

УДК 608.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОРАЗРЯДНОГО СВЕЧЕНИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ОБЪЕКТОВ

Коротков К.Г.¹, Крыжановский Э.В.¹, Короткина С.А.¹, Борисова М.Б.¹,
Вайншельбойм А.², Матраверс П.², Момох К.², Петерсон П.², Хайес М.²,
Шаас Н.³

*¹) Санкт-Петербургский Государственный Институт Точной Механики и
Оптики; ²) Aveda Corporation, Миннеаполис, США; ³) Alpha Corporation,
Уайт Плэйнс, США*

Для выявления различий между химически близкими по составу сильнопроводящими (сильные электролиты) и слабопроводящими жидкостями (натуральные и синтетические масла) был предложен новый метод ГРВ-спектрографии. Данный метод основан на анализе временных рядов характеристик газоразрядного изображения объектов, помещенных в электромагнитное поле высокой напряженности.

ВВЕДЕНИЕ

Недавно было показано [1,2], что растворы сильных электролитов, таких как NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃, различимые только по ионным радиусам и электропроводности, имеют различия по специально разработанным характеристикам газоразрядных изображений, как между соседними концентрациями одного раствора, так и между одинаковыми концентрациями различных растворов.

Однако объекты, имеющие незначительные различия по средним значениям выборки случайных величин характеристик газоразрядных изображений, в действительности, могут иметь различную частотную

структуру и иметь периодически повторяющиеся состояния, проявляющиеся при их взаимодействии с электромагнитным полем во времени. Для обнаружения тонких изменений в рассматриваемой системе был предложен метод спектрографии газоразрядной визуализации (ГРВ-спектрографии).

ГРВ-спектрография имеет дело с временными рядами характеристик изображений газоразрядной визуализации исследуемых объектов (ГРВ-грамм), т.е. изменениями характеристик ГРВ-грамм во времени. Воспроизводимость данной методики была продемонстрирована на примере исследования тест-объекта – сплава из титана. Имеющего форму цилиндра. Результаты этих исследований приведены в работе [3].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Калиброванная капля исследуемой жидкости подвешивается на расстоянии 1 мм от оптического электрода с электропроводящим покрытием, на которое подаются импульсы напряжения от специализированного генератора [1-3]. Формирующееся в пространстве электромагнитное поле высокой напряженности вызывает оптоэлектронную эмиссию с поверхности жидкости в газовой среде, которая регистрируется ПЗС камерой, приводя к формированию последовательности компьютерных BMP и AVI файлов [4].

ГРВ-спектрография использует небольшие «видеофильмы», фиксирующие не отдельные кадры, захваченные во время разряда, а изменение изображения газового разряда в течение всего времени экспозиции.

В данном исследовании жидкости подвергались воздействию электромагнитного поля в течение времени от 2-х до 8-ми секунд. Визуализация взаимодействия и его запись осуществлялась в виде видеофильма с частотой 30 кадров в секунду. Полученные изображения обрабатывались с вычислением группы параметров. Таким образом, получались временные ряды с равными интервалами 0.034 секунды, где в

качестве случайной используются различные параметры ГРВ-грамм – площадь засветки, интенсивность, энтропия, и фрактальность.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. ПРИБОР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОРАЗРЯДНОГО СВЕЧЕНИЯ

При развитии разряда исследуемый объект включается в цепь протекания электрического тока разряда, а вдоль поверхности диэлектрика, закрывающего один из электродов, создается продольная компонента электрического поля высокой напряженности. Развивающийся в импульсе напряжения газовый разряд служит как бы усилителем сверхслабых эмиссионных процессов, протекающих на поверхности объекта, и в то же время поверхностное распределение разрядных каналов зависит от топографии электрофизических характеристик объекта [4].

ГРВ-грамма представляет собой сложную двумерную фигуру. На рис. 1 приведены ГРВ-граммы однонормального раствора KNO_3 (слева) и эфирного масла линалоол натуральный (экстракт бергамота). Каждый пиксель характеризуется своей яркостью, кодируемой целым числом в диапазоне от 0 («черное») до 255 («белое»). Геометрические параметры ГРВ-грамм (например - площадь изображения, определяемая как сумма пикселей выше заданного порога яркости), несут информацию о характеристиках объекта. К примеру, как показано в [1,2], при повышении концентраций ионов в жидкости площадь засветки увеличивается, а ширина стримеров уменьшается. Для включения подобных данных в структуру комплексного биофизического эксперимента необходима количественная обработка получаемых изображений.

Все исследования проводились в диапазоне температур от 21 до 23°C и относительной влажности от 42 до 44%.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА ДАННЫХ

Изучаемые в настоящей работе случайные процессы, называемые также реализациями или временными рядами, представляли собой изменения параметра площади засветки от времени.

Следует отметить, что обычно при проведении анализа случайных процессов результаты представляются в виде зависимости величины спектральной плотности S от частоты f . Пусть $x(t)$ – регистрируемый в течение времени T процесс. Соответствующее ему преобразование Фурье $X(f)$ есть

$$X(f, T) = \int_0^T x(t) \exp(-i2\pi ft) dt. \quad (1)$$

Тогда, при одновременном анализе нескольких реализаций случайного процесса спектральная плотность представляется следующим выражением

$$S(f) = \lim_{T \rightarrow \infty} E[S(f, T, k)], \quad (2)$$

где $E[S(f, T, k)]$ – это математическое ожидание, взятое по множеству индексов реализаций k , и $S(f, T, k)$ определяется как

$$S(f, T, k) = (1/T) X_k(f, T) X_k^*(f, T). \quad (3)$$

Исследуемые нами процессы имеют существенно нестационарны. Для представления временных рядов в стационарном виде использовался метод задержек $x = x - x(\text{лаг})$, с лагом равным 1, т.е. запаздыванием равным наименьшему возможному периоду в один интервал со значением 0,034 секунды. Это означает, что из каждого i -го элемента ряда вычитается $(i-1)$ -й элемент, тем самым, удаляя периодическую составляющую для данного лага. Удаленная на этом лаге периодичность соответствует частоте, большей частоты Найквиста (наложения), равной $f_c = 1/(2\Delta t) = 15$ Гц. Как известно, содержащиеся в исходном сигнале более высокие частоты будут свернуты в диапазон $0 \dots 1/(2\Delta t)$ Гц и будут неотличимы от более низких частот этого диапазона [5]. Кроме того, поскольку автокорреляции на последовательных

лагах зависимы, удаление некоторых автокорреляций изменит другие автокорреляции, которые, возможно, подавляли их, и сделает некоторые другие периодические составляющие более заметными. Это подтверждается при удалении (детрендривании) от исходного ряда сглаженного временного ряда по размеру окна имеющего ширину полного периода регистрации процесса. Сглаживание проводилось с помощью окна Хэмминга [6], в котором веса для взвешенного скользящего среднего значений реализации имеют вид

$$v_j = 0,54 + 0,46 * \cos(j\pi/p), \quad (4)$$

для $j \in [0, p]$, $v_{-j} = v_j$ (для $j \neq 0$), $p = (m-1)/2$, где m -длина окна.

С целью фильтрации шума оставшийся стационарный ряд также сглаживался окном Хэмминга с шириной окна $m=3$, после чего непосредственно вычислялась спектральная плотность. Следует отметить, что полученные значимые пики на главных частотах имели стандартное отклонение не превышающее 8%.

Вид детерминированной составляющей характеризует доминирующие процессы изменений физических параметров (ионизация, испарение и т.д.), происходящих в системе, и с этой целью по поведению тренда строились гипотезы относительно возможных различий доминирующих процессов у сравниваемых масел.

АНАЛИЗ ДАННЫХ

Задачами настоящего анализа являлись:

1. Выявление с помощью ГРВ-спектрографии особенностей сильных электролитов проявляющихся при их взаимодействии с электромагнитного поля (ЭМП) во времени. Таким образом, к результатам статистического анализа параметров одиночных ГРВ - грамм [1,2] в настоящей работе добавился анализ спектральных характеристик процесса ГРВ сильных электролитов.

2. Исследование по установлению различий между маслами натурального и синтетического, регулярного и органического происхождения, а также масел, имеющих различия в оптической активности, места получения и способа обработки. Всего рассматривалось 42 пары масел.

Анализ данных выполнялся в следующей последовательности: исследование средних значений реализаций в различные моменты времени (заменяющий статистический анализ одиночных ГРВ – грамм), спектральный Фурье анализ, и исследование вида детерминированных составляющих (трендов).

Анализ данных по исследованию сильных электролитов

Как было показано в [1,2] параметры ГРВ-грамм сильных электролитов имеют различия не при всех концентрациях растворов. Так было показано, что при восьмом разбавлении однонормальных растворов NaCl и KNO₃ выборки одиночных ГРВ-грамм последних не имеют статистически значимых различий. Анализ соответствующих ГРВ-спектрограмм показал различия в их спектральных характеристиках. Спектральные плотности (S) временных рядов ГРВ-грамм различных разведений растворов электролитов, а также дистиллированной воды представлены на рис.2. На графиках представлены нормированные частоты (w), введенные как отношение частоты повторения значений площади засветки, выраженной в герцах, на частоту дискретизации, имеющую значение 30 Гц. Значимые нормированные частоты трех разбавлений указанных растворов, а также дистиллированной воды представлены в таб.1.

Значения спектральных плотностей временных рядов площади засветки ГРВ-грамм сильных электролитов выше на порядок соответствующей спектральной плотности дистиллированной воды. Значения дисперсии детрендированного временного ряда площади засветки сильных электролитов, при этом больше соответствующего значения для

дистиллированной воды, что также следует из соотношений спектральных плотностей.

Виды трендов для площадей засветки ГРВ-грамм сильных электролитов имеют одинаковый характер для всех исследованных концентраций и сильно отличается от соответствующего тренда для дистиллированной воды. На рис.3 представлены временные ряды последовательных разбавлений раствора NaCl (концентрации $C=1$ г-экв/л, $C=0.5$ г-экв/л, $C=0.25$ г-экв/л) и дистиллированной воды. Единица измерения г-экв - определяется как химический эквивалент, выраженный в граммах; химический эквивалент есть отношение единицы атомного веса к его валентности

Исследуемые жидкости	Нормированные частоты для концентраций растворов		
	$C=1$ г-экв/л	$C=0,5$ г-экв/л	$C=0,25$ г-экв/л
Раствор KNO_3	0.38-0.40 0.46 0.28-0.32 0.14	0.31-0.33 0.25 0.40	0.40 0.47 0.23 0.19
Раствор NaCl	0.24-0.26 0.35-0.36 0.41-0.42	0.29-0.32	0.47 0.42 0.37
Дистиллированная вода	0.29-0.30 0.37-0.38		

Табл.1.

Анализ данных по исследованию масел

Приведем наиболее типичные примеры сравнения масел линалоола синтетического и натурального, а также масел розы различного происхождения – российского и марокканского.

Было получено по 6 реализаций для масел линалоол синтетический и линалоол экстракта бергамота (натурального масла). Как видно из графика (Рис.4), где представлены зависимости усредненных реализаций площадей засветки от времени натурального (линалоол экстракта бергамота - 1) и

синтетического (линалоол синтетический - 2) масла, между усредненными реализациями обеих видов масел имеются статистически значимые различия в течение всего времени регистрации в силу отсутствия пересечений 95% доверительных интервалов.

После детрендрования реализаций и сглаживания по окну Хэмминга были получены оценки спектральной плотности (Рис.5). Основные нормированные частоты для масла линалоол синтетический имели значения 0,34; 0,39. Для масла линалоол экстракта бергамота - 0.23-0.27; 0.38-0.40. В силу дополнительной значимой области частот 0.23-0.27 (стандартные отклонения частот не превышали 8%) данная пара масел имеет статистически значимые различия.

Тренды сравниваемых масел (Рис. 4) имеют квазилинейно возрастающий вид, что говорит о доминировании процесса ионизации над процессом испарения в течение всего времени измерения.

Для масел розы, имеющих происхождения в России и Марокко было получено по 6 реализаций. Из графика (Рис.6) для усредненных реализаций 95%-ми доверительными интервалами для каждого момента времени регистрации ГРВ процессов данных масел следует, что статистически значимо различаются средние значения реализаций масла после 0,67 секунды регистрации ГРВ процессов. Примечательно, что в начальный момент времени между данными маслами не имеется значимых различий.

Спектральный Фурье анализ, с учетом погрешностей для частот, соответствующих пикам спектральной плотности (стандартное отклонение – 8%) не выявил различий в частотной структуре данных масел.

Тренды масел имеют различный характер. Для масла российской розы процесс испарения в этом случае является доминирующим над процессом ионизации и имеет вид убывающей степенной функции. Для масла марокканской розы, напротив, процесс ионизации превалирует над испарением, и тренд имеет вид возрастающей степенной функции.

Заключение

1. ГРВ-спектрография позволила выявить различия в частотных характеристиках различных концентраций сильных электролитов. Так, было показано, что ГРВ-спектрограммы концентрации 0,25 г-экв/л растворов NaCl и KNO₃ имеют различные значения, в то время как стандартная газоразрядная визуализация (выборки одиночных ГРВ-грамм) статистически значимых различий в данном случае не обнаруживала.

2. При исследовании 42 пар масел в 10 случаях различия находились по трем методам анализа: спектральному Фурье анализу, критерию Фишера для средних значений реализаций в различные моменты времени и анализу вида детерминированных составляющих. В 12 парах различия находились по двум методам анализа: спектральному Фурье анализу и критерию Фишера для средних значений реализаций в различные моменты времени. В 3 парах значимые различия проявились в следующих двух методах анализа: спектральном Фурье анализе и анализе вида детерминированных составляющих. В 5 парах обнаруживались значимые различия по критерию Фишера и анализу вида детерминированных составляющих. В двух парах различия были найдены только методом спектрального анализа. В одной паре различия найдены только с помощью критерия Фишера для средних значений реализаций в различные моменты времени. Различий, проявляющихся только в виде детерминированных составляющих, не имелось. В девяти парах масел статистически значимых различий ни по одному из методов анализа не найдено.

3. Очевидно, что только совместное использование различных методов анализа позволит выявить статистически значимые различия для рассматриваемых масел наиболее полно. Также, в целях уменьшения погрешностей значений частотных характеристик и обнаружения дополнительных периодичностей, желательно использовать время регистрации ГРВ процессов от 5 секунд и максимальную частоту дискретизации.

5. Развитие метода ГРВ-спектрографии позволило выявить статистически значимые различия при сравнении широкого спектра жидкостей. При этом, стандартная ГРВ-графия (выборки одиночных ГРВ-грамм) в некоторых случаях статистически значимых различий не обнаруживала. Различия проявляются как в их частотной структуре, так и в изменении вида детерминированных составляющих через определенные моменты времени. Дальнейшая автоматизация методики позволит получать результаты анализа исследуемых жидкостей в считанные минуты, что будет ее выгодно отличать от известных физико-химических и химических видов анализа.

Литература

1. Korotkov K., Korotkin D. Concentration dependence of gas discharge around drops of inorganic electrolytes // J.Appl.Phys. 2001. Vol. 89, N9. P. 4732.
2. Крыжановский Э.В. Исследование газоразрядной визуализации растворов электролитов при различных концентрациях и взаимодействии с электромагнитным полем // Современные технологии. Сб. трудов молодых ученых. СПб: СПбГИТМО, 2001. С. 15-24.
3. Методика исследования объектов методом динамической ГРВ-графии / К.Г. Коротков, Э.В. Крыжановский, М.Б. Борисова // Тез. докл. 5-ого международного конгресса "Наука, Информация, Сознание" (05-12 июня 2001 г.) Санкт-Петербург.
4. Коротков К.Г. Основы ГРВ биоэлектрографии. СПб: СПбГИТМО, 2001.
5. Bendat J.S., Piersol A.G. Random Data: Analysis and Measurement Procedures. . N.Y.: Wiley-Intersci., 1986.
6. Blackman R. B., Tukey J. The measurement of power spectral from the point of view of communication engineering. N.Y.: Dover, 1958.