

Andrzej KWIATKOWSKI, Janusz SMULKOPOLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ ELEKTRONIKI, TELEKOMUNIKACJI I INFORMATYKI, KATEDRA METROLOGII I OPTOELEKTRONIKI
ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk-Wrzeszcz**Metody usuwania zakłóceń podczas pomiarów polowych widm Ramana****Mgr inż. Andrzej KWIATKOWSKI**

Wykładowca i doktorant w Katedrze Metrologii i Optoelektroniki na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Zajmuje się algorytmami przetwarzania widm Ramana wykorzystywanych podczas detekcji substancji chemicznych.



e-mail: andrzej.kwiatkowski@eti.pg.gda.pl

Dr hab. inż. Janusz SMULKO

Pracuje w Katedrze Metrologii i Optoelektroniki na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Jest autorem lub współautorem ponad 100 publikacji. Zajmuje się spektroskopią Ramana, niedestrukcyjnymi metodami oceny jakości elementów elektronicznych oraz problemami pomiarów i analizy zjawisk fluktuacyjnych.



e-mail: jsmulko@eti.pg.gda.pl

Streszczenie

W pracy zostały scharakteryzowane źródła zakłóceń występujące podczas pomiarów widm Ramana w warunkach polowych oraz sposoby redukcji ich wpływu na jakość rejestrowanych widm. Zaprezentowano wpływ czasu integracji na jakość rejestrowanych widm w przypadkach, gdy szumy własne spektrometru mają składową typu $1/f$, dominującą w zakresie małych częstotliwości. Przedstawiono także wyniki uzyskane podczas pomiarów z detekcją synchroniczną, stosowaną w przenośnych spektrometrach Ramana, w pomiarach przy silnym oświetleniu zewnętrznym.

Słowa kluczowe: spektroskopia Ramana, detekcja synchroniczna, szum biały, szum typu $1/f$.

Methods for noise reduction in Raman spectra in field measurements**Abstract**

Raman spectrometers are devices which allow immediate and contactless identification of the examined substances. Detection is possible without any sample preparation, even from a distance or via a transparent package, like glass or plastic vials. These features make the Raman spectra measurement technique popular. Therefore it requires continuous development to get better results. Chemicals detection is based on comparison of a registered Raman spectrum with the reference spectra stored in a database. The algorithm which compares the spectra indicates the substances (one or even a few) having the most similar (according to the applied criterion) spectrum to the Raman spectrum of the investigated chemical. The reference database is created in a laboratory by using precise Raman Spectrometers of high resolution and low noise level. Field measurements of the Raman spectra are usually made by a less accurate device and suffer from external interferences. Therefore an additional procedure for noise and interference dumping is necessary. The paper outlines the sources of noise and interference contaminating Raman spectra. The selected methods for their suppression are discussed. The advantage of synchronous detection measurements at ambient light is shown. Finally, the impact of the time integration on the spectra quality, when inherent noise of a spectrometer has a dominant $1/f$ component at low frequency range is described.

Keywords: Raman spectroscopy, synchronous detection, cosmic rays, white noise, $1/f$ noise.

1. Wstęp

Spektroskopia Ramana umożliwia szybkie i bezkontaktowe wykrywanie substancji chemicznych z pewnej odległości. Opisywana metoda często nie wymaga dodatkowego przygotowania badanej próbki, a wykrywanie może się odbywać nawet poprzez przezroczyste opakowania, takie jak szkło lub tworzywa sztuczne. Te cechy sprawiają, że technika pomiarów widm Ramana się upowszechnia i jest ciągle rozwijana.

Zjawisko rozpraszania Ramana polega na zmianie częstotliwości części fotonów światła monochromatycznego po rozproszeniu na molekułach substancji. W wyniku tego zjawiska w widmie promieniowania rozproszonego pojawiają się dodatkowe pasma (linie widmowe), których umiejscowienie i natężenie jest unikalne

dla poszczególnych substancji lub mieszanin, umożliwiając w ten sposób ich identyfikację.

Detekcja substancji chemicznych metodą pomiarów widm Ramana polega na porównaniu rejestrowanego widma badanej próbki ze wszystkimi widmami zgromadzonymi w bazie danych widm wzorcowych [1]. W odpowiedzi algorytm wskazuje jedną bądź kilka substancji chemicznych z bazy danych, których widmo Ramana jest najbardziej podobne (według przyjętych w algorytmie kryteriów oceny) do zarejestrowanego widma nieznannej próbki.

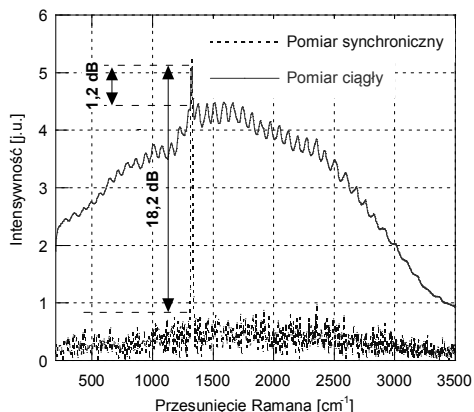
Zgromadzone w komercyjnych bazach danych wzorcowe widma Ramana są rejestrowane za pomocą wysokiej jakości laboratoryjnych spektrometrów, charakteryzujących się wysoką rozdzielczością i niskim poziomem szumów elementów fotoczułych. Pomiary wykonywane są w kontrolowanych warunkach środowiskowych (np. oświetlenia i temperatury matrycy światłoczułej), minimalizując poziom zakłóceń podczas rejestracji widm.

W przypadku pomiarów polowych, za pomocą przenośnych spektrometrów Ramana zapewnienie podobnych warunków pomiarowych jest niemożliwe. Mobilność urządzenia pomiarowego wymusza uproszczenie torów optycznych (co przekłada się na zmniejszenie rozdzielczości). Ograniczenia związane ze źródłem zasilania skutkują zmniejszeniem wydajności układów chłodzenia elementów światłoczułych (np. matryca CCD), powodując wzrost poziomu szumów w rejestrowanych widmach. Wspomniane czynniki wpływają na ograniczenie skuteczności detekcji substancji chemicznych.

2. Źródła zakłóceń podczas polowych pomiarów widm Ramana

Do podstawowych źródeł zakłócających rejestrowane widma Ramana w czasie pomiarów polowych należy zaliczyć: zewnętrzne promieniowanie świetlne, promieniowanie kosmiczne oraz szumy własne przetworników CCD, które ze względu na mobilność spektrometrów charakteryzują się uproszczoną budową i ograniczeniem lub brakiem układu chłodzenia i kontroli temperatury. Omówienie źródeł zakłóceń i metody redukcji ich wpływu na rejestrowane widma Ramana (wygładzanie widma, usuwanie tła itd.) było już przedmiotem publikacji [2, 3]. Podobnie, jak sposoby usuwania zakłóceń powodowanych występowaniem promieniowania kosmicznego [4].

W przeciwieństwie do warunków laboratoryjnych, podczas pomiarów terenowych nie zawsze można uzyskać zaciemnienie badanej próbki. Zewnętrzne promieniowanie świetlne w istotny sposób zakłóca pomiar widm Ramana (rys. 1). Bardzo słaby sygnał ramanowski zostaje przykryty sygnałem powodowanym silnym promieniowaniem słonecznym, uniemożliwiając skuteczną detekcję. Sporą poprawę jakości rejestrowanych widm można uzyskać stosując detekcję synchroniczną (rys. 1).



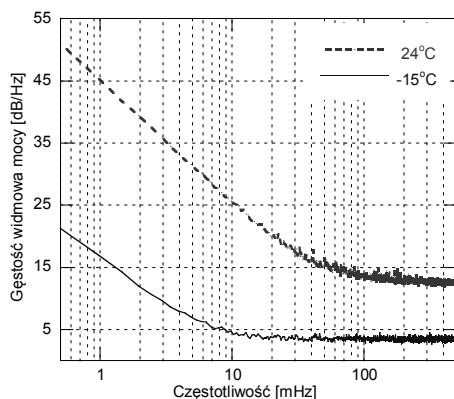
Rys. 1. Widmo Ramana diamentu zarejestrowane w warunkach silnego oświetlenia zewnętrznego: pomiar ciągły (linia ciągła), pomiar synchroniczny (linia przerywana)

Fig. 1. Raman spectrum of diamond under conditions of strong external illumination: continuous mode (solid line), synchronous mode (dotted line)

W czasie detekcji synchronicznej analizowane są tylko składowe widma, których zmiana intensywności skorelowana jest z sygnałem modulującym intensywność promieniowania lasera. Składowe nieskorelowane z sygnałem pobudzającym, czyli te które pochodzą z zewnętrznych źródeł zostaną znacząco stłumione [5, 6].

3. Występowanie szumów w rejestrowanych widmach Ramana

Uproszczenie budowy przenośnych spektrometrów wiąże się często z ograniczeniami w układach chłodzenia detektorów sygnałów optycznych. W celu oszacowania wpływu temperatury matrycy światłoczułej na intensywność i rodzaj szumów jakie występują w stosowanym do badań spektrometrze firmy Ocean Optics (model QE65000) przeprowadzono dwie serie pomiarów przy różnych temperaturach detektora o rozdzielczości 1024 pikseli. Pierwszą serię przeprowadzono przy włączonej kontroli temperatury dla wartości -15°C , natomiast drugą serię dla temperatury pokojowej ($\sim 24^{\circ}\text{C}$) bez kontroli temperatury, podobnie jak się stosuje w tanich spektrometrach przenośnych. Na każdą serię pomiarów składa się 3600 widm rejestrowanych przy zasłoniętym wejściu spektrometru. Czas integracji podczas pojedynczego pomiaru wyniósł 1 s.



Rys. 2. Gęstość widmowa mocy szumu obserwowanego w spektrometrze OceanOptics QE6500 przy różnej temperaturze matrycy CCD

Fig. 2. Power spectrum density of the noise present in OceanOptics QE6500 spectrometer at various temperature of the CCD detector

Z wyników rejestrowanych na wyjściu spektrometru wyznaczono gęstość widmową mocy (rys. 2), uzyskaną przez uśrednienie widm 800 kolejnych pikseli matrycy. W zastosowanym spektrometrze wybrane do uśredniania piksele odpowiadają zakresowi

$200 \div 3500 \text{ cm}^{-1}$ na osi przesunięcia Ramana. W widmie zarejestrowanym dla temperatury pokojowej przetwornika CCD dominuje składowa szumu białego na poziomie 12 dB/Hz. Wyraźnie widoczna jest składowa szumu zależna od częstotliwości jak $1/f^{\alpha}$ o współczynniku $\alpha=2$. W przypadku widma wyznaczonego na podstawie pomiarów przy włączonym układzie chłodzenia matrycy światłoczułej, zapewniającym jej temperaturę równą -15°C , poziom szumu białego jest znacząco niższy. Współczynnik α składowej szumu typu $1/f$ w tym przypadku wynosi tylko $\alpha=1,5$.

Przeprowadzony eksperyment miał na celu określenie optymalnych czasów ekspozycji matrycy CCD w czasie pomiaru widma Ramana ze względu na możliwą maksymalną wartość stosunku sygnału do szumu. Dotychczasowe badania eksperymentalne pozwalają stwierdzić, że po przekroczeniu pewnej wartości czasu ekspozycji matrycy nie obserwuje się już znaczącej poprawy jakości rejestrowanego widma [3]. Wówczas, wraz ze wzrostem poziomu sygnału w widmie rośnie również poziom tła widma. Zaobserwowane zjawisko sugeruje istnienie pewnej optymalnej wartości czasu ekspozycji matrycy.

Wariancję szumu białego ($S(f)=A_{\text{white}}$) można określić według zależności [8]:

$$\sigma_{\text{white}}^2(\tau) = \int_0^{\infty} \frac{4A_{\text{white}}}{\pi^2 f^2} \sin^4(\pi f \tau) df = A_{\text{white}} \tau, \quad (1)$$

Wówczas stosunek sygnału do szumu można wyznaczyć z zależności:

$$\text{SNR}_{\text{white}} = \frac{x_{\text{signal}} \sqrt{\tau}}{\sqrt{A_{\text{white}}}}, \quad (2)$$

gdzie: x_{signal} – mierzony sygnał.

Według (2) w przypadku gdy w spektrometrze występuje tylko szum biały to teoretycznie można zmierzyć dowolnie słaby sygnał x_{signal} poprzez zwiększenie czasu ekspozycji matrycy, co zapewnia całkowanie rejestrowanego sygnału elektrycznego, którego natężenie jest proporcjonalne do liczby fotonów promieniowania rozproszonego. W przypadku, gdy w spektrometrze dominuje szum różowego ($S(f)=A_{1/f}/f^{\alpha}$), to jego wariancję można określić na podstawie zależności [8]:

$$\sigma_{1/f}^2(\tau) = \int_0^{\infty} \frac{4A_{1/f}}{\pi^2 f^{2+\alpha}} \sin^4(\pi f \tau) df = A_{1/f} C \tau^{1+\alpha}, \quad (3)$$

gdzie:

$$C = (2^{2+\alpha} - 2^{1+2\alpha}) \pi^{\alpha-1} \Gamma(-1-\alpha) \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right), \quad \alpha > 0, \alpha \neq C \quad (4)$$

Γ - funkcja gamma.

Dla szumu typu $1/f$ wyrażenie na stosunek sygnału do szumu przyjmuje postać:

$$\text{SNR}_{1/f} = \frac{x_{\text{signal}} \tau}{\sqrt{A_{1/f} C \tau^{1+\alpha}}} = \frac{x_{\text{signal}} \tau^{(1-\alpha)/2}}{\sqrt{A_{1/f} C}}, \quad (5)$$

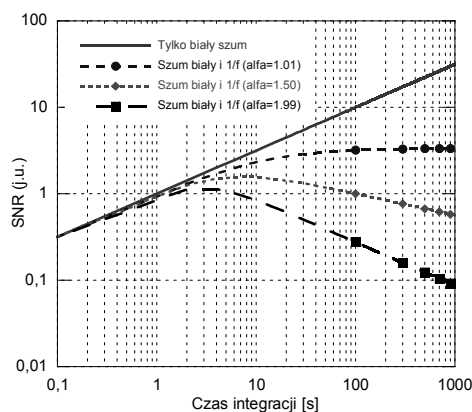
Z zależności (3) wynika, że dla szumu typu $1/f^{\alpha}$ występuje zależność między wariancją tego szumu a przyjętym czasem uśredniania τ . Zakładając że składowe szumu białego i szumu typu $1/f$ są niezależne w stosowanym spektrometrze, to całkowitą wariancję szumu oraz wartość SNR można określić za pomocą równania:

$$\sigma_{\text{tot}}^2(\tau) = A_{\text{white}} \tau + A_{1/f} C \tau^{1+\alpha}, \quad (6)$$

$$SNR = \frac{x_{signal} \tau}{\sqrt{A_{white} \tau + A_{1/f} C \tau^{1+\alpha}}} = \frac{x_{signal} \sqrt{\tau}}{\sqrt{A_{white} + A_{1/f} C \tau^{\alpha}}} \quad (7)$$

Zależność (7) składa się z dwóch części. Pierwsza jest związana z szumem białym powoduje wzrost SNR wraz ze wzrostem czasu τ , natomiast druga składowa jest powodowana szumem typu $1/f^{\alpha}$. Z tej zależności wynika, że dla $\alpha > 1$ wartość SNR będzie się zmniejszać wraz ze wzrostem czasu τ . Istnieje zatem pewna optymalna wartość czasu ekspozycji matrycy, przy której można osiągnąć maksymalną wartość parametru SNR:

$$\tau_{opt} = \left[\frac{A_{1/f} C}{A_{white}} (-1 - 2\alpha) \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (8)$$



Rys. 3. Zależność współczynnika SNR w funkcji czasu integracji przy założeniu, że stosunek $A_{1/f}/A_{white}=0,01$

Fig. 3. SNR as a function of the integration time, when assuming $A_{1/f}/A_{white}=0.01$

Analizując wyrażenie (8) należy stwierdzić, że optymalny czas ekspozycji matrycy τ_{opt} w spektrometrze podczas pomiaru widma Ramana jest zależny od wartości współczynnika α oraz od stosunku wartości intensywności szumu różowego $A_{1/f}$ do intensywności szumu białego A_{white} .

Dla współczynników α obserwowanych w pomiarach ($\alpha_{-15^{\circ}C}=1,5$ oraz $\alpha_{24^{\circ}C}=1,99$; rys. 2) wykreślono zależność parametru SNR od czasu ekspozycji matrycy CDD (rys. 3). Dodatkowo, na Rys. 3 zamieszczono przebieg wartości SNR w funkcji czasu ekspozycji matrycy CCD dla przypadku gdy w spektrometrze występuje tylko szum biały lub szum różowy ($\alpha \approx 1$). Na wykreślonych zależnościach można zaobserwować istnienie optymalnych wartości czasu ekspozycji matrycy. Wartości te będą się zmieniać w zależności od stosunku intensywności szumu typu $1/f$ do intensywności szumu białego.

4. Podsumowanie

Na podstawie badań wykazano, że w zależności od temperatury matrycy CCD zmienia się intensywność oraz charakter szumów występujących podczas rejestracji widm Ramana. Wykazano, że składowa typu $1/f$ szumów własnych spektrometru wpływa na jakość rejestrowanych widm. W sytuacji, gdy nachylenie widma tej składowej w funkcji częstotliwości jest mniejsze od jedności ($\alpha < 1$) to wydłużenie czasu integracji powoduje poprawę wartości SNR. Natomiast, gdy $\alpha > 1$ to można zaobserwować, że wydłużenie czasu integracji będzie prowadziło nawet do obniżenia wartości SNR. Zgodnie z (8) optymalny czas integracji pozwalający osiągnąć maksymalną wartość SNR zależy od wartości parametru składowej szumowej typu $1/f$ oraz stosunku intensywności tej składowej do intensywności szumu białego, dominującego w zakresie wyższych częstotliwości.

5. Literatura

- [1] Kwiatkowski A., Gnyba M., Smulko J.: Algorithms of chemicals detection using Raman spectra”, Metrology and Measurement Systems, Vol. XVII, No. 4, 2010.
- [2] Kwiatkowski A., Smulko J., Gnyba M., Wierzbna P.: Algorytm wykrywania substancji chemicznych na podstawie pomiarów widm Ramana. Pomiary Automatyka Kontrola vol. 56, 9/2010.
- [3] Kwiatkowski A., Smulko J., Wierzbna P.: Raman spectra measurement for chemicals identification-aspect of uncertainty sources and reduction of their effects”. Pomiary Automatyka Kontrola vol. 57, 12/2011.
- [4] Fochesatto J., Sloan J.: Signal processing of multicomponent raman spectra of particulate matter. International Journal of High Speed Electronics and Systems, Vol. 18, No.18, 2009.
- [5] Bielecki Z., Rogalski A.: Detekcja sygnałów optycznych. WNT, Warszawa, 2001.
- [6] Kotarski M., Smulko J.: Assessment of synchronic detection at low frequencies through dsp-based board and pc sound card, XIX IMEKO World Congress, September 6-11, 2009, Lisbon, Portugal.
- [7] McCreery R.L.: Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, John Wiley & Sons, New York 2000.
- [8] McDowell E.J., Ren J., Yang Ch.: Fundamental sensitivity limit imposed by dark $1/f$ noise in the low optical signal detection regime. Optics Express vol. 16, No.10, 2008.
- [9] McDowell E.J., Sarunic M.V., Yang Ch.: $1/f$ Noise in Spectrometer-Based Optical Coherence Tomography. Conference Paper, Biomedical Optics, St. Petersburg, Florida. March 16, 2008.
- [10] McDowell E.J., Cui X., Yagoob Z., Yang Ch.: A generalized noise variance analysis model and its application to the characterization of $1/f$ noise. Optics Express vol. 15, No.7, 2007.
- [11] Ćwirko R., Ćwirko J., Bielecki Z.: Measurement system for testing the optical radiation detectors in a broad temperature range, Metrology and Measurement Systems Vol. XVI, No. 3, 2009.

otrzymano / received: 10.01.2013

przyjęto do druku / accepted: 01.03.2013

artykuł recenzowany / revised paper

INFORMACJE

Bezpłatny dostęp do artykułów opublikowanych w PAK

Realizując idee Open Access przez miesięcznik PAK informujemy, że artykuły opublikowane w PAK są dostępne w wersji elektronicznej. Dostęp do artykułów opublikowanych jest bezpłatny, z zachowaniem 1 roku karencji. Artykuły w łatwy sposób można znaleźć korzystając z wyszukiwarki artykułów. Bazę artykułów można przeszukać po nazwisku autora, tytule artykułu lub po słowach kluczowych.

Tadeusz SKUBIS
Redaktor naczelny Wydawnictwa PAK