

2. ДОСТОВЕРНОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАДИОАКТИВНЫХ ГАЗОВ

Перейдём теперь к проблеме достоверной регистрации нестационарной концентрации радиоактивного газа. Как уже упоминалось, дифференциальные измерительные детекторы призваны регистрировать мгновенную концентрацию радиоактивного газа в потоке газа-носителя. К сожалению, в процессе регистрации из-за интегрирующего действия, проточной ячейки, инерционности системы измерения, адсорбции диффузанта на стенках аппаратуры и т.п., происходит искажение входного распределения. Между тем, задача выбора адекватной модели требует знания истинной формы кривой изменения активности газа (жидкости, расплава или другого какого флюида. Учет аппаратурных ошибок относится к так называемым обратным, некорректно поставленным задачам математической физики и представляет собой достаточно сложную проблему. Задача восстановления измеренных сигналов по показаниям приборов может быть сведена к решению уравнения Фредгольма 1-го рода.

Обычно объём детектора дифференциального типа выбирают с точки зрения достижения оптимальной чувствительности. Однако конечность объёма детектора не совместима с требованием быстродействия и вызывает искажение входного распределения.

При условии полного перемешивания, уравнение для количества газа в детекторе имеет вид:

$$\frac{\partial N(t)}{\partial t} = F(t) - zN(t) \quad (3)$$

где $N(t)$ - число атомов газа в детекторе ко времени t ; $F(t)$ - скорость поступления газа в детектор, z - полная скорость вывода газа из детектора (в нашем случае $z=v/V$, где v - скорость газа-носителя или скорость откачки, V - объём детектора). Решение уравнения (1):

$$N(t) = N_0 \exp(-zt) + \int_0^t \exp[-z(t-\tau)] F(\tau) d\tau \quad (4)$$

Критерием достоверного детектирования является условие $\beta = \frac{\Delta T}{z} \gg 1$, где ΔT - ширина регистрируемого пика. При $\beta < 1$, проточная ячейка действует как интегратор входного распределения с последующим вымыванием накопленного компонента.

Достаточно просто получается решение уравнения (1) для пиков гауссовского типа. Показано, что в детекторах без перемешивания, при $\beta \leq 1,5$ кривые сдвигаются в область больших времён, высота пиков уменьшается, но симметрия не нарушается. В детекторе с полным перемешиванием, при $\beta < 1$ пики сдвигаются в область больших времён и становятся асимметричными.

Для конкретности, рассмотрим влияние инерционности проточного детектора полного перемешивания на форму некоторых кинетических кривых, встречающихся при изучении диффузии газов в твёрдых телах.

Например, в методе термодесорбционной спектроскопии газ предварительно адсорбируют на поверхности твёрдого тела и затем изучают кинетику дегазации в условиях линейного нагрева.

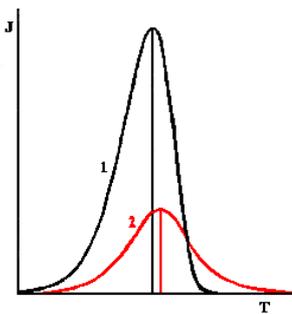


Рис. 9. Зависимость искажения входного распределения в методе термодесорбционной спектроскопии для детектора полного перемешивания от скорости газа-носителя: кривая 1 - $z=5$, кривая 2 - $z=1$.

Кривые дегазации, рассчитанные для двух значений z приведены на **Рис.9**. Форма кривой газовой выделения при наличии инерционности аппаратуры существенно отклоняется от идеальной. Обработка экспериментальных кривых без учёта скорости откачки (или скорости газа-носителя) может привести к значительным ошибкам в энергии активации.

Учёт аппаратурных ошибок и восстановление исходных распределений представляет собой сложную задачу.

В случае гауссовской формы пика можно рассчитать зависимости высоты, положения и ширины пика от параметра z . Пользуясь соответствующими графиками, удаётся ввести поправки и найти истинные значения основных параметров пика. Однако таким способом добиться полного восстановления всей формы кривой невозможно. К другим недостаткам метода относится необходимость точного знания типа детектора и формы исходного распределения. Метод не учитывает процессы в диффузионной ячейке, в подводящих трубопроводах, в системе регистрации и др. также влияющие на форму регистрируемого сигнала.

Универсальный способ учёта систематических ошибок и восстановления истинной формы кривой концентрация-время следует воспользоваться экспериментально определённой функцией отклика всей системы детектирования на импульсное воздействие. Тогда задача вычисления истинного вида распределения сводится к решению интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода:

$$f(t) = \int K(t)\varphi(t)dt \quad (5)$$

где $f(t)$ - регистрируемая функция (экспериментальная кривая); $\varphi(t)$ - истинная функция; $K(t)$ - ядро уравнения Фредгольма. $K(t)$ называется переходной (или аппаратной) функцией и построено на функции отклика всей системы на импульсное воздействие.

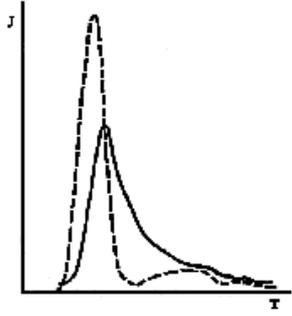


Рис.10. Восстановление экспериментальных кривых (термодесорбция радона из полипропилена). Сплошная линия – экспериментальная кривая, пунктир – восстановление с учётом интегрирующего действия проточной ячейки конечного объёма.

Если $f(t)$ известна точно, то обратная задача сводится к решению уравнения (5) относительно функции $\varphi(t)$. Однако решение уравнения Фредгольма 1-го рода существует не для всякой функции. Более того, при наличии статистических ошибок уравнение (5) вообще не имеет решения. Такие задачи называется некорректно поставленными, т.к. сколь угодно малые вариации начальных данных могут приводить к сколь угодно большим вариациям конечных функций. Однако обратная задача может быть решена, если ограничиться требованием, чтобы уравнение (5) соблюдалось лишь с точностью до ошибки измерения. Приближённое решение, найденное при этом предположении, называется регуляризованным.

Устойчивое решение получается при использовании метода однопараметрической регуляризации А.Б.Тихонова в спектральной области с использованием двойного преобразования Фурье. При этом параметр регуляризации следует выбирать по критерию отношения или критерию квазианалуэтого.

Практически учёт систематических ошибок аппаратуры проводят следующим образом. На входе в систему регистрации в поток газа-носителя впрыскивают небольшое количество исследуемого газа (подавали бесконечно тонкий импульс концентрации) и регистрировали функцию отклика системы. Из полученных данных формируют квадратную матрицу $K(t)$, каждая строчка которой - функция отклика системы на бесконечно тонкий импульс, смещённая на Δt вправо. Матрица $f(t)$ имеет вид одного столбца и составлена из данных, снятых с экспериментальной кривой. Исходная матрица $\varphi(t)$ - матрица одного столбца из элементов восстановленной кривой. Отметим, что вместо импульсной функции можно использовать ступенчатое воздействие. Тогда функцию отклика следует продифференцировать.

На рис. 10 приведены экспериментальная и восстановленная кривые выделения радона из полипропилена в условиях линейного нагрева. Видно, что термодесорбционный пик имеет почти симметричную форму. Такая форма может быть приписана кинетике 1-го порядка со спектром энергий активации, кинетике 2-го порядка с одной энергией активации или искажающему влиянию аппаратуры. Восстановленная кривая имеет крутой задний фронт и подчиняется кинетике 1-го порядка с одной энергией активации, как этого и следовало ожидать по условиям эксперимента. Кроме того, помимо основного пика, стал заметным пик выделения в высокотемпературной области, который ранее был скрыт большим низкотемпературным пиком. Данный способ позволяет проводить достоверную регистрацию нестационарных концентраций газов. Метод применим как для проточных систем, так и для условий непрерывной откачки. Он не требует каких-либо сведений о форме регистрируемого распределения, типе детектора или о динамических характеристиках системы регистрации и автоматически учитывает все с факторы, влияющие на искажение сигнала. С математической точки зрения вычисления достаточно просты, поскольку сводятся к решению интегрального уравнения типа свёртки, которое проводится по стандартным программам.

На рис. 10 приведены экспериментальная и восстановленная кривые выделения радона из полипропилена в условиях линейного нагрева. Видно, что термодесорбционный пик имеет почти симметричную форму. Такая форма может быть приписана кинетике 1-го порядка со спектром энергий активации, кинетике 2-го порядка с одной энергией активации или искажающему влиянию аппаратуры. Восстановленная кривая имеет крутой задний фронт и подчиняется кинетике 1-го порядка с одной энергией активации, как этого и следовало ожидать по условиям эксперимента. Кроме того, помимо основного пика, стал заметным пик выделения в высокотемпературной области, который ранее был скрыт большим низкотемпературным пиком. Данный способ позволяет проводить достоверную регистрацию нестационарных концентраций газов. Метод применим как для проточных систем, так и для условий непрерывной откачки. Он не требует каких-либо сведений о форме регистрируемого распределения, типе детектора или о динамических характеристиках системы регистрации и автоматически учитывает все с факторы, влияющие на искажение сигнала. С математической точки зрения вычисления достаточно просты, поскольку сводятся к решению интегрального уравнения типа свёртки, которое проводится по стандартным программам.