

Andrzej KWIATKOWSKI, Janusz SMULKO, Marcin GNYBA, Paweł WIERZBA

POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ ELEKTRONIKI, TELEKOMUNIKACJI I INFORMATYKI,
KATEDRA OPTOELEKTRONIKI I SYSTEMÓW ELEKTRONICZNYCH, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk Wrzeszcz

Algorytmy wykrywania substancji chemicznych na podstawie pomiarów widm Ramana

Mgr inż. Andrzej KWIATKOWSKI

Absolwent i doktorant Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Katedra Optoelektroniki i Systemów Elektronicznych.



e-mail: akwiatkowski@zak.eti.pg.gda.pl

Dr hab. inż. Janusz SMULKO

Adiunkt w Katedrze Optoelektroniki i Systemów Elektronicznych na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Jest autorem lub współautorem ponad 100 publikacji. Zajmuje się niedestrukcyjnymi metodami oceny jakości elementów elektronicznych, problemami pomiarów i analizy zjawisk fluktuacyjnych oraz metodami detekcji substancji chemicznych.



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

Dr inż. Marcin GNYBA

Adiunkt w Katedrze Optoelektroniki i Systemów Elektronicznych na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Zajmuje się optoelektroniką i inżynierią materiałową, w szczególności budową systemów spektroskopii ramanowskiej i jej zastosowaniami. Jest autorem lub współautorem 47 publikacji w czasopismach naukowych i prezentacji konferencyjnych.



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

Dr inż. Paweł WIERZBA

Adiunkt w Katedrze Optoelektroniki i Systemów Elektronicznych na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Zajmuje się optoelektroniką, w tym metodami projektowania układów optoelektronicznych, fotodetektorami oraz sensorami optycznymi wykorzystującymi zjawiska polaryzacji i interferencji. Jest autorem lub współautorem ponad 100 publikacji w czasopismach naukowych i prezentacji konferencyjnych.



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

Streszczenie

Rejestracja widma promieniowania rozproszonego nieelastycznie podczas zjawiska Ramana, które jest charakterystyczne dla badanej substancji, pozwala na jej identyfikację. W pracy zostały przedstawione przykładowe widma Ramana substancji chemicznych. Następnie opisano błędy podczas pomiarów widm Ramana, powodujące ograniczenia możliwości identyfikacji substancji chemicznych lub ich mieszanin. Szczegółowo przedstawiono możliwości redukcji błędów pomiarowych przez zastosowanie procedur usuwania tła oraz wygładzania rejestrowanych widm we wstępnej fazie przetwarzania. W pracy następnie opisano wybrane algorytmy klasyfikacji, które umożliwiają wyznaczenie składu badanej mieszaniny na podstawie porównania jej widma Ramana z modelami stworzonymi na bazie widm wzorcowych. Ponadto oceniono efektywność wykrywania wybranych substancji chemicznych według przedstawionych metod oraz możliwości ich usprawnienia.

Słowa kluczowe: algorytmy detekcji, zjawisko Ramana, spektroskopia Ramana, szumy.

Algorithms of chemicals detection using Raman spectra

Abstract

The Raman spectrometers are devices which allow immediate and accurate identification of the examined chemicals without a requirement of a direct contact. The devices are based on the Raman phenomenon, which takes place during illumination of the sample by a monochromatic radiation (e.g. 785 nm laser). Additional bands appear in the scattered spectrum due to the inelastic scattering of excitation monochromatic light on the molecules of the investigated probe. The number, shapes and locations of these bands in the Raman spectrum are unique for the investigated chemicals. Therefore, the irradiated probe can be identified. Raman spectrometers are used for rapid identification of unknown and potentially dangerous substances (e.g. drugs, explosives). The paper presents construction details of the portable Raman spectrometer being prepared at the Faculty of Electronics, Telecommunications and Informatics, Gdansk University of Technology. The paper outlines necessary signal processing to assure reliable identification. First interferences encountered during Raman spectra measurements are presented. Secondly, methods of their reduction (background removal, spectra smoothing) are described. The selected algorithms for chemicals classification are outlined. They enable

determination of their composition by comparing the measured Raman spectra with the models based on the prepared spectra library. Finally, efficiency of these algorithms is discussed and directions of their further development are outlined.

Keywords: detection algorithms, Raman phenomena, Raman spectroscopy, noise.

1. Wstęp

Zjawisko Ramana, zostało odkryte w 1928 roku, kiedy to C.V. Raman zaobserwował zmianę częstotliwości części fotonów światła monochromatycznego w wyniku odbicia lub rozproszenia na wybranych substancjach. W wyniku tego zjawiska, powodowanego przez nieelastyczne odbicie fotonów od molekuł substancji, w widmie promieniowania rozproszonego pojawiają się dodatkowe pasma, których umiejscowienie i natężenie jest unikalne dla poszczególnych substancji lub ich mieszanin, umożliwiając na tej podstawie ich identyfikację.

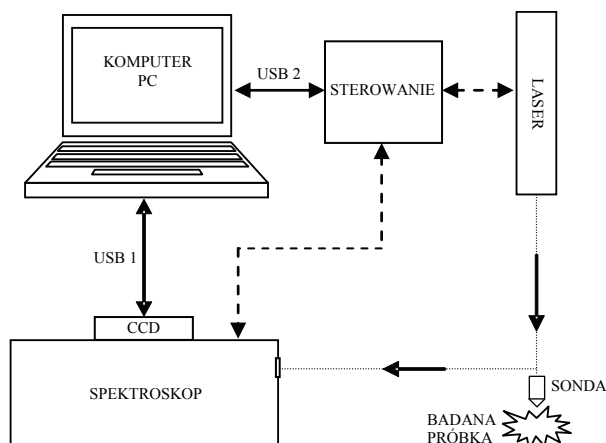
Obecnie, w oparciu o ww. zjawisko buduje się tak zwane spektroskopy Ramana. Ze względu na zagrożenia terroryzmem, takie przenośne urządzenia znajdują coraz szersze zastosowania na lotniskach, dworcach lub innych budynkach użyteczności publicznej. Dają możliwość łatwej i praktycznie natychmiastowej identyfikacji podejrzanych substancji znajdujących się np. w bagażu podręcznych, nawet przez personel nie posiadający specjalistycznej wiedzy z zakresu chemii lub fizyki, bez potrzeby szczególnego przygotowania badanych próbek.

W spektrometrach jako źródła światła padającego na badaną próbkę używa się lasera o odpowiednio wąskiej linii widmowej oraz niskim poziomie szumów własnych. Obecnie szeroko stosuje się lasery półprzewodnikowe o długości fali 785 nm i mocy rzędu kilkuset mW (lasery klasy IIIb). Pomiary natężenia światła rozproszonego odbywają się za pomocą spektrometrów wykorzystujących przetworniki CCD, które są dodatkowo chłodzone, aby zredukować wpływ szumów termicznych układu detekcji.

Zarówno laser jak i przetworniki CCD przez odpowiednie układy sprzęgające podłączone są do komputera z oprogramowaniem pozwalającym na rejestrację, wstępną obróbkę oraz właściwą

analizę pomierzonych widm. Identyfikacja substancji odbywa się z reguły w oparciu o porównywanie zmierzonego widma z widmami zgromadzonymi w bazie widm wzorcowych.

Podobne, przenośne urządzenie budowane jest obecnie w Katedrze Optoelektroniki i Systemów Elektronicznych Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Zasadę jego działania przedstawia rysunek 1. Wszystkie stosowane elementy podczas jego budowy mogą być zminiaturyzowane, łącznie z komputerem sterującym w postaci jednej płytki elektronicznej o wielkości karty kredytowej, sterowanej zredukowaną do kilku przycisków klawiaturą.



Rys. 1. Schemat blokowy spektroskopu Ramana
Fig. 1. Block diagram of Raman spectrometer

W pracy omówiono główne problemy występujące w procesie rejestracji widm, powodowane przede wszystkim przez zewnętrzne zakłócenia podczas pomiarów polowych oraz szumy własne układu pomiarowego. Następnie przedstawiono algorytmy umożliwiające redukcję występujących zakłóceń.

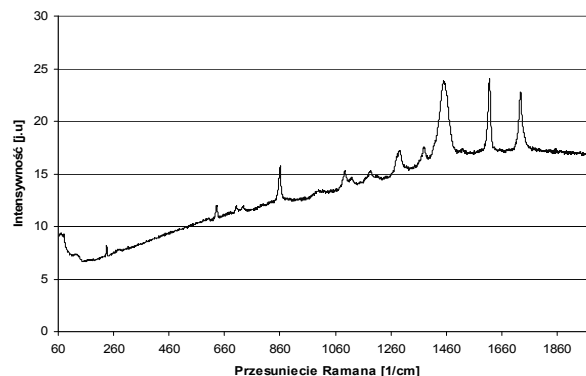
2. Błędy wyznaczania widm Ramana

Do podstawowych czynników zakłócających rejestrowane widma Ramana należy zaliczyć zjawisko fluorescencji, promieniowanie kosmiczne, zewnętrzne promieniowanie świetlne oraz szumy własne przetworników CCD i innych elementów toru pomiarowego (głównie wzmacniaczy ładunku) [1–3]. Zjawisko fluorescencji polega na emisji promieniowania przez badaną substancję po jej naświetleniu światłem o określonej długości fali. Substancja naświetlona emituje promieniowanie szerokopasmowe o długościach fali większych niż światło oświetlające. Ten efekt tłumaczy się przejściami elektronów naświetlonej substancji między różnymi poziomami energetycznymi, związanymi z absorpcją światła, przejściami bezpromienistymi i powrotem do niższych poziomów energetycznych.

Głównym źródłem szumów w układzie pomiarowym jest matryca CCD, zliczająca jako sygnał właściwy elektrony pod wpływem padającego promieniowania. Ta matryca rejestruje promieniowanie rozproszone (promieniowanie Ramana), którego natężenie może wynosić kilkadziesiąt fotonów na sekundę. Tak niska intensywność oznacza, że szumy własne matrycy oraz stosowanych wzmacniaczy mają istotne znaczenie. Aby zminimalizować wpływ tych szumów stosuje się chłodzenie matrycy CCD, najczęściej modulem Peltier'a, ze względu na możliwość jego sterowania sygnałami elektrycznymi.

Innym źródłem zakłóceń w pomiarach widm Ramana jest promieniowanie kosmiczne, mogące objawiać się jako dodatkowe źródło szumów lub też w postaci wystąpienia w widmie bardzo wąskich impulsów, znacznie węższych niż powodowane zjawiskiem Ramana. Przykładowe widmo zarejestrowane dla polimeru zostało przedstawione na rysunku 2.

Występujące w widmie zakłócenia utrudniają bądź uniemożliwiają poprawną identyfikację badanej substancji. Z tego powodu każde otrzymane widmo należy poddać wstępnemu przetwarzaniu polegającemu na korekcie (usunięciu) tła widma, wygładzeniu oraz usunięciu ewentualnych zakłóceń impulsowych.



Rys. 2. Przykładowe zmierzone widmo Ramana z widocznymi zakłóceniami
Fig. 2. The registered Raman spectrum with visible distortions

3. Metody korekty widm

Usuwanie tła

Korekta tła widma polega na jego aproksymacji pewną znaną funkcją matematyczną, a następnie odjęciu jej od pomierzonego widma. Najprostszą metodą jest aproksymacja tła wielomianem stopnia pierwszego:

$$y = Mx + B, \quad (1)$$

gdzie:

$$M = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}, \quad (2)$$

$$B = y_1 - M \cdot x_1. \quad (3)$$

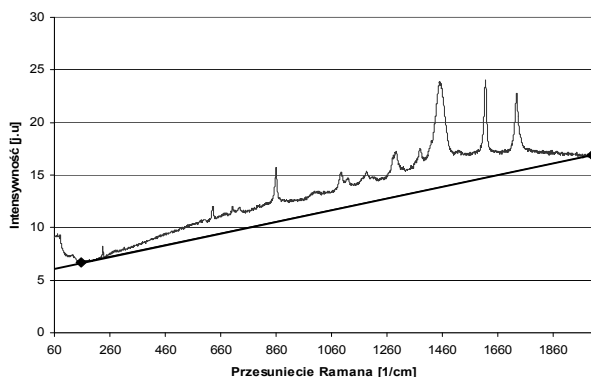
Wartości x_1 , x_2 , y_1 , y_2 oznaczają współrzędne dwóch punktów należących do skrajnych części zmierzonego widma, ustalanych arbitralnie przez operatora oprogramowania (np. dwa punkty bliskie skrajnym mierzonym wartościom przesunięcia – rys. 3).

Rozwinięciem tego algorytmu jest metoda przybliżania tła łamaną w punktach wskazanych przez operatora urządzenia. Ta metoda daje lepsze wyniki dla większości widm niż wcześniej przedstawiona (rys. 4), natomiast wymaga większej ingerencji, przez co jest trudniejsza do zastosowania w sposób zautomatyzowany, bez ingerencji obsługi.

Jeszcze lepsze przybliżenie można uzyskać stosując aproksymację tła wielomianem, co przedstawiono na rysunku 5 dla wielomianu rzędu drugiego. Użycie wielomianów wyższych rzędów niż trzeci prowadzi często do pojawienia się niekorzystnych zafałowań, pogarszając w ten sposób skuteczność metody.

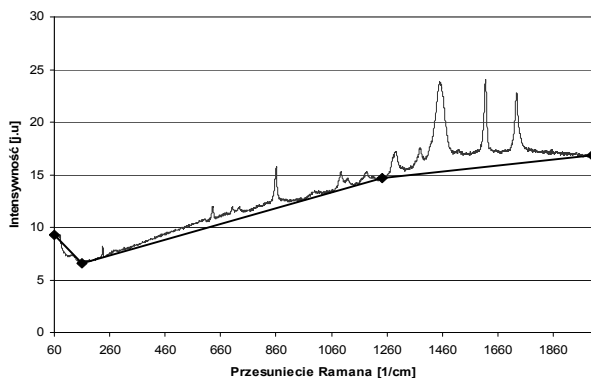
Metodą usuwania tła widma, pozbawioną konieczności ingerencji operatora urządzenia, jest algorytm GIFTS [5, 6]. Przebieg tła jest wyznaczany dzięki wielokrotnemu zastosowaniu metody najmniejszych kwadratów. W pierwszym kroku wyznaczana linia (o przebiegu odpowiadającemu minimum z sumy kwadratów jej odległości od punktów widma) jest prowadzona przez całe pomierzone widmo i stanowi próg porównywania dla kolejnych etapów. W kolejnym kroku zliczane są punkty widma znajdujące się nad i pod linią progową. Jeśli liczba punktów powyżej progu jest mniejsza od liczby punktów poniżej to te punkty uważane są za linie widmowe i zostają usunięte oraz aproksymowane linią prostą. W kolejnej iteracji oblicza się nową linię progową i powtarza się zliczanie oraz porównywanie punktów. Proces obliczeń powtarza-

ny jest póki liczba punktów powyżej nowego progu jest mniejsza lub równa ilości punktów poniżej tego progu. Uzyskana zmodyfikowana linia widmowa jest uważana za linię tła widma i jest odejmowana od pierwotnie pomierzonego widma. Rysunek 6 obrazuje działanie opisanego algorytmu na przykładowym widmie Ramana.



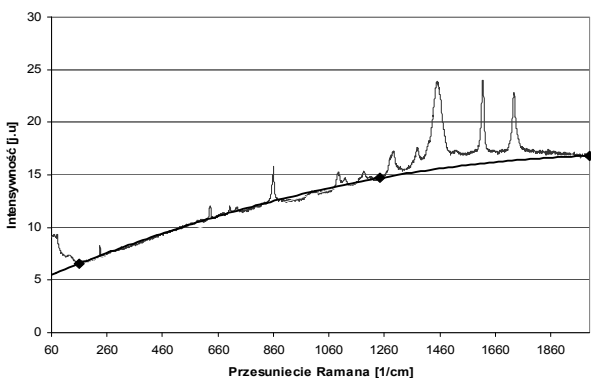
Rys. 3. Aproxymacja tła wielomianem stopnia pierwszego dla dwóch wybranych arbitralnie punktów

Fig. 3. Background approximation using line for two arbitrary chosen points



Rys. 4. Aproxymacja tła łamaną składającą się z czterech odcinków

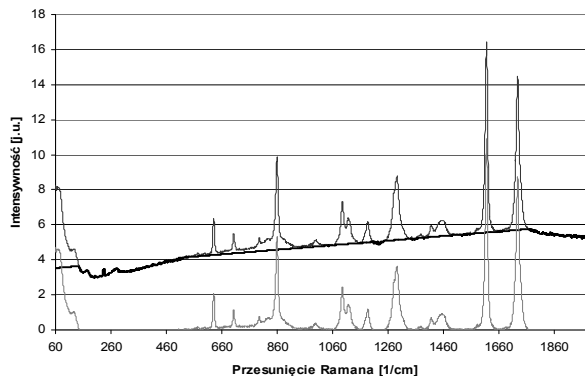
Fig. 4. Background approximation using four sections



Rys. 5. Aproxymacja tła wielomianem drugiego stopnia

Fig. 5. Background approximation using second order polynomial

W niektórych przypadkach może się zdarzyć, że algorytm nie jest zbieżny. Wówczas jego działanie kończy się po założonej liczbie iteracji. Prezentowany sposób usuwania tła jest skuteczny dla widm Ramana, gdzie linie widmowe są skierowane zawsze ku górze.

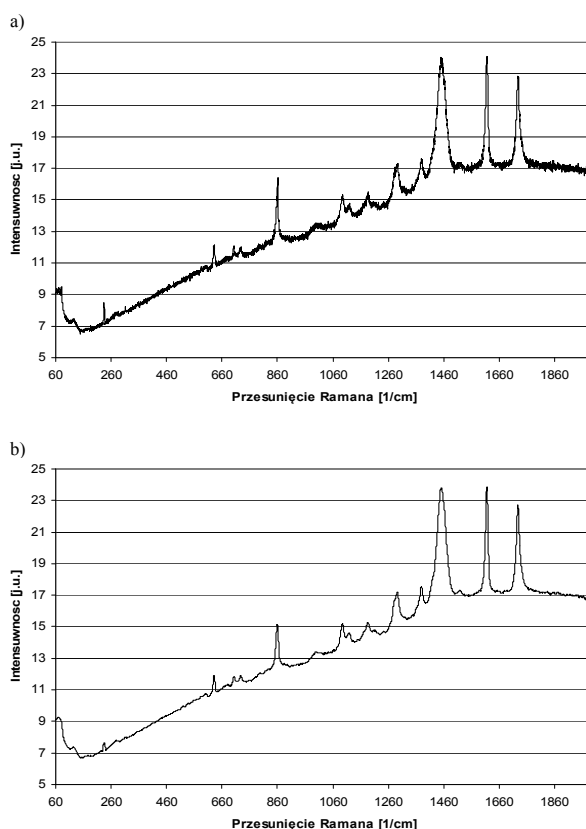


Rys. 6. Wynik działania algorytmu GIFTS: aproksymacja tła (linia pogrubiona) oraz widmo po usunięciu tła (linia dolna)

Fig. 6. Result of the GIFTS algorithm: approximated background (bold line) and spectrum after background removal (bottom line)

Wyglądanie widm

W przetwarzaniu widm Ramana używa się procedury wygładzania widm w celu redukcji występującej składowej losowej – szumów. Do najczęściej stosowanych algorytmów należy wygładzanie dwumianowe oraz wygładzanie metodą Savitzky'ego-Golay'a [2, 4]. Do wygładzania widm można stosować transformację Fouriera, lub transformację falkową [4]. Wygładzanie według Savitzky'ego-Golay'a polega na odcinkowej aproksymacji sygnału pierwotnego określonym wielomianem o zadanym stopniu i w zadanym przedziale (oknie) widma. Wyznaczony wielomian estymuje wartości widma dla ustalonego przedziału, po czym następuje przesunięcie tego okna i procedura się powtarza. Na rysunku 7 pokazano wyniki działania wygładzania według ww. algorytmu, który został zaimplementowany w środowisku programistycznym LabWindows CVI.



Rys. 7. Wynik wygładzania widma algorytmem Savitzky'ego-Golay'a:

a) pomierzone widmo, b) wygładzone widmo
Fig. 7. Result of Raman spectra smoothing using Savitzky-Golay algorithm:
a) the measured Raman spectrum, b) the smoothed Raman spectrum

Przy wygładzaniu pokazanym na rysunku 7 zastosowano szerokość okna równą 10 punktom pomiarowym oraz wielomian aproksymujący drugiego rzędu. Otrzymane przykładowe wyniki pozwalają stwierdzić, że zastosowana metoda skutecznie redukuje składową losową widma Ramana, zachowując jednocześnie pierwotny kształt linii widmowych, charakterystycznych dla badanej substancji.

Identyfikacja linii widmowych

Identyfikacja linii widmowych jest głównym celem analizy spektralnej, ponieważ prowadzi do identyfikacji badanych substancji chemicznych. Dzięki wstępnemu przetworzeniu zarejestrowanego widma (korekta tła, wygładzanie oraz normalizacja) uzyskuje się widmo w istotnym stopniu pozbawione zakłóceń, a pozwalające na rozpoczęcie właściwego procesu detekcji. Tak wstępnie przetworzone widmo Ramana można poddać procedurze identyfikacji w oparciu o kilka różnych, znanych w literaturze metod [2, 4, 7]. Do identyfikacji stosuje się metody korelacyjne, oceniające podobieństwo zarejestrowanego i wstępnie przetworzonego widma z widmami wzorcowymi, dostępnymi w utworzonej w tym celu bibliotece widm. Inne metody bazują na identyfikacji poszczególnych linii widmowych, charakterystycznych dla danych substancji [3]. W ten sposób zamiast wektora liczb określających przebieg widma Ramana, jest dostępny zbiór liczb, stanowiących skompresowany opis tego widma. Zwykle stosuje się do tego opisu odpowiednio: wartość szczytową, szerokość oraz pozycję każdej, wyróżnianej linii widmowej. Zbiór takich danych jest informacją wejściową przetwarzaną przez szereg algorytmów klasyfikacji i rozpoznawania substancji.

Profil linii widmowych najczęściej przybliża się funkcją Lorentz'a, Gaussa lub mieszaną funkcją Gaussa-Lorentz'a, odpowiednio według kolejnych podanych zależności:

$$f_L(v) = \frac{A \cdot \Delta v^2}{(v - v_0)^2 + \Delta v^2}, \quad (4)$$

$$f_G(v) = A \cdot \exp\left[-\frac{(v - v_0)^2}{2 \cdot \Delta v^2}\right], \quad (5)$$

$$f(v) = (100\% - M) \cdot f_G(v) + M \cdot f_L(v). \quad (6)$$

gdzie: $f_L(v)$ – funkcja Lorentza; $f_G(v)$ – funkcja Gaussa; $f(v)$ – funkcja mieszaną Gaussa-Lorentza; M – współczynnik mieszania [%]; A – wartość szczytowa linii widmowej; Δv – połowa szerokości połówkowej linii widmowej; v_0 – częstotliwość środkowa linii widmowej.

Do identyfikacji położenia linii widmowych wykorzystuje się pochodną funkcji, która w punkcie maksimum lokalnego zmienia znak z dodatniego na ujemny. Ten punkt, odpowiadający częstotliwości środkowej linii widmowej, jest oznaczany jako v_0 .

Gdy wartość szczytowa linii widmowej leży między punktami przy których pomierzono analizowane widmo Ramana, to wartość częstotliwości v_0 oblicza się aproksymując wielomianem drugiego stopnia N punktów leżących symetrycznie wokół jej sąsiedztwa. Dla wyznaczonych współczynników a_i wartość szczytową linii widmowej jest obliczana ze wzoru:

$$A = \sum_{i=0}^2 a_i \cdot v_0^i \quad (7)$$

Szerokość połówkowa ($FWHH=2 \cdot \Delta v$) jest definiowana jako szerokość linii widmowej wyznaczana w połowie jej wartości szczytowej. Współrzędne punktów określające jej wartość można wyznaczyć w prosty sposób z równania liniowego, na podstawie współrzędnych linii widmowej w położonych w otoczeniu połowy wartości szczytowej tej linii [2].

4. Algorytmy identyfikacji i rozpoznawania składu substancji chemicznych

Parametry widm Ramana według podanego algorytmu pozwalają identyfikować poszczególne substancje chemiczne na podstawie porównania z danymi zapisanymi w bibliotece widm lub ich parametrów uzyskanych dla poszczególnych wcześniej przebadanych substancji. Kryterium detekcji jest związane z podobieństwem do widma wzorcowego. W praktyce, przy szybkiej identyfikacji różnych substancji mamy zwykle dostępne tylko ich mieszaniny. Proces identyfikacji odbywa się najczęściej przez wskazanie substancji, której widmo w bibliotece najbardziej odpowiada parametrom pomierzonego widma. Stąd, identyfikacja w praktyce może się ograniczyć do wskazania listy najbardziej prawdopodobnych substancji według wyznaczonych parametrów.

Pomiary widm Ramana dają także możliwość szybkiej identyfikacji składu mieszanin substancji chemicznych, co jest bardzo istotne w praktyce, szczególnie przy monitorowaniu przebiegu reakcji chemicznych i określania bieżącego składu mieszaniny. Te możliwości są niestety ograniczone. Wymagają stworzenia modelu matematycznego na podstawie pomiaru kilku widm Ramana dla mieszanin o ustalonym składzie. Wówczas istnieje możliwość oszacowania na podstawie rejestrowanego widma składu procentowego badanej mieszaniny. Wymieniony model redukuje zwykle liczbę danych wynikających z rozdzielczości zarejestrowanego widma do danych posiadających największe znaczenie informacyjne o składzie analizowanej mieszaniny.

Algorytmami stosowanymi w podanej analizie są różne metody regresji (ang.: Principal Component Regression – PCR [2], Support Vector Machine – SVM [7]), traktujące dane pomiarowe z widma jako dane wielowymiarowe, które są następnie rzutowane na przestrzeń redukującą dotychczasową liczbę wymiarów tak, aby jak najbardziej ograniczyć błąd identyfikacji.

Wymienione metody są dostępne szerzej w formie przygotowanych algorytmów w różnych środowiskach obliczeniowych. Jednak nadal brak jest jednoznacznych kryteriów, która z metod klasyfikacji jest najpewniejsza. Stąd, zastosowanie tych metod w urządzeniach w których obsługa wpływa na ustalenie parametrów detekcji podczas pomiarów jest nadal problemem otwartym.

5. Podsumowanie

W pracy przybliżono problemy przetwarzania widm Ramana oraz identyfikacji substancji chemicznych. Zwrócono szczególną uwagę na problemy detekcji różnych substancji w sposób nie wymagający ingerencji obsługi spektrometru Ramana.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2011 jako projekt rozwojowy.

6. Literatura

- [1] Bielecki Z., Rogalski A.: Detekcja sygnałów optycznych. WNT, Warszawa, 2001.
- [2] Næs T., Isaksson T., Fearn T., Davies T.: Multivariate Calibration and Classification, NIR Publications 2002.
- [3] Martens H., Næs T.: Multivariate Calibration, John Wiley & Sons Ltd. 1989.
- [4] Fochesatto J., Sloan J.: Signal procesing of multicomponent raman spectra of particulate matter. Selected topics in electronics and systems, Vol. 49, pp. 49–66, World Scientific 2009.
- [5] Thermo Fisher Scientific Inc.: Algorithms used in Spectroscopy, http://www.thermo.com/com/cda/resources/resources_detail/1,,13229,00.html
- [6] Azarraga L.V., Hanna D.A.: GIFTS, Athens ERL GC/FT-IR Software and User's Guide.
- [7] Cristianini N., Shawe-Taylor J.: An Introduction to Support Vector Machines. Cambridge University Press, 2000.