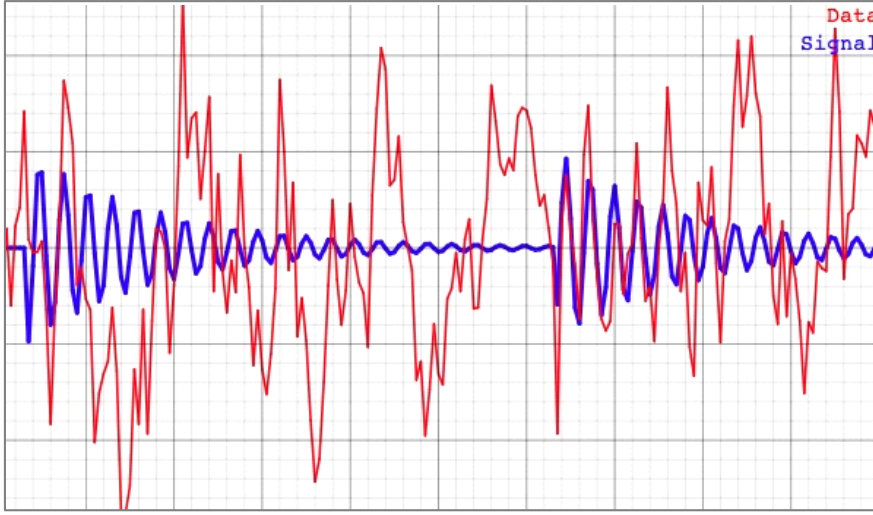


ENSTRUMENTAL ANALİZDE GÜRÜLTÜ

Ref. Enstrümantal Analiz, İşlem Amplifikatörleri, Elektrik ve Elektrik Devreleri-2

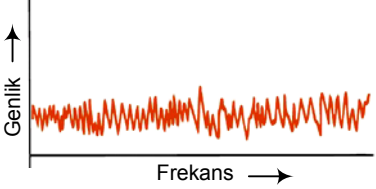
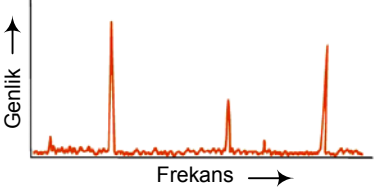
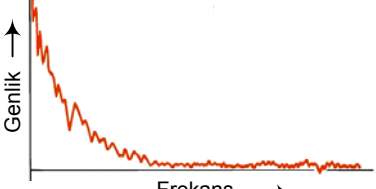
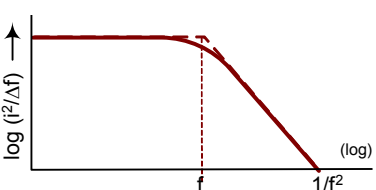
Data (Sinyal + Gürültü) + Sinyal



Gürültü ve Gürültü Kaynakları Sinyal/Gürültü Oranının Yükseltilmesi

Bir analitik yöntemin doğruluğunu ve hassasiyetini sınırlayan en büyük etken, "gürültü" denen yabancı ve istenmeyen sinyallerin varlığıdır; bunlar, ölçülecek analitik sinyalin üzerine binerler.

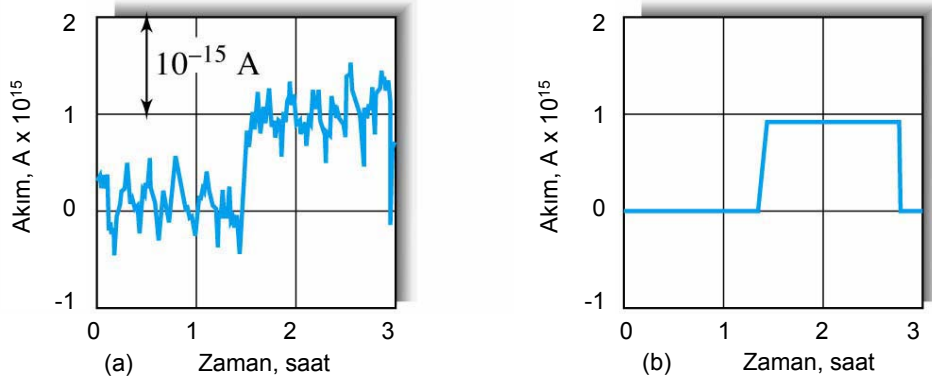
GÜRÜLTÜ VE GÜRÜLTÜ KAYNAKLARI

Gürültü	Tanımlama	Spektral Yoğunluk
Jonhson (Termal) Gürültüsü (beyaz spektrum) (Hızın rastgele sapması)	$i_{rms} = \sqrt{\frac{4 k T \Delta f}{R}}$ $v_{rms} = \sqrt{4 k T R \Delta f}$	
Shot (Vurma) Gürültüsü (beyaz spektrum) (p-n bağlantısındaki DC akım)	$i_{rms} = \sqrt{2 I e \Delta f}$	
Flicker (1/f) Gürültüsü (pembe spektrum) (Kristal dokuda tutulma)	$i_{rms} = \sqrt{K \frac{I}{f} \Delta f}$ $v_{rms} = \sqrt{K \frac{I^2}{f} \Delta f}$	
Burst Gürültüsü (Ağır metal iyonu kirlenmesi; altın, vs)	$i_{rms} = \sqrt{K \frac{I}{1 + (f / f_c)^2} \Delta f}$	

v_{rms} = gürültü voltajı (ortalama); k = Boltzmann sabiti (1.38×10^{-23} J/K); i_{rms} = akım dalgalanması; I = doğru akım (A); e = bir elektronun yükü (1.60×10^{-9} C); T = sıcaklık (K); R = direnç (Ω); Δf (Hz) = bant genişliği; K = sabit

Spektrofotometrik analizlerde karşılaşılan rasgele hatalar çeşitli değişkenlerden kaynaklanır; bunlar, enstrümanın dizaynı, dalga boyu aralığı, kaynağın şiddeti ve kararlılığı, transdüserin hassasiyeti, slit genişlikleri, ve analitin konsantrasyonudur. Kaydedici cihazlarda, spektrum kaydedilirken bu değişkenlerin bazıları değişebileceğinden durum daha da karmaşık bir hal alır. Örneğin, infrared cihazlar, en çok Johnson gürültüsüyle (dedektörlerinden dolayı) ve hücre yapısı ile sınırlandırılırlar. IR çalışmalarında, ışık yolu çok kısa olan dar hücreler kullanılır. Bu nedenle hücrenin bir kısmındaki örnek kalınlığı, diğer kısımlarındakinden farklı olur. Ayrıca, IR hücreler çok kolay bozulur ve atmosferden etkilenirler; yüzeylerin durumuna göre geçirgenlik farklılıklar gösterir. Kaynak Flicker'i de IR ölçmelerdeki kararsızlığı artırır, fakat Johnson gürültüsü ve hücre kararsızlıklarına göre önemsizdir.

Çeşitli UV ve görünür ışık fotometreler ve spektrofotometreler arasında farklı davranışlar görülür. En kaliteli cihazlardaki sınırlayıcı rasgele hata kaynağı hücre durumundan gelen kararsızlıktır. Bu cihazlarda hücrelerin doldurulup boşaltılma işlemlerinin, hücreyi yerinden çıkarmadan yapılması hatayı azaltan önemli bir önlemdir; yine de, hücre kararsızlığı bu cihazların performansını sınırlar.



2007 Thomson Higher Education

<http://iteach.ncku.edu.tw/course/c3151/c326320/syllabus/Ch05.pdf>

Şekil-(a): Bir DC sinyalinin kaydedici görüntüsü, ve Şekil-(b) aynı sinyalin gürültüden arındırıldığı haldeki teorik çizimi

Örneğin, akım ölçmesinde gürültünün etkisi, ince bir DC sinyalinin (10^{-15} A) bir kaydedicideki görünümü veren Şekil(a)'daki grafikten görülebilir. Şekil(b), aynı sinyalin gürültü olmadığı haldeki durumunu gösteren teorik bir eğridir. Sinyal kuv-

veti düşük olduğunda, temel termodinamik ve kuvantum etkileri nedeniyle Şekil-(b)'deki gibi bir eğri elde edilemez.

Küçük bir gürültülü sinyalin kuvvetlendirilmesi ölçümün tayin sınırlarında veya hassasiyetinde bir iyileştirme yapmaz. Bu durumda hem gürültü ve hem de normal sinyal aynı derecelerde kuvvetlenir; ayrıca, kuvvetlendirici aletten de ilave gürültü sinyalleri eklenir.

Gürültü, büyüklüğü analit sinyaline yaklaştıkça çok önemli bir engelleyici haline gelir. Bir kimyasal ölçümden alınan çıkışın kalitesini tarif etmek için, mutlak gürültü seviyesinden daha yararlı bir parametre olan, "sinyal/gürültü, S/N" oranı tarif edilir. Bir ölçümün sinyal/gürültü oranı, sinyal ve gürültüyü tanımlayan akımlar, voltajlar, veya güç terimleri ile, veya, "desibel" terimi ile tarif edilebilir.

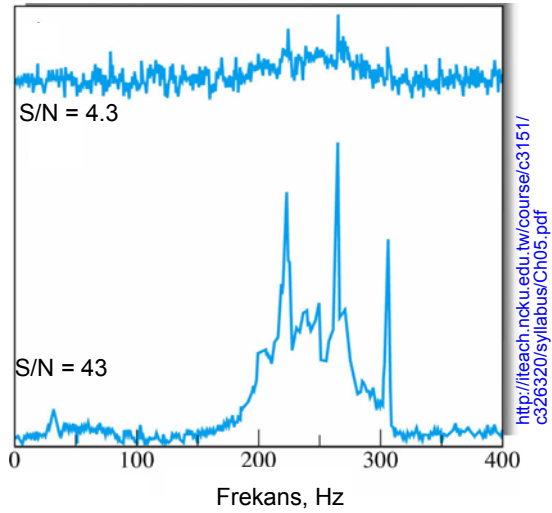
$$\frac{S}{N} \text{ (desibel)} = 20 \log \frac{\text{sinyal voltajı veya akım}}{\text{gürültü voltajı veya akım}}$$

Bir cihaz için rasgele gürültü, bir şahitle 20-30 kez ölçme yapılarak saptanır. Ölçmelerin standart sapması gürültü olarak belirlenir.

$$s = N = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_n - \bar{x})^2}{(n - 1)}}$$

x_n gözlenen parametre ve \bar{x} , n ölçmenin ortalamasıdır.

Şekilde bu kural görülmektedir; üstteki eğri progesteronun sinyal/gürültü oranı yaklaşık 4.3 olduğu haldeki nükleer magnetik rezonans spektrumdur; alttaki egride bu oran 43 tür. S/N oranı düşük olduğunda piklerin bazıları vardır, fakat tamamı gözlenememiştir.



Gürültü Kaynakları

Bir enstrumantal analiz yönteminde enstrumantal ve kimyasal gürültülerle karşılaşılır. Bir cihazın her bileşeninden gürültü oluşabilir, bunlar kaynak, transduser, sinyal prosesörü, ve okuma aletidir. Bu bileşenlerden gelen gürültü çeşitli tiplerde ve çeşitli nedenlerden olabilir.

Cihaz gürültüsünden başka, bir analizin sonucu, analitin kendisinden kaynaklanan bir başka tip gürültüden etkilenir. Kimyasal gürültülere, bir reaksiyonun tamamlanmaması, yan reaksiyonlar, örnek matriksindeki bileşenlerin girişimleri, ve reaksiyonlara kontrol edilemeyen sıcaklık etkileri neden olur. Örneğin bir titrasyon sırasında analit çözeltisi ile bir reagentin karıştırılmasının yetersiz olması, analit konsantrasyonunu izleyen elektrod sisteminin potansiyelinde dalgalanmalara (veya gürültüye) yol açar. Bir elementin atomik spektrumunu uyarmak için kullanılan bir ark kaynağının kontrol edilemeyen sıcaklık değişiklikleri, konsantrasyonu belirten hat şiddetinde önemli dalgalanmalara neden olur. Bu tip gürültü enstruman gürültüsünden daha önemlidir.

Spektrofotometrik analizin doğruluğu ve hassasiyeti, cihazdan gelen kararsızlıklar ve gürültü nedeniyle çoğu zaman sınırlıdır. Cihaz gürültüsünün spektrofotometrik ölçmelerin hassasiyetine etkisini anlayabilmek için, önce bunların öğrenilmesi yararlı olacaktır.

Bir spektrofotometrik ölçme üç aşamada gerçekleştirilir:

- %0 T ayarı
- %100 T ayarı
- Örneğin %T değerinin ölçülmesi

Bu aşamaların her birinde oluşabilecek kararsızlıklar birleşerek son okuma %T değerinde değişik okumalara neden olur. Bu farklılık Beer kanunundan çıkarılabilir. Beer kanununu,

$$A = \epsilon c b$$

$$A = -\log T \quad \epsilon c b = -\log T$$

$$c = -\frac{1}{\epsilon b} \log T = \frac{-0.434}{\epsilon b} \ln T$$

Bu denklemin b ve c sabit olduğu haldeki kısmi türevi,

$$\partial c = \frac{-0.434}{\varepsilon b T} \partial T$$

Burada ∂c , enstrumanda gürültü veya kararsızlık olması halinde T değerinin ∂T kadar değişmesi durumundaki c konsantrasyonundaki değişikliklerdir. Eşitliklerden aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{\partial c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \times \frac{\partial T}{T}$$

Üç ölçme kademesinde T'de olabilecek "relatif" kararsızlık (hata) veya gürültü $\partial T/T$ ile, konsantrasyondaki hata ise $\partial c/c$ ile gösterilir. Gürültü ∂T 'nin en iyi ölçümü standart sapma s_T ile saptanır.

Standart sapma, bir seri ölçme için şu şekilde verilir.

$$s_T = \partial T = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i - T)^2}{N - 1}}$$

Burada T_i , N defa yapılan ölçmelerde T için okunan değerlerin her biri, T ise tüm okumalar için hesaplanan ortalama değerdir. Son iki eşitlikten relatif standart sapma konsantrasyon cinsinden ifade edilebilir (s_c/c). (Deneysel olarak s_T bulunabilir; örneğin T için 20 okuma ($N = 20$) yapılmış olsun, bu değerler yukarıdaki denklemde yerine konarak s_T hesaplanır.)

$$\frac{s_c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \times \frac{s_T}{T}$$

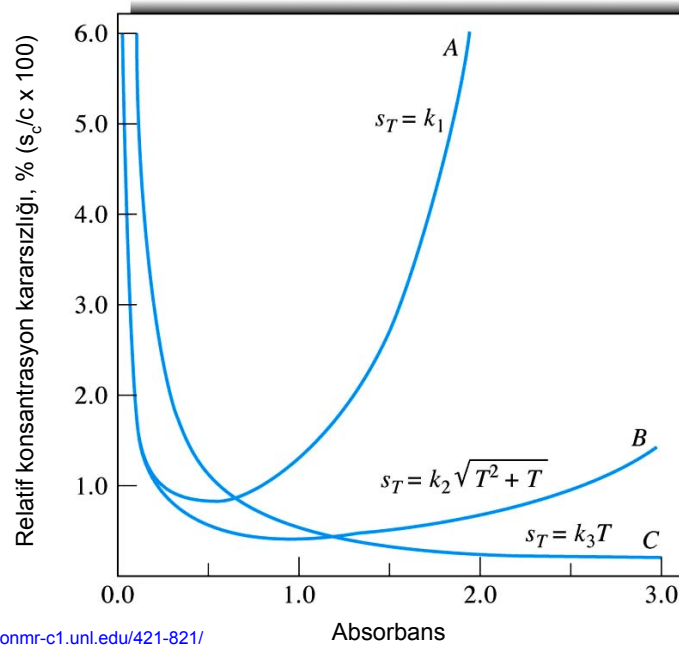
Bu eşitliğe göre fotometrik bir konsantrasyon ölçümündeki konsantrasyonun geçirgenliğin büyüklüğü ile karmaşık bir bağıntıda olduğu görülür. (Hatta gerçekteki durum eşitlikte görüldüğünden daha da karmaşıktır çünkü s_T 'de, pek çok koşulda T'ye bağımlıdır.)

Bir sistem için gürültü (s_T) üç farklı parametreye göre ifade edilebilir (k_1, k_2, k_3 sabit):

- T'den bağımsızdır: $s_T = k_1$
 - %0 T gürültüsü: Ölü akım vurma gürültüsü; ölü akım fazla gürültüsü, amplifikatör fazla gürültüsü

- Dedektör Johnson gürültüsü: (sadece termal dedektörlerde)
- Sınırlı okuma rezolusyonu
- Amplifikatör vurma gürültüsü
- $(T^2 + T)^{1/2}$ ile orantılıdır: $s_T = k_2 (T^2 + T)^{1/2}$
 - Dedektör vurma (shot) gürültüsü (sadece foton dedektörü)
- T ile orantılıdır: $s_T = k_3 T$
 - Kaynak fliker gürültüsü
 - Hücre durumu kararsızlığı

Çeşitli enstrümantal gürültü kaynaklarının neden olduğu relatif konsantrasyon kararsızlıklarına bir örnek aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Gerçekten gözlenen gürültü kompleks bir karışımdır ve tam olarak tanımlanamaz. Yine de bazı gürültü tipleri ve enstrümantal kararsızlık kaynakları ayırt edilebilir.

Örneğin, aşağıdaki gibi bir gruplandırma yapılabilir.

1. %0 T Kararsızlığı (Hatası)
2. Okuma Resolusyonundan Gelen Hatalar
3. Hücrenin Durumundan Gelen Kararsızlık
4. Johnson Gürültüsü
5. Sinyal Vurma (Titreşim) Gürültüsü
6. Flicker Gürültüsü
7. Çevresel Gürültü

1. %0 T Kararsızlığı (Hatası)

%0 T hatası transdüserler ve amplifikatörlerle ilgili üç tip hatayı kapsar; adından da anlaşıldığı gibi, bunlar $T = \%0$ ayarının yapılmasıyla ilgilidir. Bu tip hatalar:

- Işının dedektöre gitmesini engelleyen kapaktan ışın sızması,
- Kapağın hareketiyle oluşan titreşim etkileri, ve
- Transduser ve amplifier sistemlerindeki sıcaklık dalgalanmalarından kaynaklanır.

2. Okuma Resolusyonundan Gelen Sınırlandırma

Bazı Ticari Spektrofotometrelerin hassasiyeti okuma aletlerinin resolusyonu ile sınırlandırılmıştır. Örneğin, toplam skalasının $\pm\% 0.5$ 'i kadar bir hassasiyetle okumaya olanak veren bir cihazın kararsızlığı (s_T) $\pm 0,005 T$ dir. Bu kararsızlık T 'ye bağımlı da değildir; Bu nedenle, konsantrasyondaki relatif hataya etkisi %0 T ve Johnson gürültüsünde olduğu gibidir.

3. Hücrenin Durumundan Gelen Kararsızlık

Tüm hücrelerde ufak tefek kusurlar vardır. Bu nedenle, kaynakla hücrenin değişik kısımlarının yüz yüze gelmesiyle farklı yansıma ve saçılma kayıpları olur; ölçülen transmisyonda da bu farka uygun değişikliklerin olması kaçınılmazdır. Yüksek-

kaliteli hücrelerde bu tip kusurlar en düşük düzeydedir. Hücrelerin çizilmiş ve kirliliği olması, geçirgenliğin hücrenin durumuna olan bağımlılığını artırır.

Hücrelerin temizlenmesi ve yerleştirilmesinde çok dikkatli davranılması halinde bile hata kaynakları yok edilemez. Spektrofotometrik ölçmelerde doğruluğu etkileyen (sınırlayan) en önemli faktör hücrelerin durumudur. Bu etkiyi azaltacak bir yöntem, kalibrasyon ve analiz süresince hücrelerin yerinden hiç çıkarılmamasıdır; hücrelerin yıkanması, çalkalanması, ve yeni standartlar ve örneklerin konulması, hücreler çıkarılmadan bir şırınga ile yapılır. Bu işlemler sırasında hücrelere dokunmaktan ve sarsmaktan kaçınılmalıdır.

Rothman, Crouch, ve Ingle hücrenin durumundan gelen kararsızlıkların, kaynak Flicker gürültüsüyle aynı davranışta olduğunu göstermişlerdir; yani, s_T , geçirgenlik ile orantılıdır ve konsantrasyon kararsızlığı aşağıdaki denklemlerle verilir. (s_c/c relatif kararsızlık veya gürültü, s_T standart sapmadır.)

$$\frac{s_c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \times \frac{s_T}{T}$$

4. Johnson Gürültüsü

Johnson gürültüsü, dirençli devre elemanlarındaki elektronların ısı tesiriyle hareketlenmelerinden kaynaklanır. Bu hareket, direnç elemanda belirli bir yönde ilerleyen elektronların ortalama sayısını aniden artırır veya azaltır. Johnson gürültüsü akımın büyüklüğüne bağlı değildir; gerçekte, akım olmadığı zaman ortaya çıkar. Johnson gürültüsü, fotometreler ve spektrofotometrelerin tüm dedektör ve elektronik kısımlarında bulunur. Diğer gürültü kaynaklarına kıyasla çok küçüktür ve tüm pratik uygulamalarda ihmal edilebilir; İstisna, IR ışın veren ısı dedektörleridir. Bu dedektörlerle çalışıldığında Johnson gürültüsü spektral ölçmelerin hassasiyetini sınırlayacak kadar etkili olur. Tersine UV ve görünür bölgelerdeki Johnson gürültüsü fototüplerde, fotomultiplier tüplerde, ve amplifikatörlerde olduğundan, ölçmeleri etkilemez.

Johnson gürültüsünün büyüklüğü termodinamik yorumlarla çıkarılır ve aşağıdaki denklemlerle verilir.

$$v_{rms} = \sqrt{4 k T R \Delta f}$$

v_{rms} , Δf (Hz) band genişliğindeki frekans voltajı, k Boltzman sabiti (1.38×10^{-23} J/derece), T mutlak sıcaklık, ve R direnç elementinin ohm cinsinden direncidir.

Johnson gürültüsü frekans band genişliğine bağlı olduğu halde frekanstan "bağımsızdır"; bu gürültüye bazan, tüm görünür frekansları içeren beyaz ışıktan esinlenerek, "beyaz gürültü" de denir. Johnson gürültüsü direncin fiziksel büyüklüğüne de bağlı değildir.

5. Vurma veya Darbe (Shot) Gürültüsü

Bağlantı bölgesinde elektronlarda veya diğer yüklü taneciklerdeki yük transferi akım oluşmasına ve dolayısıyla vurma gürültüsüne neden olur. Tipik bir elektronik devrede bu bağlantılar p ve n yüzeyleri arasındadır; fotoseller ve vakum tüplerinde bağlantılar, anot ve katot arasındaki boşluktur. Her iki durumda da bağlantıda tek tek elektron transferleri meydana gelecek bir seri kuvantize olaylar sonucu akımlar oluşur. Böylece, an ve an çeşitli dalgalanmalarla bir seri rasgele akım doğar. Olay rasgele olduğundan, akım dalgalanmasının büyüklüğü bir statistik konusudur, yani,

$$i_{rms} = \sqrt{2 I e \Delta f}$$

denklemi ile verilir. i_{rms} , ortalama doğru akım I ile ilişkili ortalama-kare-kök akım dalgalanmasıdır. e elektrondaki yük (1.6×10^{-19} C), ve Δf çalışılan frekansın band genişliğidir. Johnson gürültüsü gibi vurma gürültüsü de "beyaz" spektrumdadır.

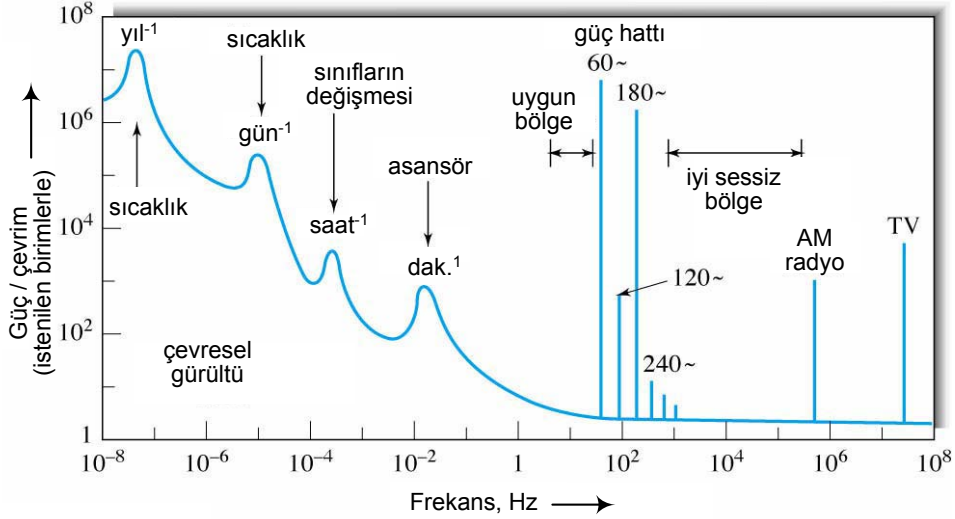
Sinyal vurma gürültüsü, UV ve görünür ışık fotometre ve spektrofotometrelerde yapılan transmittans veya absorbans değerlerinin doğruluğunu bazen sınırlarlar. Bu durum infrared cihazlarda önemsiz seviyelerdedir.

6. Çevresel Gürültü

Çevresel gürültü, etraftan gelen çeşitli gürültülerin karmaşık bir sonucudur. Çevresel gürültünün çoğu, bir cihazdaki her bir iletkenin etraftaki elektromagnetik ışını toplayıp bir elektrik sinyaline çevirmesinden kaynaklanır. Elektromagnetik kaynaklar çok çeşitlidir, AC güç hatları, benzin motorlarındaki yakma sistemleri, ark anahtarları, elektrik motorlarındaki fırçalar, aydınlatma, ve iyonosferik bozulma bunlardan bazılarıdır. Bu kaynaklardan, güç hatları gibi, bazılarının verdiği gürültülerin frekans genişlikleri sınırlıdır.

Aşağıda verilen şekildeki gürültü spektrumunda düşük frekanslar bölgesindeki gürültünün büyük ve sürekli olduğu görülür. Bu gürültü flicker gürültüsü özelliğindedir; kaynakları bilinmez.. Flicker gürültüsünün üzerine binmiş olan gürültü pikleri

ise yıllık ve günlük sıcaklık dalgalanmaları ve laboratuvar binasının kullanımı ile ilgili diğer periyodik olaylara aittir.



2007 Thomson Higher Education

<http://teach.ncku.edu.tw/course/c3151/c326320/syllabus/Ch05.pdf>

Bir üniversite laboratuvarındaki çeşitli çevresel gürültü kaynakları

Şekilde, çevresel gürültünün düşük olduğu iki sakin- frekans bölgesi bulunur. Çoğu kez sinyaller, sinyal işlemi sırasında, bu frekanslara dönüştürülerek çalışmanın gürültüsüz bölgeye düşmesi sağlanır.

Bir analizde yüksek hassasiyet ve doğruluk elde etmek için alınması gereken önlemler oldukça azdır. Oysa, laboratuvar cihazlarının çoğu küçük bir çaba ile S/N oranı yükseltilerek daha hassas ve doğru sonuçlar alınması sağlanabilir. Örneğin, bir kimyasal sentezdeki ağırlık tayinlerinde veya bir yüzme havuzunda renk kıyaslaması yöntemiyle yapılan klorür analizinde alınan sinyaller gürültüye göre oldukça büyüktür. Sonuçların hassasiyet ve doğruluğu yükseltmek istendiğinde, S/N oranı bunu sınırlar, bu oranın büyütülmesi gerekir.

7. Flicker Gürültüsü

Flicker gürültüsü, büyüklüğü, gözlenen sinyalin frekansı ile ters orantılı olan bir gürültüdür; buna bazan "1/f" gürültüsü de denir. Flicker gürültüsü 100 Hz 'den düşük frekanslarda önemlidir. DC amplifikatörleri, metreler ve galvanometrelerin uzun süreli kullanımlarında flicker gürültüsü çıkar.

Fotometreler ve spektrofotometrelerdeki Flicker gürültüsü, büyük ölçüde, ışın kaynağından ileri gelir. Flicker gürültüsünün büyüklüğü teorik olarak bulunamaz. Kaynaktan gelen kararsızlıklar aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\frac{s_c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \times \frac{s_T}{T}$$

s_c/c relatif kararsızlık veya gürültü, s_T standart sapmadır. Bu eşitliğe göre fotometrik bir konsantrasyon ölçümündeki konsantrasyonun geçirgenliğin büyüklüğü ile karmaşık bir bağıntıda olduğu görülür.

Flicker gürültüsünden kaynaklanan konsantrasyon hatası, yüksek absorbanlarda hızla düşer ve sifıra ulaşır. Düşük absorbansta bir spektrofotometrik ölçümedeki toplam kararsızlık, çoğunlukla, Flicker gürültüsü ile daha önce incelenen gürültülerin toplamından oluşur; diğer üçünün katkısının az olduğu durumlar nadirdir.

SİNYAL/GÜRÜLTÜ ORANININ YÜKSELTİLMESİ

Sinyal/gürültü sınırlamasını yenmek için iki yöntem vardır:

- Donanımlar: Uygun cihaz dizaynları ile gürültüyü azaltmak amaçlanır.
- Yazılımlar: Sinyali gürültüden ayırmak için bazı sinyal-ortalama yöntemlerinin uygulandığı yöntemlerdir.

1. Donanımlar; Uygun Cihaz Dizaynları

Sinyal/gürültünün yükseltilmesinde bazı donanımlar ve teknikler vardır. Bunlardan bazıları:

- Topraklama ve Koruma (Maskeleme)
- Fark ve Cihaz Amplifikatörleri
- Analog Filtreleme
- Modülasyon
- Signal Chopping; Chopper Amplifierler
- Lock-in Amplifierler

Topraklama ve Koruma (Maskeleme)

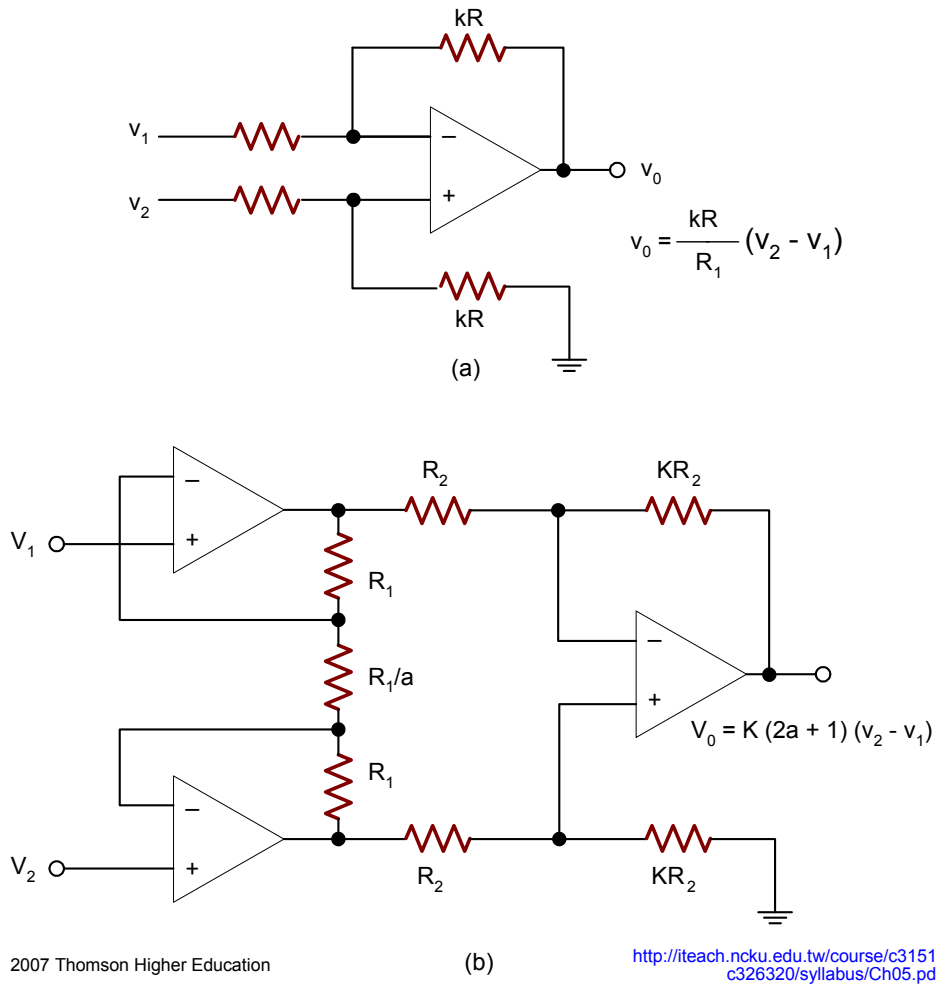
Çevredeki elektromagnetik ışıktan oluşan gürültü koruma, topraklama, ve iletkenlerin kısaltılmasıyla azaltılabilir. Koruma, bir devreyi, veya bir devredeki bazı telleri toprakla bağlantısı olan iletken bir madde ile çevirmektir. Bu durumda elektromagnetik ışın koruyucu tarafından absorblanacağından içerde kalan iletkenlere kadar ulaşamaz; böylece cihaz devresinde gürültü oluşması engellenir.

Cam elektrod gibi, bir yüksek-impedans transduserinin çıkışı kuvvetlendirildiğinde koruma çok önemlidir. Böyle bir durumda, çok az akımlar (tesirle) bile oldukça büyük voltaj düşmelerine ve dolayısıyla büyük voltaj dalgalanmalarına neden olurlar.

Fark ve Cihaz Amplifikatörleri

Transdusede bulunan gürültüyü azaltmak için fark amplifieri ve cihaz amplifieri kullanılır. Transduser devresinde yaratılan herhangi bir gürültü çok kritiktir, çünkü

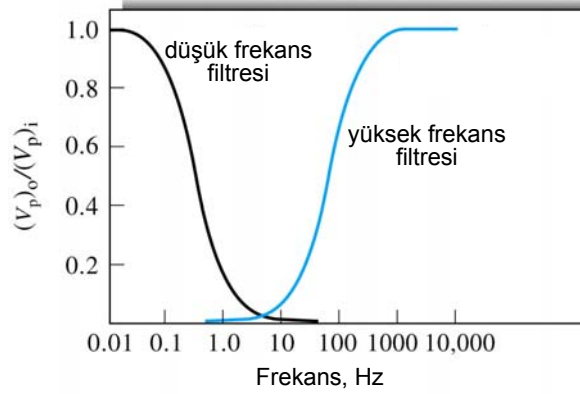
cihazın okuma ekranında kuvvetlendirilmiş şekliyle ortaya çıkar. Bu tip gürültünün zayıflatılması için, pek çok cihazda birinci kademe kuvvetlendirmede bir fark amplifikatörü kullanılır. Transduser devresinde oluşan AC sinyali çeviren ve çevirmeyen uçlarla aynı fazdadır; çıkışta gürültü sinyalleri birbirini yok ederler (Şekil-a). cihaz amplifieri bir transduser sinyalindeki gürültüyü azaltırken istenilen sinyali seçici olarak yükseltir (Şekil-b). Her iki giriş gürültüsünün etkisini azaltmak için cihaz amplifieri; devrenin kazancı R_1/a ve KR_2 dirençleri tarafından kontrol edilir.



Şekil-(a): Bir fark amplifiatörü, ve (b) bir cihaz amplifikatörü

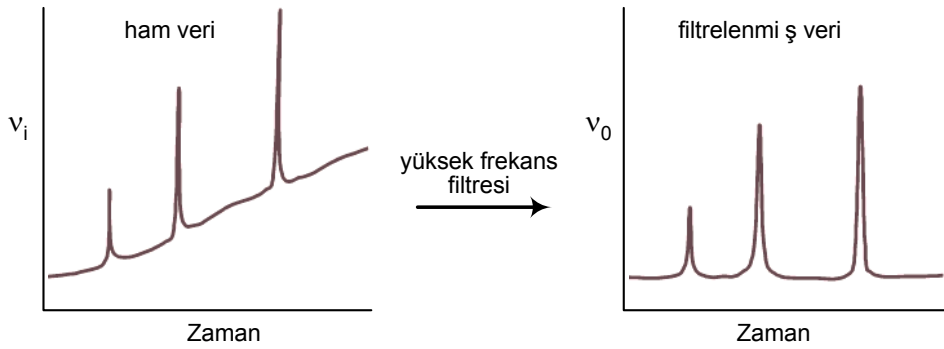
Analog Filtreler

Frekansı, incelenen frekanstan farklı olan gürültüyü uzaklaştırmak, özel frekansları seçmek için analog filtreler kullanılır. Analog filtre tipleri; Yüksek frekans filtresi, düşük frekans filtresi ve band filtrelerdir.



http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/chemistry/chemtra/postgrad/taughtmasters/mscim0/ch9/15/for_ho_week3.ppt#71

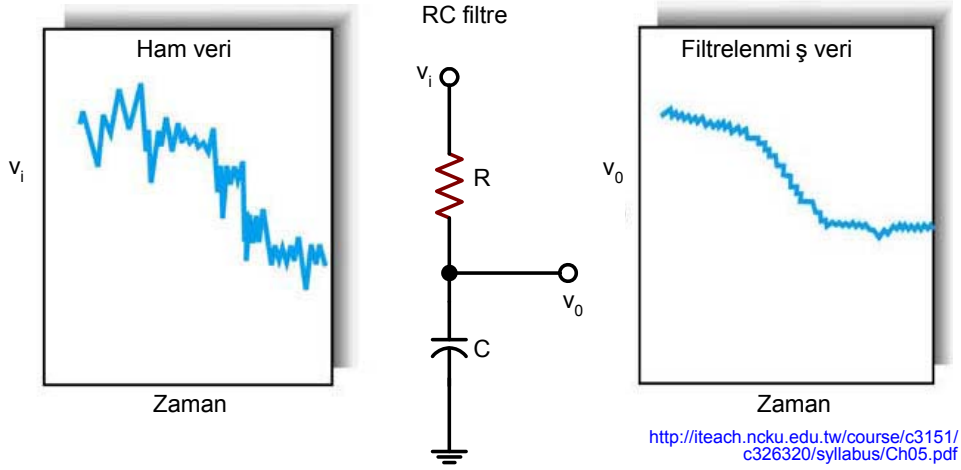
Yüksek frekans filtresi: Yüksek frekans filtresi; yüksek frekanslı analitik sinyalleri kaydeden enstrümanlar için kullanılır; düşük frekanslı gürültüyü (flicker ve sinyal drift gürültü gibi) uzaklaştırırken yüksek frekanslı sinyalleri geçirir.



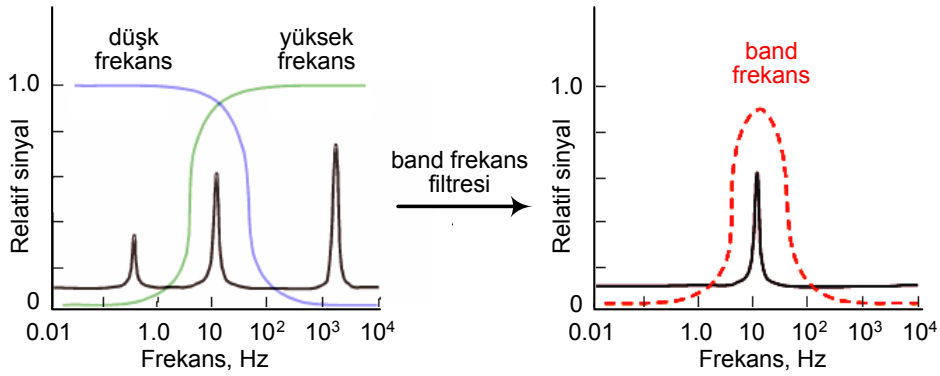
<http://iteach.ncku.edu.tw/course/c3151/c326320/syllabus/Ch05.pdf>

Düşük frekans filtresi: Düşük frekans filtresi; düşük frekanslı analitik sinyalleri kaydeden enstrümanlar için kullanılır. Bu tip filtreler, yüksek frekanslı gürültüyü (Johnson gürültü gibi) uzaklaştırırken düşük frekanslı sinyalleri geçirirler. Şekilde

değişken bir DC sinyalden çevresel ve Johnson gürültülerini ayırmak için kullanılan bir düşük-frekans RC filtresi gösterilmiştir.



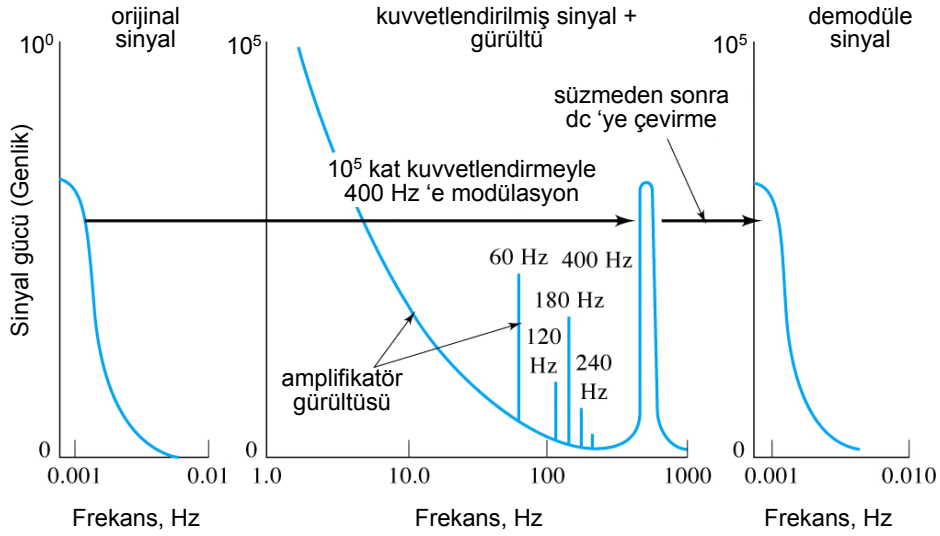
Band filtreler: Band geçişli filtreler istenilen frekans dışındaki tüm sinyalleri uzaklaştırır. Genellikle düşük ve yüksek frekans filtrelerinin bir arada kullanılmasıyla hazırlanır. Temel gürültünün büyüklüğü sinyalin frekans band genişliği ile doğru orantılıdır. Bu nedenle gürültünün önemli derecede azaltılması giriş sinyalinin dar bir frekans bandında tutulması ve bu banda ayarlanmış bir amplifikatör kullanılmasıyla sağlanabilir. Ancak, analitten alınan sinyalin zamanla değişmesi durumunda, sinyalin verdiği tüm bilgilerin elde edilebilmesi için band genişliğinin yeteri kadar büyük olması gerekir.



Modülasyon (Değiştirme)

Bir düşük-frekanslı veya DC sinyalini kuvvetlendirmede, amplifikatör çekişi ve flicker gürültüsü nedenleriyle, önemli sorunlarla karşılaşılır. Çoğu zaman bu $1/f$ gürültüsü, yüksek frekanslardaki gürültü tiplerinden birkaç kat daha fazladır. Bu nedenle, düşük frekans veya transduserlerden alınan DC sinyalleri, $1/f$ gürültüsünün zayıf olduğu daha yüksek bir frekansa çevrilir. Bu işleme "modülasyon" denir. Kuvvetlendirmeden sonra modüle edilen sinyal bir yüksek-frekans filtresinden süzülerek amplifikatörün $1/f$ gürültüsünden temizlenir; sonra, demodülasyon yapılır ve bir düşük-frekans filtresinden süzülerek okuma aletine uygun bir DC sinyali elde edilir.

Şekilde bir sinyalin böyle bir sistemden akışı gösterilmiştir. Burada, orijinal DC akımı modüle edilerek 400 Hz'lik bir dar-band sinyaline dönüştürülmüş, ve sonra 10^5 kat kuvvetlendirilmiştir. Görüldüğü gibi, yine de kuvvetlendirmeyle $1/f$ ve güç hattı gürültüsü oluşmuştur; bu gürültünün büyük bir kısmı, demodülasyondan önce, sinyalin uygun bir filtreden süzülmesiyle uzaklaştırılabilir.



2007 Thomson Higher Education

<http://iteach.ncku.edu.tw/course/c3151/c326320/syllabus/Ch05.pdf>

Bir doğru akım sinyalinin bir kesme (chopper) amplifikatör ile yükseltilmesi

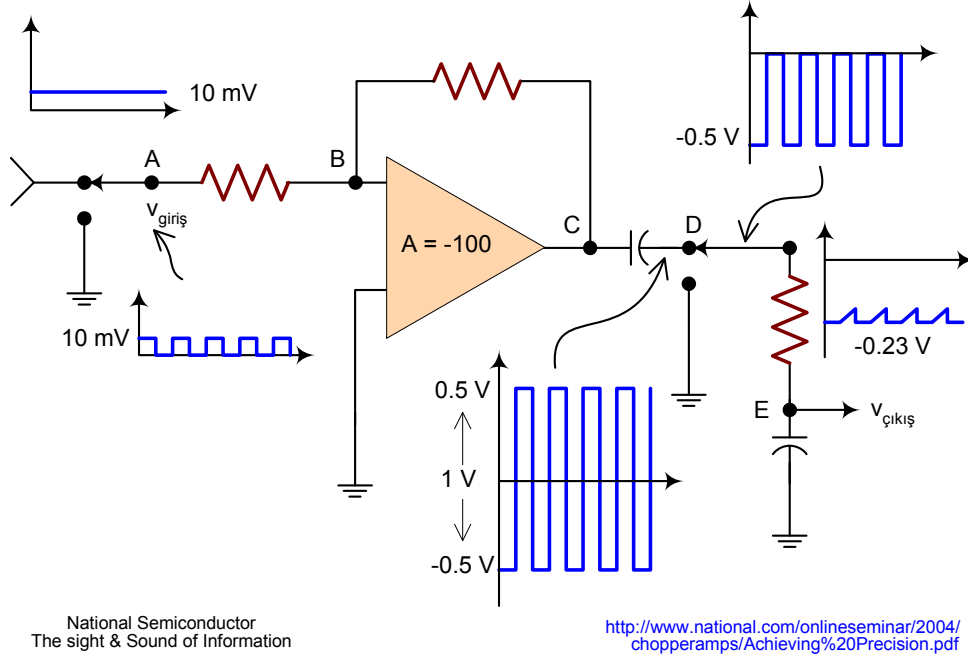
Sinyal Kesme; Chopper (Kesici) Amplifikatör

Chopper amplifikatörle giriş sinyali elektronik veya mekanik bir chopper ile dik-dörtgen dalgaya çevrilir. Kesme işlemi ya kaynaktan veya transduserden çıkan elektrik sinyalinde yapılır. Genel olarak, sinyalin, kaynağa en yakın yerde kesilmesi önerilir, çünkü sadece bu durumda "kesilmeden sonra" oluşan gürültü giderilebilir.

Sinyal modülasyonu için uygulanan mekanik kesme işleminin iyi bir örneği infrared spektroskopide görülür. Infrared ışını saptamada ve ölçmede gürültü önemli bir etkidir, çünkü spektrumun bu bölgesinde hem kaynak şiddeti hem de dedektör hassasiyeti düşüktür. Bu nedenle bir infrared transduserden alınan elektrik sinyali çoğu zaman küçüktür ve büyük kuvvetlendirmeye gereksinim olur. Ayrıca, infrared transduserler ısı dedektörleridir, çevrelerindeki termal ısıyı da algırlar; yani, çeşitli çevresel gürültülerin etkisi altındadırlar.

Gürültü sorununu en aza indirmek için infrared kaynaklardan gelen demetler, demet yoluna üzerinde dar yarıklar bulunan dönen bir disk konularak kesilir. Chopperin dönmesiyle sıfır ve maksimum şiddet arasında periyodik olarak dalgalanan bir ışın sinyali üretilir. Örnekle etkileştikten sonra sinyal transduser ile bir AC elektrik sinyaline dönüştürülür; bu sinyalin frekansı chopperdeki yarıkların büyüklüğüne ve diskin dönme hızına bağlıdır. Infrared ölçmede karşılaşılan çevresel gürültü çoğunlukla DC veya düşük-frekanslı AC dir; bu gürültü, elektrik sinyalinin kuvvetlendirilmesinden önce bir yüksek-frekans filtresi ile büyük ölçüde uzaklaştırılabilir.

Bir chopperin kullanıldığı diğer bir örnek aşağıdaki şekilde verilmiştir. Bu alet bir "chopper amplifikatör" dür, burada bir AC'la çalıştırılan elektromagnete bir anahtarla kumanda edilir. Anahtar kapalı konumda iken giriş ve çıkış sinyalleri toprakla kısa devre olur. Transduser girişi 10 mV DC sinyalidir. Salınan anahtar 10 mV genlikte dikdörtgen dalgaya yakın bir sinyal oluşturur; kuvvetlendirmeyle 5 V genlikte bir AC sinyali üretilir, bu sinyal periyodik olarak toprakla kısa devre yapılır; kısa devre sinyalin genliğini 5 V'a düşürür. Son olarak, RC filtresi ile sinyal düzeltilir ve 0.23 V'luk bir DC çıkışı alınır. Senkronize (aynı anda) demodülasyon işlemi amplifikatörde doğan gürültüyü yok eder.

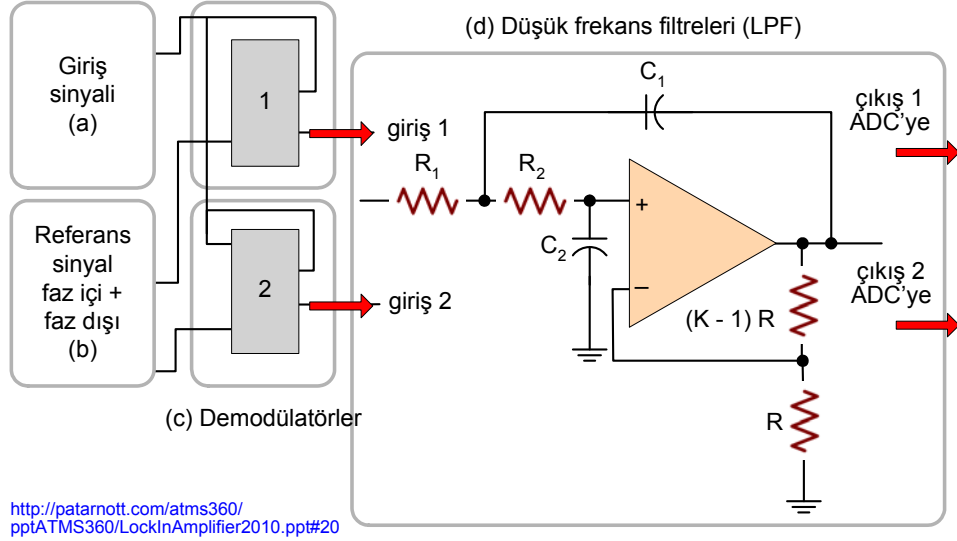


Bir chopper amplifikatörü

Kilitlemeli (Lock - in) Amplifikatörler

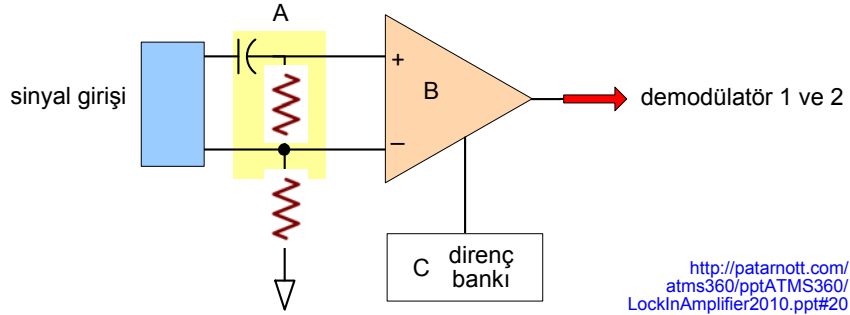
Lock-in amplifikatörlere 'faz hassas dedektörler' de denilmektedir; temel olarak, referans bir frekansa göre küçük bir frekansın yükseltilmesi esasına göre çalışır; küçük sinyalleri ($S/N \leq 1$ olduğu halde bile) geri kazanırlar. Bir kilitlemeli amplifikatörde kuvvetlendirilecek sinyalle ahenkli bir referans sinyale gereksinim vardır. Yani, referans sinyal analitik sinyalle aynı frekansta ve aynı faz ilişkisinde olmalıdır. Sadece referans sinyal içinde tutulan sinyali kuvvetlendirdiğinden, lock-in amplifikatörler gürültüsüzdür. Sistem diğer tüm sinyalleri atar.

Aşağıdaki şekilde bir lock-in amplifikatörün blok diyagramı görülmektedir; diyagram bir örnek giriş sinyali kademesi, bir referans kademesi ile iki demodülatör ve iki takım düşük frekans filtresinden oluşmaktadır.



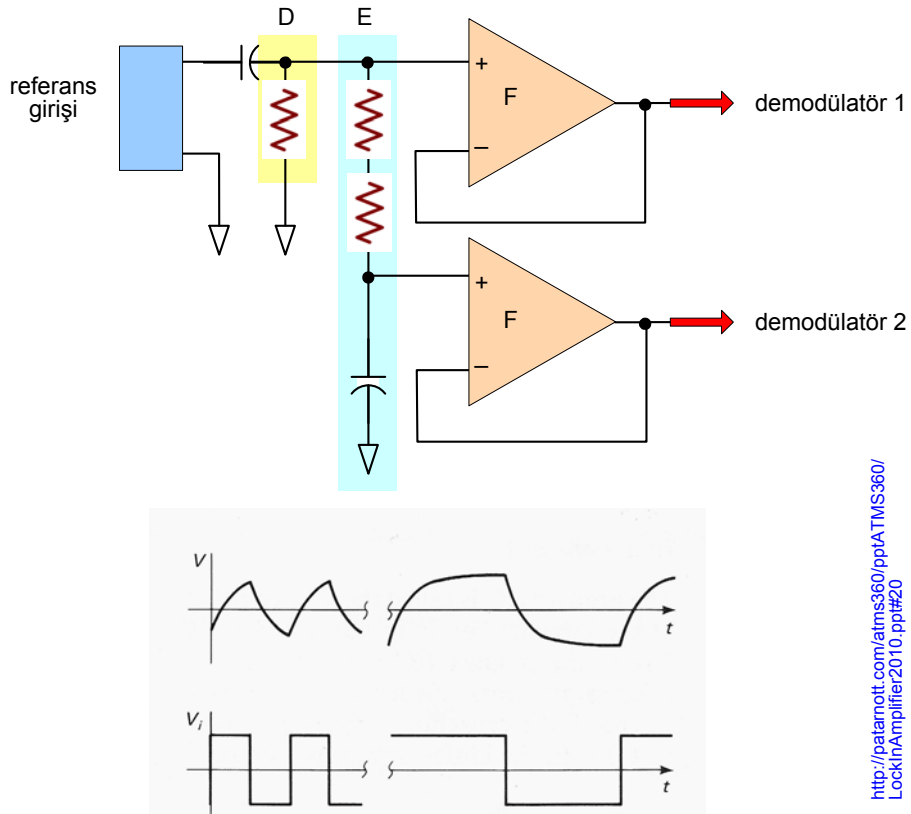
Bir lock-in amplifikatörün blok diyagramı

Şekil (a): Giriş kademesi gürültülü sinyalin giriş yaptığı kısımdır; doğru akımdan ileri gelebilecek herhangi istenmeyen bozuklukların uzaklaştırıldığı bir yüksek frekans filtresi (A), sinyali yükselten bir cihaz ampifieri (B), toprak bağlantısı ve verim ayarlayıcı bir direnç bankı bulunur (C). Çıkış 1 ve 2 numaralı demodülatörlere gider.



Şekil (a): Giriş sinyali (örnek) kademesi

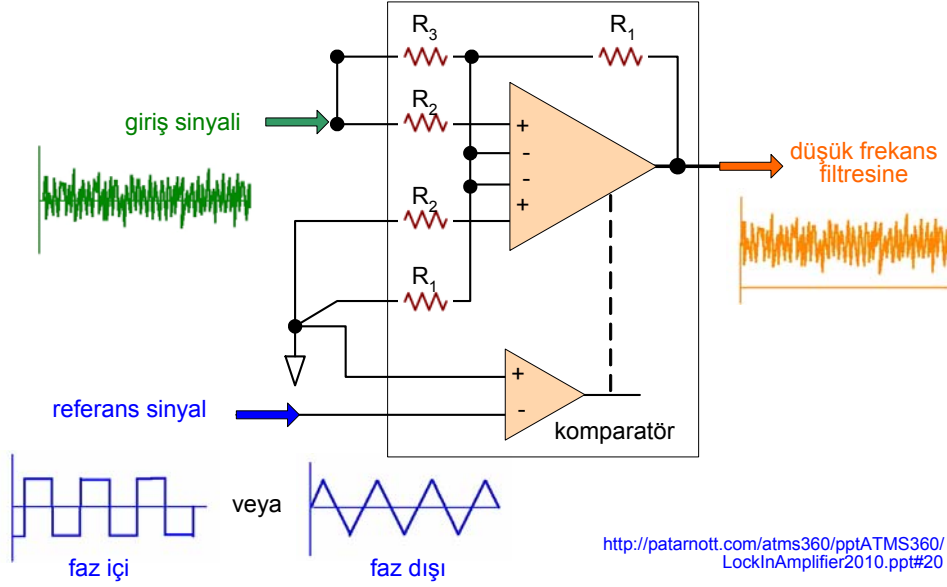
Şekil-(b): Referans girişi ve faz kayma kademesinde, bir referans girişi, ilk kademede olduğu gibi, bir yüksek frekans filtresi (D), demodülatör (1) ve (2) arasında faz kayması yaratan bir RC devresi (E), izleyici işlem amplifikatörleri (F) ve modülatör (1) ve (2)'ye çıkışlar bulunur. Düşük frekansta (örneğin, <500 Hz) faz kayması grafiklerinden de görüldüğü gibi, üstteki şekil bir kapasitör çıkışını, alttaki direçteki dalgayı gösterir. Yüksek frekanslarda (< 500 Hz) sinyal üçgen dalgaya dönüşür; bu dalga şekli demodülatör (Şekil-c) için uygundur.



Şekil (b): Referans girişi ve faz kayma kademesi

Şekil (c)' deki demodülatörün şematik diyagramında da görüldüğü gibi, senkronize demodülatör çift kutuplu-çift yönlü bir anahtar gibi çalışır. Referans sinyal, doğrultulmuş bir DC sinyali alınacak şekilde analitik sinyalin polaritesini periyodik

olarak ters çeviren açıp kapama işlemini kontrol eder. AC gürültüsü, sonra, bir düşük-frekans filtre sistemi ile uzaklaştırılır.



Şekil (c): Demodülatör

Demodülatör çıkışları, blok diyagramda görülen (d) düşük frekans filtrelerinin bulunduğu kademeye girer. Buradaki lock-in amplifikatör dizaynında düşük frekans filtreleri her bir giriş için seri bağlı ikişer adet, yani $2 \times 2 = 4$ tanedir; diyagramda örnek olarak sadece bir filtre şeması gösterilmiştir. Her bir düşük frekans filtresini takiben bir işlem amplifikatörü vardır; çıkış bir analog/dijital dönüştürücüye (ADC) gider.

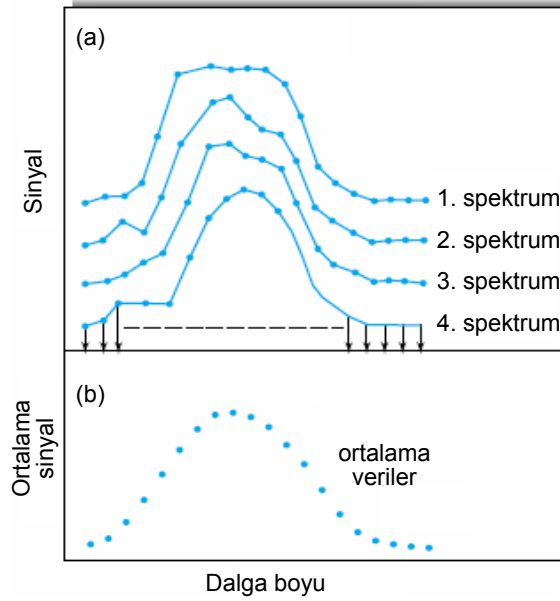
2. Yazılımlar; Bazı Sinyal-Ortalama Yöntemleri

Mikroişlemciler ve mikrobilgisayarların çok kullanışlı olmaları, önceki kısımda anlatılan sinyal/gürültü oranını artırıcı donanımların yerini (veya onları tamamlayıcı olarak), digital bilgisayar yazılımlarının almasına yol açmıştır. Çeşitli ortalama alma programları, digital süzme, Fourier dönüşümü, ve ilişki teknikleri bu yazılımlardan bazılarıdır. Çoğunlukla, bu işlemler periyodik olmayan veya düzensiz dalga şekillerine uygulanır; bir absorpsiyon spektrumu, veya senkronize olmayan (veya referans dalgalı) sinyaller, gibi. Bu yazılım işlemlerinden bazıları:

- Toplu Ortalama (Ensemble Averaging) Yöntemi
- Boxcar Ortalama (Boxcar Averaging)
- Digital Süzme (Digital Filtering)
 - Fourier Dönüşümü
 - En Küçük Kareler Polinomsal Veri Düzeltme
- İlişkili (Bağlantı, Correlation) Metotlar

Toplu Ortalama (Ensemble Averaging) Yöntemi

Toplu ortalama, her biri analitin dalga şeklinde olan bir veriler grubu biriktirilir ve bir bilgisayarın hafızasında düzenlenerek nokta nokta toplanır (eğer bir donanım kullanılıyorsa bu işlemler bir kapasitörler grubunda yapılır). Biriktirme ve toplama işlemi tamamlandıktan sonra her noktaya ait toplam, tarama sayısına bölünerek o noktanın ortalama değeri elde edilir. Şekilde basit bir absorpsiyon spektrumunun toplu ortalama yöntemiyle çizimi görülmektedir.



http://employees.oneonta.edu/sch_aumjc/chem362/signalsandnoise.ppt#16

(a): Toplu ortalama ile işlemeden önceki, ve
(b): işlemeden sonraki dijital verilerdir.

Toplu ortalamanın etkinliği, rasgele bir olay olan gürültü sinyallerinin (N_n) birbirini yok etme eğilimlerinden gelir. Bu nedenle bunların ortalaması (N):

$$N = \frac{N_n}{\sqrt{N}}$$

n ortalamaya giren değerlerin sayısıdır.

Ortalaması alınmış değerlerin sinyal/gürültü oranı (S/N):

$$\frac{S}{N} = \frac{S_n / n}{N_n / \sqrt{N}} = \frac{S_n}{N_n} \sqrt{N}$$

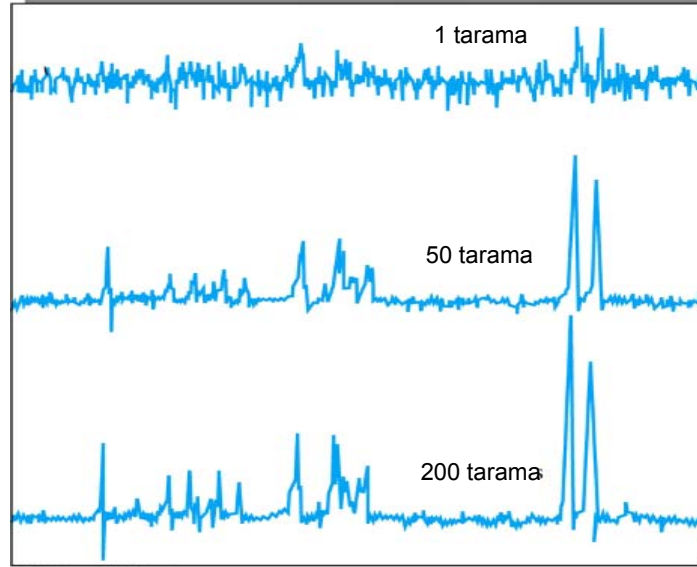
S_n/n ortalama sinyaldir.

Boxcar ortalama ve digital süzme yöntemleri de aynı sinyal/gürültü artışı sağlar.

Toplu ortalama yönteminin hem avantajlı olabilmesi ve hem de bir analit dalga şeklindeki tüm verileri içermesi istenir. Bunun için noktaların ölçümü dalga şeklinin en yüksek frekansının iki katı kadar büyüklükte bir frekansta yapılmalıdır. Daha yüksek frekanslarda daha fazla bilgi alınamadığı gibi, daha fazla gürültü bulunur. Ayrıca, dalga-şekli tekrarlanabilirliğinin sağlanması da önemlidir (yani, her defasında sinyalin aynı noktada bulunması).

Örneğin, dalga şekli bir görünür absorpsiyon spektrumu ise, spektrum her taramada "tam" aynı dalga boyunda başlamalı ve dalga boyu değişikliği hızı her taramada birbirine eşit olmalıdır. Birinci konu bir senkronize puls ile sağlanır, bu puls dalgadan çıkar ve sonra dalga şeklinin kaydını başlatır.

Toplu ortalama yöntemi, aşağıdaki üç NMR spektrasında görüldüğü gibi, sinyal/gürültü oranını çok yükseltir. Burada, tek bir tarama yapıldığında sadece birkaç absorpsiyon piki görülebilmektedir, çünkü bunların büyüklükleri kaydedici titreşimleriyle (rasgele gürültü) hemen hemen aynı seviyededir. 50 ve 200 kez tekrarlanan taramalardaki düzelme şekilde açıkça görülmektedir.

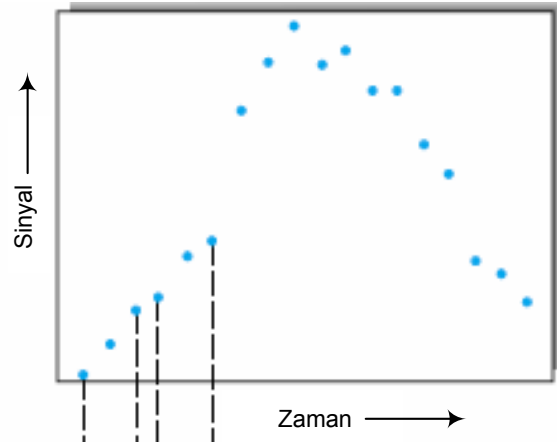


<http://faculty.atu.edu/abhuyan/Course/Chem%20414/Chapter%205.ppt>

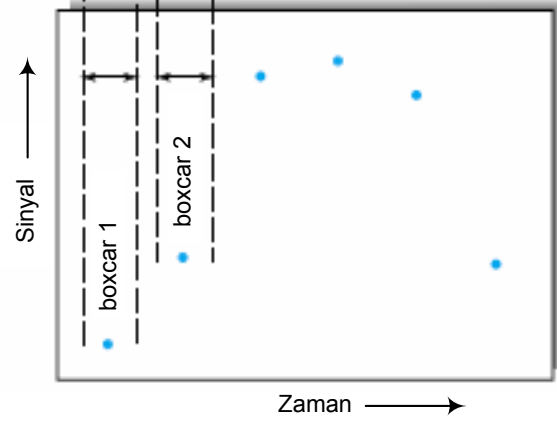
Boxcar Ortalama (Boxcar Averaging)

Boxcar ortalaması, bir dalga şeklinde gürültüden kaynaklanan düzensizlikleri "düzeltilme" için yapılan digital bir işlemdir. Analog analitik sinyaller zamanla çok az değişirler ve bu nedenle de tek bir nokta yerine birbirini takip eden birkaç noktanın ortalaması sinyali daha iyi tanımlar.

Aşağıdaki Şekil (a) ve (b) deki veriler bu yöntemin etkisini göstermektedir. Boxcar eğrisinin ilk noktası, orijinal eğrideki 1,2,3 noktalarının ortalamasıdır; 2 numaralı nokta, 4, 5, 6, noktaların ortalamasıdır. Diğer noktalar da bu şekilde hesaplanmıştır. Pratikte son noktayı bulmak için 2-50 arasında noktanın ortalaması alınır. Bu ortalama işlemi bir bilgisayarla henüz veriler toplanırken anında yapılır (tersine, toplu ortalaması yönteminde veriler önce biriktirilir sonra işlem yapılır). Boxcar ortalamasında detaylar dikkate alınmaz, ve zamanla hızla değişen kompleks sinyallere uygulanamaz, Yine de kare-dalga veya sadece ortalama genliğin önemli olduğu tekrarlanan pulslar için iyi bir yöntemdir.



(a) orijinal veriler



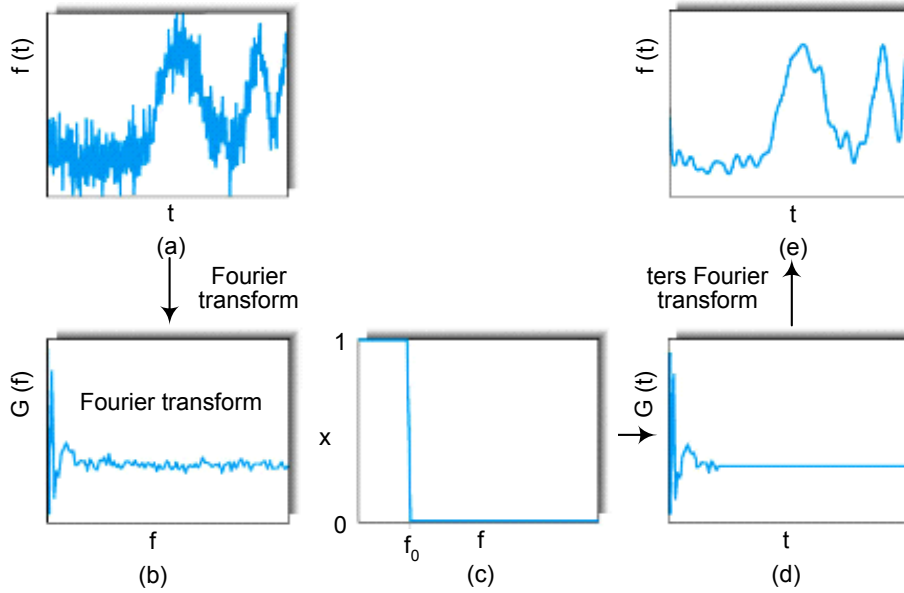
(b) boxcar ortalamadan sonra elde edilen veriler

Digital Süzme (Digital Filtering)

Hareketli-pencereli boxcar yöntemi, her bir boxcar'daki noktalar arasında doğrusal (yaklaşık olarak) bir ilişki bulunduğu varsayılan bir "doğrusal" süzme yöntemi çeşididir. Digital süzme çok iyi tanımlanmış sayısal işlemlerle ilgili olarak, Fourier dönüşümüyle ve en küçük kareler polinomsal veri düzeltmeyle yapılır.

1. Fourier Dönüşümü

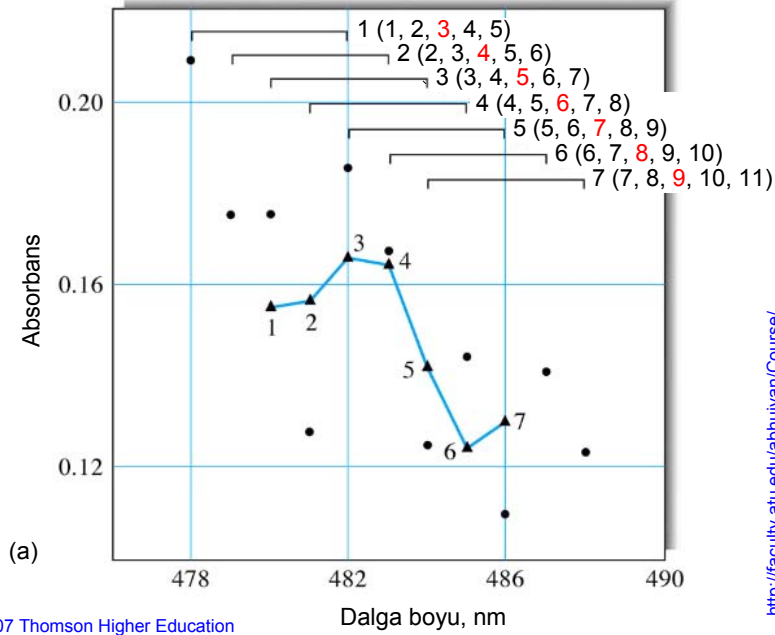
Digital süzme bir Fourier dönüşüm işlemi ile de yapılabilir. Bunda zamanın fonksiyonu olarak değişen orijinal sinyal (bir zaman bölgesi sinyal), zaman yerine bağımsız değişkenin frekans olduğu bir "frekans bölgesi sinyal" e dönüştürülür. Bu dönüşüm bir "Fourier dönüşümü" işlemi ile digital bir bilgisayarda matematiksel olarak yapılır. Sonra frekans sinyali bir digital filtrenin frekans tepkisiyle çarpılır; böylece dönüştürülen sinyalin bir frekans bölgesi yok edilir. Ters bir Fourier dönüşümü ile süzölmüş zaman-bölgesi sinyal elde edilir.

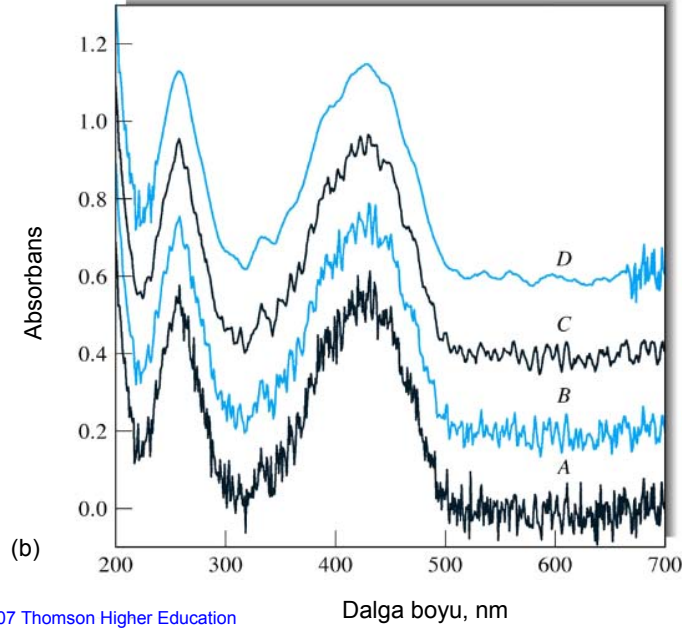


2. En Küçük Kareler Polinomsal Veri Düzeltme

En küçük kareler polinomsal veri düzeltme işlemi boxcar ortalama yöntemine çok benzer. Konunun açıklaması için aşağıda iki örnek verilmiştir.

Şekil (a): Deneysel veri sonuçları 11 tanedir, bunlar 1-5, 2-6, 3-7, 4-8, 5-9, 6-10 ve 7-11 veriyi kapsayacak şekilde yedi grupta toplanır. İşlemde önce ilk 5 veri noktası (birinci grup veriler) ele alınır, bu beş verinin ortalaması hesaplanarak şekilde 1 (veya 3) ile gösterilen nokta olarak işaretlenir. Sonra sağa, bir sonraki veri gurubuna (2-6) geçilir; yani ikinci gruptaki beş verinin ortalaması alınır, şekilde 2 ile gösterilen nokta kaydedilir. Bu işleme, son iki veri hariç, toplam beş veri grubu olacak şekilde devam edilir. Böylece 11 veriden, en küçük kareler polinomsal veri düzeltme yöntemiyle 7 yeni veri noktası saptanmış olur. İşleme 5 noktalı ağırlıksız düzen denilmektedir.





Sonuçta elde edilen yeni eğri, orijinal verilerle (11 nokta) elde edilene kıyasla daha az gürültü içerir. Verilerin sinyal/gürültü oranı, düzeltme fonksiyonunun genişliğinin artırarak yükseltilmiş olur.

Şekil-(b): Şekilde tartrazinin dört absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Bunlardan A: düzeltme yapılmamış orijinal spektrum, B: 5-noktalı düzeltilmiş spektrum, C: 13-noktalı düzeltilmiş spektrum ve D: 77-noktalı düzeltilmiş spektrumdur.

İlişkili (Bağlantı, Correlation) Metotlar

İlişki yöntemi, analitik cihazlardan alınan verilerle işlem yapılmasında uygulanır. Bu işlemler arasında gürültü içinde kaybolan sinyallerin ayrılması, gürültülü verilerin düzeltilmesi, bir analit spektrumunun saf bileşiklerin spektrumları ile kıyaslanması, ve spektroskopi ve kromatografide ayrılmamış veya üst üste düşen piklerin ayrılması, gibi yöntemler sayılabilir. İlişki yöntemleri, sadece bir digital bilgisayarla yapılabilen kompleks matematiksel bilgi dönüşümlerine dayanır.

Yararlanılan Kaynaklar

Principles of Instrumental Analysis, D.A.Skoog, D.M. West, II. Ed. 1981

<http://employees.oneonta.edu/schaumjc/chem362/signalsandnoise.ppt#16>

<http://faculty.atu.edu/abhuiyan/Course/Chem%204414/Chapter%205.ppt>

<http://iteach.ncku.edu.tw/course/c3151/c326320/syllabus/Ch05.pdf>

<http://jchemed.chem.wisc.edu/JCEDlib/SymMath/collection/article.php?id=15>

<http://patarnott.com/atms360/pptATMS360/LockInAmplifier2010.ppt#20>

<http://www.electronics.dit.ie/staff/ypanarin/Lecture%20Notes/DT021-4/1NoiseSources.pdf>

<http://www.national.com/onlineseminar/2004/chopperamps/Achieving%20Precision.pdf>