

Орехов Ф.К.¹, Адамович Е.Д.²

¹ИХФ РАН, ИНЭПХФ РАН²

theorehov@gmail.com

Элементарный полимодальный акустохимический спектрометр с расширенной обработкой сигнала – DIY-решение для физической химии и биохимии

Аннотация. Разработан и изготовлен образец-прототип акустохимического спектрометра с расширенными возможностями математической обработки сигнала по сравнению со стандартными методами регистрации акустической генерации в физико-химических процессах. Описан неавтоматизированный вариант, доступный для изготовления в произвольных физико-химических лабораториях. Рассмотрены подходы к интерпретации результатов цифрового анализа регистрируемых данных для ряда физико-химических процессов.

Ключевые слова: акустохимия, спектрометрия, математическая обработка сигналов, периодограммы, Ломбовские спектры, авторегрессионный анализ, энергетические спектры Прони, фазовые спектры, стереогониометр, анализ размерности, корреляционный анализ, энтропия сигнала.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно, что многие жидкофазные реакции сопровождаются акустической эмиссией [1, 2, 3, 4]. Процессы кристаллизации также часто являются источниками акустических колебаний [5-7]. Несмотря на весьма небесспорный характер интерпретации результатов, ведущий зачастую к неоправданному введению новых сущностей, как это сделано в [8], факты генерации колебаний акустического диапазона в химических процессах, в сущности, являются достаточно простыми и давно известными эффектами (см., напр., [9 - 14]). Однако в большинстве случаев констатация факта ограничивается качественными оценками частотных диапазонов и интенсивностей сигналов.

Вместе с тем, очевидно, что полноценное описание процессов в среде невозможно без количественного измерения. По-видимому, гипотетический неубедительный характер интерпретации акустохимических эффектов связан с отсутствием четких критериев их количественного оценивания. Необходимо введение столь же четких критериев, какими отличаются атомная и молекулярная спектроскопия / спектрометрия, где различают методы по индицируемому ими молекулярно-динамическому критерию (колебательные, вращательные и т.д.), по способу получения и регистрации (эмиссионная, абсорбционная и т.д.), по учитываемым параметрам пучка (поляризационная, фазовая и т.д.), по методу обработки (корреляционная, Фурье и т.д.), по возможности (сканирующая) и т.д.

Возможности цифровой техники, необходимо используемой авторами современных работ в области генерации звука в химических процессах (АЦП звуковых карт с частотой дискретизации до 192 кбит/сек), позволяют на ЭВМ реализовать сколь угодно сложную обработку входного сигнала в записи или в режиме реального времени. Поэтому ограничивать спектральный анализ преобразованием Фурье на частотах до 5 кГц, как это сделано в работе [1] и др. не имеет смысла (А.Смирнов использовал достаточно современные АЦП LCard L-305 [1] и акустико-эмиссионный комплекс A-Line 32).

Ориентируясь на зарубежные принципы обработки [15-20], логично использовать возможности многофакторного анализа подобных данных и цифровой идентификации акустохимических данных, включающего в себя, как минимум, получение:

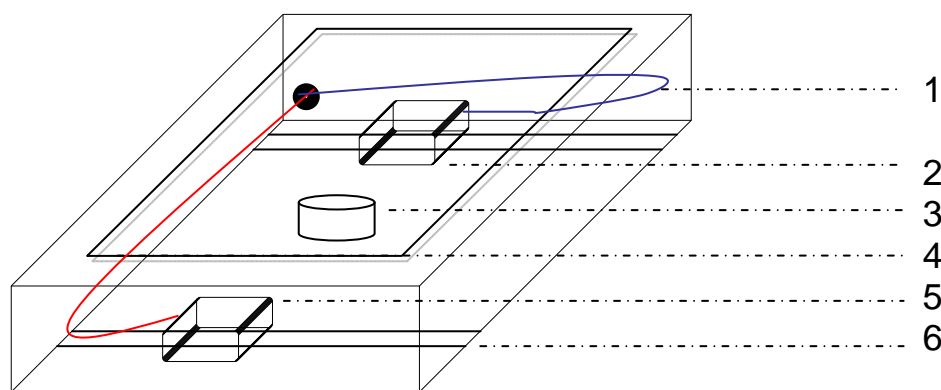
1. Ломбовских спектров и периодограмм,
2. энергетических спектров Прони,
3. корреляционных функций и коррелограмм,
4. стереогониометрических фазовых портретов,
5. динамических и 3D спектрограмм и фазограмм,
6. двумерных фазовых пространств сигнала,
7. авторегрессионных спектров и спектров скользящего среднего (ARMA),
8. экспонент Херста и графиков корреляционной энтропии сигнала,
9. гистограмм счета и битрейта потока,
10. величин, характеризующих затухание и распространение сигнала.

Этот список может быть продолжен, в зависимости от информации, требующейся для интерпретации исследуемого физико-химического процесса. При использовании цифровых средств регистрации это сильно упрощает планирование эксперимента, так как информация может быть извлечена много позже времени проведения эксперимента.

1. ПРЕДЛАГАЕМОЕ КОНСТРУКЦИОННОЕ РЕШЕНИЕ

Нами предлагается универсальная система (программно-аппаратный комплекс) для реализации исследований акустохимических и акустоэмиссионных физико-химических процессов, базирующаяся на использовании системы из двух АЦП акустического диапазона, разъёмной камеры с вибро-шумоизоляцией и ватерпасной юстировкой, двух пьезоэлектрических детекторов, ультрапортативной ЭВМ класса ЕЕЕ с твердотельным накопителем информации и ПО для расширенной математической обработки входного сигнала. Сигнал от химического акустического источника может регистрироваться двумя микрофонными детекторами одновременно, что даёт возможность исследовать анизотропию акустической генерации в образце и производить корреляционные и стереогониометрические измерения. Возможность изменения угла расположения микрофонов относительно препарата и друг друга позволяет строить диаграммы направленности и производить прецизионные угловые измерения. В наиболее элементарном случае угловая настройка может производиться с помощью транспортира или рейсшины, в более автоматизированном варианте – с

помощью манипулятора. В настоящей работе описывается наиболее элементарная версия данного аппарата, так как в противном случае было бы необходимым рассмотрение также алгоритмов цифрового управления шаговыми двигателями, управляющими установкой, и создания для них программного интерфейса для MATLAB [19] и LabView, что не входит в компетенцию технической акустики и акустохимии и значительно удорожает конструкцию прототипа.



Илл. 1: Схема расположения деталей установки в корпусе бокса
(элементы звукозащиты и виброзащиты опущены).

Конструктивно система представляет собой звукоизолированный бокс со стенками, облицованными изнутри пенопластом, и линейками для правильного взаиморасположения образца и микрофонов (илл. 1). Внутри бокса размещается резервуар (например, чашка Петри) в котором производится физико-химический процесс, являющийся источником колебаний акустической частоты (3). Микрофоны (2, 5) размещаются на рельсовых платформах (6), управляемых шаговыми двигателями в соответствии с линейкой и задаваемой компьютерным путём через гибкие шины (1, 4) величиной перемещений. Сигнал горизонтального сканирования передаётся на один из двух АЦП, соответствующий номеру микрофона (цифровые выходы этих АЦП, размещенных в корпусе пульта управления установкой, на ПК видны на илл. 2, демонстрирующем общий вид аппарата). Затем производится цифровая обработка записанных файлов в формате `dat` или `raw` и их перекодирование в удобные для расширенного анализа форматы. Подробнее процесс математического анализа сигнала рассматривается в следующем разделе.

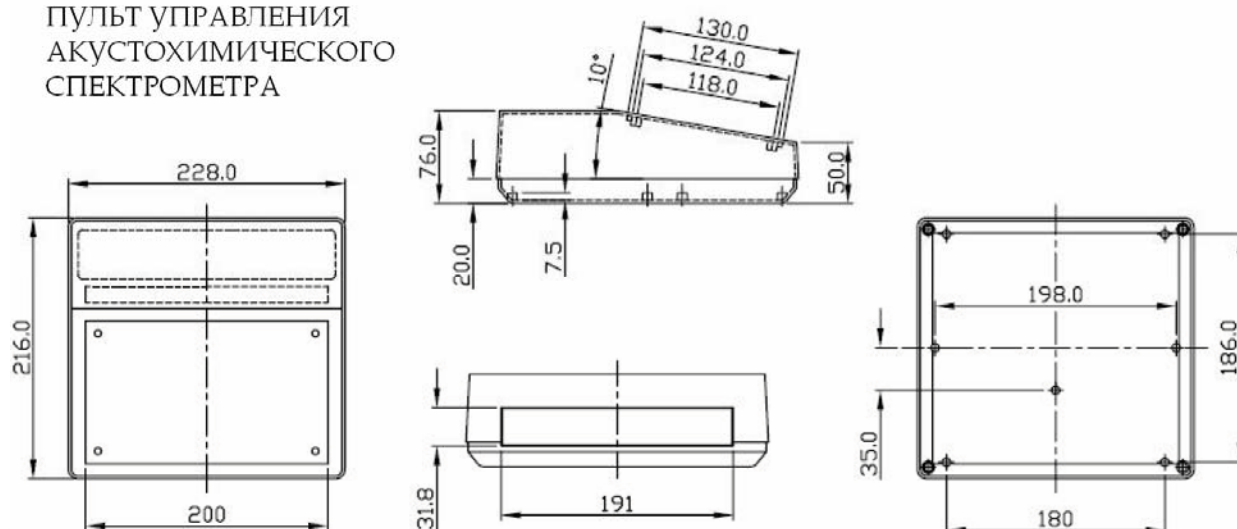
Габаритные размеры двух вариаций корпусов пульта управления акустического спектрометра приведены на чертежах на илл. 3 а, б. С целью защиты от вибраций и сбоя настройки, чреватого зачастую обрывом тракта передачи сигнала, идущие от микрофонов линии заключены в жесткую упругую гофрированную кабельную жилу, как это показано на илл. 4. Микрофон зафиксирован на зажиме рельсовой платформы или (в случае отсутствия автоматизации перемещений и фиксированной точки локализации микрофона) на кольце, в которое продет вкалываемый в звукоизолирующий слой игловой фиксатор-кнопка. В последнем случае (показан на илл. 5) исключается возможность взаимно-коррелированных измерений акустического

сигнала двумя микрофонами в динамике, однако упрощается процедура юстировки, так как не приходится передвигать с максимальной точностью микрофоны по рельсам друг относительно друга и относительно эмулирующего образец калиброванного источника слабого сигнала, подаваемого с цифро-аналогового преобразователя, размещенного в корпусе установки. Оптимально использовать для передвижения образца автоматизированный предметный столик для микроскопа, но ввиду очевидной дороговизны решения также предлагается использовать неавтоматический вариант с юстировкой положения образца-источника по линейкам (см. илл. 6). Линейки, нанесенные на гибкие шины (1, 4), могут входить также и в автоматизированный вариант, но только для слежения за положением детекторов или образцов через прозрачное смотровое окно, расположенное на верхней поверхности бокса. В то же время положение, отображаемое на мониторе ЭВМ в интерфейсе LabView должно регистрироваться датчиками перемещения (положения, расстояния) или тахометром с выводом на ПК через пересчет по вращению оси рельсовой тележки. Рационально для протоколирования перемещений всех движущихся частей установки использовать один графический интерфейс пользователя для упрощения управления ею.



Илл. 2: Общий вид аппарата с пультом управления и блоком размещения АЦП.
Видны входы универсальных серийных шин, ведущие от АЦП на ПК.

ПУЛЬТ УПРАВЛЕНИЯ АКУСТОХИМИЧЕСКОГО СПЕКТРОМЕТРА



Илл. 3 а: Стандартный пульт управления акустохимическим спектрометром.



Илл. 3 б: Пульт управления с корпусом с дополнительной верхней индикацией.

РАСШИРЕННАЯ ОБРАБОТКА СИГНАЛА.

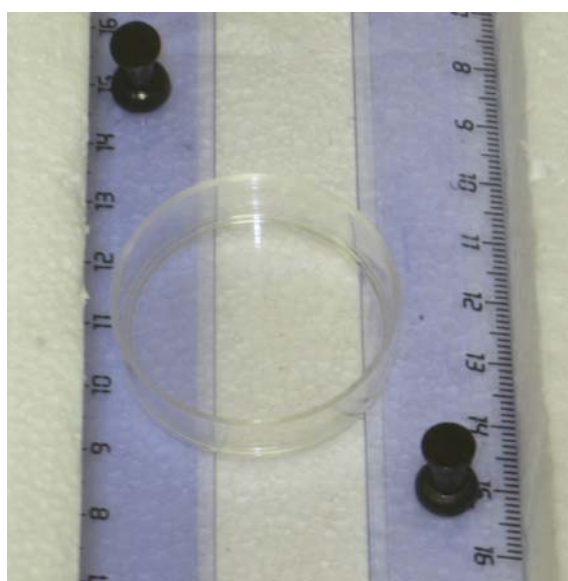
Наиболее доступной и простой при кустарном изготовлении акустохимического спектрометра является обработка в стандартных программах, отличных от программы, автоматизирующей процесс регистрации и управление точной механикой спектрометра в случае управления от MATLAB или LabView. Так, автокорреляционные функции, авторегрессионный анализ, вычисление размерности, получение спектров магнитуды, амплитуды, фазы и спектральной плотности мощности, а также расчет периодограмм и энергетических спектров Прони логично осуществлять в AutoSignal.



Илл. 4: Микрофонные выходы закреплены в жесткой гофрированной жиле.



Илл. 5: Элементарный способ фиксации микрофона для малобюджетной вариации.

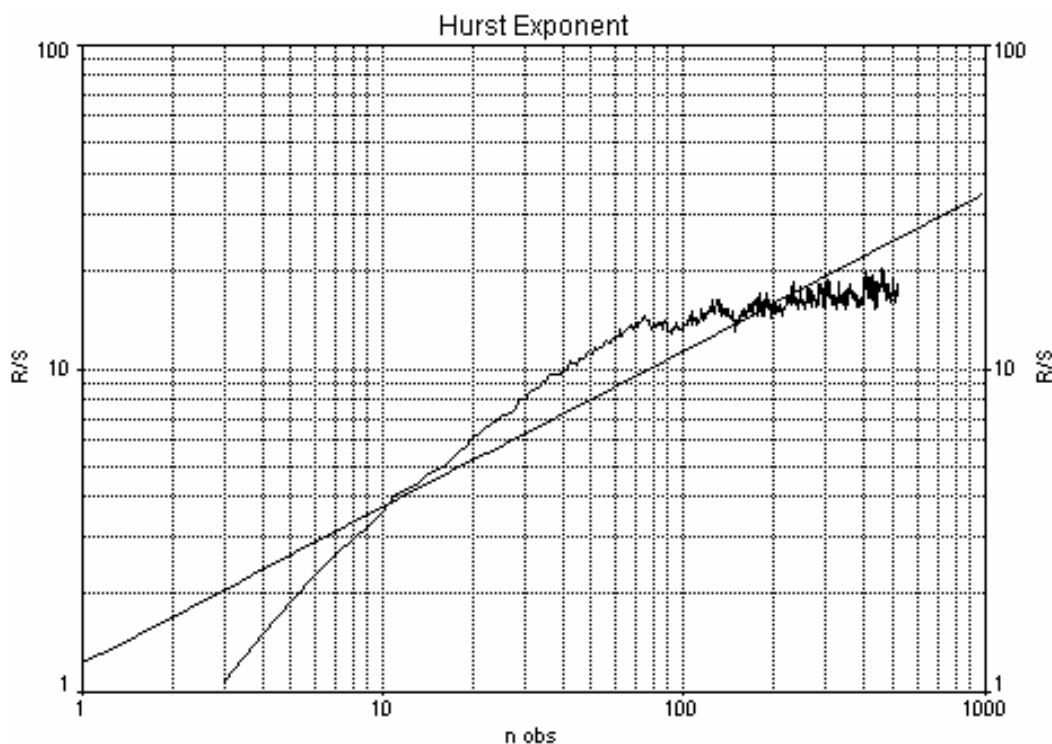


Илл. 6: Экономичный вариант расположения источника относительно 2х микрофонов.

В случае автоколебательных реакций и, как следствие, периодических режимов изменения акустических характеристик (вместо импульсных, характерных для быстрых процессов), целесообразно получение и анализ периодограмм акустического сигнала с целью выявления характерных частот (периодичности), на основе которых возможно реконструировать и промоделировать кинетику регистрировавшегося процесса. Нами предлагается использование для этого Ломбовских спектров - периодограмм, которые можно снимать как в виде амплитудных или же магнитудных спектров, так и в виде характеристики нормированной мощности, отличной от стандартного представления в относительных единицах - дБ.

Пересчитывая в условные единицы и строя график её изменения во времени на различных частотах (по различным пикам) можно ориентировочно представить себе энергетическую динамику протекания тех процессов, которым можно сопоставить эти пики (если это возможно для данного случая). Непосредственный термодинамический подход в данном случае исключен в силу очевидных физико-химических причин, но информацию об инкременте или декременте в кинетике реакции получить можно. Это будет особенно явно видно при трёхмерной визуализации с временной дискретизацией.

С другой стороны, общеизвестно, что в качестве меры долговременной памяти временных рядов можно использовать экспоненту Херста, в связи с чем можно характеризовать кинетику реакции через её экспоненту за данное время колебаний, соответствующее выборке (временному ряду). На илл. 7 риведено изображение экспоненты Херста для модельного сигнала.



Илл. 7: Экспонента Херста

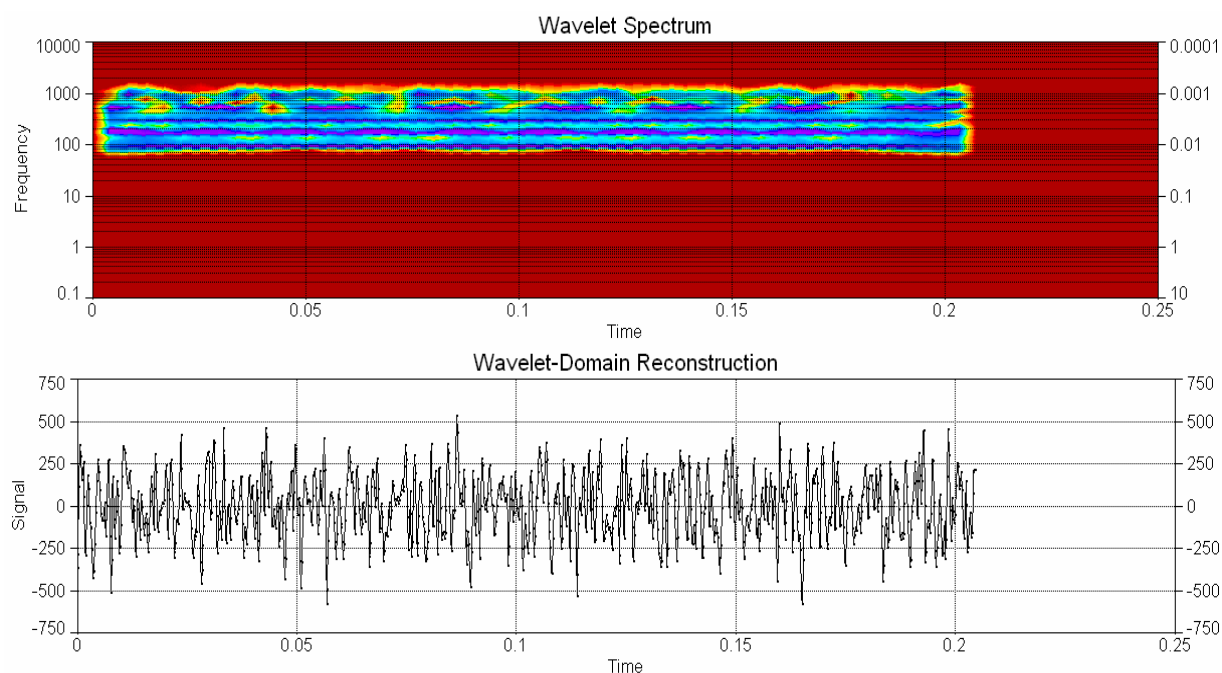
Относительное представление об энергетике реакций может дать анализ спектров Прони (являясь энергетическими спектрами, они рассчитываются и визуализируются

только в дБ). Вместе с тем, вероятно, не может быть рекомендовано использование спектров скользящего среднего, обладающих нечеткими экстремумами, не всегда точно отражающими ход реакции (расчеты по методу Дурбина). Аналогичными недостатками обладают авторегрессионные спектры скользящего среднего.

С позиций интерпретации обработки, могут быть полезными трендовый анализ или получение авторегрессионных спектров с использованием автокорреляционного (Auto Corr) алгоритма, а также минимум-вариационная спектроскопия.

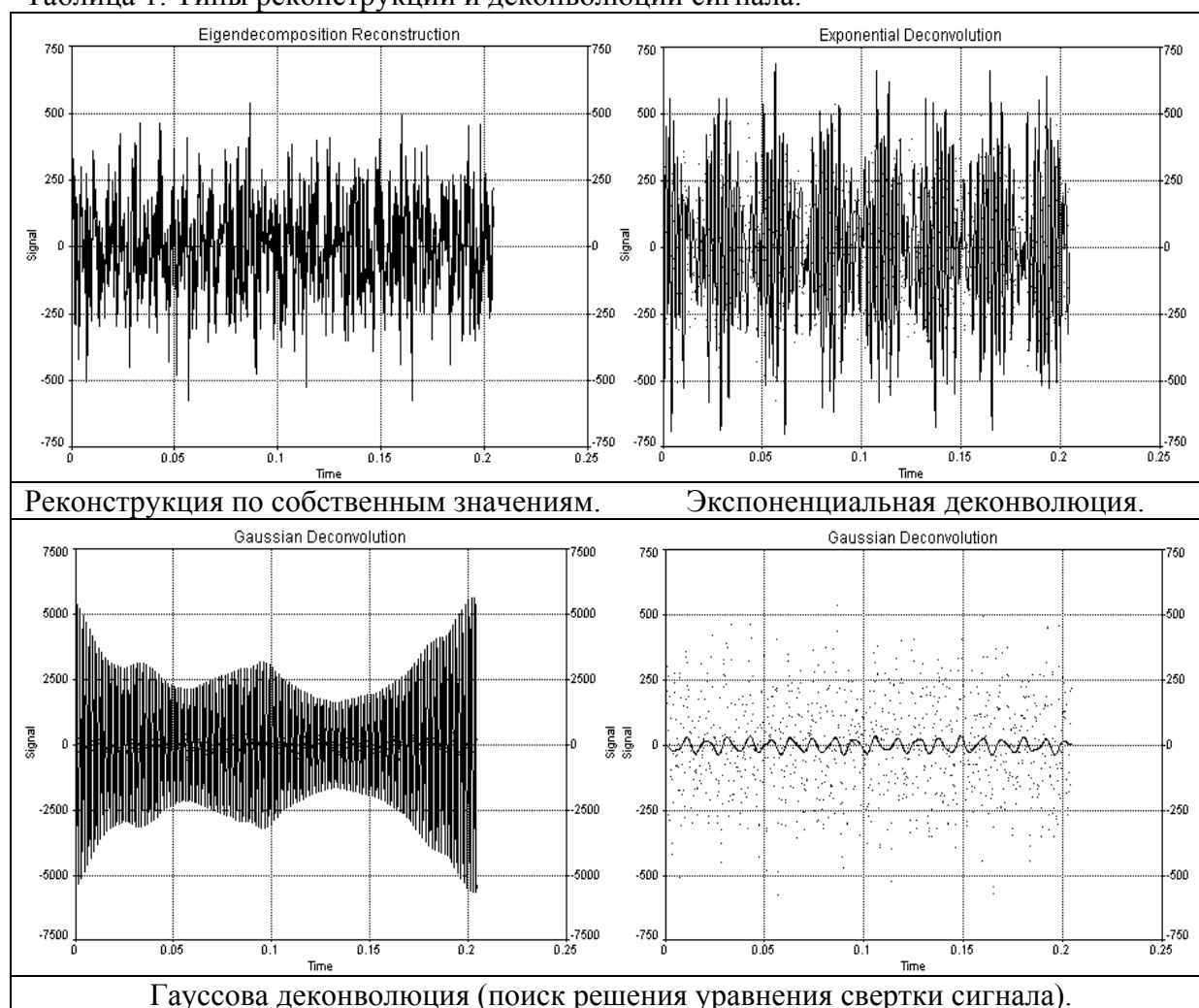
С другой стороны, возможно динамическое рассмотрение параметров сигнала путем отложения времени по абсциссе, а переменной (фазы, амплитуды, магнитуды, мощности) - по аппликате в трехмерной графике или соответствующего картирования, при котором время откладывается по оси абсцисс и частота – по оси ординат в 2D-графике. С целью улучшения иерархии анализа частотных компонент данных можно использовать, в частности, при аналогичной репрезентации (визуализации) результатов анализа, метод вейвлет-доменной реконструкции и вейвлетный анализ амплитуды и фазы сигнала в плоскости вейвлет-коэффициентов, в том числе – с колокализационным наложением графиков спектрального фингерпринтинга со значениями пиков на 2D-карту. Пример вейвлетного спектра и доменной реконструкции приведен на илл. 8. Но можно также воспользоваться иными типами реконструкции и деконволюции (табл. 1).

В ряде случаев бывает необходимым реконструировать исходные данные сигнала или подвергнуть соответствующий массив данных деконволюции. Часто используется в этих целях параметрическая реконструкция или реконструкция разложения сигнала по собственным значениям (Eigendecomposition Reconstruction). Результаты указанных наиболее распространенных типов преппроцессинга данных хемоакустического анализа в модельном виде приведены в таблице 2. Можно видеть, что, в зависимости от взятого за основу алгоритма, форма сигнала меняется, в связи с чем не следует злоупотреблять преппроцессингом, так как это отразится на результатах дальнейшего анализа. Исходно акустохимический спектрометр позволяет получать достаточно качественный сигнал с низким уровнем шума и высокой дискретизацией, что позволяет не использовать ряд алгоритмов преппроцессинга при обработке сигналов акустохимического спектрометра в принципе.



Илл. 8: Сверху - вейвлетный спектр. Снизу - доменная реконструкция,

Таблица 1: Типы реконструкции и деконволюции сигнала.



ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов А. Н. Генерация акустических колебаний в химических реакциях и физико-химических процессах // Российский химический журнал, 2001, Том 45, сс. 29—34.
2. Кузнецов Д. М., Смирнов А. Н., Сыроешкин А. В. Акустическая эмиссия при фазовых превращениях в водной среде // Российский химический журнал, 2008, Том 52, № 1, сс. 114—121.
3. Кузнецов Д. М., Гапонов В. Л., Смирнов А. Н. О возможности исследования кинетики фазовых переходов в жидкой среде методом акустической эмиссии // Инженерная физика, 2008, № 1, сс. 16—20.

-
4. Гапонов В.Л., Кузнецов Д.М., Черунова Е.С. Применение метода акустической эмиссии для контроля технологических процессов в жидких средах // Известия высших учебных заведений. Технические науки. 2009, № 4, сс. 47-54.
 5. Кузнецов Д.М., Козаченко П.Н., Баранникова О.О. Влияние выделения окклюдированных газов на акустическую эмиссию в процессе сольватации кристаллов // Вестник ДГТУ, 2011, Том 11, № 8, Вып. 1, сс.
 6. Кузнецов Д.М. Изучение кинетики роста кристаллов с помощью метода акустической эмиссии // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы
http://ptosnm.ru/files/Moduls/catalog/items/T_catalog_items_F_download_I_289_v1.pdf
.
 7. Колесников А.А. Фоновая акустическая регуляция физико-химических процессов в конденсированных системах. Дисс. д.х.н., СПб, 2009, 375 с.
 8. Смирнов А.Н. Надмолекулярные комплексы воды "Эмулоны" // Физ. жив., 2010, Том 18, № 2, 2010, сс. 23-33.
 9. Стопский С.Б. Акустическая спектрометрия, М., "Энергия", 1972. 136 с.
 10. Парпиев А. Акустическая спектроскопия и кинетика реакции кислотного гидролиза эфиров уксусной кислоты, Дисс. к.ф.-м.н., Ташкент, 1984, 127 с.
 11. Саидов А.А. Акустическая спектроскопия растворов алкилбензолсульфонатов и механизм процесса мицеллообразования. Дисс. к.ф.-м.н., Ташкент, 1984, 133 с.
 12. Троицкий В.М. Акустическая спектроскопия органических объектов в области жидкого и стеклообразного состояния, К.ф.-м.н., Ашхабад, 1985, 188 с.
 13. Хемраев Б. Акустическая спектроскопия сильновязких жидкостей. Дисс. д.ф.-м.н., Ашхабад, 1981, 401 с.
 14. Векслер Н.Д. Акустическая спектроскопия, Таллин, "Валгус", 1989, 323 с.
 15. Steiglitz K. A Digital Signal Processing Primer: With Applications to Digital Audio and Computer Music, 300 p., Prentice Hall, 1996.
 16. Oppenheim A.V., Schaffer R.W. Discrete-Time Signal Processing, 1120 p., Prentice Hall, 2009.
 17. Lyons R.G. Understanding Digital Signal Processing, 984 p., Prentice Hall, 2010.
 18. Sheno B.A. Introduction to Digital Signal Processing and Filter Design, 442 p., Wiley-Interscience, 2005.
 19. Ingle V.K., Proakis J.G. Digital Signal Processing Using MATLAB, 672 p., CLE, 2011.
-