку выбор первоначальных значений длин волн достаточно субъективен, проводилась их оптимизация по минимуму среднеквадратической ошибки определения концентрации компонентов смеси. Процедура оптимизации аналогична описанной в [1], однако в отличие от [1] в настоящей работе применялась очистка исследуемых спектров поглощения от мешающего

влияния спектра поглощения атмосферного водяного пара. Эта очистка выполнялась с помощью корреляционного метода. Еще одно отличие данной работы от [1, 13] состоит в том, что концентрации анализируемых веществ нельзя считать малыми — они изменяются от 0 до 100 %, поэтому важен вопрос о нелинейности зависимости концентрации компонентов в насыщенных парах смесей от концентрации компонентов в жидких смесях. В рассматриваемом случае эта нелинейность незначительна.

Спектры поглощения насыщенных паров изомеров пропилового спирта показаны на рис. 1. При проведении исследований использовались *n*-пропиловый и изопропиловый спирты с декларированной в их технических паспортах чистотой 99.92 и 99.93 %. Однако на некоторых полученных спектрах видно влияние атмосферного водяного пара. На рис. 2 показаны фрагменты спектра поглощения водяного пара и одного из спектров поглощения паров изопропилового спирта, при регистрации которого влияние атмосферного водяного пара сильнее обычного. Видны пики поглощения, по форме и по значениям длин волн близкие к пикам поглощения водяного пара и отличающиеся от них лишь амплитудой.

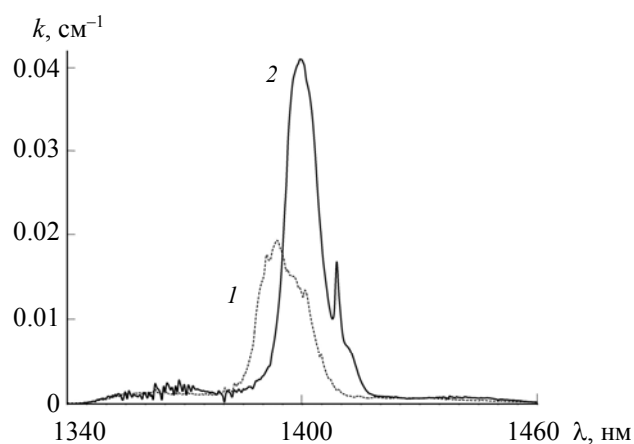


Рис. 1. Спектры поглощения насыщенных паров *n*-пропилового (1) и изопропилового спиртов (2) при температуре 50 °С

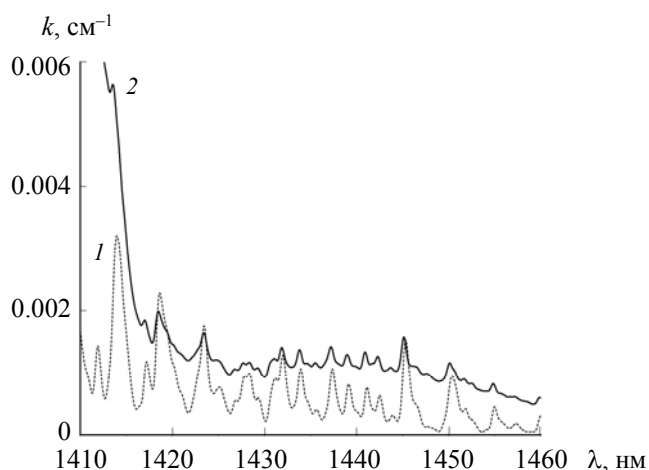


Рис. 2. Фрагменты спектров поглощения насыщенных паров воды (1) и изопропилового спирта (2) при температуре 50 °С при наличии сильного мешающего воздействия атмосферного водяного пара

Корреляционная очистка спектров. Подавлению шумов и помех уделяется большое внимание, однако основные усилия сосредоточены в областях, далеких от спектроскопии, таких как подавление помех в радиотехнических системах и шумоочистка аудиосигналов. Первые публикации [14, 15], посвященные анализу компенсационного метода подавления радиопомех, появились в 1940-х гг.

В решении задачи очистки спектров исследуемых веществ от влияния спектров мешающих веществ важно, что неизвестными параметрами являются лишь интенсивности помех. Форма помех (спектров мешающих веществ) может быть заранее изучена, и информация о них может быть использована в ходе решения задачи помехоочистки. С одной стороны, это сильно упрощает задачу помехоочистки спектров по сравнению с помехоочисткой радио- или аудиосигналов, с другой — требования к степени подавления помех при спектральном анализе могут быть существенно более высокими, чем при приеме радиосигналов. Повышенные требования связаны с тем, что даже незначительные искажения формы исследуемого спектра могут вызвать существенные ошибки при количественном анализе спектрофотометрических данных.

В рассматриваемом случае помехой является спектр поглощения водяного пара, а единственный неизвестный параметр — интенсивность помехи. Регистрируемый в эксперименте спектр поглощения $k_e(\lambda)$ представляется в виде

$$k_e(\lambda) = k_r(\lambda) + a_w k_w(\lambda), \quad (1)$$

где $k_r(\lambda)$ — реальный спектр поглощения исследуемого вещества; $k_w(\lambda)$ — спектр поглощения водяного пара; a_w — коэффициент, зависящий от уровня мешающего воздействия атмосферного водяного пара. Поскольку этот уровень различается в разных экспериментах, то коэффициент a_w индивидуален для каждого из экспериментов.

Спектр поглощения исследуемого вещества можно вычислить по формуле

$$k_c(\lambda) = k_e(\lambda) - a_c k_w(\lambda). \quad (2)$$

Коэффициент a_w неизвестен, поэтому в (2) воспользуемся некоторым рассчитанным коэффициентом a_c , который необходимо определить. Как следствие, вместо реального спектра $k_r(\lambda)$ будет получен рассчитанный спектр $k_c(\lambda)$, который при верном выборе коэффициента a_c будет близок к реальному.

Фрагменты спектров поглощения паров воды и паров изопропилового спирта (рис. 2) обнаруживают явную корреляцию друг с другом, имея очень похожие максимумы поглощения. В то же время при незначительном влиянии атмосферного водяного пара аналогичные максимумы в области 1415—1460 нм в спектрах поглощения паров *n*-пропилового и изопропилового спиртов почти отсутствуют. Отсюда следует основная идея для выбора коэффициента a_c : его следует выбирать таким, чтобы в диапазоне длин волн, где в реальном спектре поглощения исследуемого вещества отсутствуют максимумы поглощения, корреляция между рассчитанным спектром $k_c(\lambda)$ и спектром поглощения водяного пара $k_w(\lambda)$ была минимальна. Однако вычисление корреляционной функции непосредственно по спектрам $k_c(\lambda)$ и $k_w(\lambda)$ может привести к неадекватному результату, подобному полученному в работе [6] при попытке провести корреляционные расчеты непосредственно по спектрам с целью компенсации случайного сдвига по длине волны. Поэтому необходимо по спектрам $k_c(\lambda)$ и $k_w(\lambda)$ “сконструировать” некоторые функции $f_c(\lambda)$ и $f_w(\lambda)$, минимизация корреляционной функции для которых дает адекватный результат. Таким образом, задачу определения коэффициента a_c можно сформулировать как поиск минимума по коэффициенту a_c зависящей от этого коэффициента корреляционной функции

$$B(a_c) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f_c(\lambda) f_w(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

где $f_c(\lambda)$ и $f_w(\lambda)$ — функции, определяемые видами спектров $k_c(\lambda)$ и $k_w(\lambda)$; λ_1 и λ_2 — границы интервала, где в спектре исследуемого вещества максимумы поглощения практически отсутствуют, а в спектре мешающего вещества имеются заметные максимумы. В правую часть формулы (3) коэффициент a_c входит неявно, он входит в формулу (2), которая используется при расчете функции $f_c(\lambda)$. В рассматриваемом случае этот расчет проводится по приведенной ниже формуле (4).

Конкретный способ вычисления функций $f_c(\lambda)$ и $f_w(\lambda)$ зависит от спектров исследуемого и мешающего веществ, и рекомендовать универсальный, по-видимому, невозможно. В рассматриваемом случае, когда спектр исследуемого вещества в интервале от λ_1 до λ_2 не имеет ни значительных максимумов, ни других изменений коэффициента поглощения, а спектр мешающего вещества представляет собой набор максимумов, расположенных на некотором “пьедестале”, величина которого незначительно меняется по сравнению с амплитудой пиков, эффективен следующий алгоритм. На интервале от λ_1 до λ_2 вычисляется средний коэффициент поглощения, затем для каждой длины волны — разность между измеренным на этой длине волны коэффициентом поглощения и указанным выше средним значением, после чего в качестве $f_c(\lambda)$ или $f_w(\lambda)$ взят модуль полученной разности:

$$f_c(\lambda) = \left| k_c(\lambda) - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k_c(\lambda) d\lambda}{\lambda_2 - \lambda_1} \right| = \left| k_e(\lambda) - a_c k_w(\lambda) - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (k_e(\lambda) - a_c k_w(\lambda)) d\lambda}{\lambda_2 - \lambda_1} \right|, \quad (4)$$

$$f_w(\lambda) = \left| k_w(\lambda) - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k_w(\lambda) d\lambda}{\lambda_2 - \lambda_1} \right|. \quad (5)$$

Корреляционные расчеты проведены в интервале 1422—1435 нм, достаточном для решения поставленной задачи. Поиск значения a_c , соответствующего минимуму корреляционной функции (3), выполнен индивидуально для каждого из исследуемых спектров.

На рис. 3 представлены спектры поглощения паров изопропилового спирта до и после корреляционной очистки, а также спектр, полученный при незначительном влиянии атмосферного водяного пара и ранее представленный на рис. 1. Видно, что достигнутая очистка является неполной. Однако даже такая неполная очистка приводит к улучшению точности определения изомерного состава смесей. Основные причины недостаточной очистки — случайные изменения плотности атмосферного водяного пара непосредственно в ходе регистрации спектра и нестабильность работы монохроматора, в первую очередь случайные ошибки по длине волны [6].

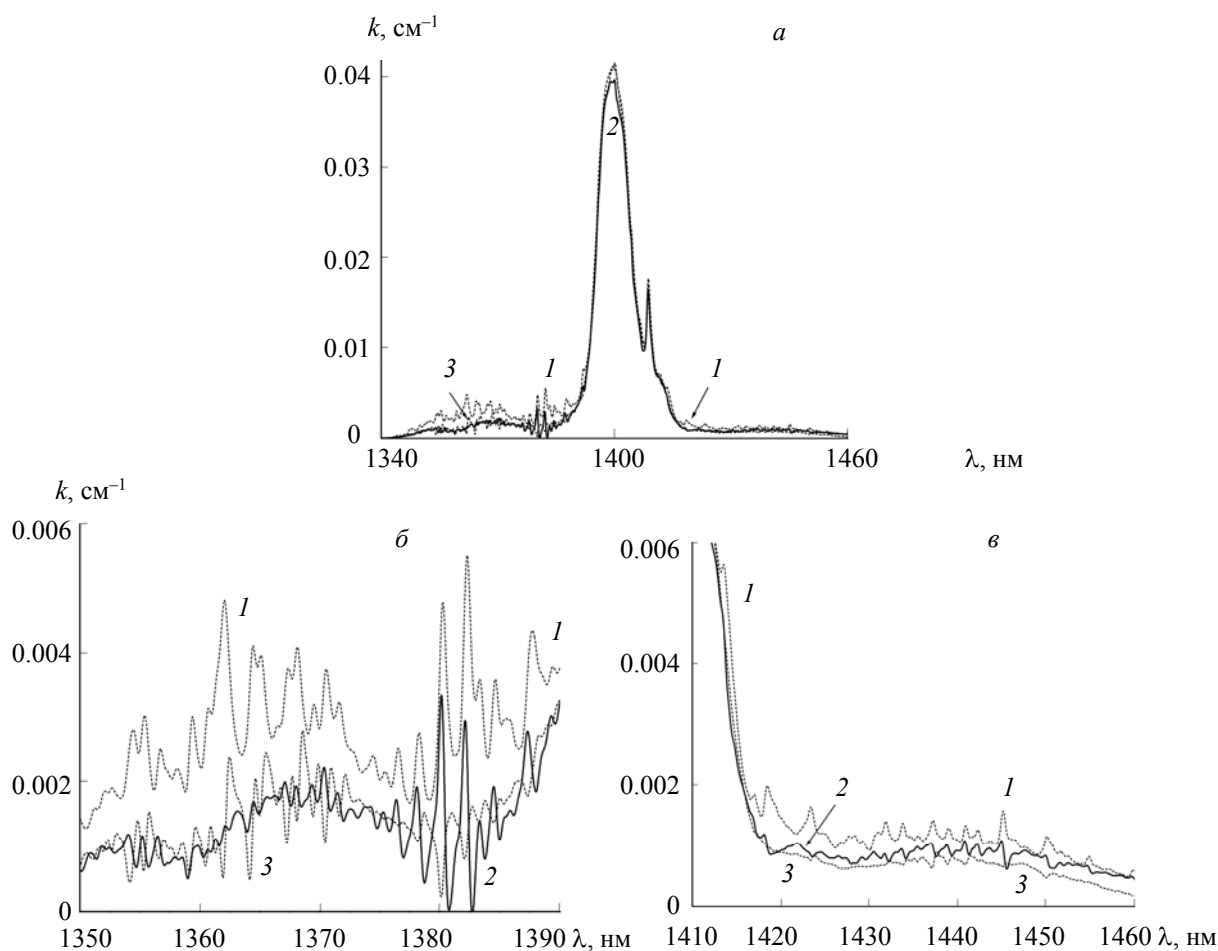


Рис. 3. Спектры поглощения насыщенных паров изопропилового спирта при температуре 50 °С: 1 — при наличии сильного мешающего воздействия атмосферного водяного пара, 2 — после корреляционной очистки спектра, 3 — неочищенный спектр, полученный при незначительном мешающем воздействии атмосферного водяного пара; а — полные спектры, б и в — фрагменты спектров в крупном масштабе

Результаты и их обсуждение. Спектрофотометрические исследования проводились с девятью смесями *n*-пропилового и изопропилового спиртов, содержащими изопропиловый спирт в концентрациях 10, 20, 30, ..., 90 об. %, а также с двумя образцами чистого *n*-пропилового спирта и с двумя образцами чистого изопропилового спирта.

Концентрации компонентов определялись с помощью метода множественной линейной регрессии аналогично [1]. Также аналогично [1] для оценки точности определения концентраций компонентов применялась процедура перекрестной проверки: из набора спектров смесей исключался один спектр, а по оставшимся спектрам проводился расчет коэффициентов регрессионных уравнений, по которым рассчитывались концентрации компонентов в исключенной из набора смеси. Эти операции выполнялись для каждой из смесей и для каждого из чистых изомеров, после чего вычислялись среднеквадратические ошибки определения концентрации компонентов для всего набора. Далее во всех случаях приведены абсолютные значения ошибок, т. е. ошибку 1 % следует понимать как 1/100 от общего объема смеси, а не от измеренной концентрации.

Поскольку смеси содержат только два компонента, то сумма рассчитанных концентраций *n*-пропилового и изопропилового спиртов во всех случаях практически точно равна 100 %. Как следствие, среднеквадратические ошибки определения концентраций *n*-пропилового и изопропилового спиртов практически точно равны друг другу. Поэтому в дальнейшем рассматриваются рассчитанные концентрации и среднеквадратические ошибки только для изопропилового спирта, результаты расчетов для *n*-пропилового спирта не приводятся.

В качестве начальных длин волн для множественной линейной регрессии выбраны 1391, 1392, 1394, 1399.5, 1408 и 1409 нм. После оптимизации этого набора длин волн по минимуму среднеквадратической ошибки для неочищенных спектров получены длины волн 1390.6, 1391.6, 1395.9, 1401.6, 1407.9 и 1411.2 нм. С использованием обоих наборов длин волн проведены расчеты изомерного состава смесей, сравнение рассчитанных данных с паспортными и вычисление среднеквадратических ошибок.

Затем все 13 спектров подвергались корреляционной очистке от следов спектра поглощения водяного пара. Начальные длины волн были оставлены прежними, но оптимизация набора длин волн проводилась заново. В результате оптимизации получены длины волн 1390.3, 1392.0, 1396.3, 1400.6, 1409.0 и 1410.9 нм. Расчеты проводились так же, как и для неочищенных спектров.

Результаты анализа состава смесей (табл. 1) показывают, во-первых, важность выполнения оптимизации набора длин волн — неоптимальный выбор длин волн может ухудшить точность определения состава смесей значительно сильнее, чем влияние мешающих веществ; во-вторых, применение корреляционной очистки спектров позволяет уменьшить среднеквадратическую ошибку определения концентрации изопропилового спирта почти в полтора раза (с 2.75 до 1.92 % и с 0.70 до 0.48 % для неоптимальных и оптимальных наборов длин волн); в-третьих, малые (~0.5 %) ошибки определения состава жидких смесей *n*-пропилового и изопропилового спиртов по спектрам поглощения их паров свидетельствуют о незначительной нелинейности зависимости концентрации компонентов в насыщенных парах этих смесей от концентрации компонентов в жидких смесях.

Т а б л и ц а 1. Паспортные и рассчитанные концентрации изопропилового спирта в смесях (в %) при различных способах обработки данных

Паспортная концентрация	0	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	100	Средне- квадратиче- ская ошибка
	Рассчитанная концентрация													
Без оптимизации λ без корр. очистки	1.95	1.93	11.51	20.68	28.01	37.58	47.66	60.24	68.22	80.86	94.67	94.40	104.01	2.75
С оптимизацией λ без корр. очистки	-0.04	0.64	9.16	20.34	30.49	39.52	49.10	59.88	70.75	79.09	91.52	100.20	99.69	0.70
Без оптимизации λ с корр. очисткой	2.17	2.11	10.26	19.12	27.95	38.18	47.71	59.02	69.85	80.94	93.96	101.74	97.89	1.92
С оптимизацией λ с корр. очисткой	-0.21	0.27	10.14	20.06	30.42	40.27	49.29	59.35	70.37	79.30	90.73	100.15	99.32	0.48

Полученное благодаря корреляционной очистке спектров снижение ошибок приблизительно в 1.5 раза нельзя считать радикальным. Однако необходимо отметить, что в качестве дополнительно-го экспериментального исследования этот метод требует лишь однократной регистрации спектра поглощения мешающего вещества, все остальные этапы его реализации представляют собой математическую обработку результатов экспериментов, которая при современном уровне развития вычислительной техники не вызывает никаких проблем. Кроме того, небольшой выигрыш в снижении ошибок обусловлен главным образом тем, что уровень “загрязнения” исследуемых спектров спектрами водяного пара достаточно мал. В связи с этим представляет интерес вопрос о том, как данный метод работает в условиях большого уровня мешающих спектров.

Необходимо отметить, что описанный выше метод подразумевает, что функция $k_w(\lambda)$ одинакова во всех сеансах измерений, а от спектра к спектру изменяется лишь коэффициент a_w . Однако, если имеют место нестабильности работы спектрального прибора, приводящие к смещению пиков по длине волны, или изменение плотности мешающего вещества происходит непосредственно в ходе сканирования спектра, то функцию $k_w(\lambda)$ нельзя считать одинаковой во всех сеансах измерений. Поэтому представляет интерес вопрос о реакции метода корреляционной очистки на такие проблемы.

Численное моделирование. Для ответа на поставленные выше вопросы сгенерированы спектры, в которых уровень мешающего влияния атмосферного водяного пара значительно превосходит уровень, наблюдаемый в экспериментах. Для генерации таких “загрязненных” модельных спектров использовались экспериментально полученные спектры поглощения насыщенных паров смесей и чистых спиртов, результаты анализа которых представлены в табл. 1. К каждому из этих спектров добавлялся спектр поглощения насыщенного водяного пара, полученный при температуре 50 °С и взятый со случайным коэффициентом в интервале от 1 до 2. Для описанных ниже случаев моделирования стабильной и нестабильной работы спектрального прибора использован один и тот же набор случайных коэффициентов.

Стабильная работа спектрального прибора моделировалась добавлением к экспериментальным спектрам одного и того же спектра поглощения водяного пара, взятого с указанными выше случайными коэффициентами. В качестве такого спектра использован тот же спектр поглощения насыщенного водяного пара, что и для корреляционной очистки экспериментальных спектров. Для корреляционной очистки модельных спектров использован тот же спектр.

Нестабильная работа спектрального прибора моделировалась добавлением к экспериментальным спектрам одного из четырех спектров поглощения водяного пара, обнаруживающих проблемы в ходе регистрации спектров, главным образом сдвиг некоторых пиков в пределах ± 0.2 нм. На двух спектрах заметно изменение плотности водяного пара непосредственно в ходе сканирования. Для корреляционной очистки использован тот же спектр водяного пара, что и в случае имитации стабильной работы монохроматора. Данный спектр не входил в число четырех спектров, которые при имитации нестабильной работы добавлялись к экспериментальным спектрам.

При анализе этих модельных спектров, очищенных и неочищенных, имитирующих стабильную и нестабильную работу спектрального прибора, использован набор длин волн 1390.3, 1392.0, 1396.3, 1400.6, 1409.0 и 1410.9 нм, ранее оптимизированный для работы с очищенными экспериментальными спектрами. Повторная оптимизация не проводилась, так как предполагается, что при применении этого метода в реальной лабораторной практике оптимизация набора длин волн проводится один раз в начале работы с определенным типом смесей.

В случае имитации стабильной работы спектрального прибора при определении состава смесей по “загрязненным” модельным спектрам получена среднеквадратическая ошибка определения концентрации изопропилового спирта 1.39 %. После корреляционной очистки очищенные спектры полностью совпадают с очищенными спектрами, полученными в результате корреляционной очистки экспериментальных спектров, к которым искусственное добавление спектров водяного пара не проводилось. Это означает, что в случае, когда спектр мешающего вещества достаточно точно воспроизводится во всех экспериментах или при всех процедурах численного моделирования, метод корреляционной очистки позволяет надежно удалить спектр мешающего вещества из экспериментальных данных, причем независимо от концентрации мешающего вещества. Как следствие, среднеквадратическая ошибка определения концентрации изопропилового спирта составила 0.48 %, т. е. равна значению, приведенному в четвертой строке табл. 1.

В случае имитации нестабильной работы спектрального прибора при определении состава смесей по “загрязненным” модельным спектрам получена среднеквадратическая ошибка определения

концентрации изопропилового спирта 1.71 %. Незначительное возрастание ошибки по сравнению со случаем имитации стабильной работы спектрального прибора свидетельствует о том, что при имитации реального уровня нестабильности монохроматора МДР-41 и реальных изменений плотности водяного пара в ходе сканирования метод множественной линейной регрессии удовлетворительно противостоит этим нестабильностям. Однако корреляционная очистка оказывается неэффективной: попытка применить корреляционную очистку приводит к получению среднеквадратической ошибки определения концентрации изопропилового спирта 1.77 %, т. е. даже выше, чем для неочищенных спектров. Это превышение невелико и объясняется статистическими “разбросами”, неизбежными при работе с реальными “загрязненными” помехами спектрами и при моделировании таких спектров, однако отсутствие эффекта от корреляционной очистки вполне очевидно. На рис. 4 показано, что метод корреляционной очистки позволяет и в этом случае почти полностью устранить влияние мешающего спектра и сделать очищенный спектр сопоставимым со спектром на рис. 1, однако остаточные ошибки очистки заметны даже визуально. Эти ошибки достаточны для того, чтобы нарушить нормальную работу метода множественной линейной регрессии.

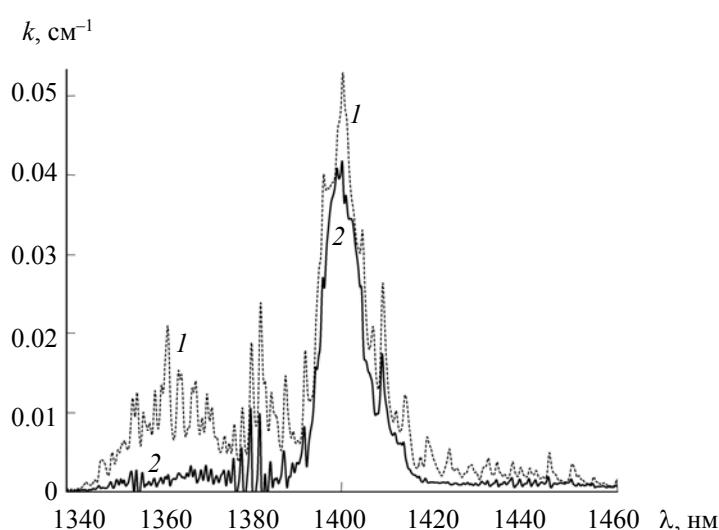


Рис. 4. Модельный спектр поглощения насыщенных паров изопропилового спирта с влиянием паров воды (1) и очищенный спектр в случае моделирования нестабильной работы спектрального прибора и изменения плотности водяного пара в ходе сканирования спектра (2)

Представленное моделирование использует реальные нестабильности реального образца монохроматора МДР-41 и реальные изменения плотности атмосферного водяного пара в ходе сканирования спектра, однако не позволяет разделить влияние этих факторов. Для оценки допустимых нестабильностей необходимо раздельное изучение влияния этих факторов, причем их влияние на методы корреляционной очистки и множественной линейной регрессии также необходимо разделять.

Для изучения реакции метода корреляционной очистки на нестабильную работу монохроматора в используемый при выполнении корреляционной очистки спектр поглощения водяного пара $k_w(\lambda)$ вносился сдвиг по длине волны $\Delta\lambda$. Для оценки ухудшения качества корреляционной очистки при увеличении $\Delta\lambda$ вычислялась величина

$$Q(\Delta\lambda) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} (k_{c,0}(\lambda) - k_{c,\Delta\lambda}(\lambda))^2 d\lambda, \quad (6)$$

где $k_{c,0}(\lambda)$ — очищенный спектр, полученный в отсутствие сдвига по длине волны в спектре поглощения водяного пара; $k_{c,\Delta\lambda}(\lambda)$ — очищенный спектр, полученный при наличии в этом спектре сдвига $\Delta\lambda$. В качестве λ_{\min} и λ_{\max} использованы 1360 и 1420 нм, т. е. границы области, где расположены спектры поглощения паров изомеров пропилового спирта.

Результаты моделирования показывают, что при $\Delta\lambda < 1$ нм значения $Q(\Delta\lambda)$ изменяются медленно, однако при $\Delta\lambda \approx 1.0$ —1.5 нм резко возрастают — в десятки раз по сравнению со значением при $\Delta\lambda \approx 0.5$ нм. Это свидетельствует о существенном ухудшении качества помехоочистки. При этом об-

ращает на себя внимание тот факт, что величина 1.0—1.5 нм приблизительно соответствует половине ширины пиков в спектре поглощения водяного пара. Как следствие, предельно допустимая погрешность монохроматора по длине волны, при которой обеспечено отсутствие значительных ошибок корреляционной помехоочистки, можно оценить как 1/4 ширины пиков спектра поглощения мешающего вещества. Эта оценка является верхним пределом допустимых ошибок, для более надежной помехоочистки следует ориентироваться на оценку 1/8 ширины пиков.

Для изучения реакции метода множественной линейной регрессии на нестабильную работу монохроматора сдвиг $\Delta\lambda$ вносится в спектры исследуемых смесей. В пределах каждого из спектров величина $\Delta\lambda$ одинакова, а в целом по набору спектров значения $\Delta\lambda$ случайным образом распределены в интервале от $-\Delta\lambda_{\max}$ до $\Delta\lambda_{\max}$. Расчет концентраций изомеров проводится без применения корреляционной очистки, поэтому использован набор длин волн 1390.6, 1391.6, 1395.9, 1401.6, 1407.9 и 1411.2 нм, ранее оптимизированный для этого случая. Результаты моделирования показывают, что метод множественной линейной регрессии реагирует на сдвиг по длине волны значительно сильнее, чем метод корреляционной очистки: уже при $\Delta\lambda_{\max} = 0.2$ нм ошибка определения концентрации изомеров увеличивается более чем в семь раз — с 0.70 до 4.93 %. Этот факт находится в кажущемся противоречии с результатами представленного выше моделирования, где использованы реальные нестабильности монохроматора МДР-41 и показана незначительность влияния нестабильности монохроматора на метод множественной линейной регрессии. Однако это противоречие объясняется тем, что столь значительные ошибки (0.2 нм по всему спектру исследуемого вещества) в реальной работе монохроматора никогда не наблюдались.

Для изучения реакции обоих методов на изменение плотности атмосферного водяного пара в ходе сканирования спектра к экспериментальным спектрам поглощения исследуемых веществ добавлен спектр поглощения водяного пара, взятый с весовым коэффициентом, который плавно изменяется от начала к концу спектра. Результаты моделирования оказались вполне ожидаемыми и показали, что если изменение плотности водяного пара происходит непосредственно в ходе сканирования спектра, то метод корреляционной очистки способен устранить только ту часть помехи, которая обусловлена “постоянной составляющей” плотности водяного пара. Если плотность водяного пара изменяется лишь при переходе от сканирования спектра поглощения пустой кюветы к сканированию спектра поглощения исследуемого вещества, но остается постоянной в ходе каждого из этих сканирований, то метод корреляционной очистки эффективен даже при многократных изменениях плотности водяного пара. Обобщая эти результаты с результатами ранее представленного моделирования, можно сделать вывод, что иллюстрируемые рис. 4 проблемы связаны главным образом с изменением плотности атмосферного водяного пара непосредственно в ходе сканирования спектра и лишь в незначительной степени обусловлены ошибками монохроматора.

Моделирование реакции метода множественной линейной регрессии на изменение плотности водяного пара в ходе сканирования спектра проводилось с учетом результатов [6] и справедливо только для данного спектрофотометрического комплекса. Результаты моделирования показали, что изменение относительной влажности воздуха на 2 % приводит к возрастанию ошибки с 0.70 до 0.96 %. При использовании других спектрофотометров влияние изменения влажности воздуха на результаты измерений может быть другим.

Закключение. Метод корреляционной очистки спектров может быть полезен для снижения влияния спектров мешающих веществ главным образом в тех случаях, когда мешающие вещества невозможно удалить из оптического канала. Предлагаемый вариант метода корреляционной очистки наиболее подходит для применения в том случае, когда можно выделить участок длин волн, на котором в спектре исследуемого вещества отсутствуют максимумы поглощения, а в спектре мешающего вещества максимумы поглощения явно выражены. В частности, данный вариант метода корреляционной очистки спектров может использоваться при анализе изомерного состава пропилового спирта и в ~1.5 раза улучшать точность определения изомерного состава при проведении экспериментов на монохроматоре МДР-41.

Эффективность предлагаемого метода корреляционной очистки спектров снижается в случае нестабильной работы спектрального прибора, когда ошибки по длине волны превышают 1/8 ширины пиков спектра поглощения мешающего вещества. Если эти ошибки превышают 1/4 ширины пиков, то применение данного метода, скорее всего, нецелесообразно. Если изменение плотности мешающего вещества происходит непосредственно в ходе сканирования спектра, предлагаемый метод корреляционной очистки сможет устранить только ту часть помехи, которая обусловлена “постоянной со-

ставляющей” плотности мешающего вещества. Именно изменение плотности мешающего вещества непосредственно в ходе сканирования спектра представляет наибольшую угрозу для успешного применения метода корреляционной очистки.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-01133-22-00.

- [1] **В. Л. Веснин.** Журн. прикл. спектр., **88**, № 6 (2021) 933—941 [V. L. Vesnin. J. Appl. Spectr., **88** (2021) 1202—1209], <http://elibrary.ru/item.asp?id=47230165>
- [2] **А. В. Калинин, В. Н. Крашенинников, В. Н. Титов.** Клиническая диагностика, **63**, № 5 (2018) 260—267, <http://www.elibrary.ru/item.asp?id=34921554>
- [3] **Н. А. Борисевич, Д. К. Буслов, В. А. Хрипач, В. Н. Жабинский.** Журн. прикл. спектр., **75**, № 5 (2008) 623—630 [N. A. Borisevich, D. K. Buslov, V. A. Khripach, V. N. Zhabinsky. J. Appl. Spectr., **75** (2008) 637—643], <http://www.elibrary.ru/item.asp?id=11157854>
- [4] **А. З. Абышев, К. Б. Нгуен, Л. Н. Зинчук.** Разработка и регистрация лекарственных средств, № 1 (2018) 138—145, <http://www.elibrary.ru/item.asp?id=32584768>
- [5] **Й. Маренхольц, А. Вимшайдер, Х.-Г. Пиркль, Х.-Х. Мюллер, Ш. Дрезели, Д. Болтон, М. Шиффхауер, У. Вольф, Й. Швейер, М. Герлах.** Способ определения изомерного состава в процессах получения изоцианатов, устройство для получения смеси изомеров изоцианатов с определенным заданным составом изомеров и способ регулирования состава изомеров, патент RU 2346262 С2, 10.02.2009, бюл. № 4 (2009), <http://www.elibrary.ru/item.asp?id=37681247>
- [6] **В. Л. Веснин.** В сб. науч. тр. “Радиоэлектронная техника”, Ульяновск, УлГТУ (2019) 70—81, <http://elibrary.ru/item.asp?id=43159795>
- [7] **С. В. Башкин, А. Н. Морозов, И. Л. Фуфурин, Ю. А. Башкина.** Наука и образование, № 12 (2011), <http://elibrary.ru/item.asp?id=17318104>
- [8] **L. Norgaard, A. Saudland, J. Wagner, J. P. Nielsen, L. Munck, S. B. Engelsen.** Appl. Spectrosc., **54**, N 3 (2000) 413—419, <https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?uri=as-54-3-413>
- [9] **A. S. Bangalore, R. E. Shaffer, G. W. Small, M. A. Arnold.** Anal. Chem., **68**, N 23 (1996) 4200—4212
- [10] **А. М. Цикин, Ю. Б. Монахова, С. П. Курчаткин, С. П. Муштакова.** Аналитика и контроль, **17**, № 3 (2013) 339—344, <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20244186>
- [11] **В. Л. Веснин.** Изв. Самарского науч. центра РАН, **5**, № 1 (2003) 156—164, <http://www.ssc.smr.ru/ftp/2003/ssc51156.pdf>
- [12] **В. Л. Веснин, В. Г. Мурадов.** Материалы науч.-тех. конф. INTERMATIC–2016, 21—25 ноября 2016 г., ч. 4, Москва (2016) 119—122, <http://conf.mirea.ru/CD2016/pdf/p4/32.pdf>
- [13] **В. Л. Веснин, В. Г. Мурадов.** Журн. прикл. спектр., **79**, № 4 (2012) 533—537 [V. L. Vesnin, V. G. Muradov. J. Appl. Spectr., **79** (2012) 515—520], <http://elibrary.ru/item.asp?id=17823224>
- [14] **Н. Д. Папалекси.** Радиопомехи и борьба с ними, Москва, Гостехиздат (1942) 50, http://rusneb.ru/catalog/000199_000009_005262105
- [15] **Я. Л. Альперт, С. М. Рытов.** ЖТФ, **14**, № 12 (1944) 730—748, <http://books.e-heritage.ru/book/10083645>