

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Electricidad y Computación

**DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE APLICACIÓN PARA EXTRACCIÓN Y
PROCESAMIENTO DE DATOS ESPECTRALES**

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero en Computación

Presentado por:

Xavier Fernando Idrovo Vallejo

Jaminson Riascos Muguerza

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2019

DECLARACIÓN EXPRESA

"La responsabilidad y la autoría del contenido de este Trabajo de Titulación, nos corresponde exclusivamente; Xavier Fernando Idrovo Vallejo y Jaminson Riascos Muguerza damos nuestro consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual"



Xavier Fernando Idrovo
Vallejo

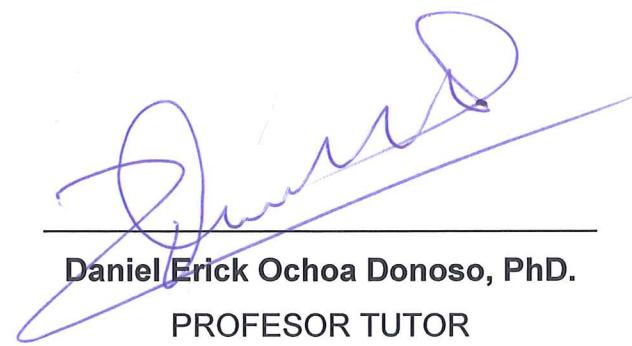


Jaminson Riascos
Muguerza

EVALUADORES



Luis E. Mendoza Morales, PhD.
PROFESOR DE LA MATERIA



Daniel Erick Ochoa Donoso, PhD.
PROFESOR TUTOR

RESUMEN

El centro de visión y robótica (CVR) está desarrollando proyectos relacionados a la manipulación y procesamiento del espectro electromagnético para analizar las propiedades fisicoquímicas de semillas de cacao y cuerpos de agua. Sin embargo, el software para espectroscopia que actualmente tienen disponible demanda demasiados recursos computacionales, lo que dificulta la obtención de datos en el campo. Es por esto por lo que se plantea el desarrollo de Open Ocean, un software capaz de obtener datos referentes a la calidad de un cuerpo de agua a partir del análisis de sus propiedades espectroscópicas y que puede ejecutarse en computadores con recursos limitados. Open Ocean fue desarrollado en lenguaje C y adicionalmente se usó la librería SeaBreeze, que permitió la comunicación entre el espectrómetro USB4000 y Open Ocean. SeaBreeze fue desarrollada por la compañía del fabricante del USB4000. Se realizaron dos programas, uno de tipo backend que hace comunicación entre software y el espectrómetro y otro tipo frontend que permite al usuario interactuar con el software a través de una interfaz gráfica. Finalmente, se desarrolló un experimento para comparar los resultados obtenidos con el software para espectroscopia de paga, Ocean View, y el nuevo software Open Ocean. Se pudo concluir que los datos presentados por Open Ocean no divergen significativamente con respecto a los obtenidos por Ocean View.

Palabras claves: Espectrómetro, Calidad del agua, Ocean View, Campo, Espectroscopia

ABSTRACT

The "Centro de Visión y Robótica" (CVR) is working on spectral data processing projects for both determining the quality of cocoa beans and for measuring the concentration of nitrites in bodies of water. However, the software they currently dispose of require high performance hardware to ensure proper execution which renders it unsuitable data acquisition on field. That is why the development of Open Ocean is proposed, a software capable of obtaining data regarding the quality of a body of water and that can be executed in computers of limited resources. Open Ocean was developed in C language furthermore, the SeaBreeze library was used to implement the communication between the spectrometer USB4000 and Ocean View. Said library was developed by the manufacturer of the USB4000 device. Two programs were developed, the backend, that controlled the communication between our software and the spectrometer, and the frontend, that allowed the user to manage the software using a graphical interface. Finally, an experiment was conducted to compare the results of using the paid spectroscopy software, Ocean View, and Open Ocean. It was possible to conclude that the data presented by Open Ocean does not differ significatively from that presented by Ocean View.

Keywords: Spectrometer, Water quality, Ocean View, Field, Spectroscopy

ÍNDICE GENERAL

EVALUADORES.....	III
RESUMEN.....	I
<i>ABSTRACT</i>	II
ÍNDICE GENERAL.....	III
ABREVIATURAS.....	V
SIMBOLOGÍA.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABLAS.....	VIII
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Descripción del problema.....	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Objetivo General.....	2
1.2.2 Objetivos Específicos.....	2
1.3 Marco teórico.....	2
1.3.1 Transmitancia y Absorbancia	2
1.3.2 Ley de Beer-Lambert	4
1.3.3 Espectrómetro	5
1.3.4 Espectroscopia de absorción atómica	6
CAPÍTULO 2.....	7
2. METODOLOGÍA	7
2.1 Plan de recolección de datos.....	7
2.2 Definición de métricas a mejorar.....	7
2.3 Fiabilidad de los datos	7

2.4	Propuestas de solución y mejora	8
2.4.1	USB4000.....	8
2.4.2	CPU embebido.....	8
2.4.3	Interfaz gráfica	8
2.4.4	SeaBreezeAPI.....	9
2.4.5	Funciones del sistema.....	10
2.4.6	Parámetros de adquisición de datos.....	11
2.5	Plan de Implementación	12
CAPÍTULO 3.....		13
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	13
3.1	Prototipo	13
3.1.1	Ventana de inicio	14
3.1.2	Ventana de selección.....	14
3.1.3	Ventana de Lambert-Beer.....	15
3.1.4	Ventana de calibración	16
3.1.5	Ventana de calibración de referencias.....	17
3.1.6	Ventana de captura.....	18
3.2	Prueba de efectividad	18
CAPÍTULO 4.....		22
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	22
Conclusiones		22
Recomendaciones.....		22
BIBLIOGRAFÍA		24
ANEXOS		26
Anexo A1: Historias de usuario		26

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
CVR	Centro de Visión y Robótica
POSIX	Interfaz Portátil de Sistema Operativo para Unix
AAS	Espectroscopía de absorción atómica
SBC	Ordenador de placa reducida
ARM	Ordenador con Conjunto Reducido de Instrucciones
API	Interfaz de programación de aplicaciones
LGPL	Licencia Pública General Reducida

SIMBOLOGÍA

Mg Milígramo

L Litro

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Haz de luz atravesando una sustancia.....	3
Figura 1.2 Relación entre Absorbancia y Transmitancia de una solución con 0.5mg/L de nitritos	4
Figura 1.3 Salto de estados de una molécula	6
Figura 2.1 Diagrama de secuencia para la obtención de la absorbancia	11
Figura 3.1 Diagrama de componentes de Open Ocean	13
Figura 3.2 Ventana de inicio de Open Ocean.....	14
Figura 3.3 Ventana de selección	15
Figura 3.4 Ventana de Lambert-Beer.....	16
Figura 3.5 Ventana de calibración	17
Figura 3.6 Ventana de calibración de referencias.....	17
Figura 3.7 Ventana de captura.....	18
Figura 3.8 Gráfico Bland-Altman.....	20

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Funciones de SeaBreezeAPI.....	9
Tabla 2.2 Soporte de parámetros	11
Tabla 2.3 Plan de implementación	12
Tabla 3.1 Análisis de absorbancias.....	19

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el Centro de Visión y Robótica (CVR) ha desarrollado prototipos para el procesamiento de datos hiperespectrales. Estos permiten obtener información física sobre el estado del objeto que se está analizando. Actualmente el CVR tiene dos prototipos del escáner uno usado para analizar hojas de banano y otro para el estudio de semillas de Cacao. Ahora se requiere emplear el mismo principio para realizar de forma automática análisis químico de agua utilizando luz. Eventualmente se planea construir un sistema para toma de muestras y procesamiento de muestras en campo. Sin embargo, primero es necesario controlar desde un sistema embebido el dispositivo de detección de luz, un espectrómetro, capturar los datos e implementar un mecanismo que permita el cálculo de concentraciones de diferentes elementos químicos disueltos en agua.

1.1 Descripción del problema

El principio para medir la concentración de una sustancia química en agua es detectar cambio en la luz absorbida a determinada longitud de onda. El CVR tiene un espectrómetro Ocean Optics USB4000 [6] para realizar lecturas de absorbancia y transmitancia por medio de una fuente de luz y una fibra óptica. El dispositivo viene con una licencia del software para espectroscopia Oceanview. El software se puede instalar en una computadora portátil o de escritorio y permite controlar el espectrómetro USB4000 para visualizar las propiedades espectrales de diferentes disoluciones, como la absorbancia y transmitancia.

En experimentos anteriores fue posible, con la asistencia del laboratorio de agua de ESPOL, medir la concentración de nitritos con el fin de verificar parámetros de calidad de agua usando esta configuración de hardware y software, sin embargo, debido a los recursos computacionales que requiere Oceanview para funcionar correctamente, dicha configuración sólo resulta factible dentro de un ambiente de laboratorio.

El CVR está diseñando un sistema de análisis químico de agua in-situ. Por lo que requiere de un componente de software que demande mínimos recursos computacionales y que puede ejecutarse en un computador embebido de bajo consumo energético para controlar el espectrómetro USB4000. Esto supone la investigación de un API para captura y calibración del espectrómetro, crear rutinas de auto calibración, la transferencia de datos y el procesamiento del espectro de luz. La meta del proyecto es reproducir, sin tener que recurrir al software Oceanview, los resultados ya obtenidos en la medición de nitritos, pero desde un computador embebido que tenga instalado un sistema operativo compatible con el estándar POSIX.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Desarrollar un prototipo de software que permita conocer la concentración de analitos en una muestra de agua por medio de su absorbancia y transmitancia usando un espectrómetro controlado desde un computador embebido.

1.2.2 Objetivos Específicos

- 1) Desarrollar una interfaz de programación que permita configurar el espectrómetro USB4000 desde un computador de placa reducida.
- 2) Desarrollar un prototipo de software que permita calcular la concentración de distintos analitos en cuerpos de agua.
- 3) Realizar pruebas que verifiquen el correcto funcionamiento del prototipo de software.

1.3 Marco teórico

1.3.1 Transmitancia y Absorbancia

Cuando un haz de radiación atraviesa de manera perpendicular una disolución de un compuesto químico con concentración C y espesor b

tendrá como resultado una disminución de potencia del haz inicial P_0 con el haz resultante P [2]. Debido a las diferentes absorciones de las partículas de radiación y las partículas absorbentes del medio. De esta forma se puede expresar una transmitancia T como la relación entre la luz incidente P y la luz resultante P_0 . Ver ecuación (1.1).

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (1.1)$$

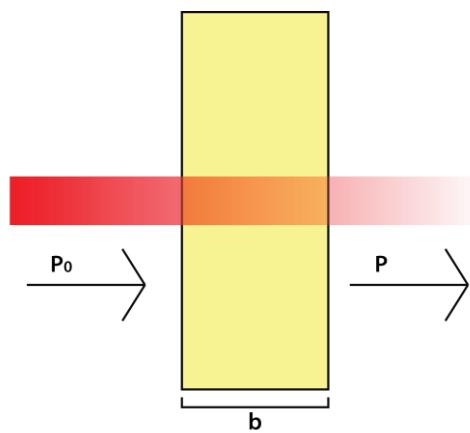


Figura 1.1 Haz de luz atravesando una sustancia

En la Figura 1.1 se puede observar una luz incidente atravesando de manera perpendicular a una sustancia de espesor b . Cómo se ilustra en la Figura 1.1 el valor de P_0 es mayor al del P resultante.

Por otro lado, una absorbancia A indica la cantidad de luz que fue absorbida por la disolución. Como se ilustra en la Figura 1.2, donde la luz queda atrapada a medida que va atravesando la sustancia. Se define a la absorbancia como la relación logarítmica inversa de la de potencia del haz inicial P_0 con el haz resultante P [2]. Ver ecuación (1.2)

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1.2)$$

La cantidad de absorbancia es afectada, por el espesor b de la disolución.

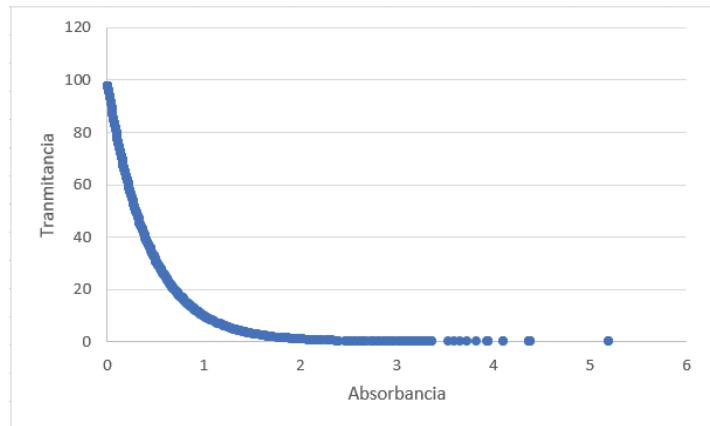


Figura 1.2 Relación entre Absorbancia y Transmitancia de una solución con 0.5mg/L de nitritos

1.3.2 Ley de Beer-Lambert

La ley de Beer-Lambert indica que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración c del compuesto, su espesor b y una constante de absorbtividad molar ϵ^1 la cual varía de acuerdo al analito, qué es la disolución de la cual se quiere conocer la concentración, y el medio en que se encuentre la disolución [2]. Ver ecuación (1.3). Dado que, para valores de concentración muy altos, la absorbtividad molar varía.

$$A = \epsilon c b \quad (1.3)$$

Por esta ley se puede conocer la concentración de un analito sólo con saber su absorbancia o transmitancia [10]. Dado que la absorvidad molar es única por cada compuesto y el grosor es constante se puede calcular la concentración usando la ecuación (1.4).

$$C = \frac{A}{\epsilon b} \quad (1.4)$$

Ecuación 1.1 Ecuación de concentración a través de la absorbancia

Por ejemplo, si se obtiene que la absorbancia fue del 0.3 y la distancia que atraviesa la luz incidente es de 1cm y se sabe que la muestra posee como analito guanina, un ácido nucleico del ADN, $\epsilon = 8400 M^{-1}cm^{-1}$. Entonces [11]:

$$C = \frac{0.3}{8400 M^{-1}cm^{-1} 1 cm} = 3.571428 \times 10^{-5} M \quad (1.5)$$

Si se tiene los mismos parámetros, pero el analito es diferente, el nivel de concentración también cambia. Usemos de ejemplo el Nitrito cuyo $\epsilon = 0.82 M^{-1}cm^{-1}$ entonces el resultado de la concentración cambiaría y se obtuviera

$$C = \frac{0.3}{0.82 M^{-1}cm^{-1} 1 cm} = 0.36 M \quad (1.6)$$

1.3.3 Espectrómetro

Un espectrómetro es un dispositivo capaz de separar y cuantificar distintas propiedades de la luz en un rango determinado del espectro electromagnético [2]. Un espectrómetro óptico es un dispositivo basado en el principio de la dispersión óptica, qué es el fenómeno físico en el que la velocidad de fase de una onda depende de su longitud de onda (ver

ecuación (1.7). Este dispositivo es capaz de expresar la intensidad luminosa como una función de longitud de onda o frecuencia.

$$\nu = \frac{c}{n(\lambda)} \quad (1.7)$$

1.3.4 Espectroscopía de absorción atómica

Uno de los procedimientos espectro analíticos para la determinar la concentración de un elemento en particular, llamado analito, de un elemento en particular, se llama la Espectroscopía de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés). Este procedimiento se basa en la capacidad que tienen las moléculas para absorber las radiaciones [12]. De esta forma la luz es absorbida por las moléculas originando un salto de un estado energético fundamental al estado excitado, haciendo uso de la energía absorbida. Dado que cada molécula posee distintas series de bandas de absorción, esta propiedad se convierte en un distintivo único para cada molécula. En la figura 1.3 se ilustra este proceso, donde el haz amarillo representa la cantidad de energía absorbida por la molécula para el salto de estados. La vida de la molécula en este estado es muy corta por lo que la energía se disipa cuando el electrón regresa a su forma elemental. Proceso al cual se llama como el proceso de relajación.

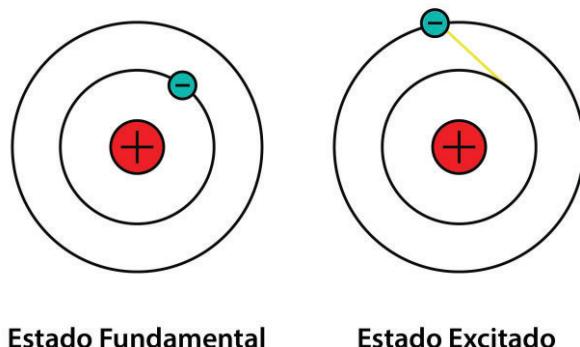


Figura 1.3 Salto de estados de una molécula

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

2.1 Plan de recolección de datos

Para el levantamiento de requerimientos funcionales hemos optado por acudir al centro de visión y robótica (CVR) para observar cómo se lleva a cabo actualmente la medición de la concentración de nitritos en muestras de agua. Adicionalmente, entrevistamos a los miembros del equipo de trabajo de la iteración anterior del prototipo para identificar las funciones más críticas que ofrece el producto de software para espectroscopia Oceanview de la compañía Ocean Optics, que están usando para realizar las mediciones en el laboratorio.

2.2 Definición de métricas a mejorar

Después de analizar los requerimientos del cliente, qué es el Centro de Visión y Robótica de la ESPOL, hemos determinado que para la evaluación de la efectividad de la solución propuesta vamos a examinar las siguientes métricas:

- Diferencia entre mediciones de absorbancia realizadas por Oceanview y Open Ocean.

2.3 Fiabilidad de los datos

La fiabilidad de los datos será realizada mediante la validación, por parte del cliente, de historias de usuarios escritas en base a las necesidades observadas de los potenciales usuarios del sistema. Estas necesidades fueron identificadas a partir del uso actual que se le da a la aplicación Oceanview. A su vez, por medio de validación de los diagramas de estructuras de datos.

2.4 Propuestas de solución y mejora

2.4.1 USB4000

Entre los controladores que ofrece la compañía Ocean Optics para operar el espectrómetro USB4000, se tiene 2 opciones. La primera de estas opciones es el controlador Omnidriver el cual ofrece soporte para múltiples lenguajes de programación como Java y C#, adicionalmente ofrece soporte para frameworks de cómputo numérico como Matlab y Labview, estas características, aunque son útiles, representan una mayor demanda de recursos. La segunda opción que ofrece la compañía es SeaBreeze, que es un controlador optimizado para sistemas embebidos escrito en el lenguaje C/C++. Dado que el componente de software a desarrollar debe funcionar con recursos limitados de hardware y debe poderse ejecutar sobre un sistema POSIX compatible, se ha optado por escoger el controlador SeaBreeze.

2.4.2 CPU embebido

Como CPU embebido se optó por usar el Raspberry Pi 3 B+, qué es un ordenador de placa reducida (SBC por sus siglas en inglés) con arquitectura ARM de 32 bits, debido a su bajo consumo eléctrico y el bajo costo de este hardware. Adicionalmente, el sistema fue provisto con Debian stretch como sistema operativo. Haciéndolo ideal para realizar pruebas del prototipo de software.

2.4.3 Interfaz gráfica

Para la implementación de la interfaz gráfica del sistema se ha optado por usar GTK+ sobre SDL y OpenGL. Esta decisión se tomó dada la facilidad de graficar en GTK+ con la herramienta de Glade, que permite crear interfaces gráficas usando el método de arrastrar y soltar. Adicional a esto la librería es parte del proyecto GNU y es licenciada bajo el tipo de licencia GNU LGPL por lo que puede ser usada tanto en proyectos de código abierto como en el desarrollo de software propietario.

2.4.4 SeaBreezeAPI

Para la comunicación, por medio de software, con el espectrómetro se hizo uso del controlador ofrecido por Ocean Optics, SeaBreeze. Existen dos versiones diferentes del API para controlar el espectrómetro USB4000, la versión 1.0, llamada SeaBreezeWrapper, y la versión 2.0, llamada SeaBreezeAPI. Esta API se instaló siguiendo los pasos en su manual de instalación [13] provisto por Ocean Optics. Para la compilación de la librería compartida del controlador se desactivó la opción que abortaba el proceso de compilación del código en caso de que ocurrieran advertencias durante la misma.

Una vez instalada la librería se pudo hacer uso de las funciones que esta ofrece para la comunicación con el espectrómetro USB4000, en la Tabla 2.1 se describen las funciones expuestas por la librería.

Tabla 2.1 Funciones de SeaBreezeAPI

Función	Descripción
<code>sbapi_spectrometer_get_formatted_spectrum</code>	Devuelve el espectro en formato de flotantes.
<code>sbapi_spectrometer_get_formatted_spectrum_length</code>	Obtiene la longitud del espectro.
<code>sbapi_get_error_string</code>	Devuelve la descripción del error que se coloque como parámetro.
<code>sbapi_spectrometer_get_maximum_intensity</code>	Obtiene la intensidad máxima que puede recibir el espectrómetro.
<code>sbapi_spectrometer_set_integration_time_micros</code>	Establece el tiempo de integración para el espectrómetro.
<code>sbapi_get_number_of_spectrometer_features</code>	Devuelve el número total de instancias disponibles del espectrómetro.
<code>sbapi_get_spectrometer_features</code>	Devuelve el ID para acceder a cada instancia del espectrómetro.
<code>sbapi_spectrometer_set_trigger_mode</code>	Establece el modo de disparo del espectrómetro.
<code>sbapi_close_device</code>	Cierra el espectrómetro adjunto al sistema.
<code>sbapi_shutdown</code>	Libera todo uso de memoria asignado.
<code>sbapi_spectrometer_get_wavelengths</code>	Devuelve un arreglo donde cada índice representa el ancho de luz al que pertenece
<code>sbapi_probe_devices</code>	Busca todos los dispositivos que soporten auto-detección.

sbapi_initialize	Inicializa el API
sbapi_get_device_type	Copia una palabra que indica el tipo del dispositivo
sbapi_open_device	Abre un dispositivo adjunto al sistema

2.4.5 Funciones del sistema

Open Ocean soporta los siguientes modos de procesamiento del espectro de luz:

- Transmitancia
- Absorbancia
- Concentración (Lambert - Beer)

En cada uno de estos modos de procesamiento se presentan visualizaciones de las características espectrales del analito. Open Ocean permite, además, guardar las configuraciones de una sesión de medición para usarlas posteriormente en una nueva sesión.

Open Ocean está conformado por dos componentes principales que son el servidor que controla el espectrómetro haciendo uso de SeabreezeAPI y la interfaz gráfica que permite la visualización de las características espectrales de los analitos. La Figura 2.1 ilustra la interacción entre estos dos componentes y el usuario para obtener la absorbancia del analito.

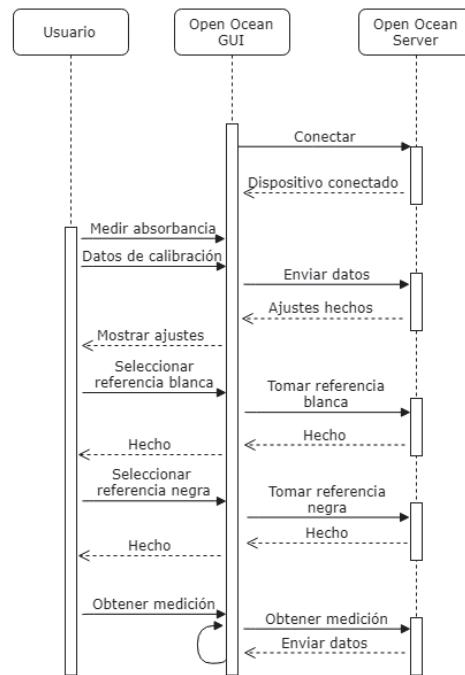


Figura 2.1 Diagrama de secuencia para la obtención de la absorbancia

2.4.6 Parámetros de adquisición de datos

El sistema actual usa como sensor el espectrómetro UBS4000 de Ocean Optics; el mismo cuenta con soporte en hardware de varias funciones; es decir, acciones que el hardware puede realizar sin necesidad de realizarlas por software, para el manejo y adquisición del espectro de luz. A continuación, en la Tabla 2.2, se detalla una lista de las funciones que el USB4000 ofrece e implementaciones en software de funciones importantes que no son soportadas por el dispositivo.

Tabla 2.2 Soporte de parámetros

Parámetro	Descripción	Parámetro
Tiempo de integración	Análogo a la velocidad de obturación de una cámara, determina qué tanto tiempo el espectrómetro monitorea los fotones entrantes	Tiempo de integración
Escaneo para promediar	Determina el número de adquisiciones espectrales que el dispositivo promedia para generar un espectro	Escaneo para promediar

Electric Dark	Habilita o deshabilita la corrección de data espectral para los pixeles del espectrómetro que generan señales eléctricas, pero no responden a la luz.	Electric Dark
Corrección de no linealidad	Habilita o deshabilita la función de linealidad del detector de fotones del dispositivo	Corrección de no linealidad
Modo de disparador	Determina el disparador del dispositivo para empezar a realizar adquisiciones espetrales	Modo de disparador
Eje x	Determina las unidades del eje X en los gráficos mostrados en la GUI	Eje x

2.5 Plan de Implementación

Para la implementación del programa se ha optado por hacer uso de la metodología Scrum. Siendo esta una metodología ágil basada en iteraciones con tareas a realizar en un tiempo dado. A continuación, en la Tabla 2.3, agregamos cada iteración.

Tabla 2.3 Plan de implementación

Sprint	Tarea	Fecha
1	Investigación de API para captura y calibración de espectrómetro	10/Jun/2019 - 21/Jun/2019
2	Creación de rutinas de auto calibración	24/Jun/2019 - 05/Jul/2019
3	Transferencia de datos y procesamiento de espectro de luz	08/Jul/2019 - 12/Jul/2019
3	desarrollo primitivo de interfaz gráfica para el manejo de calibración	08/Jul/2019 - 12/Jul/2019
4	Comparación de resultados	15/Jul/2019 - 19/Jul/2019
4	Inspección del código	22/Jul/2019 - 26/Jul/2019
4	Desarrollo de interfaz gráfica con muestra de todos los procesos	22/Jul/2019 - 26/Jul/2019
5	Creación del manual de usuarios	29/Jul/2019 - 01/Ago./2019

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Prototipo

El prototipo de software, Open Ocean, tiene dos componentes principales, Open Ocean Server, que es el componente que controla del espectrómetro y Open Ocean GUI que permite al usuario interactuar con el software a través de una interfaz gráfica. La Figura 3.1 ilustra la interacción de componentes entre ellos y el hardware.

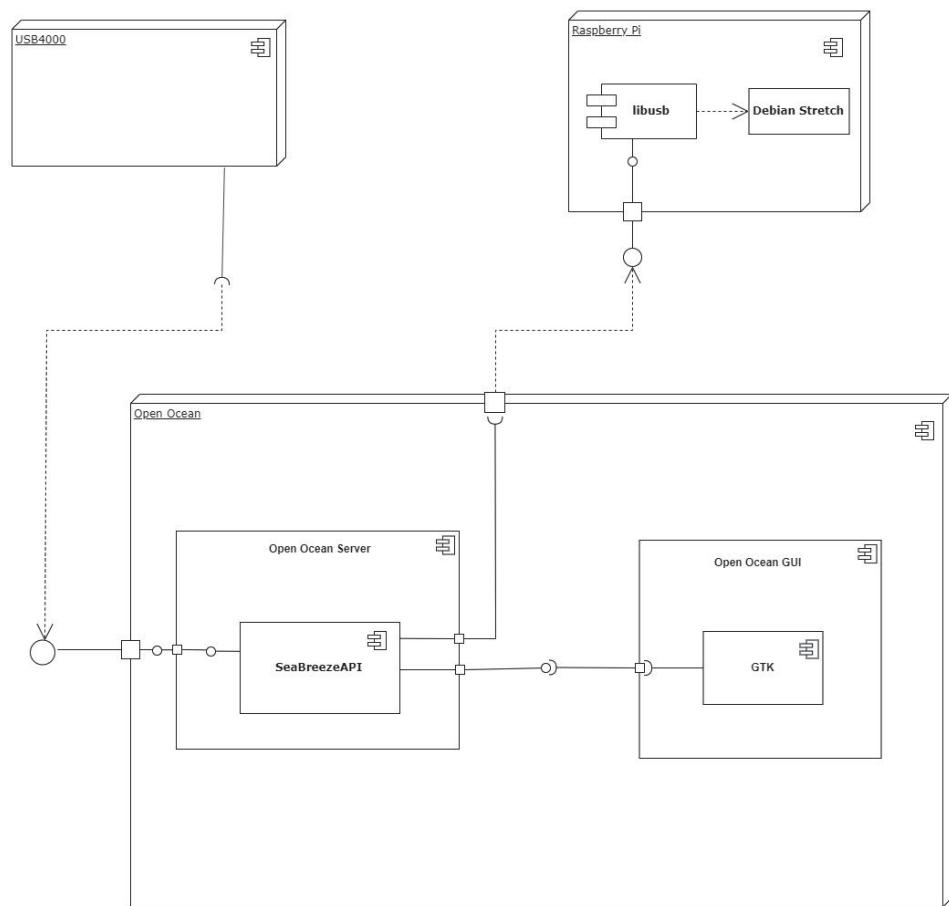


Figura 3.1 Diagrama de componentes de Open Ocean

A continuación, se detallan los flujos de ventanas.

3.1.1 Ventana de inicio

En esta ventana (ver Figura 3.2) se muestra el estado de la aplicación con ‘conectado’ o ‘no conectado’ de acuerdo si encuentra el espectrómetro USB4000. El usuario podrá elegir entre iniciar la sesión desde un analito previamente guardado o desde un compuesto totalmente nuevo.



Figura 3.2 Ventana de inicio de Open Ocean

3.1.2 Ventana de selección

En esta sección (ver Figura 3.3) el usuario podrá elegir qué quiere obtener de la muestra. Si elige la concentración de Lambert-Beer, llevará al usuario a una ventana adicional.



Figura 3.3 Ventana de selección

3.1.3 Ventana de Lambert-Beer

Esta sección (ver Figura 3.4) sólo es ingresada si el usuario elige la opción de Concentración por medio de Ley de Lambert-Beer. En esta sección el usuario podrá ingresar los datos utilizados para obtener la concentración por medio de este método. Adicionalmente el usuario tendrá la opción de guardar estos datos para una próxima sesión.



Figura 3.4 Ventana de Lambert-Beer

3.1.4 Ventana de calibración

En esta ventana (ver Figura 3.5) se configura el espectrómetro USB4000, en ella se puede establecer el tiempo de integración, el tiempo de actualización del gráfico y el nombre de la sesión. Los elementos bloqueados son limitantes del espectrómetro. El usuario debe aplicar los cambios para poder previsualizarlos.

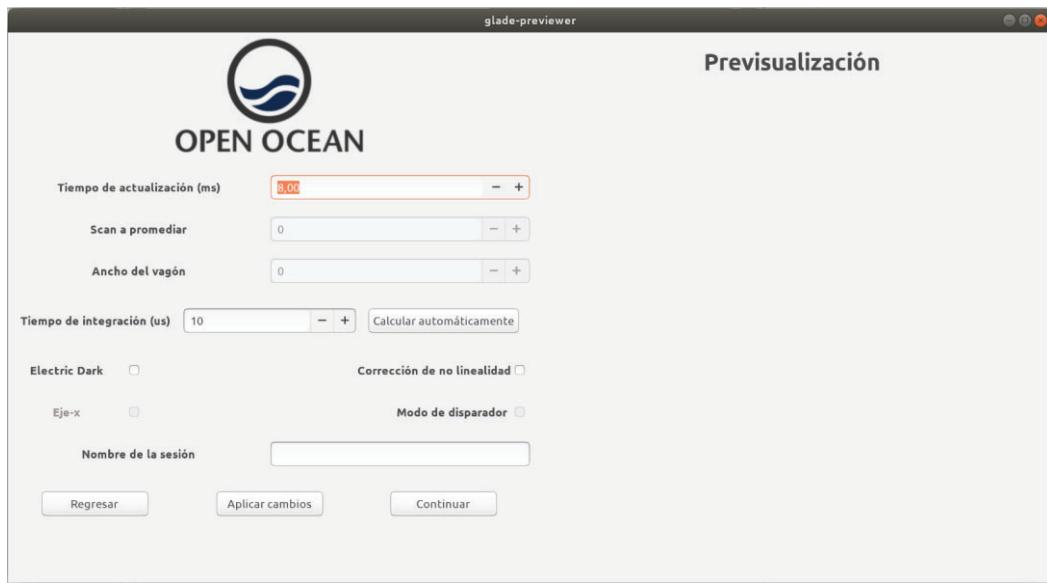


Figura 3.5 Ventana de calibración

3.1.5 Ventana de calibración de referencias

En esta ventana (ver Figura 3.6) el usuario podrá recoger la referencia blanca y negra.



Figura 3.6 Ventana de calibración de referencias

3.1.6 Ventana de captura

Esta es la última ventana del prototipo de software (ver Figura 3.7). Aquí se muestran los datos de acuerdo con lo elegido por el usuario y con las calibraciones realizadas. El usuario podrá guardar los datos de la sesión en el momento que quiera.



Figura 3.7 Ventana de captura

3.2 Prueba de efectividad

Para probar la efectividad del prototipo se realizó un experimento que consiste en la comparación estadística de las lecturas de absorbancia que registra “Open Ocean” y el software privativo para espectroscopia “Oceanview”.

En el experimento se utilizaron los siguientes materiales:

- Espectrómetro USB4000 de marca Ocean Optics [6].
- Lámpara halógena HL-2000 de marca Ocean Optics [7].
- Fibra Y de color azul -UV-VIS de marca Ocean Optics [4].
- Impresión 3D de compartimento de muestra para espectrofotómetro
- Cubetas de espectrofotómetro de 1 cm de ancho
- Solución de nitritos (NO₂-) a concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.5 Mg/L [5].

- Software de paga para espectroscopia “Oceanview”
- Prototipo de código abierto para espectroscopia “Open Ocean”

A partir de ahora llamaremos adquisición al conjunto de valores resultantes de una captura del espectro electromagnético. Se realizaron 3 adquisiciones de absorbancia (ver Tabla 3.1) por cada muestra de nitritos con Open Ocean y Oceanview, con el objetivo de promediar las adquisiciones y así aumentar la proporción señal ruido, o SNR por sus siglas en inglés, medida que aumenta como la raíz cuadrada del número de adquisiciones promediadas [2]. Para nuestro análisis sólo consideramos los valores de absorbancia para las longitudes de onda 542.665, 542.872, 543.079, 543.286 y 543.494.

Tabla 3.1 Análisis de absorbancias

Concentración	Longitud de onda	Oceanview	Open Ocean	Promedio	Diferencia
C = 0.1/ M	542.665	0.109	0.115	0.112	-0.006
	542.872	0.113	0.112	0.113	0.001
	543.079	0.113	0.115	0.114	-0.003
	543.286	0.117	0.115	0.116	0.003
	543.494	0.111	0.115	0.113	-0.005
C = 0.2/ M	542.665	0.225	0.241	0.233	-0.016
	542.872	0.226	0.233	0.229	-0.007
	543.079	0.226	0.238	0.232	-0.012
	543.286	0.229	0.237	0.233	-0.007
	543.494	0.223	0.235	0.229	-0.011
C = 0.5/ M	542.665	0.592	0.602	0.597	-0.010
	542.872	0.588	0.614	0.601	-0.026
	543.079	0.592	0.614	0.603	-0.022
	543.286	0.594	0.610	0.602	-0.016
	543.494	0.586	0.610	0.598	-0.024

Una vez que se obtuvieron los valores de absorbancia promediados para las longitudes de onda de interés, se procedió a comparar Oceanview y Open Ocean como herramientas para la obtención de la absorbancia en muestras de agua con nitritos.

Para esto, calculamos el promedio entre los valores de absorbancia obtenidos por ambas herramientas para cada una de las longitudes de onda de interés en las muestras; es decir:

$$\frac{\text{absorbancia de Oceanview} + \text{absorbancia de Open Ocean}}{2} \quad (3.1)$$

Adicionalmente, calculamos la diferencia entre ambas medidas, es decir:

$$\text{absorbancia de Oceanview} - \text{absorbancia de Open Ocean} \quad (3.2)$$

Aplicando la prueba de normalidad de Kolmogórov-Smirnov [3] a las diferencias de absorbancia (ver Tabla 3.1), podemos afirmar, con estadístico K-S de 0.18 y un p-value de 0.63, que los datos no difieren significativamente de una distribución estadística normal. Dado que la diferencia de las absorbancias cumple el criterio de normalidad, podemos aplicar el análisis Bland-Altman (ver Figura 3.8) para determinar si Open Ocean puede reemplazar a Oceanview como herramienta para la obtención de la absorbancia en muestras de agua con nitritos sin alterar significativamente los resultados para una misma muestra.

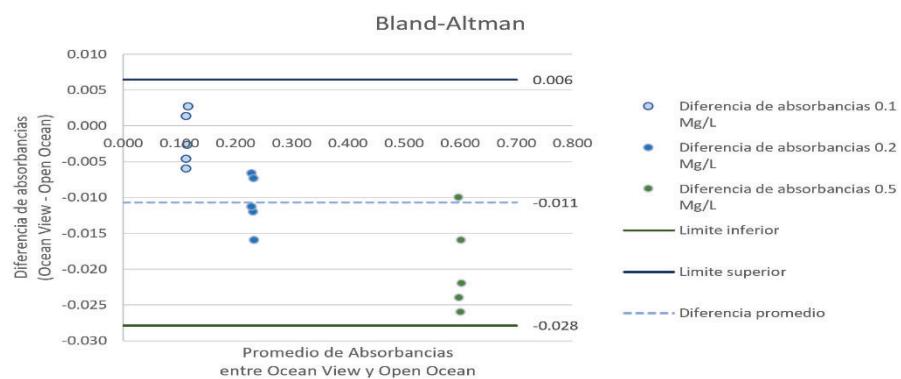


Figura 3.8 Gráfico Bland-Altman

En la Figura 3.8 podemos observar que más del 95% de los valores de las diferencias de absorbancias se encuentra por debajo del límite superior de consenso definido por la ecuación 3.3 y por encima del límite superior de consenso, definido por la ecuación 3.4.

$$\text{diferencia promedio} + (1.96 * \text{desviación estándar de las diferencias}) \quad (3.3)$$

$$\text{diferencia promedio} - (1.96 * \text{desviación estándar de las diferencias}) \quad (3.4)$$

Esto quiere decir que existe consenso entre ambas herramientas con respecto a los valores de absorbancia para las muestras. Por lo que puede considerarse que las herramientas son intercambiables para la obtención de absorbancia en muestras de agua con nitritos.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El prototipo de software desarrollado permite calcular la concentración de elementos químicos en cuerpos de agua a partir de la absorbancia y transmitancia obtenida al manipular la firma espectral capturada, medida que sirve como proxy para el monitoreo la calidad del agua.

Dado que se requiere realizar estas mediciones in situ el prototipo de software fue desarrollado de manera que pueda ser ejecutado en un computador embebido apto para ser instalado donde se requiera sin necesidad de un equipo de escritorio. Esto brinda la posibilidad de tomar muestras sin contar con un laboratorio en el punto de recolección evitando el traslado de las muestras reduciendo la posibilidad de que se altere.

Por otro lado, el proyecto fue desarrollado usando librerías compartidas bajo licencias de software libre conforme a lo establecido por iniciativa open source.

Conclusiones

El prototipo de software permite obtener la absorbancia de una solución a una longitud de onda específica con una divergencia aceptable con respecto a las mediciones obtenidas por software standard.

El prototipo de software fue desarrollado de manera que pueda ser ejecutado en un computador embebido. Esto brinda la posibilidad de tomar muestras sin contar con un laboratorio en el punto de recolección evitando el traslado de las muestras reduciendo la posibilidad de que esta se altere.

Recomendaciones

El uso de la lámpara halógena no debe estar prendido por largos lapsos de tiempo dado que aumenta su temperatura y esto puede dañar al equipo.

Al manejar la fibra óptica se debe tomar en cuenta no doblarlo pues esto puede causar que se quiebra.

La solución para hallar la concentración de nitritos sólo dura 1 hora. Tener en cuenta esto antes al hacer el experimento.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bland, J. M., & Altman, D. (1986). Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement. *The lancet*, 327(8476), 307-310.
- [2] Ocean Optics (2019, Agosto). Glossary [online]. Disponible en: <https://www.oceanoptics.com/glossary/>
- [3] Massey Jr, F. J. (1951). The Kolmogorov-Smirnov test for goodness of fit. *Journal of the American statistical Association*, 46(253), 68-78.
- [4] Ocean Optics (2019). Identifying Our Fibers - Ocean Optics [online]. Disponible en: <https://oceanoptics.com/product-category/identifyingour-fibers/>
- [5] Hatch Company (2015). Nitrite (10th ed.) [ebook]. Disponible en: <https://www.hach.com/asset-get.download-en.jsa?code=55832>
- [6] Halma Company (2019). USB4000 Data Sheet [ebook]. Disponible en: <https://oceanoptics.com/wp-content/uploads/USB4000-OEMData-Sheet.pdf>
- [7] Ocean Optics (2019). Halogen Light Source (1st ed.) [ebook], pp.1 - 7. Disponible en: <https://oceanoptics.com/wp-content/uploads/HL-2000-Family-Installation-and-Operation-Manual.pdf>
- [8] RaspberryPi (2019). Raspberry Pi 3 Model B+ (1st ed.) [ebook], pp.1 - 5. Disponible en: <https://static.raspberrypi.org/files/product-briefs/Raspberry-Pi-Model-Bplus-Product-Brief.pdf>
- [9] Kokaly, R. F. (2001). Investigating a physical basis for spectroscopic estimates of leaf nitrogen concentration. *Remote Sensing of Environment*, 75(2), 153-161.
- [10] Ocean Optics (2013). OceanView Installation and Operation Manual [ebook] Disponible en: <https://oceanoptics.com/wp-content/uploads/OceanViewIO.pdf>
- [11] LibreTexts (2013). The Beer-Lambert Law [online] Disponible en: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy_Basics/The_Beer-Lambert_Law](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy_Basics/The_Beer-Lambert_Law)

- [12] ROCHA Castro E (2000) . Principios básicos de espectroscopía, Editorial UACh, México. pág 123-203.
- [13] Ocean Optics (2014). SeaBreeze [online]. Disponible en:
<https://oceanoptics.com/api/seabreeze/>

ANEXOS

Anexo A1: Historias de usuario

- Como analista quiero saber si el espectrómetro fue reconocido para comenzar a usar el programa.
- Como analista quiero saber cuándo el sistema está listo para iniciar una sesión de medición.
- Como analista quiero configurar los ajustes de medición para analizar un analito específico.
- Como analista quiero ver los ajustes de medición del programa para confirmar que los parámetros son los correctos al realizar la lectura del analito.
- Como analista quiero ver los ajustes de calibración del programa para confirmar que los parámetros son los correctos al realizar la lectura del analito.
- Como analista quiero obtener el grado de concentración de mi analito.
- Como analista quiero definir ecuaciones para la medición de diferentes métricas personalizadas en mis analitos.
- Como analista quiero poder guardar plantillas de ajustes de medición para poderla usar la próxima vez que desee analizar el mismo analito.
- Como analista quiero guardar los datos obtenidos durante una sesión de medición en un documento csv.