

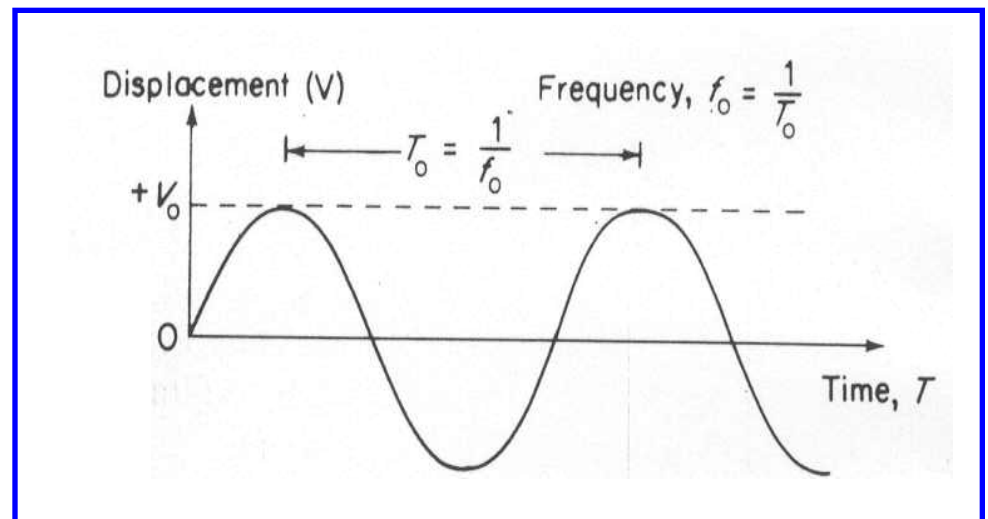
Segnale e rumore nella strumentazione analitica

Dal punto di vista della circuiteria impiegata nella strumentazione **non c'è differenza fra segnale e rumore**: entrambi rappresentano variazioni di voltaggio (o di intensità di corrente) nel tempo.

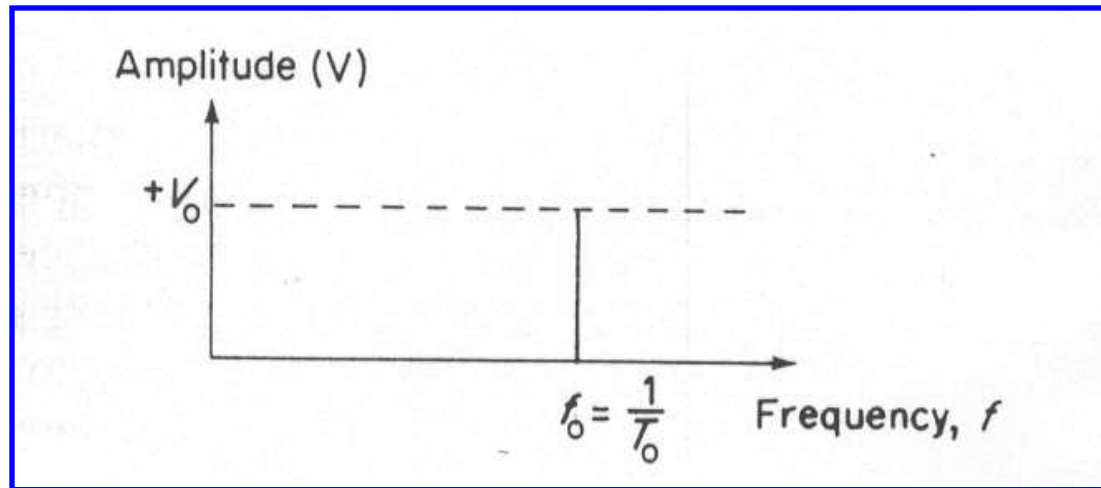
La differenza può eventualmente essere percepibile dalla diversa **distribuzione di frequenze** che caratterizza un segnale e un rumore, che può essere ottenuta passando dal dominio del tempo a quello delle frequenze.

Dominio del tempo e dominio delle frequenze

Se si considera un'onda sinusoidale pura, ad esempio un **potenziale alternato di frequenza f_0** , la sua rappresentazione tipica è quella nel dominio del tempo:



D'altra parte la stessa informazione (a parte la fase dell'onda) può essere racchiusa anche in un grafico nel dominio delle frequenze:

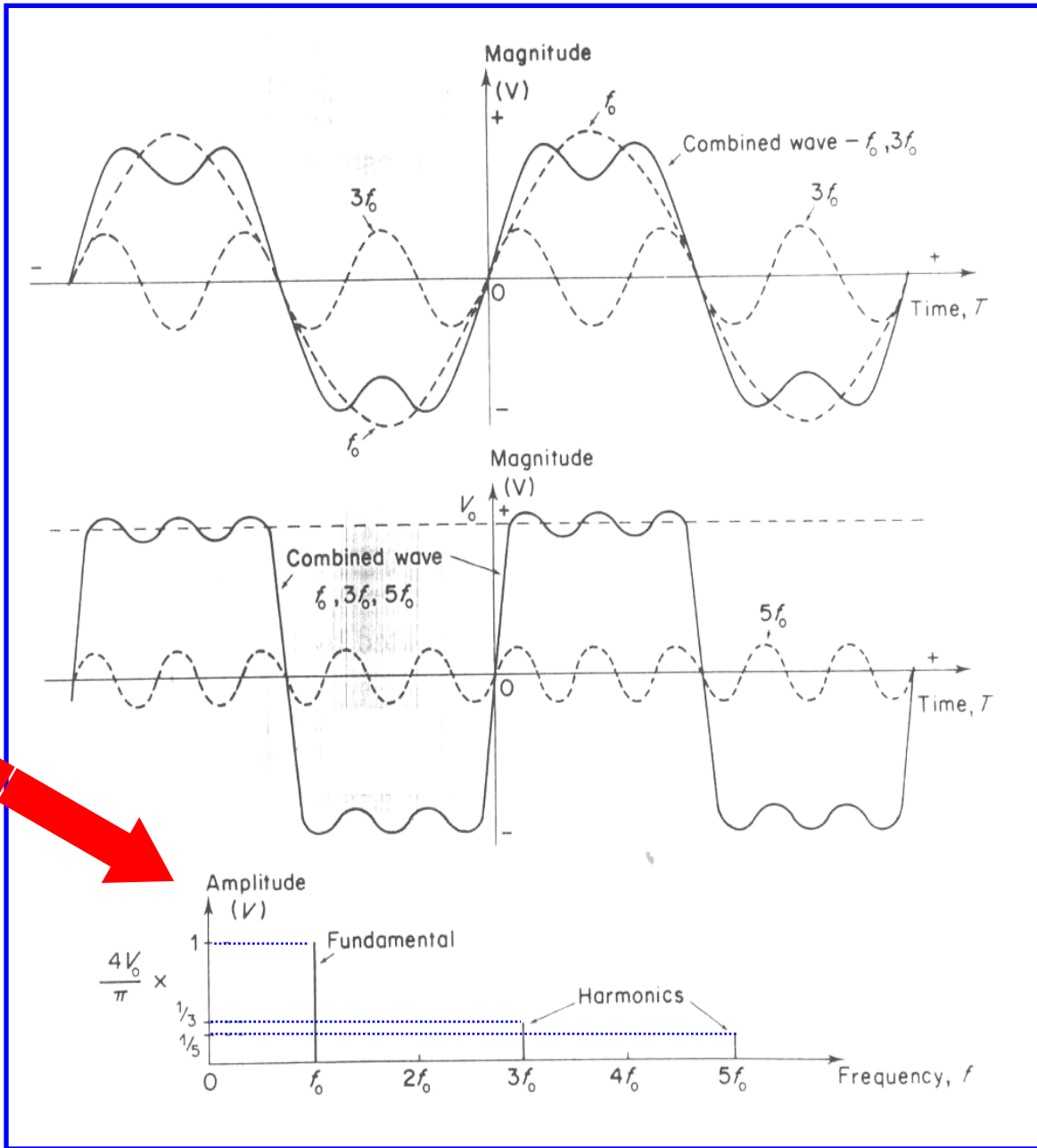


Il segmento posizionato al valore di frequenza f_0 ha un'altezza pari all'ampiezza dell'onda, V_0 .

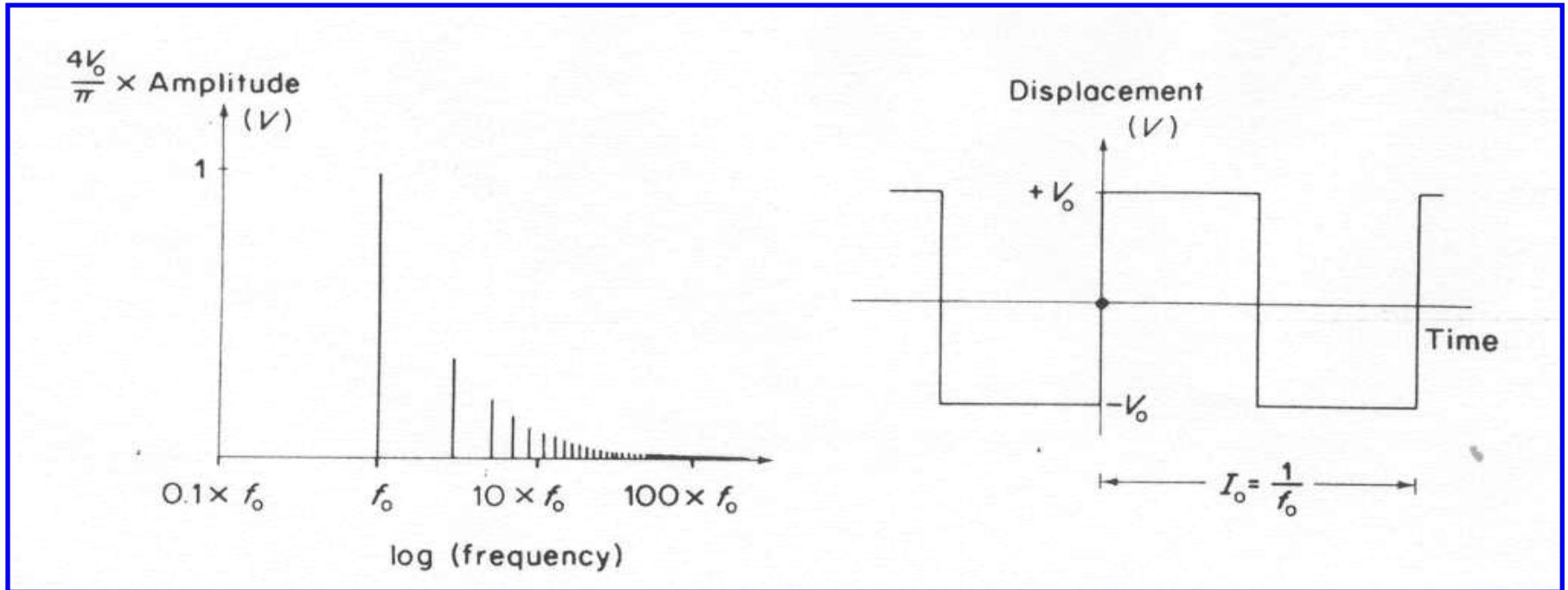
Supponiamo ora di sommare all'onda di frequenza f_0 un'altra onda di frequenza $3f_0$ ed ampiezza $V_0/3$, e poi di sommare ulteriormente un'onda di frequenza $5f_0$ ed ampiezza $V_0/5$, sempre in fase con la prima:

Dal punto di vista del dominio delle frequenze l'onda risultante finale sarà rappresentata da tre componenti.

Si dice in questo caso che f_0 è la **frequenza fondamentale**, mentre $3f_0$ e $5f_0$, ossia le frequenze multiple di f_0 , sono le **armoniche**.



Se si continua con la stessa operazione all'infinito l'onda risultante tenderà a diventare un'onda quadra:

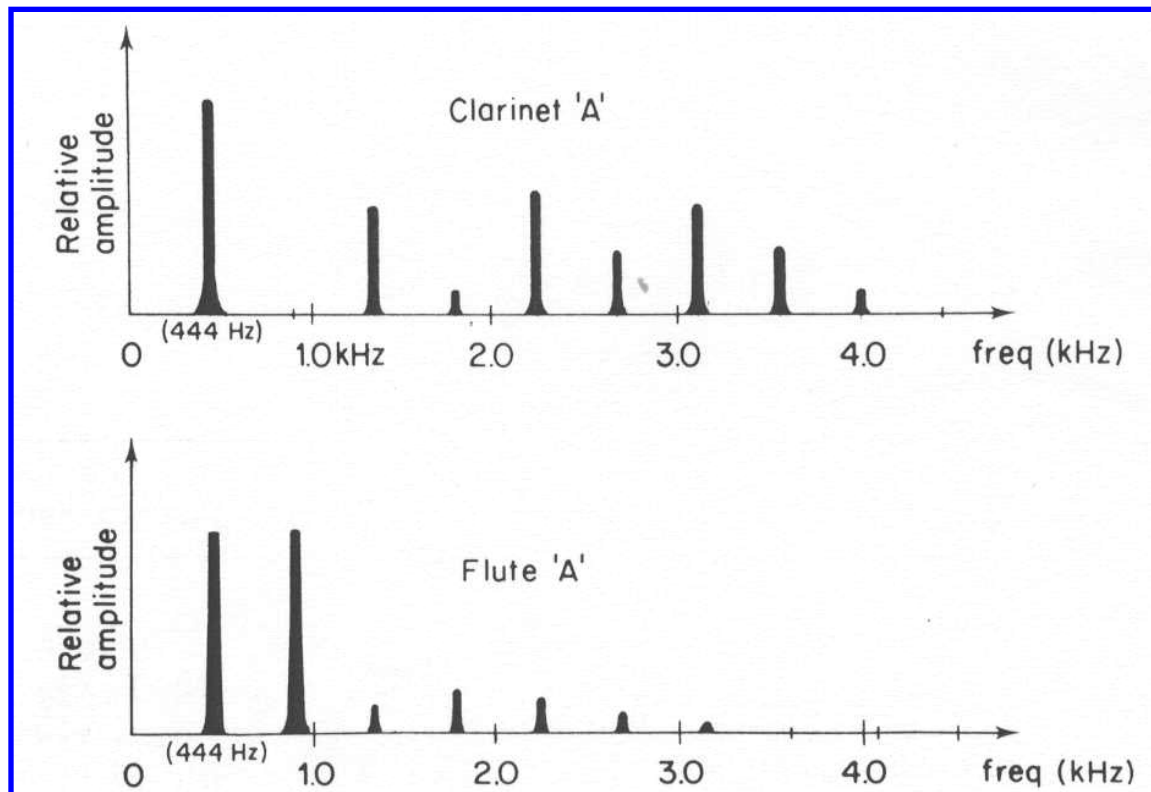


La rappresentazione dell'onda risultante nel dominio delle frequenze, $G(f)$, può essere ottenuta effettuando la **trasformata di Fourier** (Fourier Transform, FT) della rappresentazione nel dominio del tempo, $g(t)$, mentre quest'ultima può essere ottenuta effettuando l'anti-trasformata di Fourier della funzione $G(f)$:

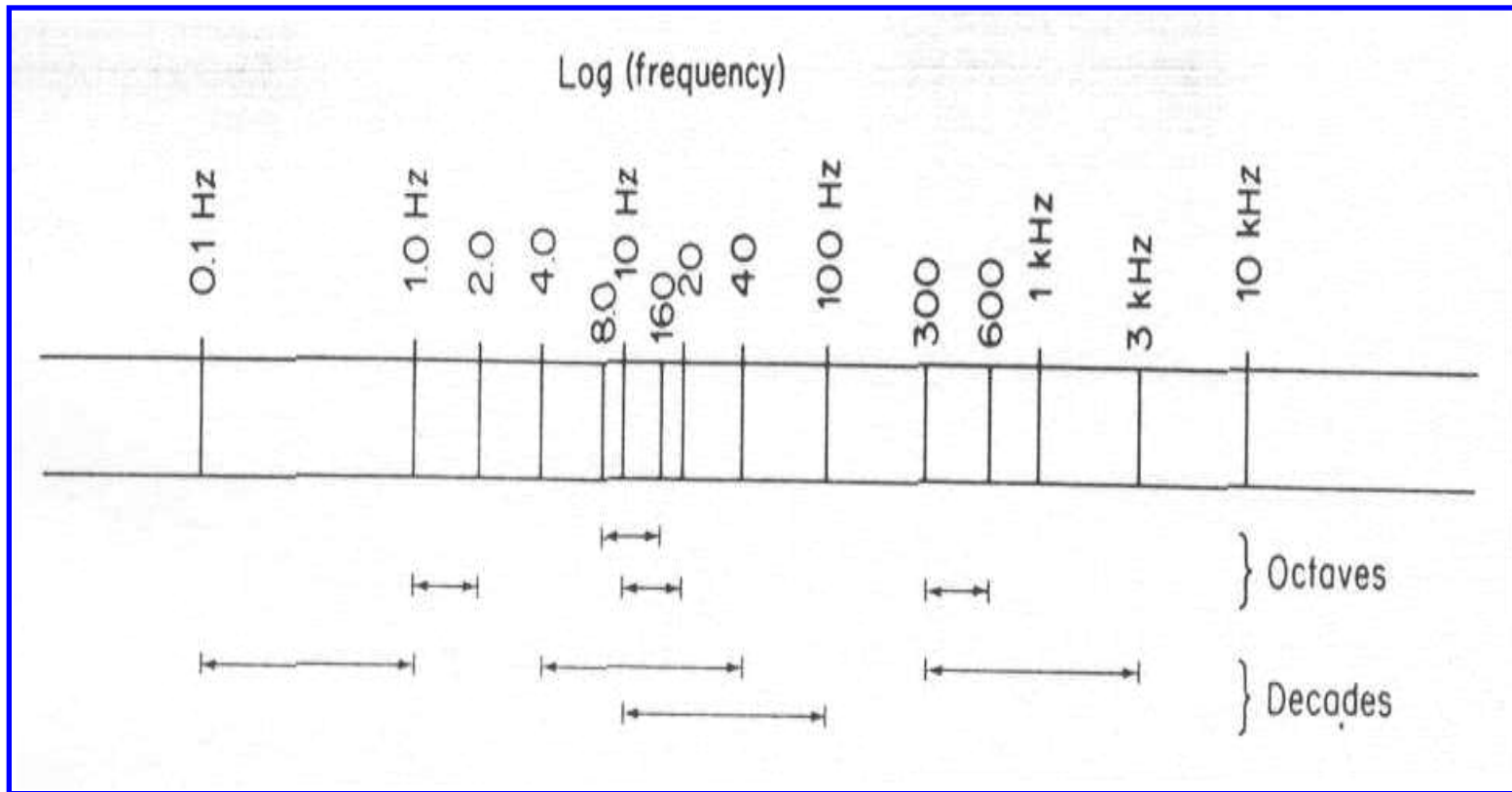
$$g \xleftrightarrow{\mathcal{F}} G$$

Per quanto complicato possa essere un segnale nel dominio del tempo, la trasformata di Fourier consente di rappresentarlo in forma molto più semplice nel dominio delle frequenze.

Essa consente, ad esempio, di distinguere il suono di una stessa nota prodotto da due diversi strumenti, il clarinetto e il flauto (si noti che A è la notazione inglese per la nota *la*) :

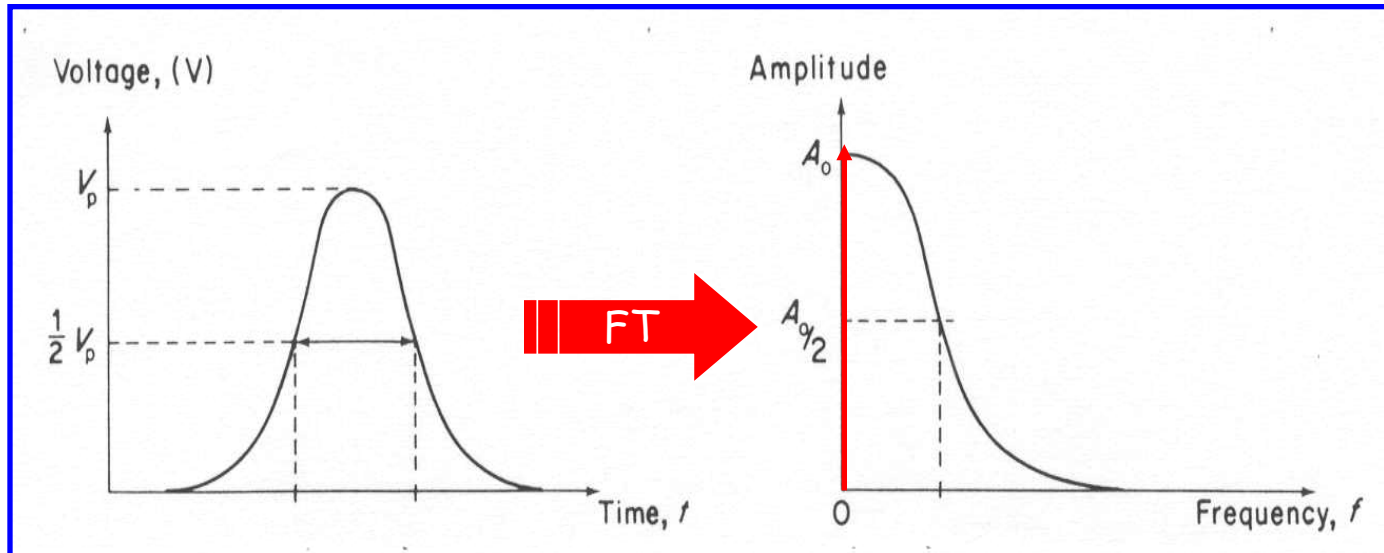


Tipicamente si usa una **scala logaritmica per l'asse delle frequenze**; su tale scala l'intervallo corrispondente ad un rapporto 2 fra le frequenze si definisce **ottava**, mentre quello corrispondente ad un rapporto 10 fra le frequenze si definisce **decade** o **decibel**:



Trasformata di Fourier di un tipico segnale analitico

Si consideri un segnale non ripetitivo nel tempo, quale può essere un picco derivante da un cromatografo o da uno spettrofotometro:

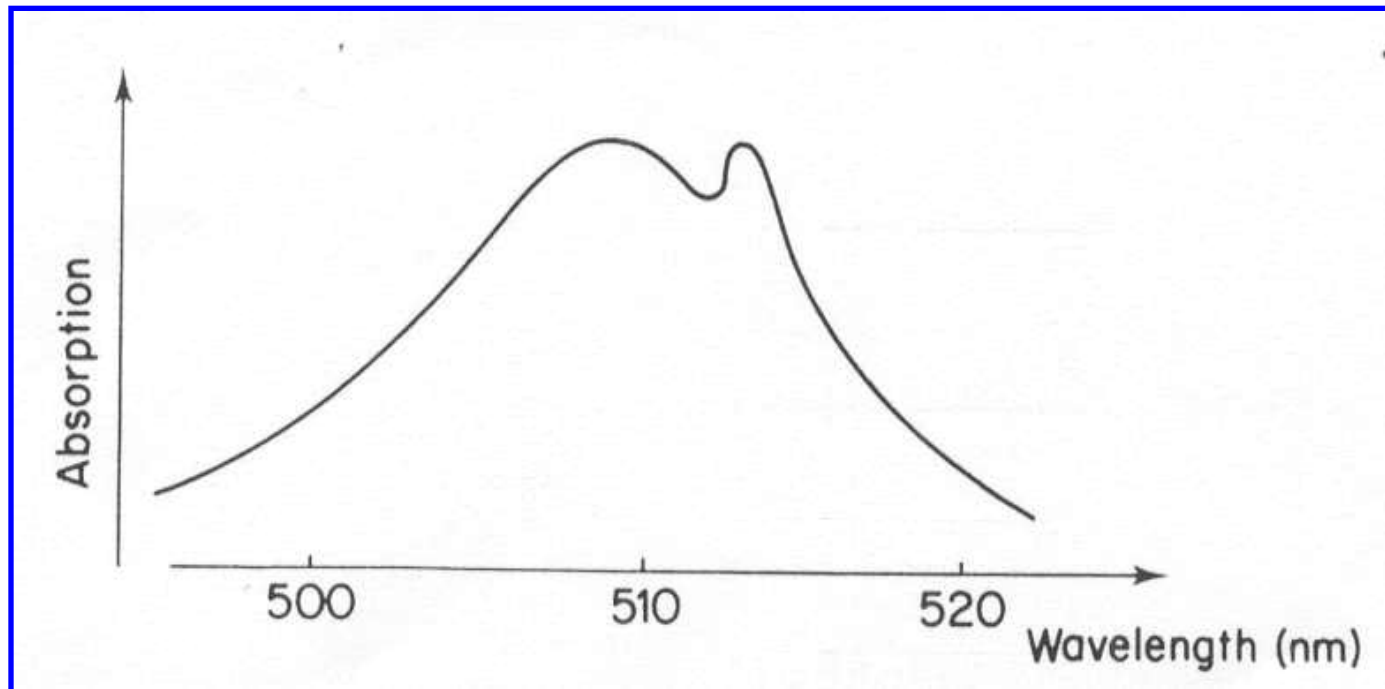


La trasformata di Fourier di tale segnale non è più una successione di frequenze discrete ma una funzione continua, in cui la componente a frequenza zero, di ampiezza A_0 , indica la presenza del contributo di un segnale costante nel dominio del tempo (questo contributo si può intuitivamente comprendere se si considera che l'escursione del segnale analitico reale è di solito tutta positiva, laddove una sinusoide, ossia un segnale con frequenza maggiore di 0, ha anche escursioni negative).

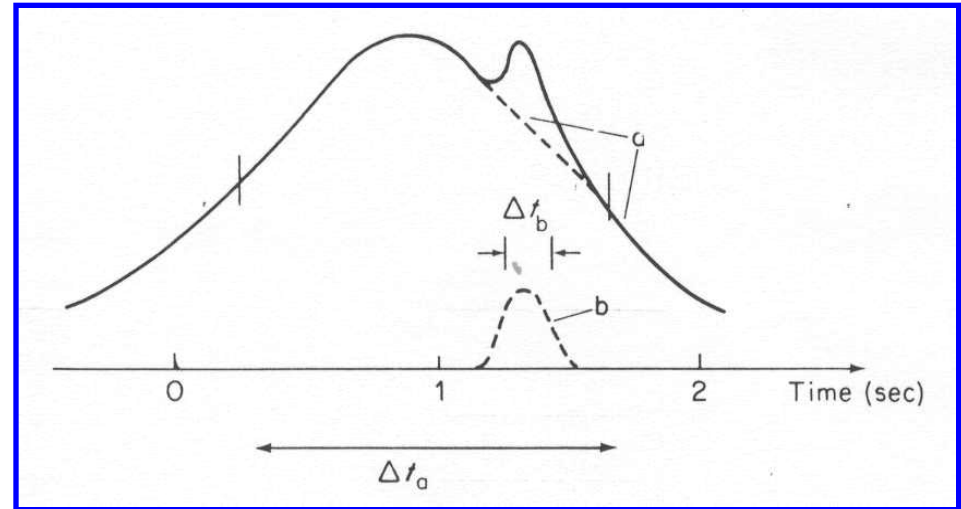
Fra la **larghezza a metà altezza del picco nel dominio nel tempo (Δt)** e quella corrispondente della funzione rappresentata nel dominio delle frequenze, definita **larghezza di banda (Δf)**, esiste la relazione approssimativa:

$$\Delta f \approx 0.5/\Delta t$$

A titolo di esempio consideriamo il seguente **spettro di assorbimento nella regione della radiazione visibile**:



Sapendo che la velocità di scansione dello spettro è di 10 nm/s è possibile trasformare l'asse delle lunghezze d'onda in un asse dei tempi e valutare le larghezze a metà altezza dei due picchi sovrapposti presenti nello spettro, che sono pari, rispettivamente, a 1.1 e a 0.15 s:



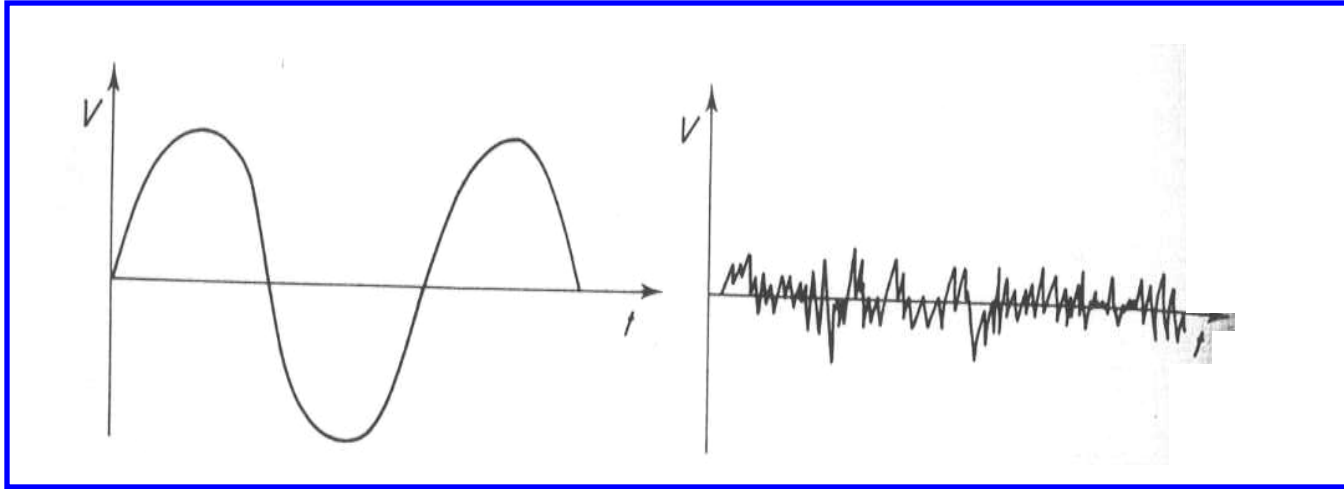
Dalla relazione fra Δf e Δt si ricava che:

$$\Delta f_a \approx 0.50 / 1.1 = 0.45 \text{ Hz}$$

$$\Delta f_b \approx 0.50 / 0.15 = 3.3 \text{ Hz}$$

Questo calcolo mostra che le componenti più strette presenti su un segnale analitico nel dominio del tempo si traducono, come intuitivamente comprensibile, in frequenze più elevate nella rappresentazione dello stesso segnale nel dominio delle frequenze.

Il confronto fra quello che può essere tipicamente definito un **segnale**, vale a dire una variazione di voltaggio nel tempo avente una certa regolarità, ed un **rumore**, ossia una variazione random di voltaggio:

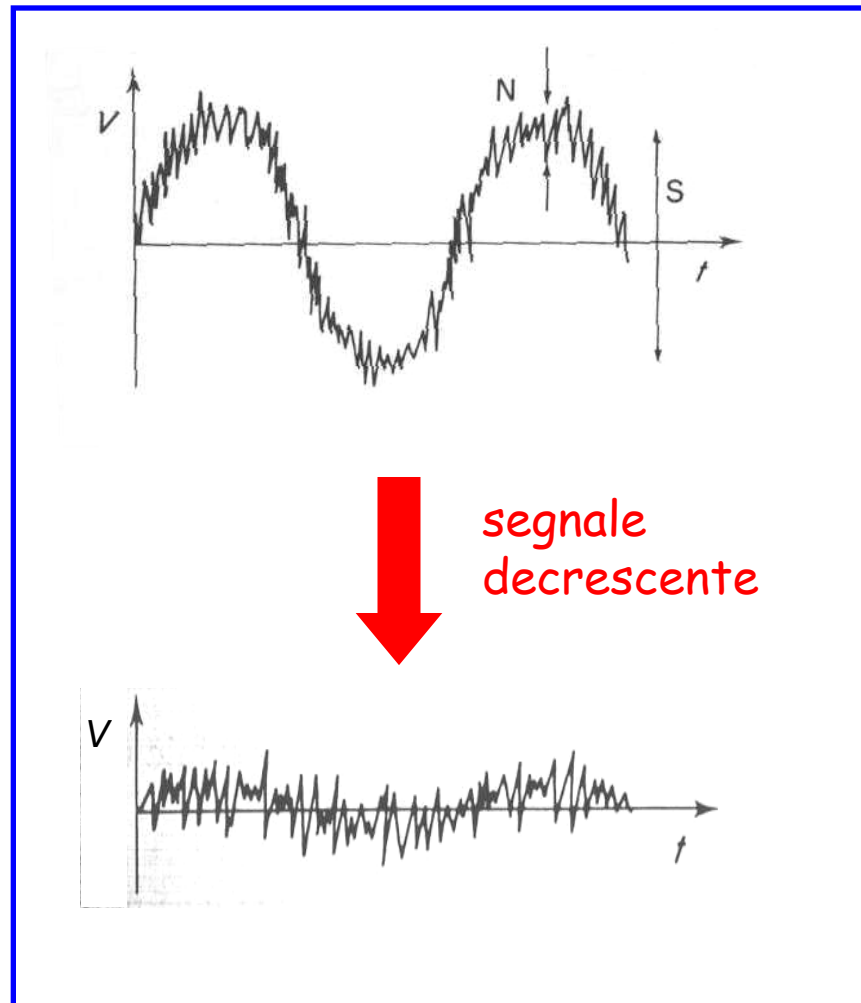


porta chiaramente a notare che il Δt caratteristico del rumore è solitamente più piccolo, il che implica che la **larghezza di banda (Δf) associata al rumore sia certamente più elevata**



nello spettro di Fourier del rumore si osservano tipicamente frequenze più elevate di quelle associate ad un segnale analitico.

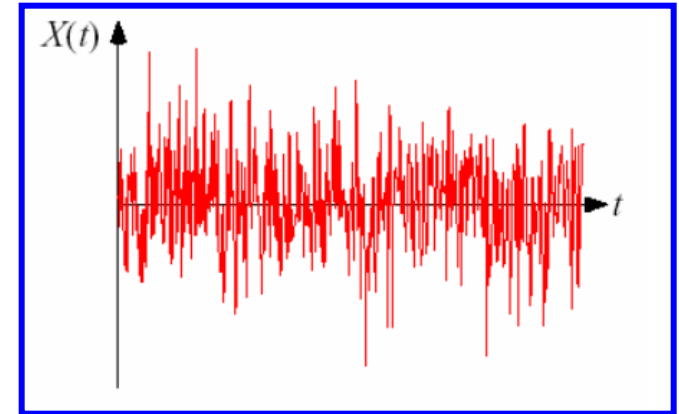
Se si sovrappone il rumore al segnale si nota facilmente come la diminuzione del rapporto segnale/rumore renda sempre più difficile capire se il responso osservato sia solo dovuto al rumore o meno:



Tipi di rumore

Rumore Johnson-Nyquist o termico

Deriva dai moti termici degli elettroni (o di altri portatori di carica) nei vari componenti dei circuiti strumentali, ad esempio resistenze e condensatori, o in dispositivi come rivelatori di radiazione, celle elettrochimiche, ecc. Esso prescinde dall'applicazione di una tensione.



La tensione associata al rumore Johnson-Nyquist (in particolare il valore della radice quadrata della media quadratica, RMS) è data dalla seguente espressione:


$$V_{JN} = \sqrt{4kTR\Delta f}$$

dove k è la costante di Boltzmann, T la temperatura (in Kelvin) del componente circuitale, R la resistenza associata al circuito elettrico e Δf la larghezza di banda (espressa in Hz) su cui il rumore viene misurato.

Ad esempio in un resistore da 50Ω a temperatura ambiente il valore di V_{JN} sarebbe di 1 nV per una larghezza di banda di 1 Hz .

Si noti che la larghezza di banda Δf dipende dal tempo di risposta dello strumento, t_r , definito come il tempo occorrente al segnale in uscita per passare dal 10 al 90 % del suo valore finale.

Una relazione fondamentale lega la larghezza di banda al tempo di risposta:


$$\Delta f = 1 / t_r$$

Il rumore Johnson-Nyquist diminuisce all'aumentare del tempo di risposta del dispositivo impiegato per la misura del segnale che esso influenza.

Non sorprende, dunque, che tale rumore fosse meno percepibile quando i segnali analitici venivano registrati con registratori su carta a pennino, a causa della relativa lentezza nella risposta del pennino alle variazioni rapide di segnale. Con l'avvento della conversione analogico-digitale ad alta frequenza (dunque a basso t_r) l'influenza del rumore JN sul segnale registrato è diventata decisamente maggiore.

Il rumore Johnson-Nyquist viene anche definito **rumore bianco**, perché è presente a tutte le frequenze.

Rumore dovuto all'effetto granulare (*shot* o *Schottky noise*)

Lo *shot noise* è dovuto a fluttuazioni del flusso di elettroni (e quindi della corrente) attraverso un conduttore, legate alla natura discreta della carica elettrica associata agli elettroni.

Esso viene espresso come radice quadrata della media quadratica di un'intensità di corrente:

$$I_{\text{shot}} = \sqrt{2Ie\Delta f}$$

dove e è la carica dell'elettrone (1.6×10^{-19} Coulomb) ed I l'intensità di corrente media che fluisce nel circuito.

Per una larghezza di banda di 1 Hz e una corrente circolante pari a 100 mA si può calcolare che lo *shot noise* corrisponda ad una corrente di 0.18 nA.

Anche lo *shot noise* è distribuito su un ampio intervallo di frequenze e può essere considerato un rumore bianco fino a frequenze dell'ordine dell'inverso del tempo di transito degli elettroni nel conduttore.

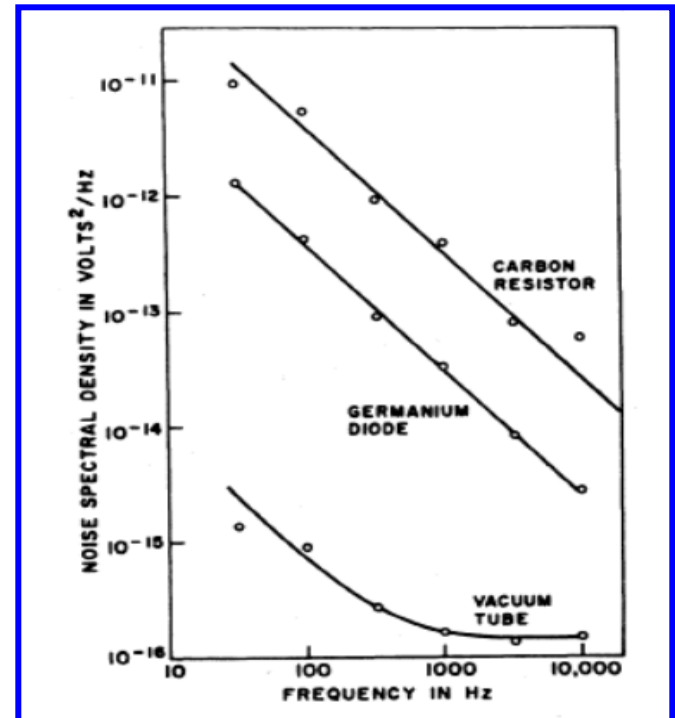
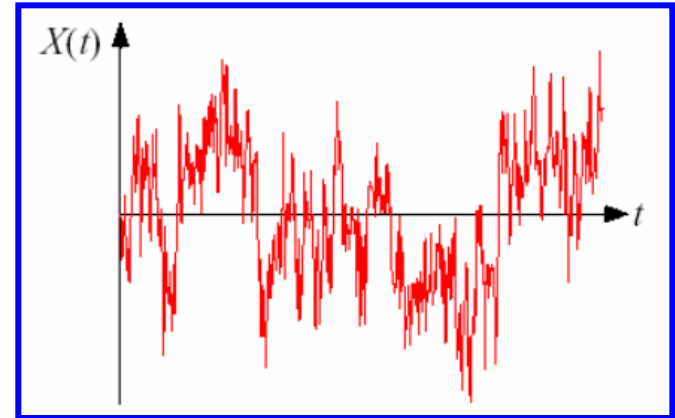
Rumore di sfarfallamento (*flicker noise*)

Il flicker noise viene anche definito **rumore $1/f$** (o **rumore rosa**) perché la sua ampiezza è inversamente proporzionale alla frequenza.

Le sue origini non sono del tutto chiare, tuttavia esso è il **rumore dominante a frequenze inferiori a 100 Hz** e spiega la presenza di fluttuazioni, anche a lungo termine, osservate in componenti strumentali come amplificatori, contatori o galvanometri in corrente continua.

Nella figura a lato sono mostrati esempi di rumore $1/f$ registrati su tre tipologie di componenti strumentali.

Si ritiene che una delle possibili cause di tale rumore, quantomeno nei resistori, sia la fluttuazione di resistenza legata a **variazioni della configurazione di difetti nel reticolo metallico**.



Rumori ambientali

Sotto questa voce sono compresi i rumori che hanno origine nell'intorno della strumentazione (ossia nello stesso laboratorio o anche nell'edificio).

Ad esempio, i conduttori presenti nello strumento possono comportarsi da antenne in grado di captare radiazione elettromagnetica e trasformarla in un segnale elettrico.

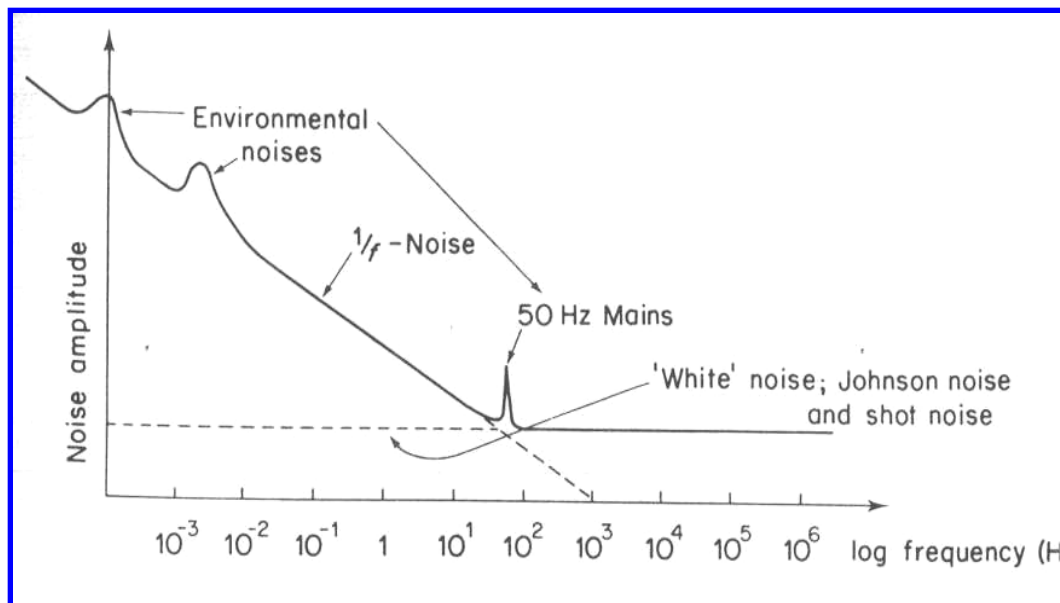
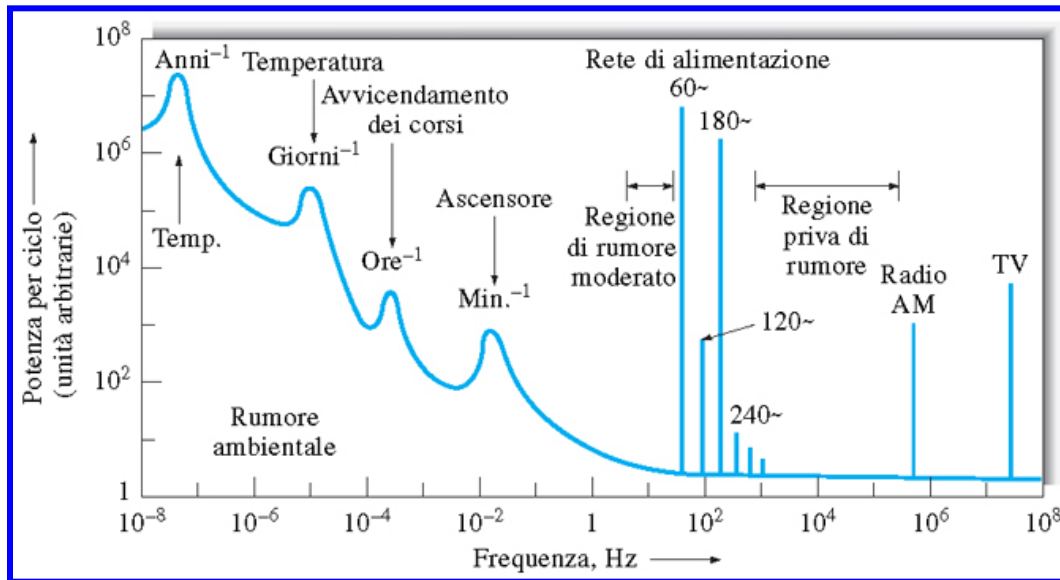
Un esempio tipico di rumore ambientale è una tensione alternata con la stessa frequenza della rete elettrica (50 Hz in Italia).

Altre possibili fonti di rumore ambientale sono:

stazioni radio/TV, ripetitori delle reti di telefonia mobile, improvvisi impulsi elettrici, quali quelli dovuti all'accensione di una cappa aspirante o del motore che aziona un ascensore o, per strumenti particolarmente delicati, perfino la scarica di un fulmine a distanza relativamente breve dall'edificio in cui si trova il laboratorio.

Nel caso di strumentazione sensibile alle vibrazioni (ad esempio i microscopi ad effetto tunnelling, STM, o a forza atomica, AFM) anche le vibrazioni naturali dell'edificio che la ospita possono causare rumore.

I diversi tipi di rumore possono essere visualizzati in grafici dell'ampiezza in funzione della frequenza (scala logaritmica):



Incremento del rapporto segnale/rumore

Il rapporto S/N puo' essere migliorato operando sostanzialmente in due modi:

- ✓ **sulla strumentazione (hardware)**, vale a dire inserendo direttamente all'interno della strumentazione **dispositivi in grado di ridurre il rumore a vantaggio del segnale analitico**
- ✓ **sul segnale in uscita dallo strumento, digitalizzato, impiegando un software** che sia in grado di discernere le componenti del rumore da quelle del segnale analitico.

Interventi sull'hardware

❖ Schermatura e messa a terra

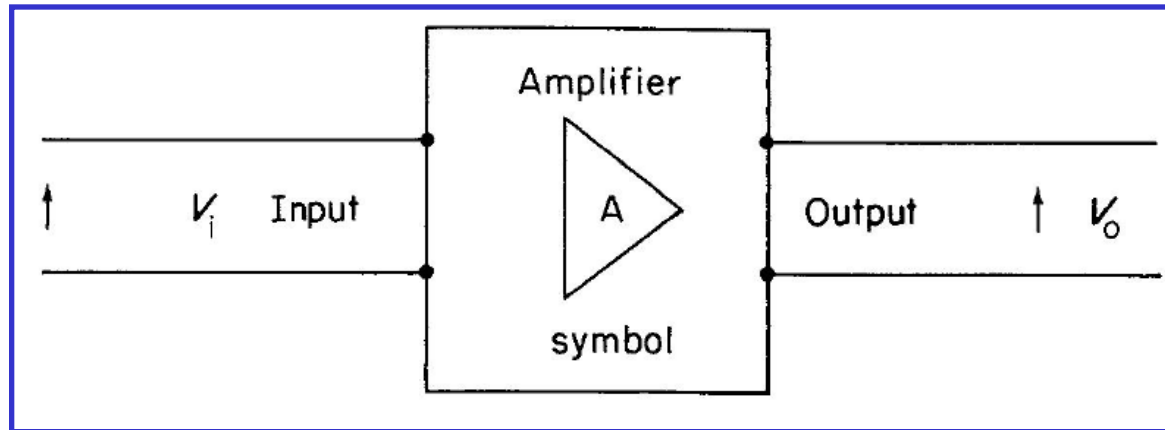
La schermatura dei conduttori presenti in una strumentazione consiste nel realizzare una rete intorno ai conduttori da schermare, costituita da materiale conduttore collegato a terra.

Il principio è analogo a quella della **gabbia di Faraday** e consente di far assorbire dalla schermatura la radiazione elettromagnetica presente nell'ambiente, fonte potenziale di rumore.

❖ Filtrazione analogica

La filtrazione si basa sull'uso di **filtri elettronici**, che sono in grado di far passare solo particolari frequenze fra quelle che costituiscono un segnale.

Un filtro elettronico è di fatto un amplificatore che ha una particolare dipendenza del guadagno (*gain*, ossia il rapporto fra le ampiezze del segnale in uscita e in entrata) dalla frequenza del segnale stesso.



Il guadagno, G , dell'amplificatore di voltaggio indicato in figura è espresso dalla relazione:

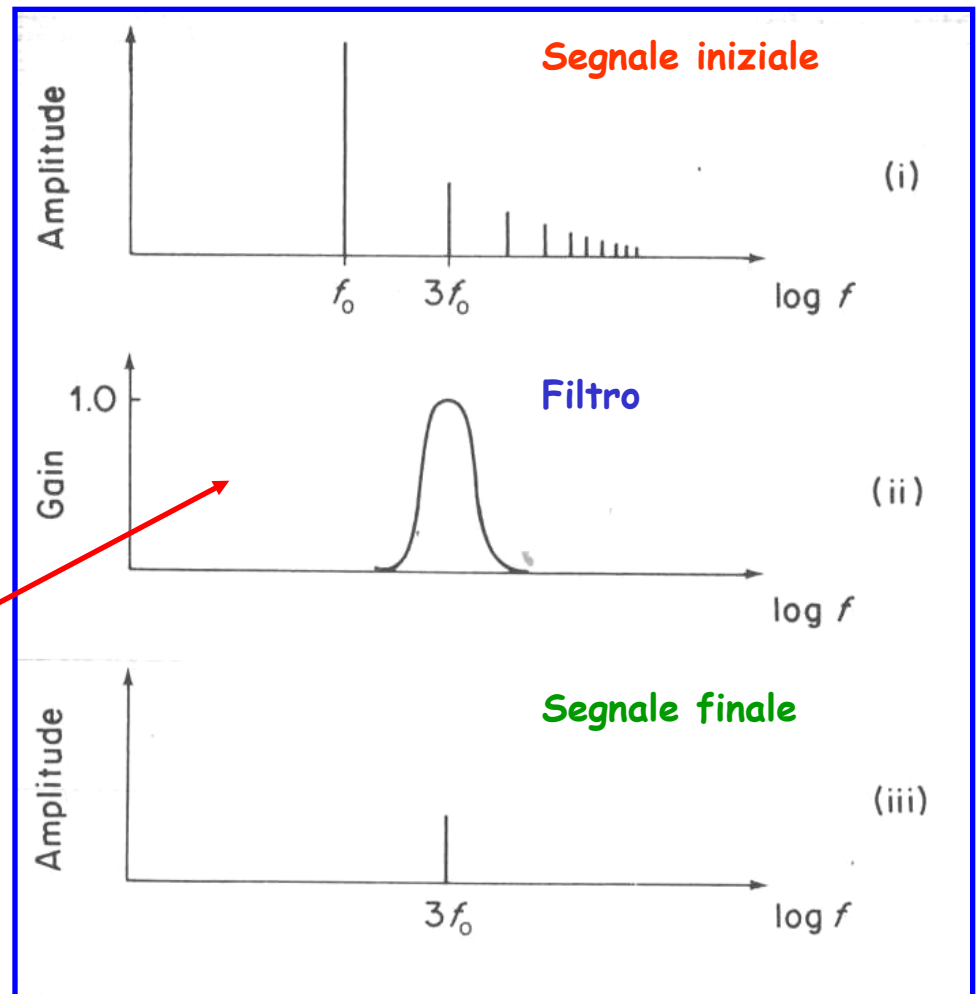
$$G = V_o/V_i$$

Nel caso di un filtro elettronico $G \leq 1$ e la denominazione del filtro dipende dalla **dipendenza di G dalla frequenza**.

Filtri sintonizzabili

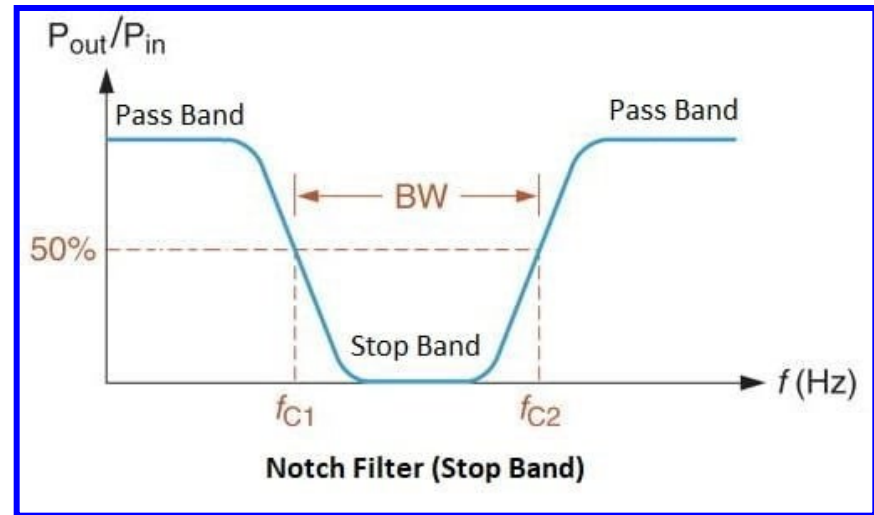
Sono in grado di filtrare da un segnale una banda strettissima di frequenze, modificabile a seconda delle necessità, impedendo a tutte le altre di passare:

In questo caso il guadagno è nullo all'esterno di un certo intervallo di frequenza.

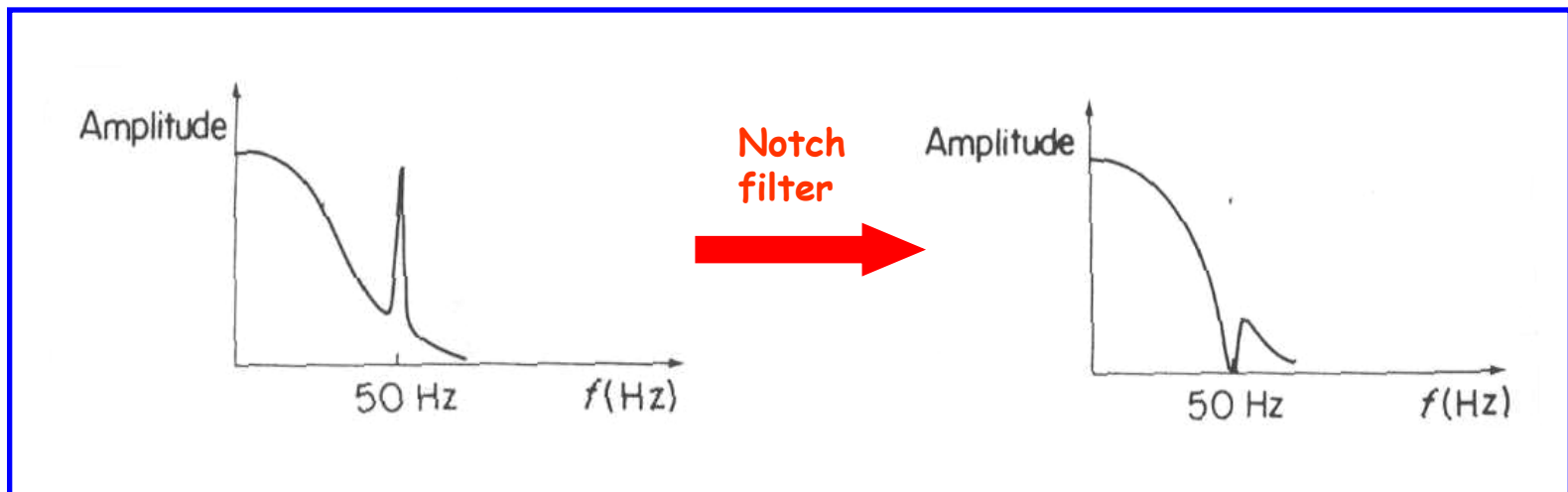


Notch filters

Si comportano in modo speculare a quello dei filtri sintonizzabili, ossia facendo passare tutte le frequenze tranne pochissime. Il guadagno in questo caso è unitario tranne che in uno stretto intervallo di frequenze.

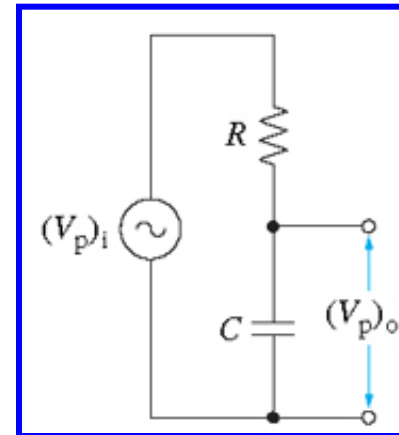
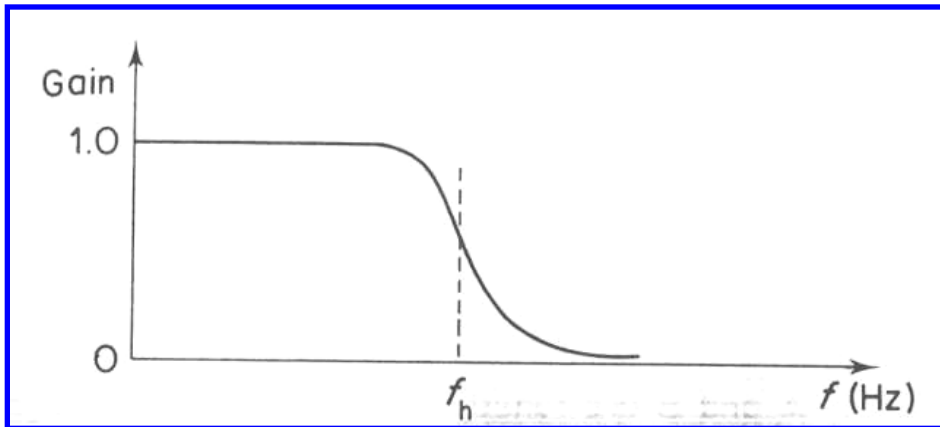


Sono solitamente impiegati per eliminare il rumore a 50 Hz dovuto alla tensione di rete:

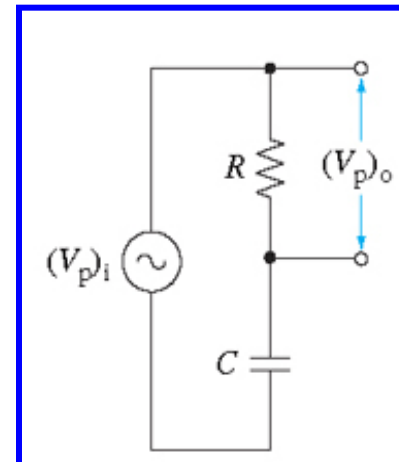
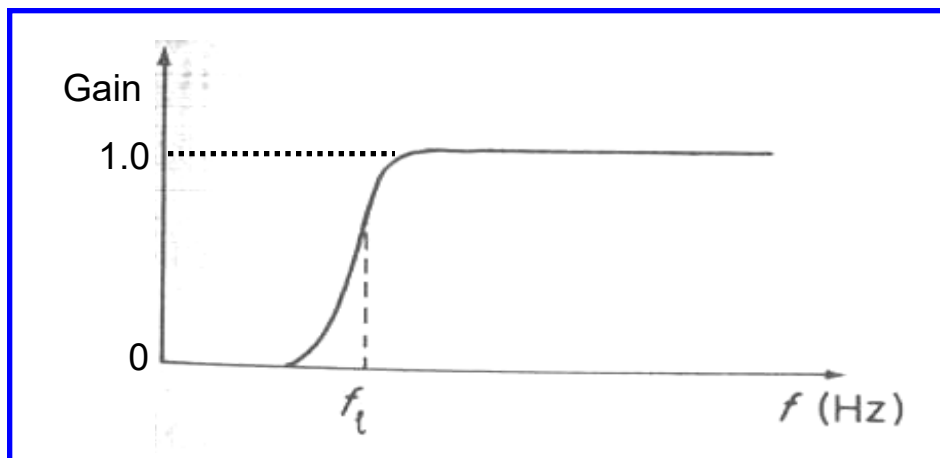


Filtri passa-basso, passa-alto, passa-banda

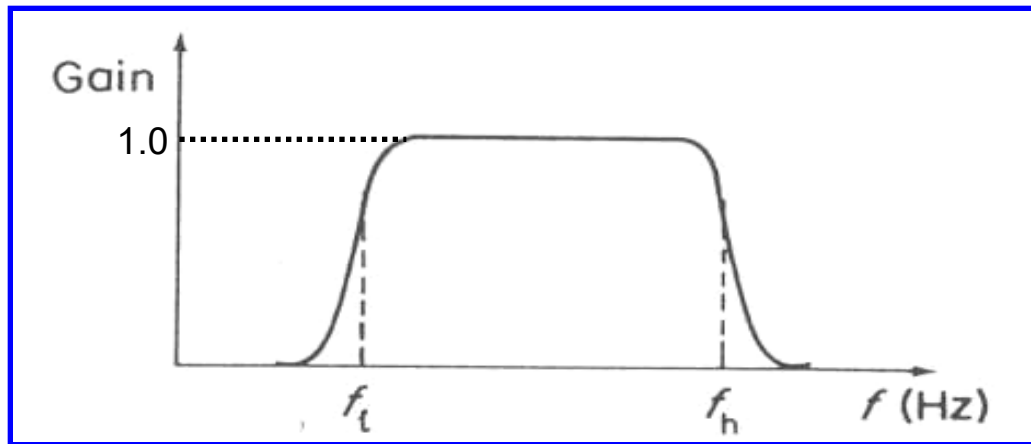
Sono in grado di far passare bande anche estese di frequenze comprese nel segnale. Il loro nome dipende dalla regione di frequenze che riesce a passare:



Filtro
passa-basso

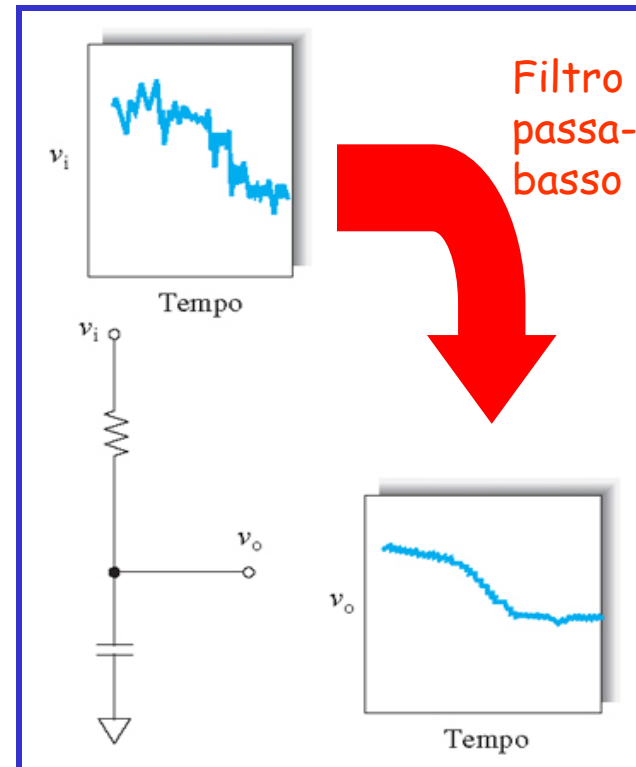


Filtro
passa-alto



Filtro
passa-banda

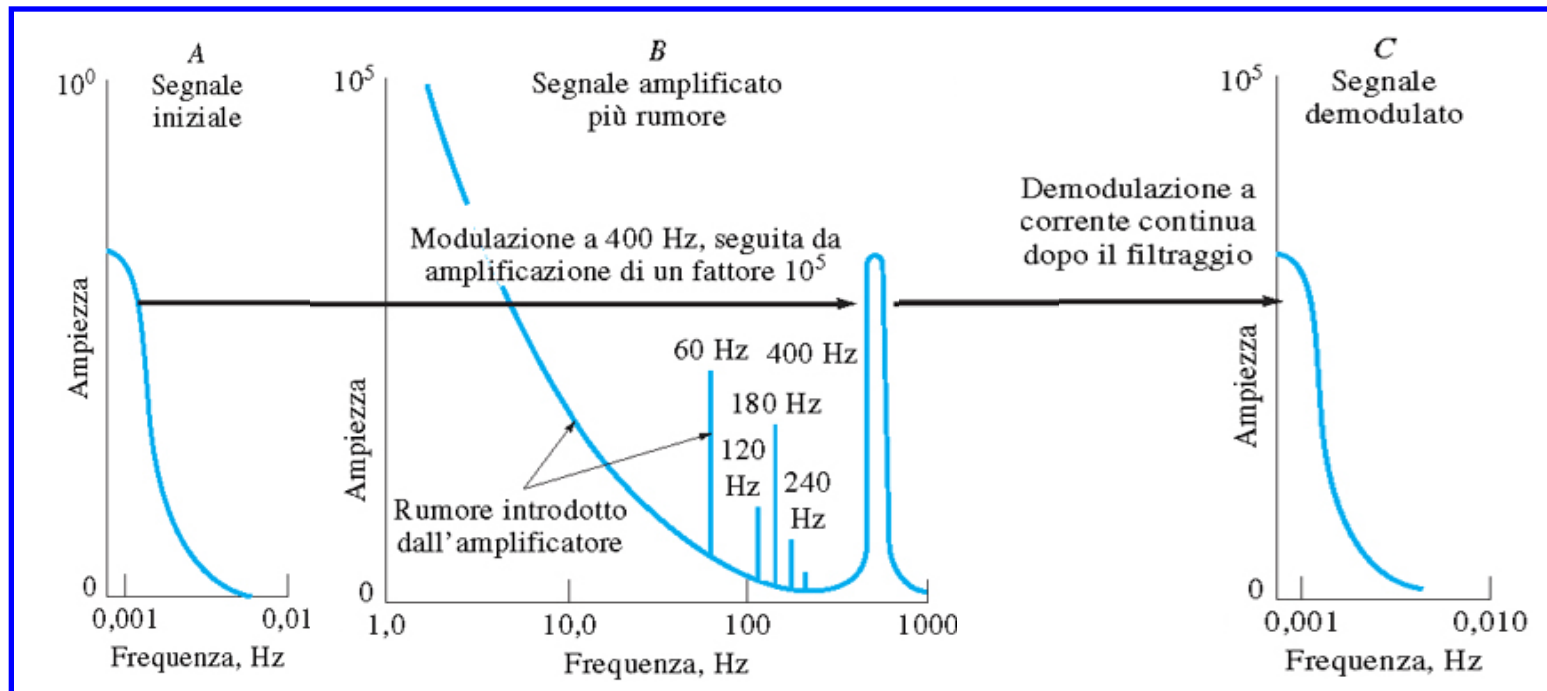
In generale i filtri passa-basso vengono impiegati per eliminare dai segnali analitici il rumore ad alta frequenza:



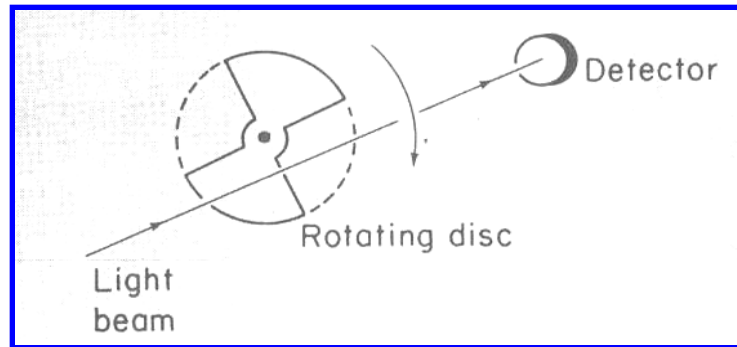
Se tuttavia **predominano nel rumore componenti a bassa frequenza** l'uso di filtri di questo tipo non aumenta significativamente il rapporto S/N. In questi casi si può ricorrere alla **modulazione del segnale**.

Modulazione

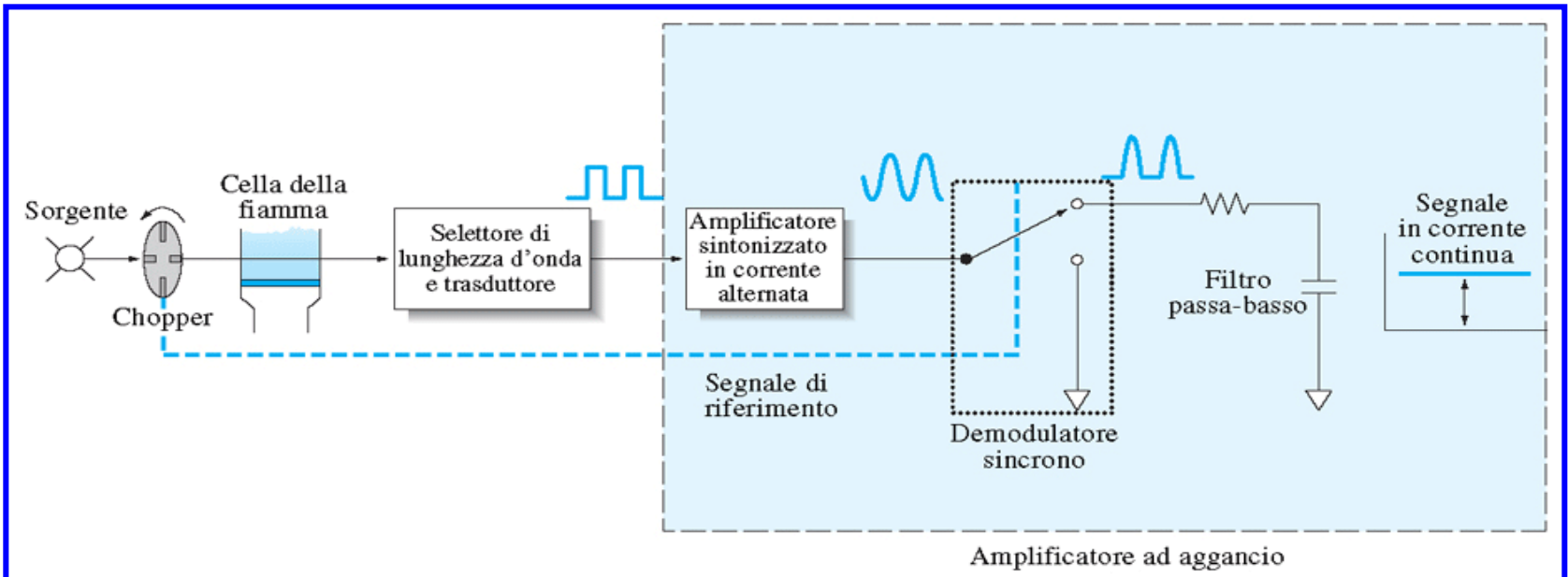
La modulazione di un segnale è l'operazione con cui le basse frequenze in esso comprese vengono convertite in frequenze superiori. Il segnale modulato può essere poi sottoposto a filtrazione con filtro passa-alto, per eliminare le componenti del rumore a bassa frequenza, ed infine demodulato, ossia riportato alla frequenza originaria:



Un tipico esempio di modulazione, di tipo meccanico, è l'impiego di **chopper** nelle tecniche spettroscopiche:



Nel caso della **spettroscopia di assorbimento atomico in fiamma** il chopper consente di modulare il segnale che arriva al rivelatore, trasformandolo in un'onda quadra che un **amplificatore ad aggancio (lock-in amplifier)** trasforma poi in un **segnale in corrente continua** correlato unicamente all'assorbimento della radiazione della sorgente:



Operazioni sul segnale mediante software

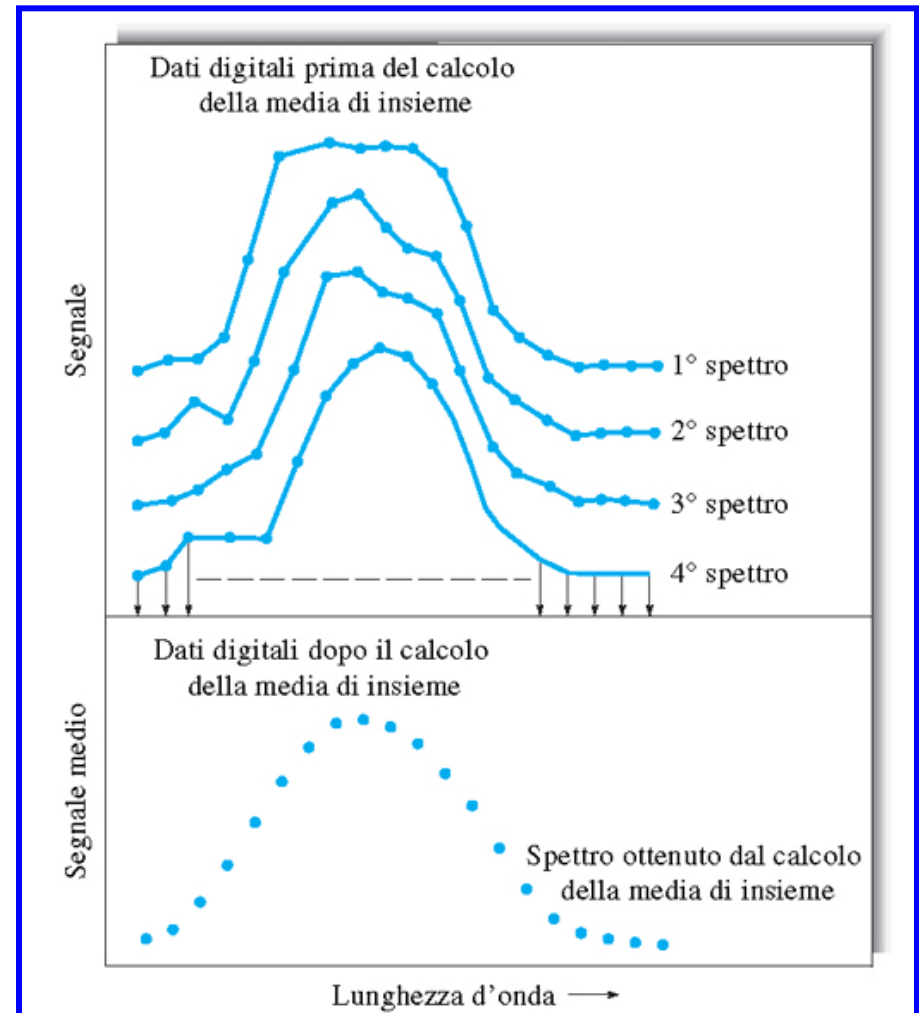
In questo caso si effettuano mediante un software operazioni matematiche sul segnale derivante dallo strumento e successivamente digitalizzato.

Calcolo della media d'insieme

E' un'operazione molto comune con **strumenti in grado di effettuare scansioni spettrali ad elevata velocità**, e quindi di acquisire più spettri dello stesso campione in breve tempo.

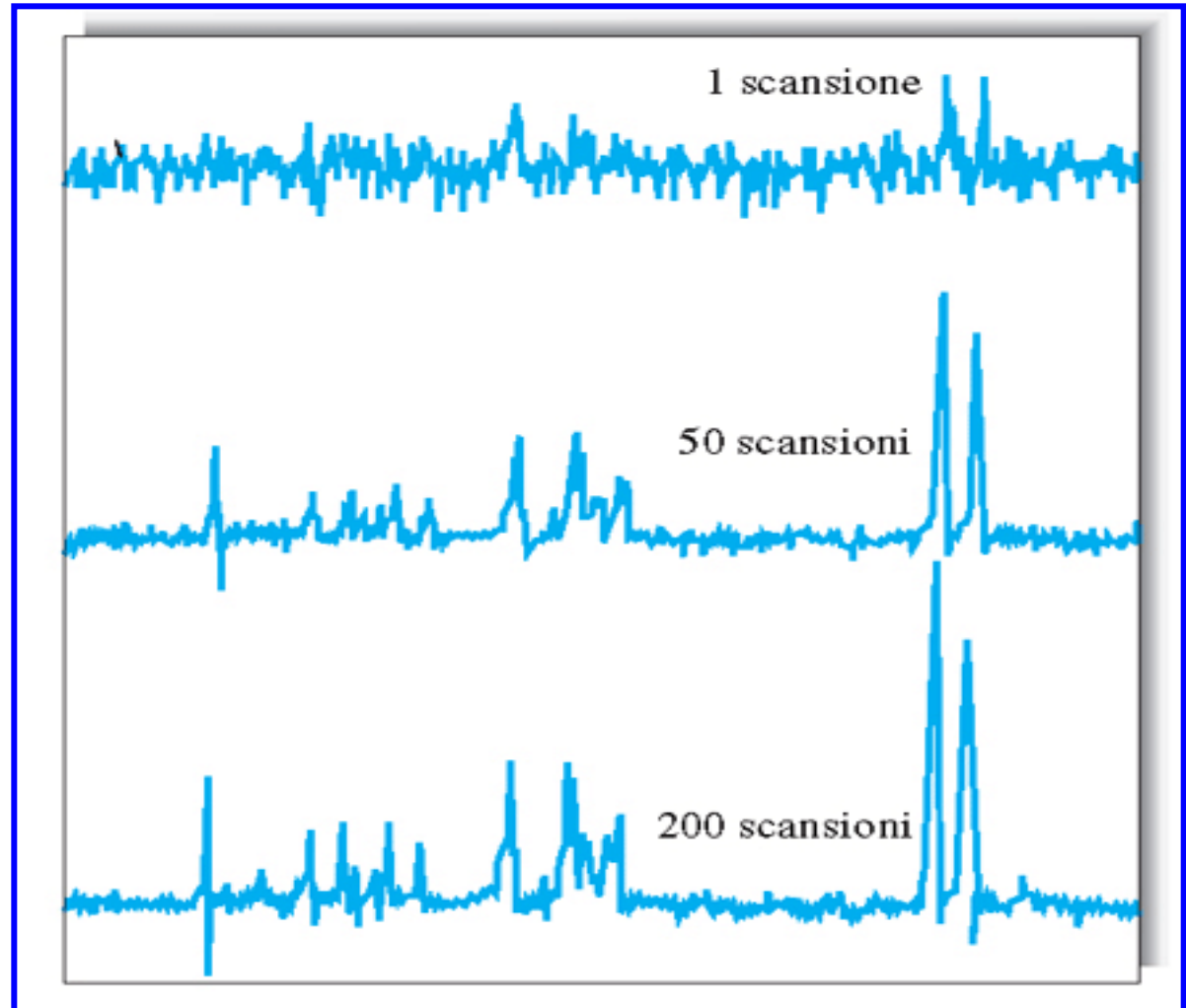
Il computer somma le intensità spettrali alle varie lunghezze d'onda derivanti dagli spettri acquisiti.

Al termine delle acquisizioni le intensità vengono mediate.



Detta S_x l'intensità del segnale alla generica λ_i (o, più in generale, sul canale i) ed N_x quella del rumore ad essa sovrapposto nel singolo spettro, si può dimostrare che il **rapporto S/N ottenuto dalla media d'insieme su n spettri** è pari a:

$$\frac{S}{N} = \sqrt{n} \frac{S_x}{N_x}$$

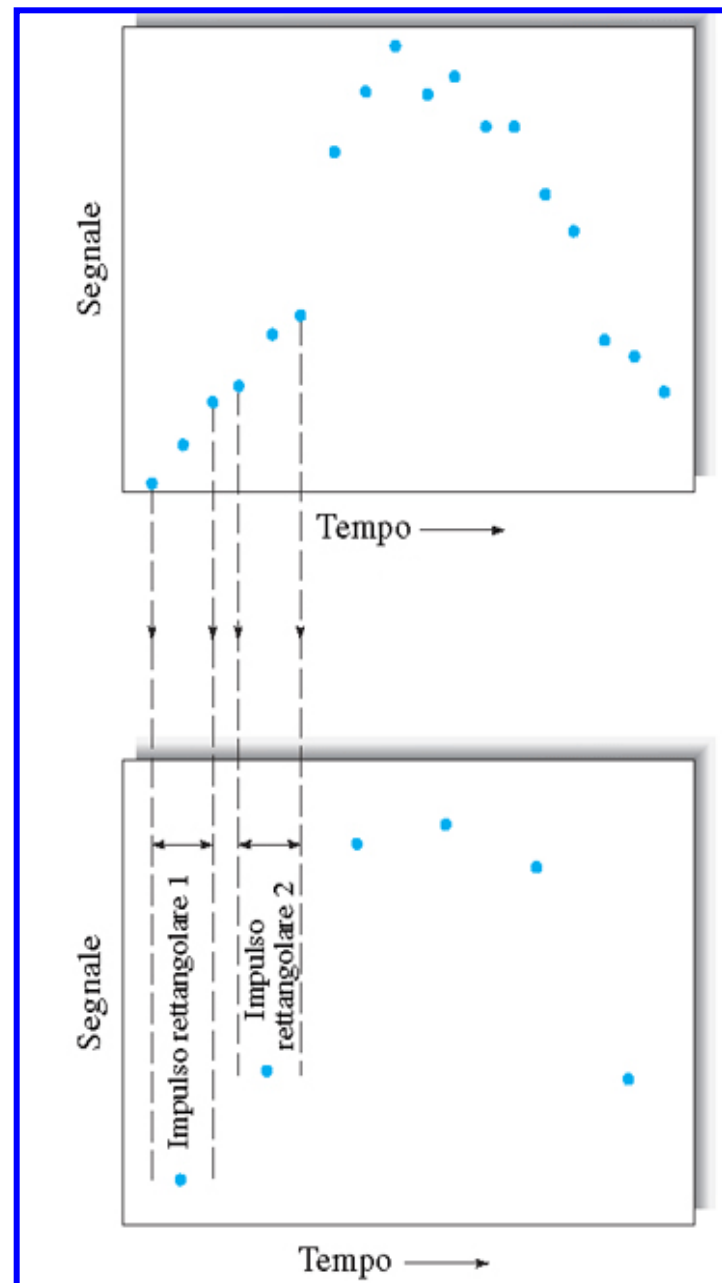


Smoothing

Lo smoothing e' una procedura digitale che consente di ridurre le irregolarità di un segnale legate al rumore.

L'assunto fondamentale del metodo è che il segnale analitico cambi lentamente (nel tempo o con la lunghezza d'onda, a seconda dei casi) e che la media di un piccolo numero di punti (canali) adiacenti sia una misura del segnale migliore di quella fornita dai singoli punti, perché consente di attenuare il rumore presente sui vari canali.

Una delle procedure di smoothing più diffuse si basa sulla media di impulso rettangolare (boxcar):

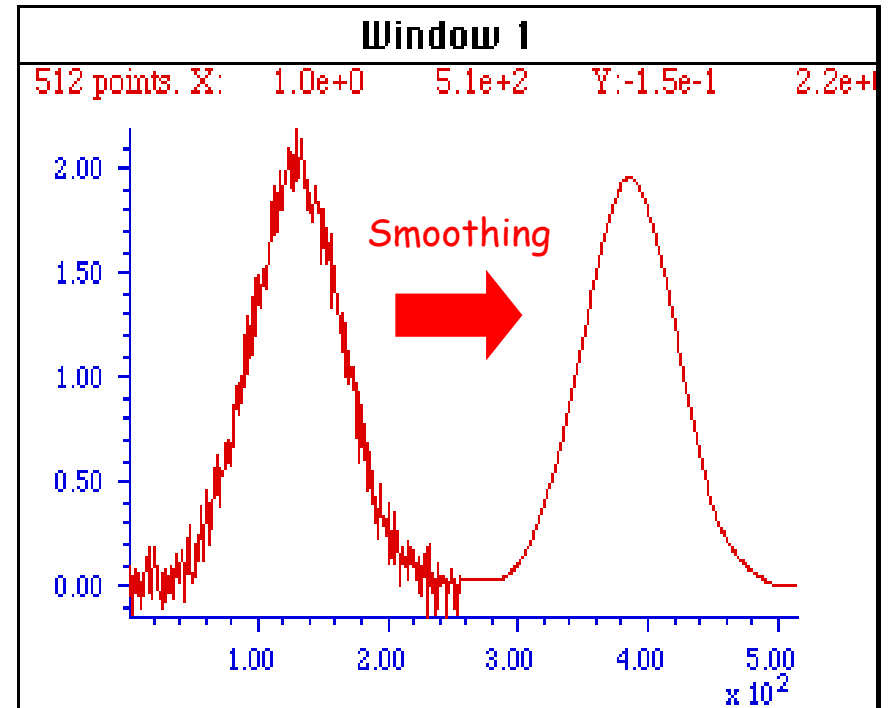


Matematicamente la media di impulso rettangolare implica che i responsi misurati sui canali coinvolti nello smoothing abbiano lo stesso peso statistico. Ad esempio, per lo smoothing su una finestra a tre canali centrata sul canale j la media S_j sarebbe data da:

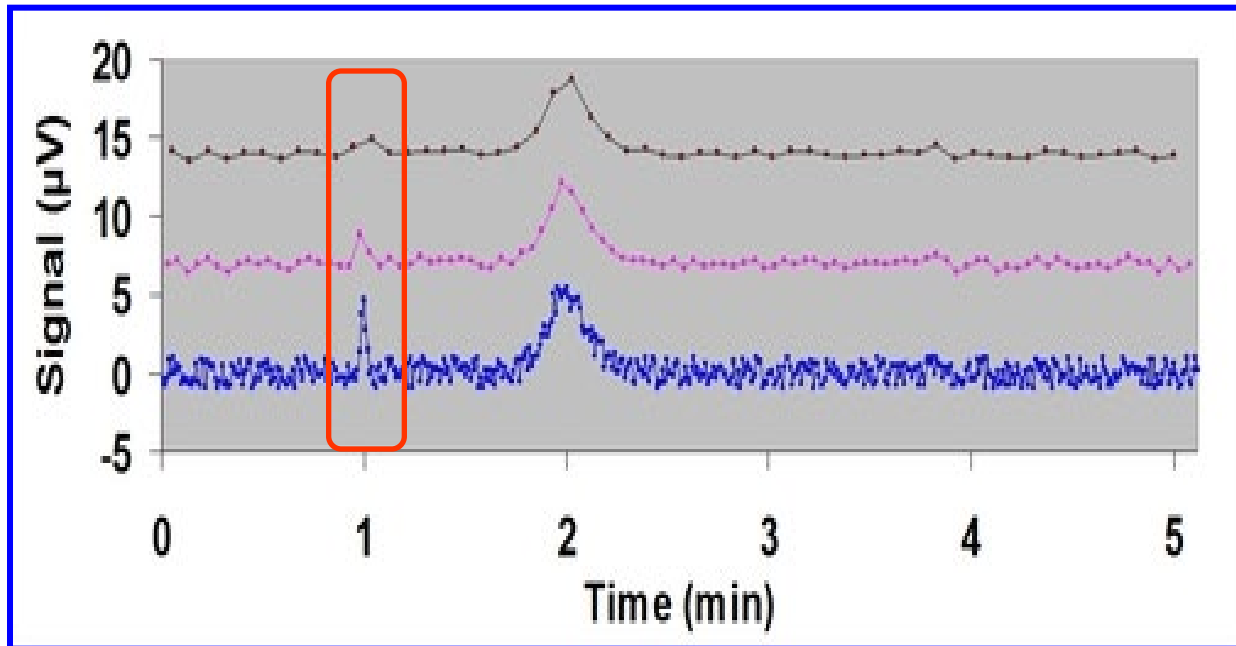
$$S_j = \frac{Y_{j-1} + Y_j + Y_{j+1}}{3}$$

Esistono, tuttavia, altri approcci di mediazione dei responsi ottenuti nei canali coinvolti, ad esempio la media di impulso triangolare, che pesa i responsi in modo inferiore via via che si procede verso le estremità della finestra di smoothing. Per uno smoothing triangolare a cinque punti risulta:

$$S_j = \frac{Y_{j-2} + 2Y_{j-1} + 3Y_j + 2Y_{j+1} + Y_{j+2}}{9}$$



La scelta dell'ampiezza della finestra di smoothing va effettuata con grande cautela perché, *se eccessiva, può causare una significativa distorsione del segnale:*



Nella figura il tracciato di colore blu mostra il segnale originale, quello in viola mostra i punti (e la relativa spezzata) ottenuti da uno smoothing basato sulla media di impulso rettangolare a cinque punti e quello nero i punti (e la spezzata) derivante dallo smoothing con media di impulso rettangolare a nove punti. Chiaramente la scelta della finestra a nove punti ha alterato moltissimo l'escursione di segnale osservata intorno ad 1 minuto, cancellandola quasi del tutto.

Filtrazione digitale

Si basa su tre operazioni successive, effettuate via software:

- ✓ trasformata di Fourier del segnale nel dominio del tempo (a), con determinazione del segnale nel dominio delle frequenze (b);
- ✓ eliminazione digitale delle frequenze legate al rumore, ad esempio con un filtro passa-basso (c);
- ✓ trasformata di Fourier inversa del segnale filtrato (d) per tornare al segnale analitico nel dominio del tempo con rumore attenuato (e):

