

PROCESAMIENTO DE SEÑALES FOTOACÚSTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES DE CO₂ Y C₂H₄ EN AIRE

PHOTOACOUSTIC SIGNALS PROCESSING FOR DETERMINING CONCENTRATIONS OF CO₂ AND C₂H₄ IN AIR

Zajarevich N.M.^a, Slezak V.B.^a, Peuriot A.L.^a, Santiago G.D.^{b,*}

^a Centro de Investigación en Láseres y Aplicaciones, UNIDEF (CONICET-MINDEF), Juan Bautista de La Salle 4397 (1603), Villa Martelli, Bs. As.

^b Grupo de láser, óptica de materiales y aplicaciones electromagnéticas, Departamento de Física, Facultad de Ingeniería - Universidad de Buenos Aires

Recibido: 20/11/13; aceptado: 03/06/14

La espectroscopía fotoacústica para detección de trazas gaseosas, basada en un láser de CO₂, se puede utilizar para cuantificar distintos componentes en muestras multigaseosas. Esta gran ventaja se debe a la sintonizabilidad de este láser en la región del infrarrojo medio (9,4 -10,6 μm) donde muchas moléculas poliatómicas presentan bandas de absorción. En general, se puede considerar que cada especie da origen a una amplitud de señal fotoacústica a una cierta longitud de onda, siendo la amplitud total una superposición lineal de las amplitudes dadas por cada sustancia excitada. Midiendo a distintas longitudes de onda (tantas o más que cantidad de sustancias a identificar) se puede resolver un sistema de ecuaciones lineales para obtener las concentraciones de las especies absorbentes. Sin embargo, en algunos casos se produce una interacción entre distintas especies presentes en las muestras, que da lugar a una señal que no es más una suma de las amplitudes de las señales individuales. Particularmente, se conoce que la presencia de CO₂ da lugar a un retraso en la señal acústica respecto de la excitación láser, debido al intercambio de los niveles de energía vibracional del CO₂ y N₂, el cual produce una lenta relajación de energía por intercambio V-T desde el N₂. En este trabajo estudiamos la posibilidad de determinar concentraciones mediante una red neuronal aplicando a un caso particular de un compuesto orgánico volátil, como C₂H₄, y CO₂ en aire. Para la determinación de las concentraciones de CO₂ y C₂H₄ procesamos mediante redes neuronales los datos obtenidos de muestras preparadas en una línea de vacío en diferentes proporciones, excitadas con el láser en distintas longitudes de onda.

Palabras clave: espectroscopía fotoacústica, procesamiento de señales, etileno, dióxido de carbono.

CO₂-laser-based photoacoustic spectroscopy for the detection of trace gases may be used to measure various components in multigaseous samples. This advantage is due to the tunability of the laser in the mid-infrared region (9.4 -10.6 microns) where many polyatomic molecules exhibit absorption bands. In general, it can be considered that each species gives rise to a photoacoustic signal amplitude at a certain wavelength, and the total amplitude is a linear superposition of the amplitudes given by each laser-excited substance. Measuring at different wavelengths (or many more than the number of substances to be identified) a system of linear equations can be solved to obtain the concentrations of the absorbing molecules. However, in some cases there is an interaction between different species present in the sample, which gives rise to a signal that is not the sum of the amplitudes of the individual signals. Particularly, it is known that the presence of CO₂ leads to a delay in the acoustic signal with respect to laser excitation, due to exchange between the vibrational energy levels of CO₂ and N₂, which produces a slow relaxation of energy from N₂ through VT relaxation. In this paper we study the possibility of determining concentrations using a neural network applied to a particular case of a volatile organic compound, such as C₂H₄, and CO₂ in air. For determination of the concentrations of CO₂ and C₂H₄ we process the data obtained from samples prepared in a vacuum line in different proportions, excited by the laser at different wavelengths.

Keywords: photoacoustic spectroscopy, signal processing, ethylene, carbon dioxide.

I. INTRODUCCIÓN

La detección de trazas gaseosas es un tema de especial interés, debido a la diversidad de aplicaciones, en general relacionadas con el medio ambiente, salud y procesos biológicos. La espectroscopía fotoacústica (FA) es una técnica muy sensible y selectiva, que permite detección de trazas gaseosas in situ. Un sistema

FA basado en un láser de CO₂ es una herramienta muy útil, ya que una gran cantidad de moléculas poliatómicas presentan bandas de absorción en el rango de longitudes de onda en el que estos láseres emiten (9,4 -10,6 μm). Además los láseres de CO₂, al ser fuentes de luz sintonizables, permiten el análisis de muestras multicomponentes.¹

* e-mail: nzajarevich@citedef.gob.ar

Para baja absorbancia, se puede considerar que cada especie de la muestra multigaseosa da origen a una amplitud de señal FA a una cierta longitud de onda (λ). En general, se considera que la amplitud total es una superposición lineal de las amplitudes dadas por cada sustancia excitada. Midiendo a diferentes longitudes de onda (como mínimo tantas como la cantidad de sustancias a identificar) se puede resolver un sistema de ecuaciones lineales para obtener las concentraciones de las especies absorbentes. Sin embargo, en algunos casos se produce una interacción entre distintas especies presentes en las muestras, que da lugar a una señal que no es más suma de las señales individuales en fase entre sí. Particularmente, se conoce que la presencia de CO_2 da lugar a un retraso en la señal acústica respecto de la excitación láser, debido al intercambio de los niveles de energía vibracional del CO_2 y N_2 , el cual produce una lenta relajación de energía por intercambio V-T desde el N_2 . Por lo tanto, la ecuación ya no es más una suma algebraica de las amplitudes individuales, ya que se produce un desfase de la señal proveniente del CO_2 respecto de otras especies en la muestra. Partiendo de un modelo², basado en ecuaciones de tasa poblacional y algunas aproximaciones, se obtiene que la señal acústica en fase con el láser es una expresión que depende linealmente de las concentraciones de las diferentes sustancias. En esta ecuación el término dependiente de la concentración de CO_2 contiene un coeficiente debido a la interacción del mismo con el N_2 . De esta manera, registrando amplitud y fase en diferentes longitudes de onda, se puede determinar cada una de las concentraciones resolviendo un sistema lineal de ecuaciones.

Cabe destacar que se han obtenido con este método buenos resultados expuestos en trabajos previos^{3,4}, aunque con ciertas limitaciones. En primer lugar, la ecuación utilizada parte de un modelo teórico, en el cual se hacen ciertas consideraciones para llegar a la aproximación lineal. Por otro lado, la resolución de un sistema lineal de ecuaciones implica la utilización de una matriz, donde es fundamental el acondicionamiento de la misma. Esto es necesario para que el sistema de ecuaciones se pueda resolver con una buena aproximación, dentro de ciertos rangos. Pero la determinación de la concentración de una sustancia se vuelve imprecisa, cuando el aporte de su término en la señal total es mucho menor que el de los otros. Otra de las limitaciones es que para poder determinar la matriz, se requiere el conocimiento de las constantes de calibración obtenidas para cada sustancia en forma individual, o de una sola tomando los coeficientes de absorción de bibliografía o tablas. Todo esto introduce errores en la determinación de las concentraciones que se suman a los propios de la medición.

En este trabajo se propone un método de procesamiento de señal, basado en redes neuronales, que permita una determinación rápida y precisa de las concentraciones de las sustancias absorbentes presentes en la muestra, sin proponer un modelo de generación de señal FA y además, independiente de las limitaciones del

método de resolución del sistema de ecuaciones lineales. Para probar la factibilidad del método elegido se decidió aplicarlo a un caso particular de un compuesto orgánico volátil, como C_2H_4 , y CO_2 en aire. Estas dos sustancias conocidas aparecen en una gran diversidad de aplicaciones, particularmente en relación con la maduración de frutas y crecimiento de vegetales ya que el etileno es una hormona de crecimiento. Se realizaron una gran cantidad de mezclas preparadas en una línea de vacío, registrando amplitud y fase, para dos líneas láser, convenientemente elegidas. Con estos datos por un lado, y las concentraciones conocidas por otro, se entrenó una red neuronal. Luego se realizó la verificación de la eficiencia del método con otras mezclas preparadas artificialmente, que no forman parte de la red.

II. EXPERIMENTO Y PROCESAMIENTO

Se utilizó un sistema de detección sincrónica, basado en un láser de CO_2 continuo sintonizable en las bandas de 9 y 10 μm , con potencia de hasta 5 W en la línea 10P(20). La celda FA de aluminio es atravesada longitudinalmente por el haz, el cual es modulado por un obturador mecánico (Thor Labs MC1000) e incide sobre un detector piroeléctrico. La señal del micrófono, previamente amplificada, y la del piroeléctrico son ingresadas por la entrada de línea de una placa de sonido de PC, una en cada canal³. Del procesamiento en la PC se obtienen valores de amplitud (S), fase (θ) de la señal FA y potencia del láser (P). En la figura 1 se muestra el esquema experimental.

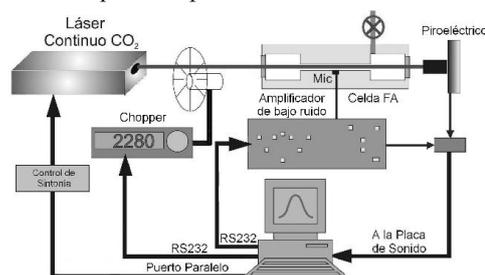


Figura 1: Arreglo Experimental.

Se prepararon diferentes mezclas de CO_2 y C_2H_4 en aire cromatográfico en diferentes proporciones en una línea de vacío, eligiendo cantidades tales que produzcan una señal FA más alta que el fondo de aire puro. Se realizaron mediciones FA, diez de amplitud y fase de señal FA por cada mezcla (Tabla I), con las cuales se entrenó una red neuronal. La red neuronal se armó con 4 entradas, amplitud y fase en las líneas 10P(14) y 10P(16) y 2 salidas: las concentraciones de CO_2 y C_2H_4 . Luego de varias pruebas se utilizó una red multicapa *feedforward* de tres capas de 10 neuronas cada una. El algoritmo de entrenamiento de la red es Levenberg-Marquardt *backpropagation*.^{5,6}

La *backpropagation* es un tipo de red de aprendizaje supervisado, que emplea un ciclo de propagación, adaptación de dos fases. Una vez que se ha aplicado un patrón a la entrada de la red como estímulo, éste se propaga desde la primera capa a través de las capas superiores de la red, hasta generar una salida. La señal

de salida se compara con la salida deseada y se calcula una señal de error para cada una de las salidas. Las salidas de error se propagan hacia todas las neuronas de la capa oculta que contribuyen directamente a la salida. Sin embargo las neuronas de la capa oculta sólo reciben una fracción de la señal total del error, basándose aproximadamente en la contribución relativa que haya aportado cada neurona a la salida original. Este proceso se repite, capa por capa, hasta que todas las neuronas de la red hayan recibido una señal de error que describa su

contribución relativa al error total. Basándose en la señal de error percibida, se actualizan los pesos de conexión de cada neurona, para hacer que la red converja hacia un estado que permita clasificar correctamente todos los patrones de entrenamiento. La importancia de este proceso consiste en que, a medida que se entrena la red, las neuronas de las capas intermedias se organizan a sí mismas de tal modo que las distintas neuronas aprenden a reconocer distintas características del espacio total de entrada.

TABLA I: Mediciones FA para distintas mezclas de CO₂ y C₂H₄ en aire cromatográfico a 1 atm.

Nº de medición	Entradas				Salidas	
	10P(14)		10P(16)		CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]
	S/P [mV/W]	θ [grados]	S/P [mV/W]	θ [grados]		
1	47,1	70	6,73	61	1,32	23,3
2	25,5	70	3,19	54	1,34	12,8
3	11,3	65	1,12	-64	1,62	6,32
4	5,14	63	1,60	-81	1,25	3,16
5	1,19	29	2,73	-95	1,51	1,58
6	0,97	-63	2,70	-99	1,32	0,79
7	75,4	73	12,9	64	1,99	36,4
8	14,1	65	2,18	-58	2,37	8,61
9	6,47	50	2,70	-101	2,18	3,95
10	3,10	-106	2,62	-108	1,88	0,79
11	13,5	65	2,21	-65	2,11	7,89
12	8,81	67	2,36	-69	1,95	5,53
13	42,8	66	4,73	27	2,63	21,2
14	39,4	72	3,08	5	2,68	16,1
15	22,0	68	2,46	-33	2,63	11,8
16	14,3	67	2,51	-59	2,43	7,89
17	6,96	61	3,32	-78	2,43	4,82
18	1,97	16	5,22	-84	2,43	2,37
19	62,8	72	7,48	61	1,71	28,1
20	56,5	67	6,44	56	1,71	25,7
21	30,8	66	3,72	43	1,71	15,5
22	8,16	62	1,94	-86	1,68	4,74

III. RESULTADOS

Se entrenaron redes neuronales quitando una mezcla de la tabla I, utilizando 21 juegos de valores como patrones. Es decir se entrenaron 22 redes distintas. Luego, en cada caso se probó la capacidad de la red para determinar las concentraciones para las amplitudes y fases dejadas afuera de los patrones de entrenamiento. Para cada mezcla se utilizaron 210 valores para entrenar las redes. En la tabla II se muestran los peores casos para las soluciones encontradas por las redes, para las concentraciones de la mezcla dejada afuera del entrenamiento. El número de medición de la tabla es la mezcla dejada afuera del entrenamiento para cada uno de los casos. Como puede observarse, los casos de la tabla II son extremos en los cuales hay muy alta concentración de

C₂H₄, donde el CO₂ influye muy poco en la señal acústica, o muy baja concentración de C₂H₄, donde éste es el que influye muy poco. Igualmente se observó que el error se puede mejorar tomando más patrones de entrenamiento, ya que en un principio se entrenó solo con 21 valores promediando las 10 mediciones correspondientes a cada mezcla obteniéndose un error mucho mayor. En todos los casos restantes el error estuvo por debajo del 20 % para ambas sustancias.

En la tabla III se muestran los casos de error más bajo. Como puede observarse para casos no tan extremos como los de la tabla II las redes calculan con bastante precisión concentraciones de mezclas no utilizadas para el entrenamiento.

TABLA II: Resultados de los cálculos con las redes con mayor error.

N° de medición	Esperado		Calculado		Error	
	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [%]
1	1,32	23,3	1,74	25,3	32,1	8,80
6	1,32	0,79	1,89	0,86	43,7	9,05
7	1,99	36,4	2,19	26,9	10,4	-26,0
10	1,88	0,79	1,24	1,40	-34,2	77,7

TABLA III: Resultados de los cálculos con las redes con menor error.

N° de medición	Esperado		Calculado		Error	
	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [%]
2	1,34	12,8	1,37	12,0	1,75	-5,93
8	2,37	8,61	2,31	8,04	-2,37	-6,61
11	2,11	7,89	2,22	7,43	5,48	-5,91
15	2,63	11,8	2,67	11,7	1,45	-1,40
19	1,71	28,1	1,71	26,5	-0,09	5,53
21	1,71	15,5	1,77	15,3	3,30	-1,30

IV. CONCLUSIONES

Se mostró la factibilidad de utilizar redes neuronales para la determinación de las concentraciones de muestras multigaseosas. Se observó que sería conveniente una mayor cantidad de patrones para el entrenamiento, para asegurar la capacidad de resolución de la red para diferentes valores distintos a los patrones. Incluso eligiendo adecuadamente los patrones se podría mejorar la respuesta de la red, donde no se obtuvieron resultados del todo satisfactorios.

Este trabajo abre el panorama para hacer un estudio más profundo, en el cual faltaría probar otros algoritmos de resolución de redes, variando cantidad de capas y número de neuronas. También, como ya se ha dicho, el número de patrones es insuficiente.

Resumiendo, el método de procesamiento mediante redes neuronales es un método poderoso, que en este caso presenta la ventaja de independizarse de la incerteza de aproximarse a un sistema lineal, utilizando constantes de coeficientes de absorción obtenidos de otros autores. También permite prescindir de la suposición que no hay interacción entre las sustancias absorbentes de la mezcla y por lo tanto la señal sería una superposición lineal de las señales individuales. Por lo tanto, el método sería

también válido independientemente de la linealidad de la solución e interacción entre sustancias. La desventaja es la necesidad de una gran cantidad de patrones, y la red entrenada es específica para esa mezcla y en el rango utilizado en el entrenamiento.

V. REFERENCIAS

- 1 - M.W. Sigrist, "Air monitoring by laser photoacoustic spectroscopy", in *Air monitoring by spectroscopic techniques*, M.W.Sigrist ed., Vol. 127 of Chemical Analysis (John Wiley & Sons, New York, 1994), pp. 163-238.
- 2 - P.L. Meyer y M. W. Sigrist, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 1779-1807 (1990).
- 3 - A. J. Mitchell, M. G. González, G. D. Santiago, N. M. Zajarevich, F. González, A. L. Peuriot, V. B. Slezak, *Anales AFA* **20**, 23-27 (2008).
- 4 - Slezak, A. Peuriot, N. Zajarevich, M. González, G. Santiago, *J. Phys. Conf. Ser. (JPCS)* (2010). doi:10.1088/1742-6596/214/1/012041.
- 5 - B. M. del Brío, A. S. Molina, *Redes Neuronales y Sistemas Borrosos*, (Alfaomega, México & Ra-Ma, Madrid, España, 2007).
- 6 - S. Haykin, *Neural Networks*, (Macmillan College Publishing Company, New York, 1994).