



Mini-DIAL system measurements coupled with multivariate data analysis to identify TIC and TIM simulants: first experimental results

P. Gaudio¹, A. Malizia¹, M. Gelfusa¹, E. Martinelli², C. Di Natale², L.A. Poggi¹ and C. Bellecci³

¹Department of Industrial Engineering, University of Rome "Tor Vergata", Faculty of Engineering, 00133, Rome, Italy

²Department of Electronic Engineering, University of Rome "Tor Vergata", Faculty of Engineering, 00133, Rome, Italy

³ Crati s.c.r.l. c/o Unical, Rende (CS), Italy.

13/11/2015



Andrea Malizia , born 18/07/1980

- RESEARCHER AT DEPARTMENT OF INDUSTRIAL ENGINEERING, UNIVERSITY OF ROME «TOR VERGATA»***
- DIDACTICAL COORDINATOR OF POST GRADUATE COURSES IN PROTECTION AGAINST CBRNE EVENTS***
- TUTOR ASSISTANT in PHYSICS, LASER APPLICATION AND CBRNE PROTECTION***

- PhD in Quantum Electronics and Plasma Physics**
- 2° level Post Graduate Course in Protection against CBRN events**
- Master Degree in Environmental Engineering**

Contacts:

Office : +39 0672597202

Mobile : +39 3666000132

E-Mail: malizia@ing.uniroma2.it



Argomenti

- 1. Introduzione**
- 2. Tecnica DIAL**
- 3. Apparato sperimentale sviluppato**
- 4. Risultati della prima campagna sperimentale**
- 5. Analisi dati multivariata tramite PCA**
- 6. Conclusioni e sviluppi futuri**



1. Introduzione

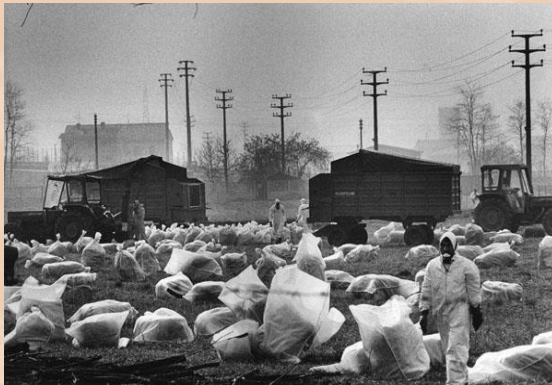


NBC IN PASSATO

no.203.078

Eventi Chimici

Eventi naturali o
incidenti



Seveso
(1976)

Guerra



Ypres
(WWI)

Terrorismo



Tokio
(1995)

Rischio CBRNe oggi

Eventi chimici

Eventi naturali o
incidenti

Guerra ↔ Terrorismo



Viareggio (2009)





1. Introduzione





2. Tecnica DIAL



**Profili di vapore e di
concentrazione nella bassa
troposfera**

**Misure di evoluzione
di piume di inquinanti
per ricavare mappe di
concentrazione**



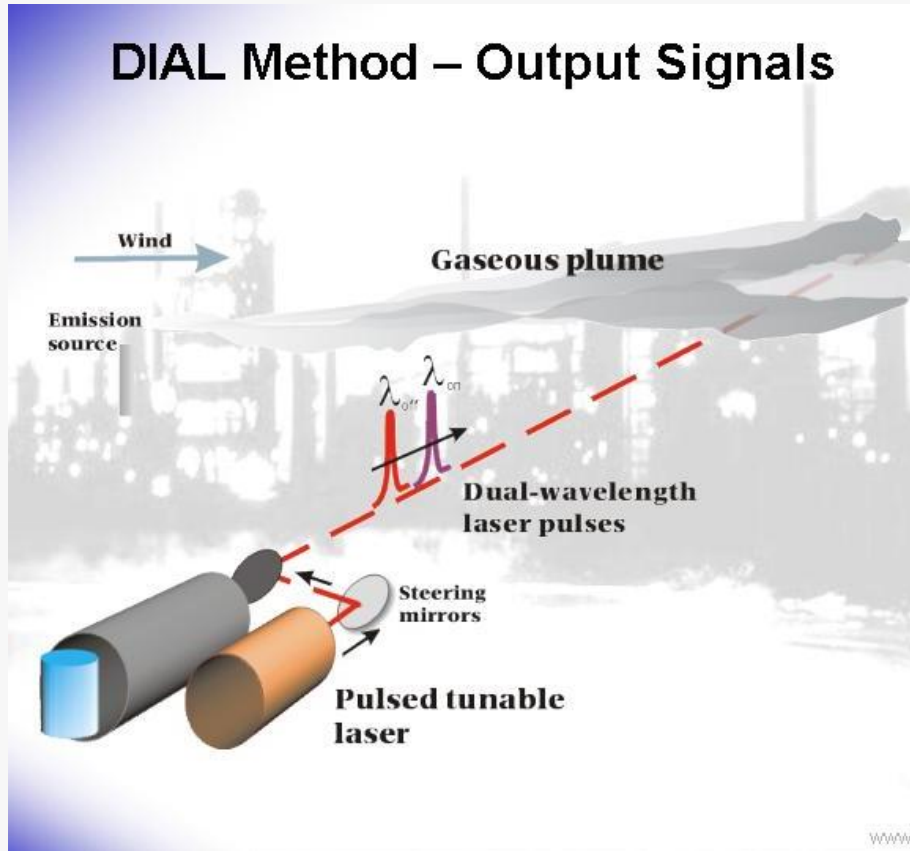
**Utilizzata per una identificazione
stand-off di sostanze sconosciute o
estrane a corto range (da 0 ad 1 Km)**



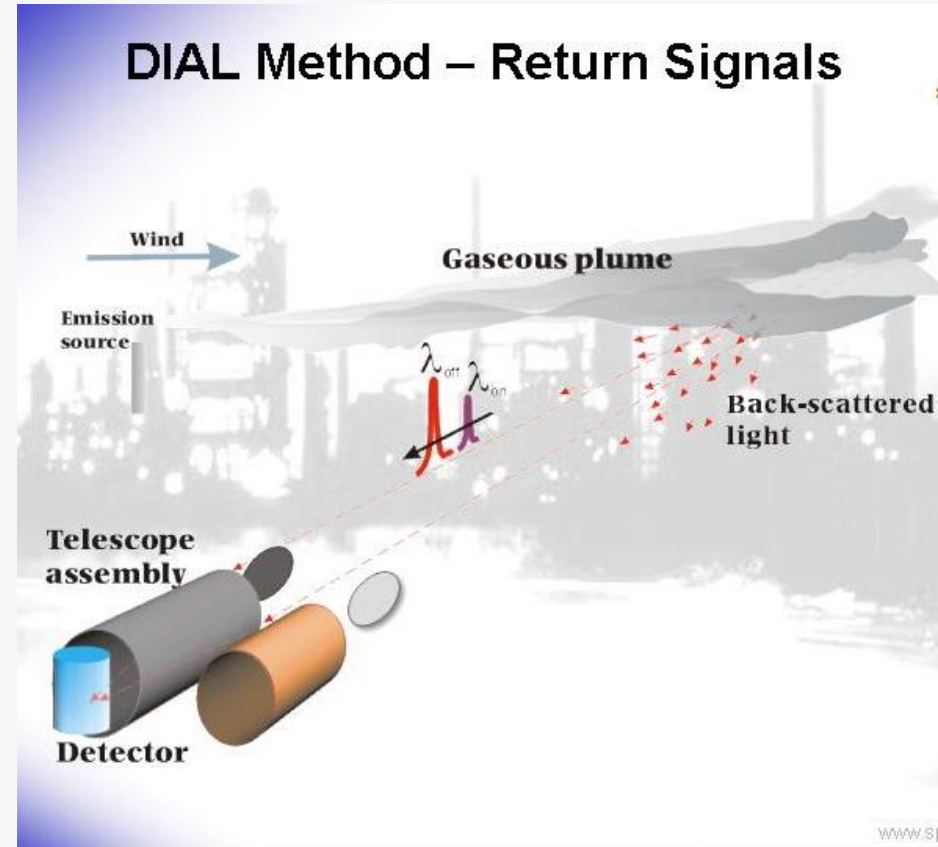
2. Tecnica DIAL



DIAL Method – Output Signals

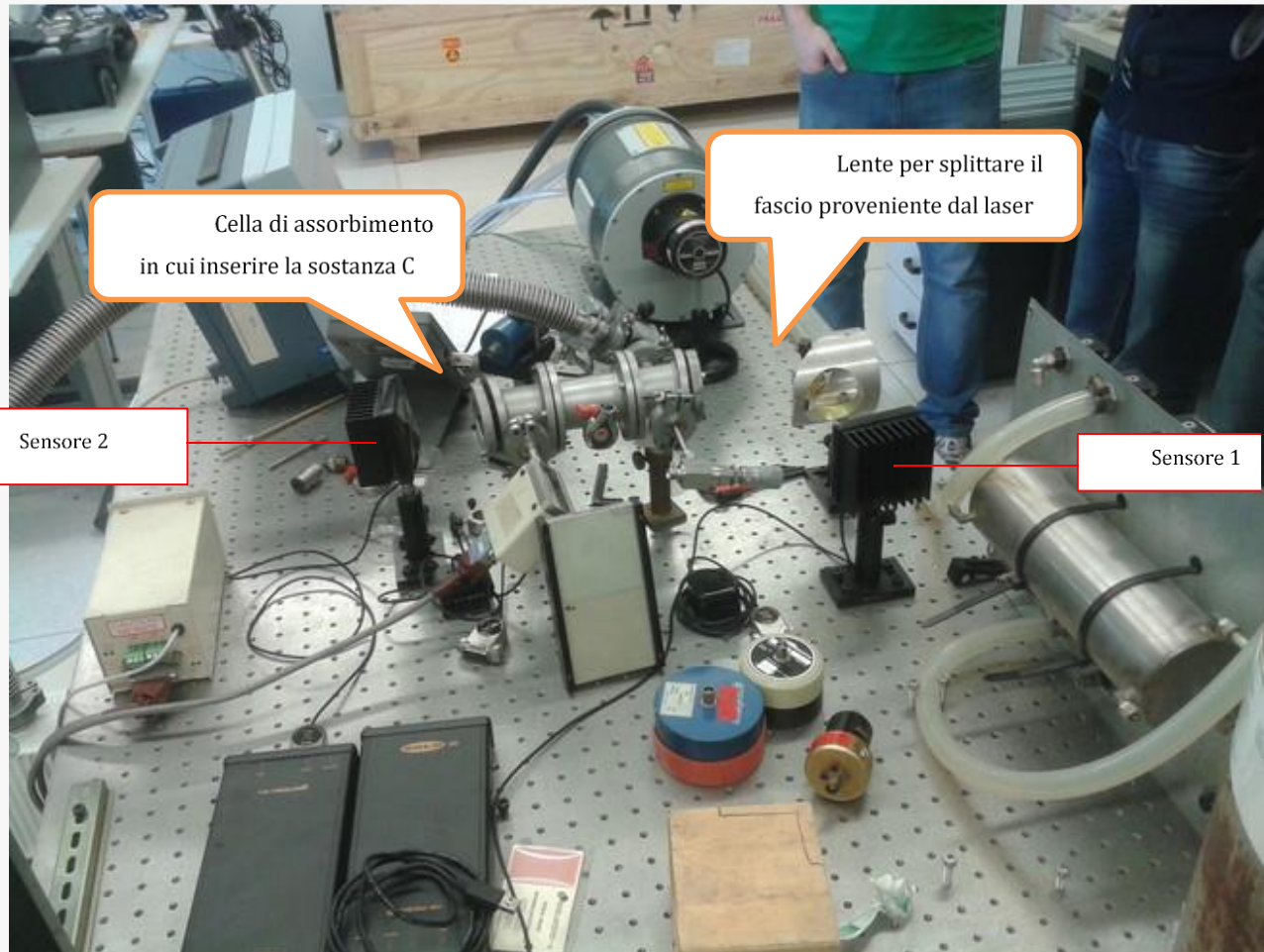


DIAL Method – Return Signals





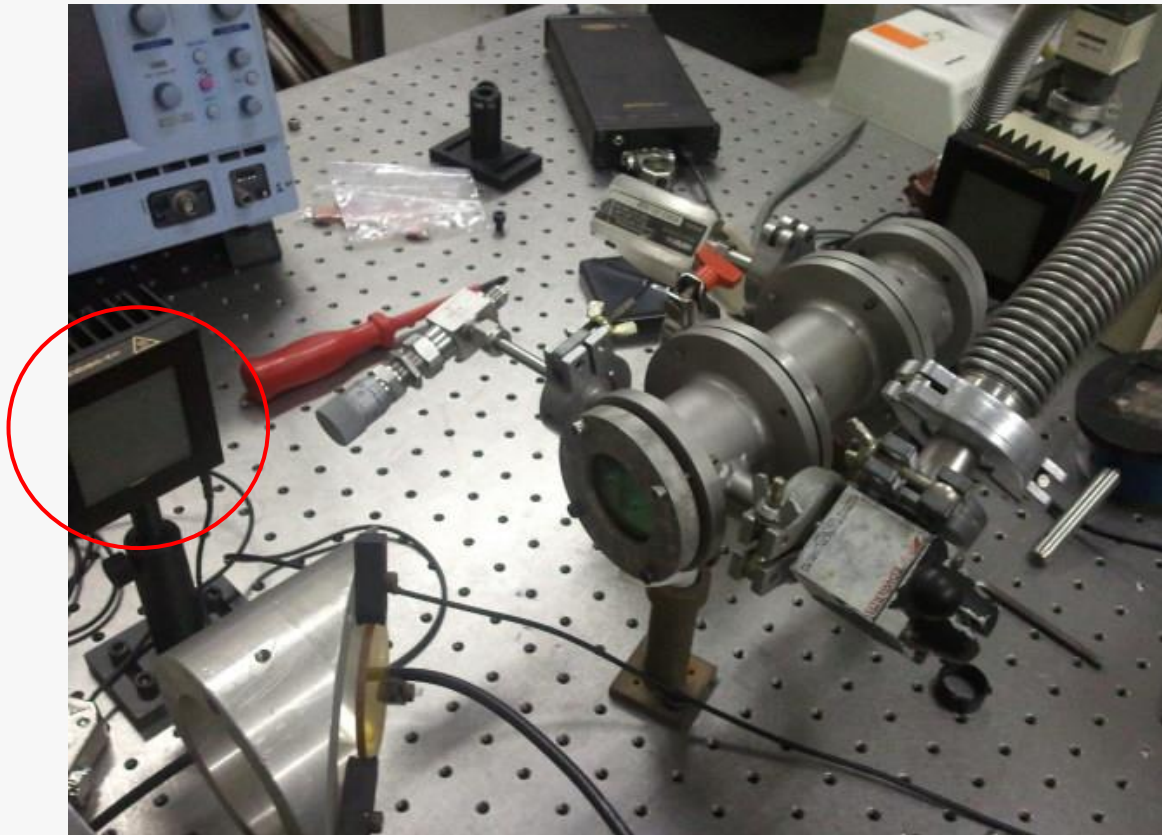
3. Apparato sperimentale sviluppato





3. Apparato sperimentale sviluppato

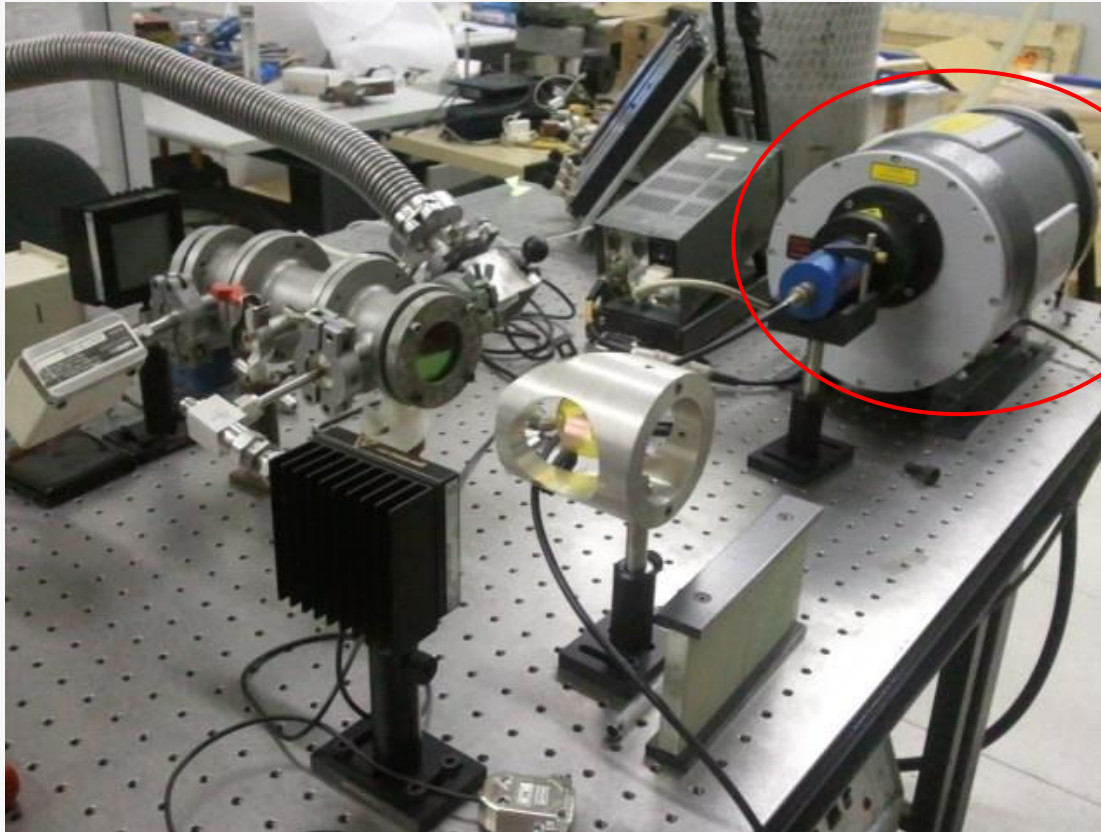
Due sistemi in grado di misurare l'energia incidente e trasmessa corrispondente rispettivamente alla radiazione laser in ingresso e alla radiazione laser in uscita dalla cella.





3. Apparato sperimentale sviluppato

Il sistema laser TEA CO₂ della Edinburgh sintonizzabile su circa 60 righe laser.

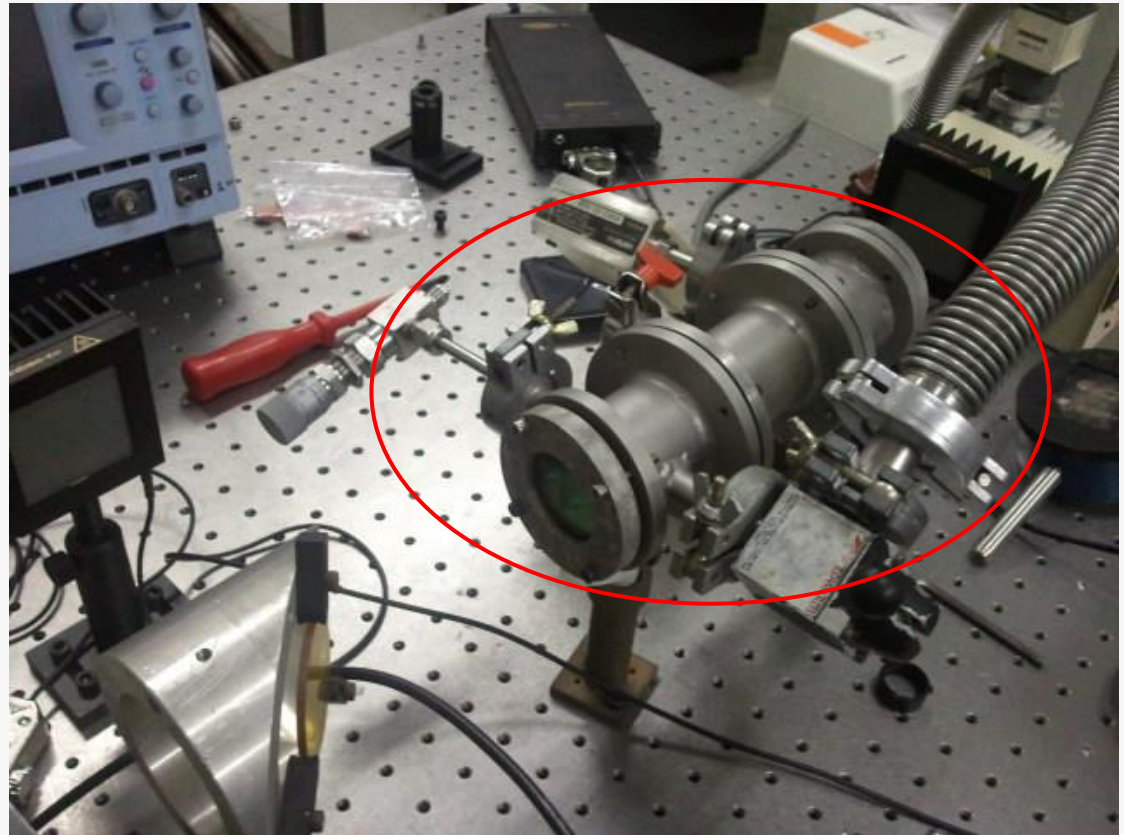




3. Apparato sperimentale sviluppato

Cella di assorbimento in acciaio inox AISI 310 resistente alla corrosione e, quindi, in grado di resistere ad eventuali agenti aggressivi inseriti al suo interno, che è in grado, una volta evacuata, di raggiungere e mantenere per un tempo sufficientemente lungo ed idoneo per eseguire le misure senza modificare il suo stato, la pressione minima di 1mbar.

1. due ingressi ottici affacciati forniti di finestre di Selenurio di Zinco trasparenti alla radiazione laser a CO₂;
2. due ingressi gas, il primo fornito di valvola a spillo per dosare in modo estremamente preciso il gas buffer, il secondo costituito da una speciale gomma che permette l'inserimento di sostanze campione
3. un'uscita gas che è direttamente collegata con la pompa da vuoto necessaria per eseguire i cicli di lavaggio e ripulitura della cella.





3. Apparato sperimentale sviluppato

File	Modifica	Formato	Visualizza ?			
10P36	10764	0.0147060050	0.0000211293	0.0170610530	0.0000367350	1.160142
10P34	10741	0.0201009602	0.0000198146	0.0237142939	0.0000095829	1.179759
10P32	10719	0.0239084466	0.0000336470	0.0308234256	0.0000631483	1.189706
10P30	10696	0.0193752456	0.0000146992	0.0209976900	0.0000232823	1.068208
10P28	10675	0.0179611247	0.0000026549	0.0197074188	0.0000047526	1.072914
10P26	10653	0.0080603809	0.0000121090	0.0102107686	0.0000217372	1.266785
10P24	10632	0.0073187570	0.0000347597	0.0079732768	0.0000132075	1.089430
10P22	10611	0.0203705311	0.0000371447	0.0284861742	0.0000334983	1.398766
10P20	10591	0.0252697967	0.0000478209	0.0312348873	0.0000182762	1.243520
10P18	10571	0.0222578579	0.0000127240	0.0283460102	0.0000074932	1.282514
10P16	10551	0.0235643390	0.0000004534	0.0304273288	0.0000053468	1.291245
10P14	10532	0.0208633127	0.0000004857	0.0267970996	0.0000153295	1.284400
10P12	10513	0.0176764833	0.0000185842	0.0236832120	0.0000325278	1.339815
10P10	10494	0.0154638465	0.0000105388	0.0213591030	0.0000052568	1.380956
10P08	10476	0.0149688001	0.0000162371	0.0189952699	0.0000178611	1.262528
10P06	10458	0.0076705562	0.0000311067	0.0079732768	0.0000054927	1.287942
10P04	10449	0.0102266668	0.0000098926	0.0129045282	0.0000048110	1.261948
10P02	10434	0.0149455185	0.0000106034	0.0182525235	0.0000051228	1.221271
10P00	10418	0.0183698289	0.0000304830	0.0213681121	0.0000248731	1.174105
10R12	10303	0.0203021027	0.0000141855	0.0234307200	0.0000034086	1.154097
10R14	10289	0.0237084938	0.0000026388	0.0261526835	0.0000371050	1.103093
10R16	10274	0.0241151246	0.0000095188	0.0278417339	0.0000257886	1.146241
10R18	10260	0.0207308395	0.0000296403	0.0241279509	0.0000154338	1.163868
10R20	10247	0.0183369865	0.0000184450	0.0234451489	0.0000030191	1.096057
10R22	10233	0.0157431528	0.0000323932	0.0107166317	0.0000184454	1.252394
10R24	10220	0.0159638903	0.0000118962	0.0206836225	0.0000171015	1.295567
10R26	10207	0.0188919061	0.0000147321	0.0211729865	0.0000601669	1.122297
10R28	10195	0.0158184195	0.0000273262	0.0168085609	0.0000865981	1.062594
10R30	10182	0.0131751594	0.0000290261	0.0149307957	0.0000133228	1.133254
10R32	10170	0.0101701504	0.0000170190	0.0131079656	0.0000279868	1.123470
10R34	10159	0.0057513414	0.0000186011	0.0089966281	0.0000741372	1.199134
9P36	9695	0.0074662150	0.0000594386	0.0037471790	0.0000086173	0.501885
9P34	9676	0.0080893592	0.0000179693	0.0002558423	0.0000173429	0.028752
9P32	9657	0.0138799861	0.0000426405	0.0001828805	0.0000109316	0.013176
9P30	9639	0.0170360797	0.0000041927	0.0052309695	0.0000177059	0.308210
9P28	9621	0.0145269279	0.0000147477	0.0071348943	0.0000449328	0.491150
9P26	9604	0.0191684201	0.0000218969	0.0100524814	0.0000095441	0.124429
9P24	9586	0.0209641338	0.0000390304	0.0106844558	0.0000126994	0.110131
9P22	9569	0.0199035447	0.0000701934	0.0080444321	0.0000375141	0.454413
9P20	9552	0.0216778788	0.0000386997	0.0075195777	0.0000163767	0.348453
9P18	9536	0.0183945456	0.0000085636	0.0079379949	0.0000075434	0.431541
9P16	9520	0.0198185111	0.0000226639	0.0069382229	0.0000078315	0.423433
9P14	9504	0.0173194320	0.0000632485	0.0076367757	0.0000045267	0.433904
9P12	9488	0.0160498004	0.0000423493	0.0063286333	0.0000189518	0.394312
9P10	9473	0.0081277965	0.0000238379	0.0039899529	0.0000106798	0.491147
9P08	9458	0.0000763149	0.0000123444	0.0006963698	0.0000002917	0.010110
9P06	9354	0.0089775763	0.0000170598	0.0052004483	0.0000050617	0.797271
9P04	9341	0.0142440404	0.0000205433	0.0089202785	0.0000079886	0.626246
9P10	9329	0.0163432125	0.0000039020	0.0108575158	0.0000041293	0.864322
9P12	9317	0.0181279234	0.0000100853	0.0109429898	0.0000186597	0.612001
9P14	9305	0.0186883245	0.0000191510	0.0106620309	0.0000399099	0.632074
9P16	9294	0.0178193599	0.0000108499	0.0107560439	0.0000243082	0.605189
9P18	9282	0.0163178578	0.0000427539	0.0102078906	0.0000343978	0.625566
9P20	9271	0.0150274825	0.0000183596	0.0098918228	0.0000325668	0.638739
9P22	9261	0.0134739930	0.0000830796	0.0051439329	0.0000226526	0.678870
9P24	9250	0.0098753897	0.0000114776	0.0054122047	0.0000024162	0.548050
9P26	9240	0.0063896963	0.0000070234	0.0037173153	0.0000110466	0.581767
9P28	9230	0.000224754	0.0000158916	0.0002122189	0.0000154232	0.845621
9P30	9220	0.0034719911	0.0000048199	0.0028624899	0.0000186989	0.806997
9P32	9210	0.0000780052	0.0000014115	0.0000722600	0.0000013026	0.926349
9P34	9201	0.0000755527	0.0000011529	0.0000708232	0.0000002849	0.937401
10P36	10764	0.0147060050	0.0000211293	0.0170610530	0.0000367350	1.160142
10P34	10741	0.0201009602	0.0000198146	0.0237142939	0.0000095829	1.179759
10P32	10719	0.0239084466	0.0000336470	0.0308234256	0.0000631483	1.189706
10P30	10696	0.0193752456	0.0000146992	0.0209976900	0.0000232823	1.068208
10P28	10675	0.0179611247	0.0000026549	0.0197074188	0.0000047526	1.072914
10P26	10653	0.0080603809	0.0000121090	0.0102107686	0.0000217372	1.266785
10P24	10632	0.0073187570	0.0000347597	0.0079732768	0.0000132075	1.089430
10P22	10611	0.0203705311	0.0000371447	0.0284861742	0.0000334983	1.398766
10P20	10591	0.0252697967	0.0000478209	0.0312348873	0.0000182762	1.243520
10P18	10571	0.0222578579	0.0000127240	0.0283460102	0.0000074932	1.282514
10P16	10551	0.0235643390	0.0000004534	0.0304273288	0.0000053468	1.291245
10P14	10532	0.0208633127	0.0000004857	0.0267970996	0.0000153295	1.284400
10P12	10513	0.0176764833	0.0000185842	0.0236832120	0.0000325278	1.339815
10P10	10494	0.0154638465	0.0000105388	0.0213591030	0.0000052568	1.380956
10P08	10476	0.0149688001	0.0000162371	0.0189952699	0.0000178611	1.262528
10P06	10458	0.0076705562	0.0000311067	0.0079732768	0.0000054927	1.287942
10P04	10449	0.0102266668	0.0000098926	0.0129045282	0.0000048110	1.261948
10P02	10434	0.0149455185	0.0000106034	0.0182525235	0.0000051228	1.221271
10P00	10418	0.0183698289	0.0000304830	0.0213681121	0.0000248731	1.174105
10R12	10303	0.0203021027	0.0000141855	0.0234307200	0.0000034086	1.154097
10R14	10289	0.0237084938	0.0000026388	0.0261526835	0.0000371050	1.103093
10R16	10274	0.0241151246	0.0000095188	0.0278417339	0.0000257886	1.146241
10R18	10260	0.0207308395	0.0000296403	0.0241279509	0.0000154338	1.163868
10R20	10247	0.0183369865	0.0000184450	0.0234451489	0.0000030191	1.096057
10R22	10233	0.0157431528	0.0000323932	0.0107166317	0.0000184454	1.252394
10R24	10220	0.0159638903	0.0000118962	0.0206836225	0.0000171015	1.295567
10R26	10207	0.0188919061	0.0000147321	0.0211729865	0.0000601669	1.122297
10R28	10195	0.0158184195	0.0000273262	0.0168085609	0.0000865981	1.062594
10R30	10182	0.0131751594	0.0000290261	0.0149307957	0.0000133228	1.133254
10R32	10170	0.0101701504	0.0000170190	0.0131079656	0.0000279868	1.123470
10R34	10159	0.0057513414	0.0000186011	0.0089966281	0.0000741372	1.199134
9P36	9695	0.0074662150	0.0000594386	0.0037471790	0.0000086173	0.501885
9P34	9676	0.0080893592	0.0000179693	0.0002558423	0.0000173429	0.028752
9P32	9657	0.0138799861	0.0000426405	0.0001828805	0.0000109316	0.013176
9P30	9639	0.0170360797	0.0000041927	0.0052309695	0.0000177059	0.308210
9P28	9621	0.0145269279	0.0000147477	0.0071348943	0.0000449328	0.491150
9P26	9604	0.0191684201	0.0000218969	0.0100524814	0.0000095441	0.124429
9P24	9586	0.0209641338	0.0000390304	0.0106844558	0.0000126994	0.110131
9P22	9569	0.0199035447	0.0000701934	0.0080444321	0.0000375141	0.454413
9P20	9552	0.0216778788	0.0000386997	0.0075195777	0.0000163767	0.348453
9P18	9536	0.0183945456	0.0000085636	0.0079379949	0.0000075434	0.431541
9P16	9520	0.0198185111	0.0000226639	0.0069382229	0.0000078315	0.423433
9P14	9504	0.0173194320	0.0000632485	0.0076367757	0.0000045267	0.433904
9P12	9488	0.0160498004	0.0000423493	0.0063286333	0.0000189518	0.394312
9P10	9473	0.0081277965	0.0000238379	0.0039899529	0.0000106798	0.491147
9P08	9458	0.0000763149	0.0000123444	0.0006963698	0.0000002917	0.010110
9P06	9354	0.0089775763	0.0000170598	0.0052004483	0.0000050617	0.797271
9P04	9341	0.0142440404	0.0000205433	0.0089202785	0.0000079886	0.626246
10P36	10764	0.0147060050	0.0000211293	0.0170610530	0.0000367350	1.160142
10P34	10741	0.0201009602	0.0000198146	0.0237142939	0.0000095829	1.179759
10P32	10719	0.0239084466	0.0000336470	0.0308234256	0.0000631483	1.189706
10P30	10696	0.0193752456	0.0000146992	0.0209976900	0.0000232823	

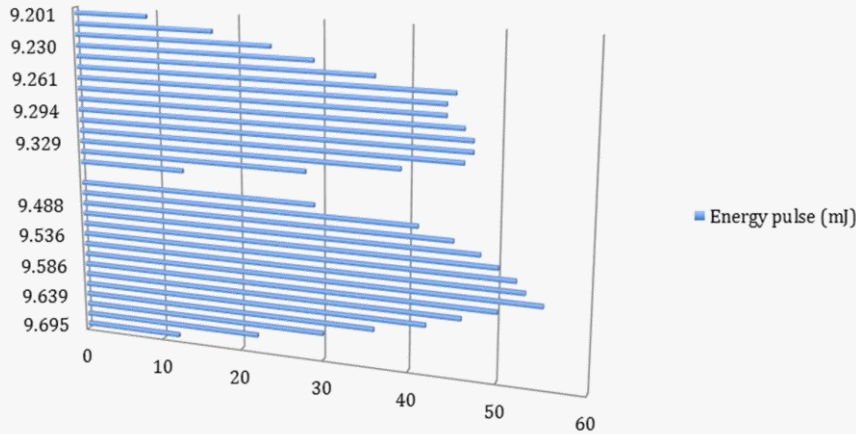


3. Apparato sperimentale sviluppato



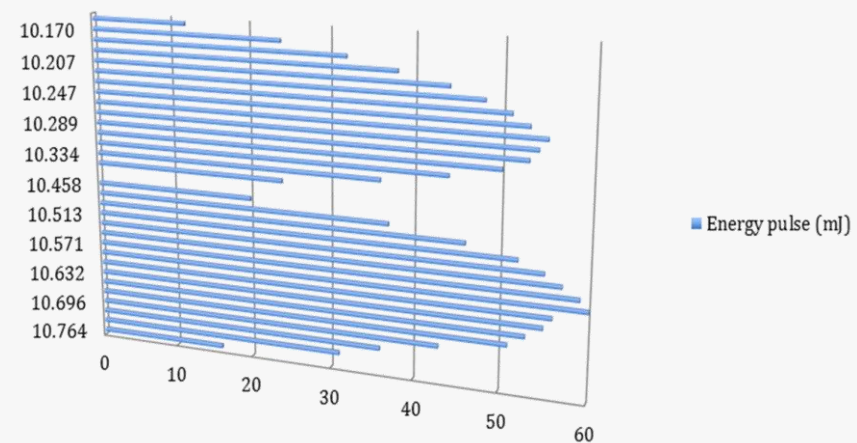
Il primo test eseguito in questa fase è stata la valutazione delle prestazioni della sorgente laser. Sono stati eseguiti misure dello spettro di energia della sorgente mostrato in Figura 1 ottenuto mediante media su ogni riga laser di 100 impulsi.

Energy pulse (mj)



Spettro di Energia laser relativo alla branca 9.6µm

Energy pulse (mj)



Spettro di Energia laser relativo alla branca 10.6µm



4. Risultati prima campagna sperimentale



Come su descritto una volta accesa la sorgente laser il fascio in uscita viene inviato, prima di incidere sulla finestra d'ingresso della cella, su un Beam Splitter (B.S.) di ZnSe posto a 45° rispetto ad esso, opportunamente trattato otticamente, in grado di separarlo in una percentuale pari al 50% in due componenti. Una prima parte del fascio è riflesso, frazione β dell'intensità incidente, che viene inviata sul rivelatore piroelettrico posto in ingresso alla cella, e la rimanente frazione $(1-\beta)$ viene trasmessa dallo stesso B.S. e inviato all'interno della cella.



4. Risultati prima campagna sperimentale



Sebbene il B.S. separa il fascio l'intensità al 50% vedremo che alla fine della trattazione la metodica di acquisizione permette di ottenere il coefficiente di assorbimento senza fare ipotesi a priori sulle percentuali di riflessione e trasmissione ed eventuale assorbimento delle ottiche che il fascio incontra lungo il suo percorso. Una volta uscito dalla cella il fascio incide su un secondo rivelatore che ne misura l'intensità trasmessa.

Vediamo ora come è possibile calcolare il coefficiente di assorbimento $\alpha^{(i)}$ per la i -esima riga laser (colore). Il coefficiente di assorbimento è calcolato mediante il rapporto tra l'energia del fascio trasmesso ed in uscita dalla cella I_r e del fascio incidente I_0 porzione riflessa da B.S. direttamente sul rivelatore piroelettrico posto prima della cella di misura. Se indichiamo con β la riflettanza del B.S., e trascurando le perdite otteniamo:



4. Risultati prima campagna sperimentale



$$I_1 = \beta \cdot I$$

$$I_0 = (1 - \beta) \cdot I$$

$$I_T = I_0 A_f A_g = (1 - \beta) \cdot I \cdot A_f A_g$$

dove I è l'energia dell'impulso emesso dal laser, A_f ed A_g rappresentano l'attenuazione del fascio dovuta rispettivamente dalle finestre della cella ed al gas in essa contenuto.



4. Risultati prima campagna sperimentale



Per valutare solo l'attenuazione dovuta al gas e, quindi, calcolare il coefficiente di

assorbimento è necessario “eliminare” dal rapporto $\frac{I_T}{I_1}$ la dipendenza dai valori di β ed A_f , che dipendono parametri del fascio laser incidente (in particolare β dipende criticamente da fattori quali: lunghezza d'onda e polarizzazione). A tale scopo viene determinato mediante una misura di “bias” del sistema in condizioni di cella vuota, senza alcuna sostanza aggiunta, e

calcolato il rapporto $\frac{I_T}{I_1}$ in queste condizioni.

In questo caso condizioni il valore di I_T sarà determinato da:

$$I_T^{CV} = I_0 A_f = (1 - \beta) \cdot I \cdot A_f$$



4. Risultati prima campagna sperimentale

ed il rapporto misurato $\frac{I_T}{I_1}$ darà:

$$\frac{I_T}{I_1} = \frac{(1-b) \times l \times A_f}{b \times l} = \frac{A_f}{b}$$

In presenza della sostanza in cella viene nuovamente calcolato il rapporto $\frac{I_T}{I_1}$, che vale:

$$\frac{I_T}{I_1} = \frac{(1-b) \times l \times A_f \times A_g}{b \times l} = \frac{A_f}{b} \times A_g$$



4. Risultati prima campagna sperimentale



e, quindi, è possibile ricavare l'attenuazione A_g dovuta alla presenza della sostanza in esame all'interno della cella eseguendo il rapporto tra le due misure a cella vuota e a cella piena:

$$\frac{I_{CP}}{I_{CV}} = A_g$$

A questo punto il valore del coefficiente di assorbimento per la i -esima riga può essere calcolato invertendo l'equazione:

$$A_g(i) = \exp(-\alpha(i) \cdot p \cdot l)$$

dove p è la pressione parziale del gas espressa in [atm] ed l la lunghezza della cella espressa in [cm]. Invertendo l'equazione otteniamo:

$$\alpha(i) = \frac{1}{p \cdot l} \ln \frac{1}{A_g}$$



4. Risultati prima campagna sperimentale



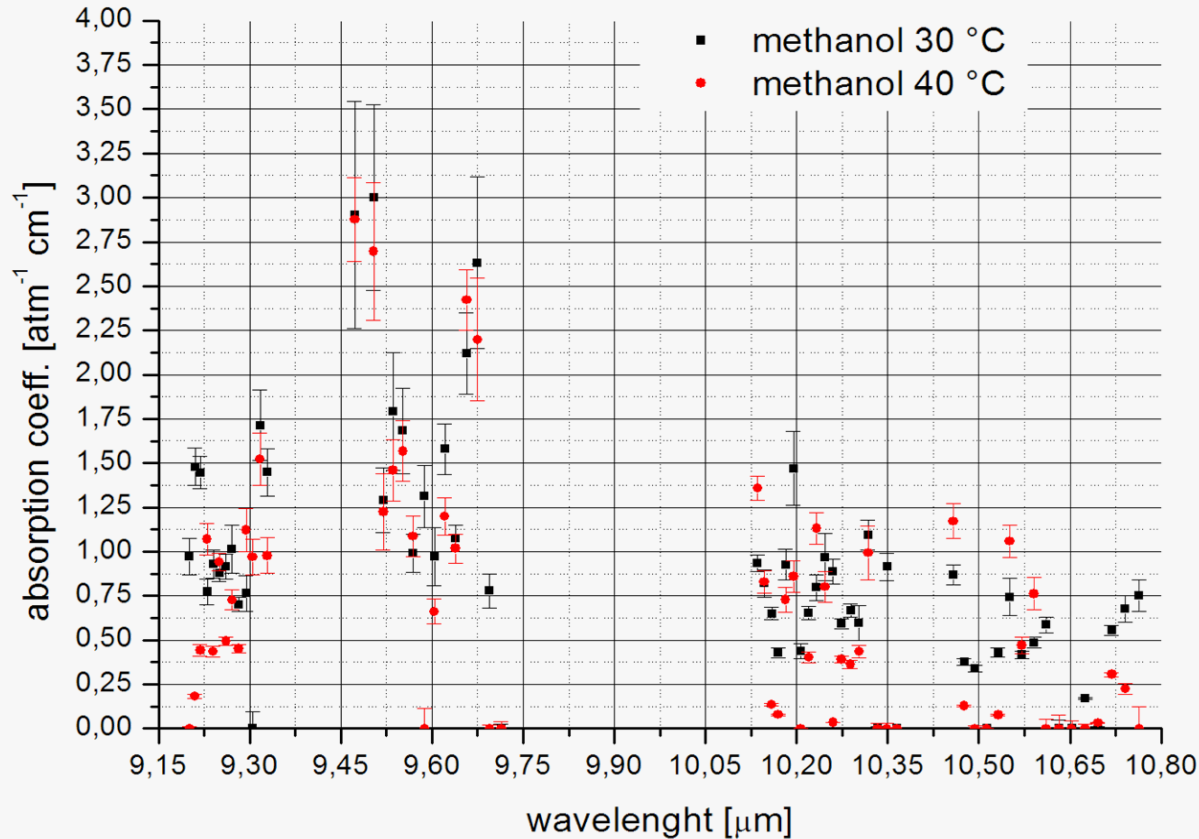
E' qui di seguito riportata l'equazione ottenuta per la determinazione dell'errore relativo:

$$\frac{Da(n)}{a(n)} = \frac{DP}{P} + \frac{DI}{I} + \frac{I_1}{I_T} * \frac{1}{\ln\left(\frac{I_T}{I_1}\right)} * D\left(\frac{I_T}{I_1}\right)b$$



4. Risultati prima campagna sperimentale

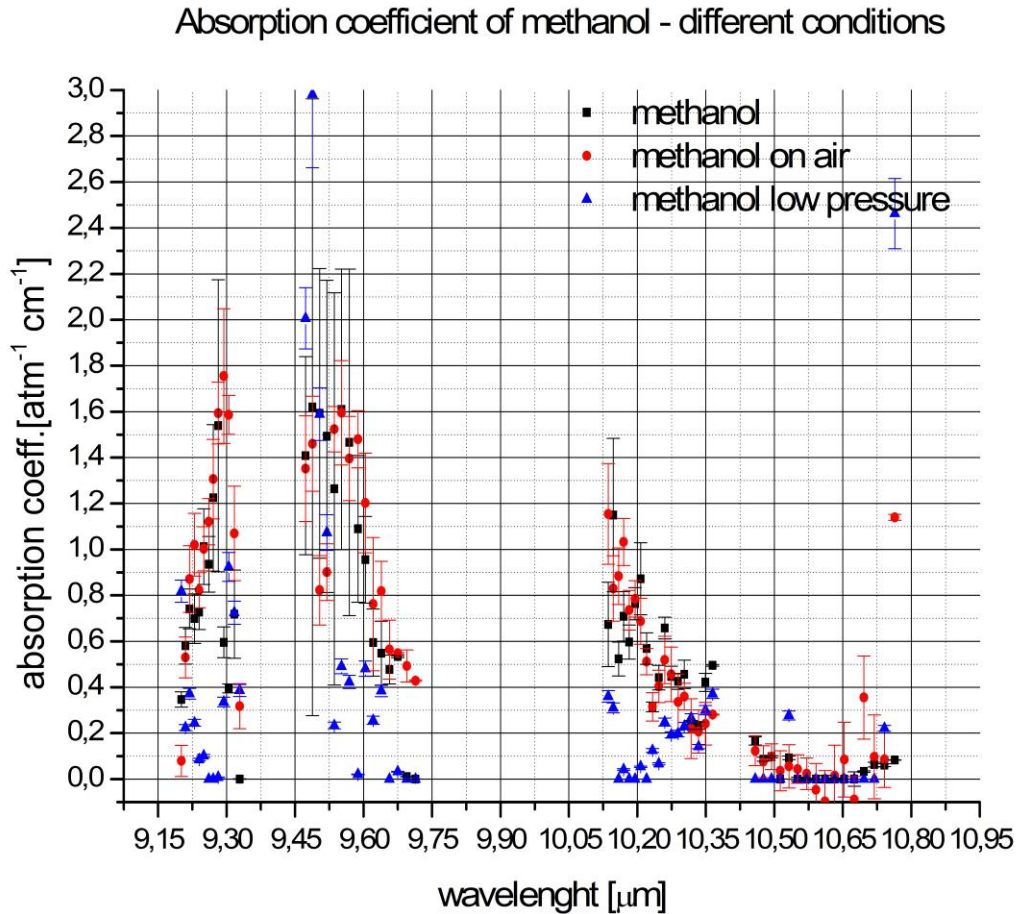
Absorption coefficient of methanol - different conditions



Coefficienti di assorbimento del metanolo acquisiti con spettroscopia laser e a diverse temperature.



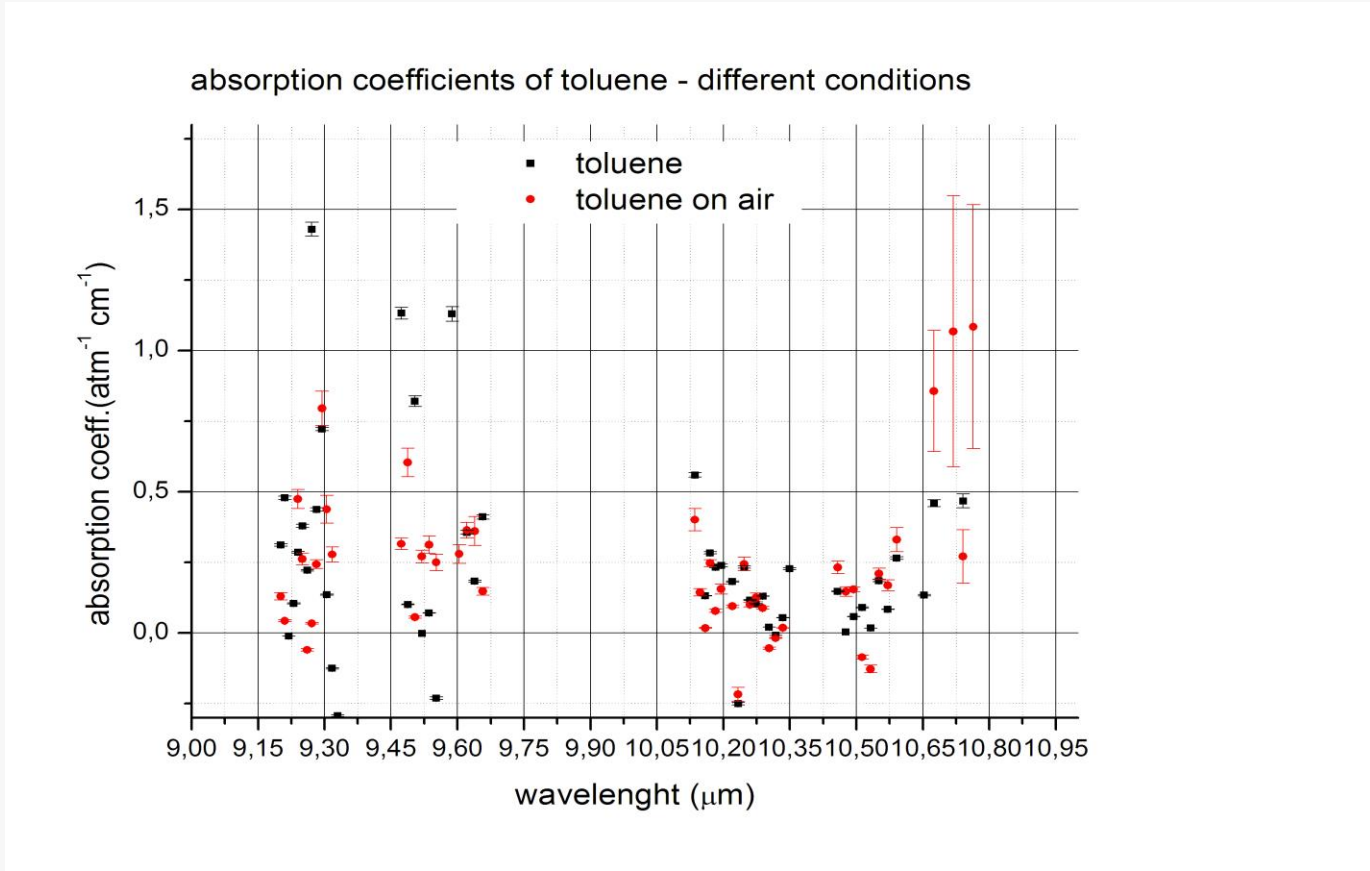
4. Risultati prima campagna sperimentale



Coefficienti di assorbimento del metanolo acquisiti con spettroscopia laser e a diverse condizioni ambientali.



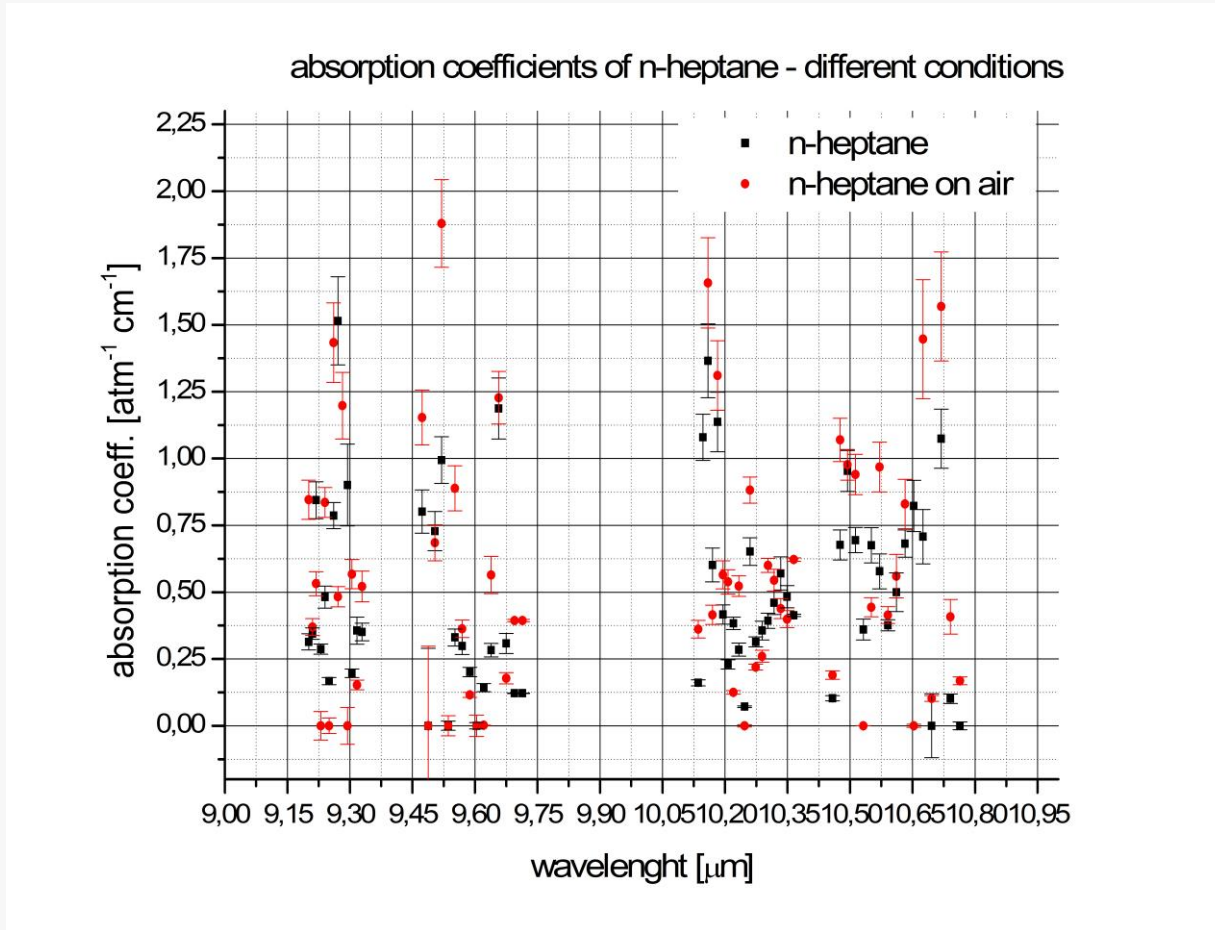
4. Risultati prima campagna sperimentale



Coefficienti di assorbimento del Toluene acquisiti con spettroscopia laser e a diverse condizioni ambientali



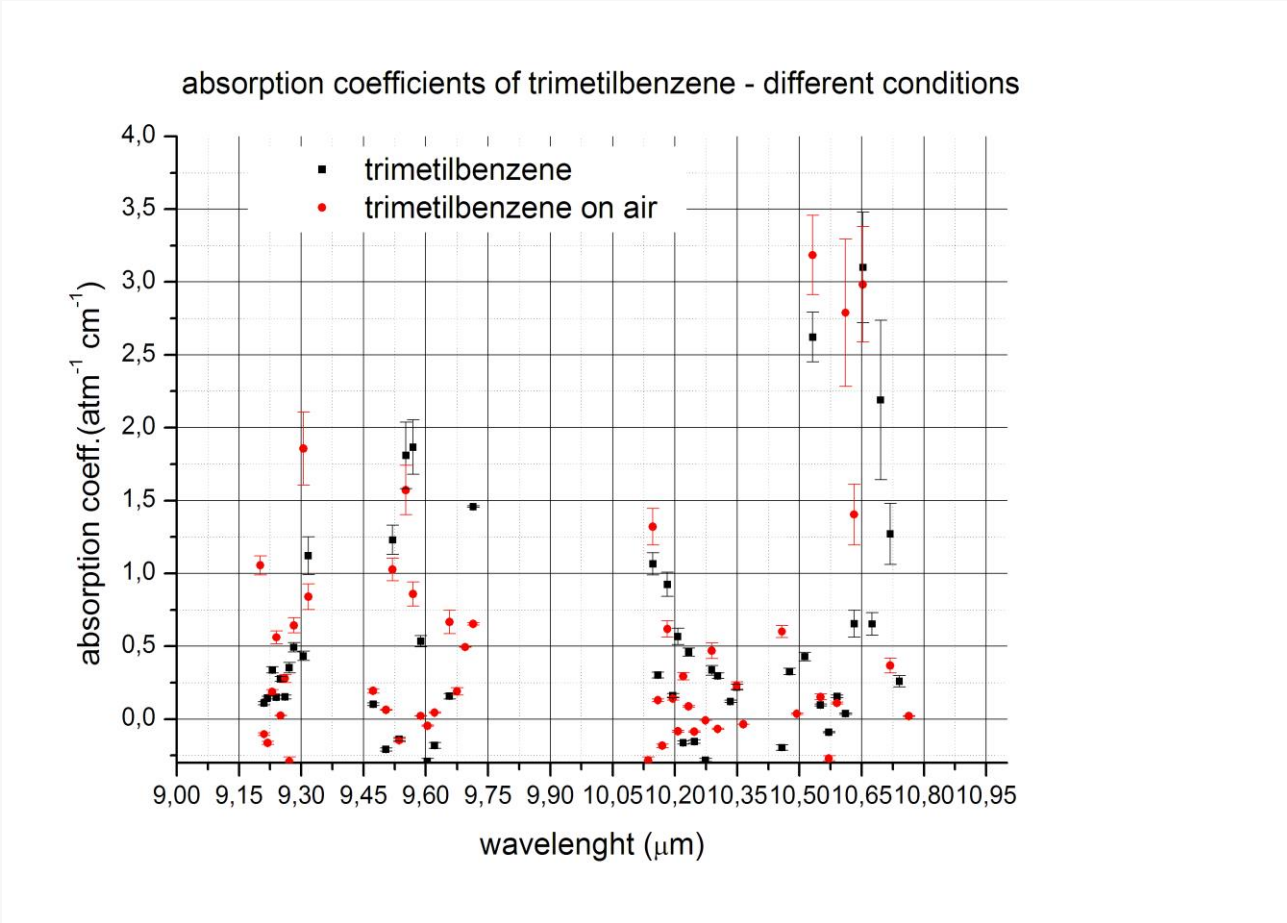
4. Risultati prima campagna sperimentale



Coefficienti di assorbimento del N-eptano acquisiti con spettroscopia laser e a diverse condizioni ambientali



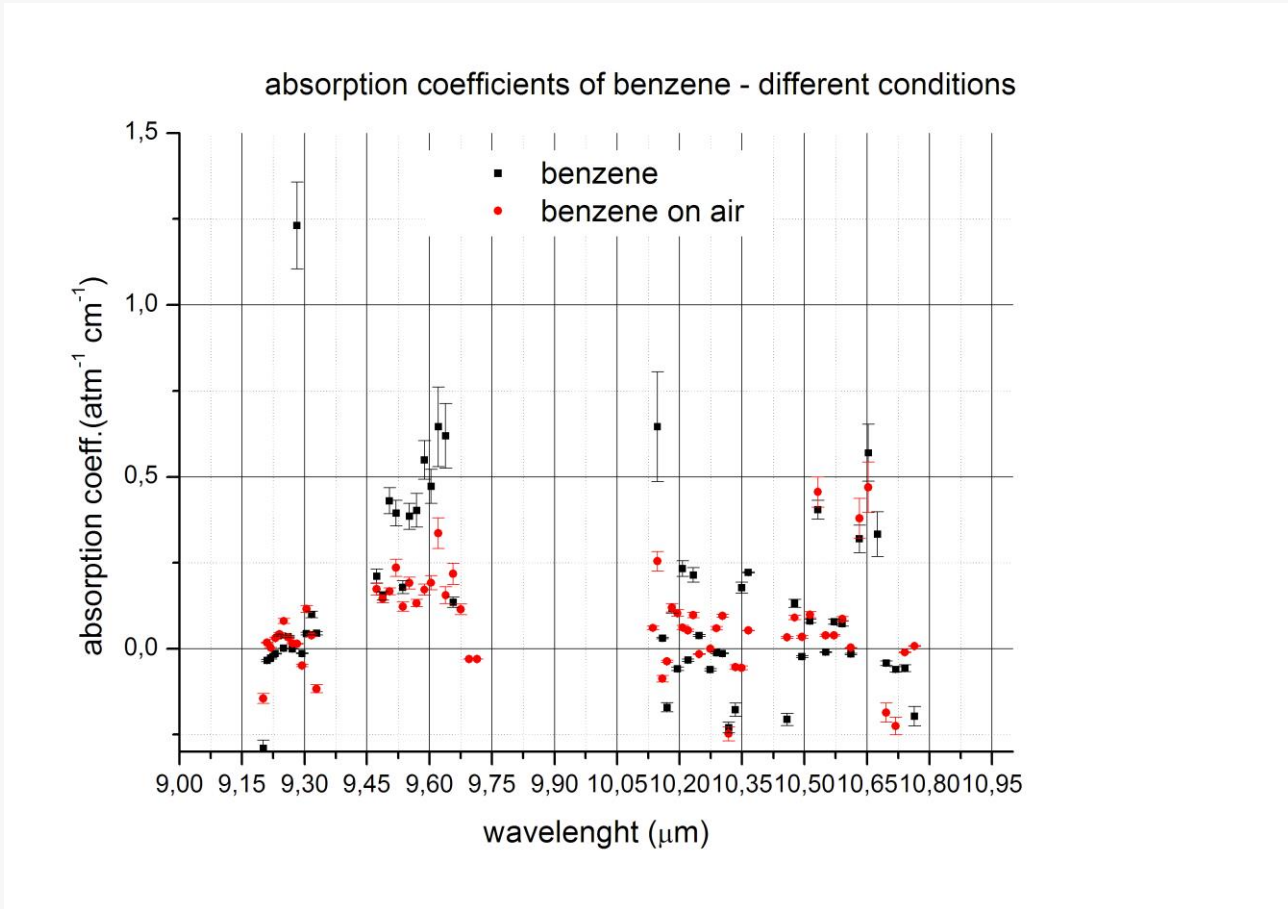
4. Risultati prima campagna sperimentale



Coefficienti di assorbimento del Trimetilbenzene acquisiti con spettroscopia laser e a diverse condizioni ambientali



4. Risultati prima campagna sperimentale

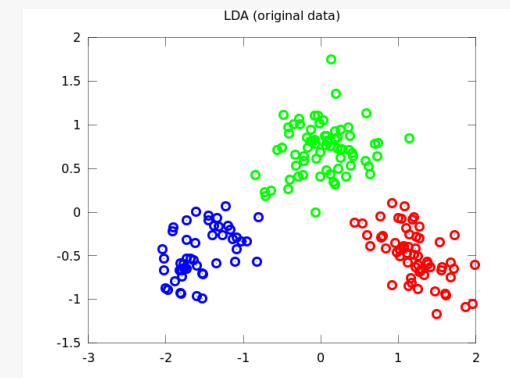
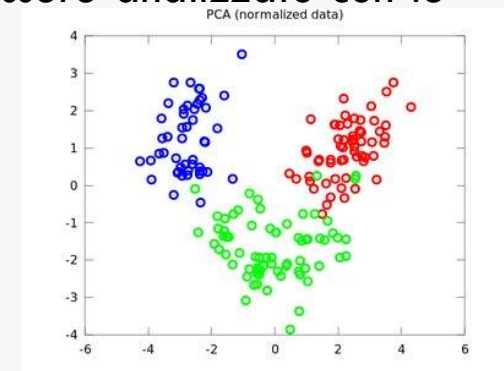


Coefficienti di assorbimento del benzene acquisiti con spettroscopia laser e a diverse condizioni ambientali.



5. Analisi dati multivariata

- E' possibile rappresentare la singola misura con un vettore, dove ogni singolo elemento rappresenta il coefficiente di assorbimento ad una lunghezza d'onda.
- Il risultato della misura è un dato multivariato che puo' essere analizzato con le tecniche di analisi dati multivariata, come ad esempio
 - Metodi non supervisionati :
 - Principal Component Analysis (PCA)
 - Cluster analysis
 - Modelli di classificazione
 - Partial Least Square Discriminant Analysis (PLS-DA)
 - Linear Discriminant Analysis (LDA).





6. Conclusioni e sviluppi futuri



Conclusioni

- Il sistema è in grado di generare spettri di assorbimento di TIC e TIM in cella
- Il sistema funziona in maniera semi-automatica

Sviluppi futuri

- Creazione database spettri di assorbimenti TIC e TIM per identificazione automatica
- Automazione rotazione reticolo tramite micrometro elettrico
- Miglioramento delle prestazioni per mezzo del processamento dei dati tramite tecniche di analisi dati multivariata.



Mini-DIAL system measurements coupled with multivariate data analysis to identify TIC and TIM simulants: first experimental results

P. Gaudio¹, A. Malizia¹, M. Gelfusa¹, E. Martinelli², C. Di Natale², L.A. Poggi¹ and C. Bellecci³

¹Department of Industrial Engineering, University of Rome "Tor Vergata", Faculty of Engineering, 00133, Rome, Italy

²Department of Electronic Engineering, University of Rome "Tor Vergata", Faculty of Engineering, 00133, Rome, Italy

³ Crati s.c.r.l. c/o Unical, Rende (CS), Italy.

13/11/2015

malizia@ing.uniroma2.it