

TÉCNICAS DE PROCESADO DE SEÑAL APLICADAS AL TRATAMIENTO DE ESPECTROS RAMAN

J.M.Yúfera, M.J.Soneira, S.Ruiz-Moreno, M.J.Sedó

La espectroscopía Raman es una técnica que permite identificar materiales mediante la correcta localización de las denominadas bandas Raman, [1]. Si comparamos las bandas localizadas en un espectro de un material que desconocemos, con las de los espectros Raman que tenemos almacenados en una base de datos, podemos ser capaces de identificar el material no conocido. Pero esto no siempre resulta sencillo, pues como el espectro no se ha tomado en condiciones ideales, siempre nos encontraremos con la existencia de ruido, una perturbación que puede llegar a enmascararlas.

En esta comunicación se describen distintos métodos para reducir los diferentes tipos de ruido presentes en la adquisición de un espectro Raman, basados en el filtrado en el dominio de Fourier del espectro investigado y la aplicación sobre el mismo del método de máxima entropía. Dichas técnicas reducen el ruido y facilitan la obtención de las posiciones de los picos o bandas Raman.

RUIDO EN ESPECTROSCOPIA RAMAN

Existen diferentes tipos de ruido a la hora de detectar la señal Raman. Entre los más importantes podemos destacar el ruido shot, el térmico y el ruido cósmico.

El ruido shot es debido a la naturaleza aleatoria de la luz y está

José M. Yúfera es profesor asociado del T.S.C. de la asignatura de Laboratorio de Comunicaciones IV. Investiga en espectroscopía Raman aplicada a la identificación de materiales.

siempre presente en cualquier conversión luz-corriente. Este tipo de ruido puede estar generado tanto por la corriente de oscuridad como por la señal Raman y la fluorescencia que presente el material. Por otro lado, el ruido térmico se produce por agitación térmica de los electrones en la circuitería del detector. Tanto el ruido shot como el térmico se presentan en un espectro como un rizado que puede llegar a ocultar las bandas Raman o a confundirse con una de ellas, facilitando de este modo una posible ambigüedad en la identificación del material analizado. De los dos ruidos, en nuestro caso despreciaremos el térmico frente al shot, ya que el detector utilizado es un CCD refrigerado a bajas temperaturas, donde el ruido térmico es realmente pequeño. Tratamiento especial merece el ruido cósmico. Producido por partículas de elevada energía que generan muones secundarios que a su vez depositan una elevada cantidad de electrones en el sustrato de silicio del CCD por ionización y excitación del mismo, un evento de rayo cósmico se presenta en el detector como una señal de miles de electrones concentrada en unos pocos píxeles. En el espectro Raman, por lo tanto, se podrá observar como un pico de gran intensidad y pequeño ancho de banda. Es difícil confundir un rayo cósmico con una banda Raman, primero por su aleatoriedad a la hora de aparecer en el espectro y, segundo, por su pequeño ancho de banda. El problema reside en que los métodos de reducción de ruido que

presentamos en esta comunicación, aumentan el ancho de banda de los spikes creando posibles bandas falsas.

Por todas estas razones se hace necesaria la utilización de una herramienta de trabajo que mejore la calidad de los espectros Raman obtenidos en el laboratorio. Esta herramienta es el procesado de señal y en esta comunicación se presentarán algunas de las técnicas de reducción de ruido que pueden utilizarse en la identificación de materiales pictóricos.

TÉCNICAS DE PROCESADO DE SEÑAL PARA LA REDUCCIÓN DE RUIDO

Técnica de reducción de fluorescencia

Entre las técnicas utilizadas para la eliminación de la fluorescencia cabe destacar dos [2]: el método de Edge Detection, también conocido

como «first derivative spectroscopy», y las técnicas tradicionales de filtrado digital. Aunque cada una de ellas constituye por sí misma una forma de reducir la fluorescencia, la aplicación conjunta de ambas nos permite obtener resultados más precisos. De

Tanto el ruido shot como el térmico se presentan en un espectro como un rizado que puede llegar a ocultar las bandas Raman.

hecho, con el filtrado digital se obtienen buenos resultados pero la determinación de la frecuencia de corte de la fluorescencia representa un problema a resolver y, por otra parte, el método de Edge Detection puede pre-

sentar errores en la determinación de la posición de los picos. En esta comunicación se presenta una solución que utiliza el método de Edge Detection para determinar la frecuencia de corte del filtro digital que se empleará para reducir la fluorescencia del espectro Raman en estudio.

Antes de aplicar el método Edge Detection es necesario «suavizar» el espectro reduciendo el ruido shot que presenta. Un filtro paso bajo realiza esta función y para determinar la frecuencia de corte óptima de dicho filtro es necesario conocer previamente la anchura espectral de la señal Raman. Varias son las soluciones a este problema [3-5], aunque en el caso de señales Raman con picos estrechos o con mucho ruido ninguna se muestra eficaz. En esta comunicación se emplea otra solución, basada en una modificación del algoritmo de Bush [5], más robusta en tales circunstancias. Como filtro se ha utilizado la ventana de Papoulis, que reduce el ruido shot mejor que el habitualmente utilizado de Savitzky y Golay [6].

Por otro lado, se utiliza el método de Edge Detection para obtener una primera estimación de la posición, anchura e intensidad de los picos Raman del espectro estudiado. Con estos parámetros se genera, considerando picos lorentzianos, un espectro Raman ideal que se resta del experimental obteniéndose el espectro de la fluorescencia. Mediante su FFT se estima su anchura espectral y por tanto se determina la frecuencia de corte del filtro paso alto que eliminará la fluorescencia del espectro analizado. Repitiendo el algoritmo de Marquardt [7], aplicado anteriormente en el Edge Detection sobre el espectro filtrado, se obtendrá un espectro Raman más preciso (idealmente sin ruido ni fluorescencia)

que permitirá identificar correctamente el pigmento en estudio.

Método de máxima entropía

Siguiendo con el criterio de máxima incertidumbre nos situaremos en el peor de los casos (...) eligiendo una distribución uniforme.

Para comprender el funcionamiento del segundo de los métodos de eliminación de ruido que se utilizan en esta comunicación, podemos considerar un espectro Raman como un conjunto de valores, x_i , cada uno de ellos proporcional al número de fotones dis-

persado a una determinada longitud de onda. El espectro medido, D , resultará de aplicar al espectro Raman la respuesta impulsional, h , del equipo de medida (que en nuestro caso consideraremos ideal) y sumarle ruido estadístico, n . De este modo podemos expresar cada punto del espectro medido como

$$D_i = x_i + n_i \quad (1)$$

Esta ecuación no tiene una solución única debido a la aleatoriedad del ruido, por lo que sólo podemos obtener mediante diversos métodos una estimación del espectro Raman. Toda técnica de tratamiento de datos

ocupada en recuperar información espectroscópica consistirá en obtener la mejor estimación posible, \tilde{x} , del espectro Raman, x , a partir del espectro medido, D , y de información acerca del ruido.

El método de máxima entropía (MEM) [8] proporciona un criterio para escoger la estimación del espectro \tilde{x} , asegurando que la elección que maximalmente considera todas las soluciones posibles, y que proporciona una solución única y no ambigua, es aquella que contiene menos información y que coincide con la función de máxima entropía de la probabilidad de cada punto del espectro. En otras palabras, considera la estimación menos restrictiva de todas las posibles. Siguiendo con el criterio de máxima incertidumbre nos situaremos en el peor de los casos en lo que ha distribución de probabilidad se refiere, eligiendo una distribución uniforme. De aquí MEM consistirá en minimizar la función negantropía (maximizar entropía, S , es equivalente a minimizar negantropía) que consiste en tomar cada dos puntos adyacentes del espectro como una distribución de probabilidad (o en este caso de radiación):

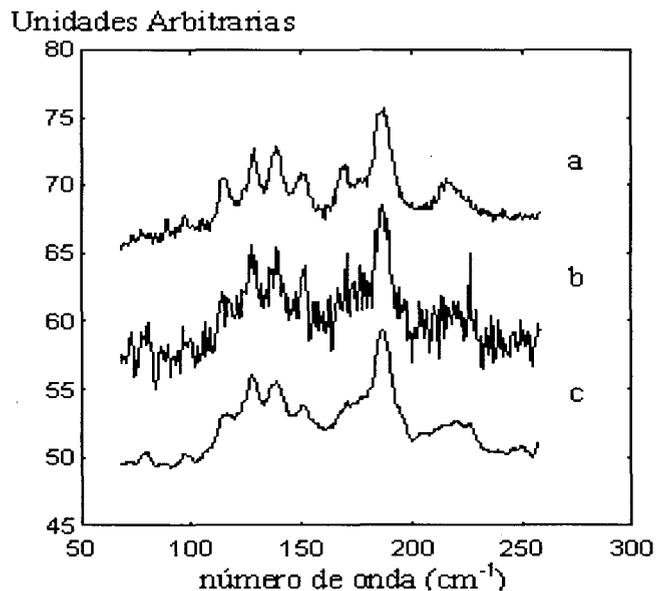


Fig. 1: Espectro de una muestra de yeso obtenida con un tiempo de adquisición de 60 seg., 4 scans (a); y 10 segundos 3 scans (b). La curva c) muestra el espectro obtenido tras procesar el b con el TPMEM.

$$-S = \sum_{i=2}^N \frac{\tilde{x}_{i-1}}{\tilde{x}_{i-1} + \tilde{x}_i} \ln \frac{\tilde{x}_{i-1}}{\tilde{x}_{i-1} + \tilde{x}_i} + \frac{\tilde{x}_i}{\tilde{x}_{i-1} + \tilde{x}_i} \ln \frac{\tilde{x}_i}{\tilde{x}_{i-1} + \tilde{x}_i} \quad (2)$$

siendo N el número de puntos del espectro. A la función de

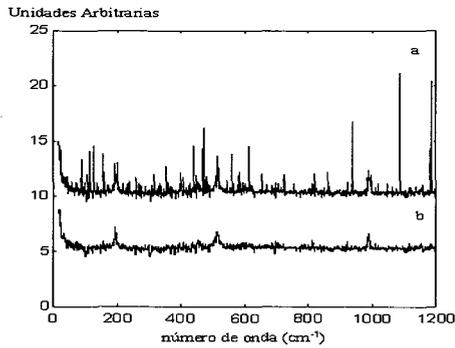


Fig. 2: Espectro Raman del pigmento Azul de Cobalto. a) espectro original; b) espectro tras la eliminación de los rayos cósmicos.

negantropía (2) hemos de añadirle una restricción que asegure la concordancia de espectro final estimado con los datos experimentales medidos. Suponiendo ruido gaussiano la

distribución estadística χ^2 , cubre este objetivo. A partir de esto y utilizando el método de los operadores de Lagrange, la expresión a minimizar resulta ser

$$F = -S + \lambda \chi^2 = -S + \lambda \sum_{i=1}^N \frac{(D_i - \tilde{x}_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (3)$$

con incrustar σ_i^2 la varianza de ruido en cada punto y λ el operador de Lagrange que ajusta la función χ^2 dentro de un estrecho margen estadístico esperado de $N \pm (2N)^2$. Este método se conoce como de dos puntos de máxima entropía (TPMEM).

En la práctica se acostumbra a utilizar un tercer término o restricción que asegure que la intensidad total de los espectros medido y de máxima entropía sean aproximada-

mente iguales, lo cual implicaría la inclusión de un segundo operador de Lagrange, pero el TPMEM considera como restricción añadida la ordenación de los puntos espectrales, pudiéndose de esta forma evitar la incorporación de un tercer término.

Reducción del ruido cósmico

Para la eliminación del ruido cósmico utilizamos un algoritmo sencillo que consiste en procesar el espectro contaminado de la siguiente forma: en primer lugar, desplazamos el espectro Raman y lo restamos del espectro inicial, de manera que obtenemos un espectro con valores de amplitud elevados allí donde tenemos el ruido cósmico, y valores de amplitud reducidos para la señal gracias a su variación lenta, de modo que conseguimos aislar los rayos cósmicos; en segundo lugar, anulamos la parte negativa del espectro obtenido y lo restamos del inicial con lo que conseguimos reducir las amplitudes de los picos no deseados. Para saber el desplazamiento adecuado que se debe llevar a cabo, se realiza la derivada del espectro inicial y se crea un histograma con las pendientes detectadas en cada punto. Elijiendo los puntos con mayor pendiente detectamos los posibles rayos cósmicos, volvemos al espectro origi-

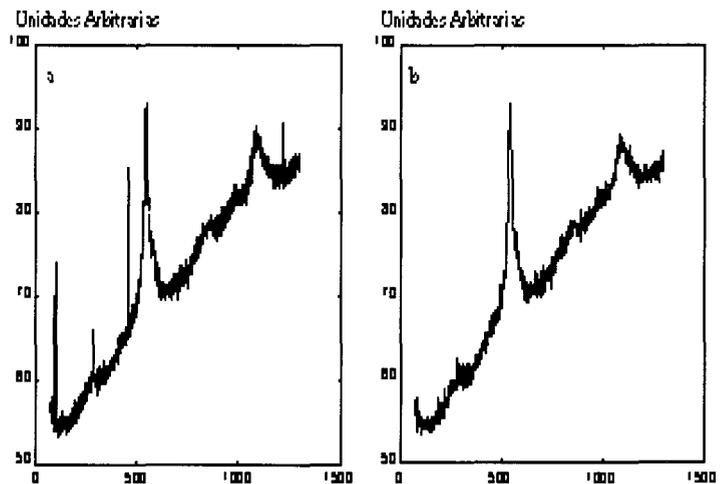


Fig. 3: a) Espectro Raman del Azul Ultramar; b) espectro tras la eliminación de los rayos cósmicos;

nal y calculamos el ancho de banda de los mismos, el mayor de los cuales equivaldrá al desplazamiento adecuado. Estos pasos están insertados en un proceso iterativo que será más o menos extenso dependiendo de la mayor o menor densidad de rayos cósmicos.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En nuestros estudios, hemos aplicado el método de dos puntos de máxima entropía a los espectros Raman obtenidos al analizar diversos materiales pictóricos. En la figura 1 puede observarse el espectro Raman del yeso medido con un tiempo de exposición de 60 segundos y 4 scans (curva a), al que consideraremos el espectro, x, a recuperar. Este espectro puede compararse con el obtenido a partir de la misma muestra pero con un tiempo de exposición de 10 segundos y 3 scans (curva b), y también con el obtenido, a partir de éste último, tras aplicarle el TPMEM (curva c). Puede observarse como resulta más fácil la localización de las bandas Raman características del material tras haber aplicado el método.

La efectividad del algoritmo de eliminación de ruido cósmico resulta evidente al observar los espectros mostrados en la figura 2.

UTILIZACIÓN CONJUNTA DE LOS MÉTODOS

Los métodos analizados hasta ahora han sido utilizados conjunta-

mente. En la figura 3a, se muestra el espectro que trataremos. Después de quitarle al espectro los rayos cósmi-

comunicación se muestran como métodos efectivos para reducir el ruido de fluorescencia, shot y cósmico

en espectros Raman. La utilización conjunta de las técnicas supone una considerable mejora en la reduc-

ción de ruido que se obtiene por separado.

Cabe destacar que antes de apli-

car cualquiera de las técnicas de reducción de ruido mostradas es necesario aplicar previamente un método de eliminación de los rayos cósmicos para evitar la posible confusión de los mismos con bandas Raman y los efectos que estos pueden causar a la aplicación de los métodos de procesado de señal.

Finalmente, las técnicas de procesado de señal descritas permiten reducir el ruido de un espectro Raman, y por tanto mejorar su relación señal ruido, sin necesidad de utilizar componentes adicionales, tanto ópticos como electrónicos, a los que incorpora un sistema Raman.

Reconocimientos

Queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento a la empresa de pinturas Mongay S.A., de l'Hospitalet de Llobregat, por la aportación desinteresada de todos los pigmentos que nos han servido como estándares.

También a los Servicio Científi-

co-Técnicos de la Universidad de Barcelona, por aportar su Laboratorio de espectroscopía Raman durante toda nuestra investigación.

REFERENCIAS

- [1] S.RUIZ-MORENO, M.J.SEDÓ, J.M.YÚFERA, M.MANZANEDA, M.J.SONEIRA, M.BREITMAN, P.MORILLO, I.GRACIA, *La Espectroscopía Raman aplicada a la Identificación de materiales pictóricos*, Buran, No.7, Abril 1996.
- [2] P.A.MOSIER-BOSS, S.H.LIEBERMAN, R.NEWBERY, *Fluorescence Rejection in Raman Spectroscopy by Shifted-Spectra, Edge Detection and FFT Filtering Techniques*, Appl. Spectr., Vol.49, p.630, 1995.
- [3] G.HORLICK, *Digital Data Handling of Spectra Utilizing Fourier Transformations*, Anal. Chem., Vol.44, No.6, p.943, 1972.
- [4] T.A.MALDACKER, J.E.DAVIS, L.B.ROGERS, Anal. Chem., Vol.46, p.637, 1974.
- [5] C.A.BUSH, *Fourier Method for Digital Data Smoothing in Circular Dichroism Spectrometry*, Anal. Chem., Vol.46, No.7, p.890, 1974.
- [6] A.SAVITZKY, M.J.E.GOLAY, *Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures*, Anal. Chem., Vol.36, No.8, p.1627, 1964.
- [7] D.W.MATQUARDT, *An Algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear Parameters*, J. Soc. for Industrial and Applied Mathematics, Vol.2, No.2, p.431, 1963.
- [8] L.S.GREEK, H.G.SHULZE Y OTROS, *SNR enhancement and deconvolution of Raman spectra using a two-point entropy regularization method*, App. Spectr., Vol. 49 p.425, 1995.

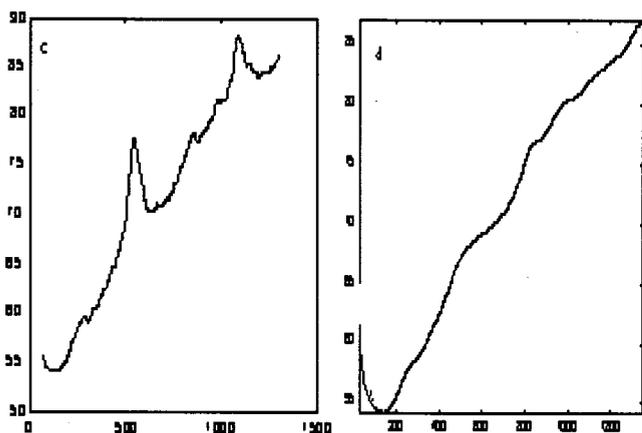


Fig.4 a) aplicación del TPMEM al espectro anterior, Fig. 3b; b) curva de fluorescencia obtenida del espectro 3b;

cos (figura 3b) se ha aplicado el método de Edge Detection en el espectro Raman para detectar la posición, anchura y amplitud de las bandas de señal, para después, con estos parámetros, obtener el espectro de la fluorescencia (figura 4b) como se ha explicado anteriormente. Llegados a este punto, se ha restado el espectro de fluorescencia del espectro original. El resultado de restar las dos funciones es un espectro Raman prácticamente sin fluorescencia (figura 5a) sobre el que ahora podemos aplicar el TPMEM (figura 5b) sin tener en cuenta los efectos de un background que además no era constante. El TPMEM tiene una fuerte dependencia con el background (que aquí se debe principalmente a la fluorescencia) que presenta un espectro, no eliminándose el ruido del mismo modo dependiendo de cómo sea este background. Se puede comparar el resultado con el obtenido al aplicar directamente el TPMEM al espectro con fluorescencia (figura 4a). Se puede comprobar como el resultado de la figura 5b es mejor, ya que el ruido se presenta más reducido, las bandas son más fácilmente identificables y han perdido menos intensidad.

CONCLUSIONES

Las diferentes técnicas de tratamiento de la señal descritas en esta

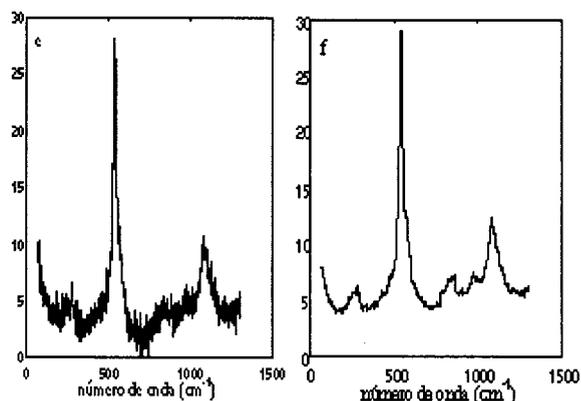


Fig. 5 a) espectro 3b tras restarle la curva de fluorescencia b) aplicación del TPMEM al espectro anterior.