

Методы реализации спектральных преобразований при обработке сигналов аналитических приборов. Новиков Л. В., Русинов Л. А. — В кн.: Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента. Л., «Наука», 1982, с. 164—172.

Рассматриваются алгоритмы обработки многоканальных сигналов аналитических приборов и методы их аппаратурной и программной реализации. Отличительной особенностью предлагаемого в работе метода является использование в качестве исходных данных для оценки неизвестных параметров сигнала не временных отсчетов, а спектральных составляющих исходного процесса, полученных в базисной системе функций, синтезированной или выбранной исходя из априори заданной формы компонентов сигнала. Это обеспечивает фильтрацию сигнала, разделение его компонентов и оценку параметров сигнала, близкую к оптимальной. Получены аналитические выражения алгоритмов спектрального анализа, обнаружения и оценки для аддитивной смеси сигнала с шумом при наличии дрейфа. Приведены структурные схемы систем обработки и результаты их исследования. Лит. — 10 назв., ил. — 4, табл. — 2.

## МЕТОДЫ РЕАЛИЗАЦИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ СИГНАЛОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ

Сигналы большинства аналитических приборов, поступающие в обработку, представляют суперпозицию нескольких компонент, соответствующих анализируемым веществам, ионизированным молекулам, возбужденным ядрам и т. д. Проблема обработки этих сигналов включает задачи обнаружения каждого компонента при наличии шума и дрейфа нулевой линии и оценки параметров (первичная обработка) и задачи определения по этим параметрам измеряемых физико-химических величин и идентификации состава и структуры вещества (вторичная обработка).

Спектральные преобразования нашли применение прежде всего при первичной обработке сигналов в ЯМР- и ИК-спектроскопии [1], в задачах разделения наложившихся компонент сигналов в хроматографии [2], масс-спектрометрии [3] и эффузиометрии [4]. Во всех указанных областях используется классическое ортогональное преобразование Фурье, реализуемое в виде алгоритма быстрого преобразования (БПФ).

В последние годы в связи с дальнейшим развитием спектральной теории сигналов [5] на основе обобщения существующих спектральных методов обработки появилась возможность применить подход, отличительной особенностью которого является использование в качестве исходных данных для обнаружения и оценки не временных отсчетов, а обобщенных дискретных координат сигнала, так называемых спектральных составляющих. При этом оказывается, что вычисление этих координат целесообразно производить в ортогональной базисной системе функций, выбранной или синтезированной исходя из корреляционной функции шума и формы компоненты сигнала, названной сигнальной базисной системой функций (СБС). Это обеспечивает уже на этапе дискретизации входного сигнала фильтрацию шума и дрейфа нулевой линии, некоррелированность дискретных составляющих и разделение не разрешенных прибором компонент сигнала, что позволяет сравнительно простыми аппаратными средствами получить близкие к оптимальным оценки параметров сигналов [6]. Следует отметить, что рассматриваемый ниже подход уже имеет аналогию при решении задач оценки параметров гармонических сигналов, например в Фурье-спектроскопии. Однако в настоящей работе дискретный спектр отождествляется с дискретным представлением данных, что имеет строгую математическую основу. Это в свою очередь позволяет взглянуть на традиционный спектральный анализ с иных позиций, более тщательно подойти к выбору параметров такого анализа.

Выходной сигнал аналитического прибора чаще всего представляют в виде аддитивной смеси квазидетерминированного полезного сигнала  $S(t, \mathbf{l}_0)$ , шума  $\xi(t)$  с известной корреляционной функцией  $B_0(t, \tau)$  и нулевым математическим ожиданием, а также базисного сигнала  $g(t)$ , который может быть подвержен дрейфу:

$$x(t) = S(t, \mathbf{l}_0) + \xi(t) + g(t), \quad (1)$$

где  $\mathbf{l}_0 = (l_{01}, l_{02}, \dots, l_{0n})$  — вектор неизвестных параметров сигнала, подлежащих оценке;  $n$  — число неизвестных параметров;  $t$  — время. Сигнал можно представить в виде

$$S(t, \mathbf{l}_0) = \sum_{m=1}^{NS} a_{0m} s(t, \mathbf{l}_{0m}), \quad (2)$$

где  $a_{0m}$ ,  $I_{0m}$  — амплитуда и вектор истинных значений параметров компоненты;  $n$  — число компонент.

В общем случае дискретное представление смеси (1) аналитически можно выразить в виде

$$X(k) = \int_T x(t) \varphi_k^*(t) dt, \quad (3)$$

где  $\{\varphi_k(t), k=\overline{1, N}\}$  — линейно-независимая система функций; \* — знак комплексного сопряжения. В простейшем случае временного квантования  $\varphi_k(t) = \delta(t - k\Delta t)$  — дельта-функция и  $X(k) = x(k\Delta t)$  — временные отсчеты.

Синтез СБС состоит в выборе таких функций  $\varphi_k(t)$ , которые:

1) минимизируют величину среднеквадратичной погрешности (в случае восстановления сигнала  $\hat{S}(t, I_0)$  по его дискретным координатам)

$$\varepsilon_0^2 = M \{ \hat{S}(t, I_0) - S(t, I_0) \}; \quad (4)$$

2) обеспечивает разделение компонентов сигнала;

3) просты в реализации аппаратными или программными методами.

В выражении (4)

$$\hat{S}(t, I_0) = \sum_k X(k) \varphi_k(t), \quad (5)$$

где  $\varphi_k(t)$  — координатные функции.

Функции  $\{\varphi_k(t), \varphi_k(t)\}$  образуют базисную систему функций обобщенного спектрального анализа Фурье, причем  $\int_T \varphi_k^*(t) \varphi_l(t) dt = \delta_{kl}$ , где  $\delta_{kl}$  —

символ Кронекера. СБС будет такая базисная система функций, которая образуется путем ортогонализации функций  $\{U(t, k\Delta l), k=\overline{1, N}\}$ , определенных из интегральных уравнений:

$$\int_T U(\tau, k\Delta l) B_0(t, \tau) d\tau = v_k [s_0(t, k\Delta l) - C(t, k\Delta l)], \quad (6)$$

где  $v$  — нормирующие константы. Функции  $\{s_0(t, k\Delta l), k=\overline{1, N}\}$  описывают форму модели компонента сигнала как функции времени и некоторого определяющего (существенного) параметра  $l$ , заданного в дискретном ряду точек  $l_k = k\Delta l$ . Эта модель для конкретного типа аналитического прибора может быть определена теоретически, исходя из физико-химических особенностей процесса анализа, или экспериментально. Функции  $C(t, k\Delta l)$  — в частном случае константы — такие, что  $\int_T [s_0(t, k\Delta l) - C(t, k\Delta l)] dt = 0$ .

При отсутствии базисного сигнала полагают  $C(t, k\Delta l) \equiv 0$ .

Множество сигналов аналитических приборов можно разбить на два класса: сигналы, являющиеся функцией разности  $t - l$ , или произведения  $tl$  аргументов. Эти два класса отличаются прежде всего степенью наложения компонентов сложного сигнала (2). Компоненты сигнала первого класса налагаются только тогда, когда разность в их положениях сравнима с шириной. В этом случае имеется принципиальная возможность улучшения разделения (разрешения) путем усложнения конструкции или изменения режима работы прибора. Сигналы второго класса налагаются полностью во всем интервале их существования, и для оценки параметров каждого компонента необходимо использовать соответствующие средства разделения. Сигналы первого класса характерны для масс-спектрометров, хроматографов и электронных спектрометров, где существенным параметром является положение пиков. Сигналы второго класса характерны для ЯМР- и ИК-спектрометров и эффузиометров, где существенными параметрами являются частота и постоянная времени соответственно.

Алгоритмы дискретного представления смеси  $x(t)$  имеют вид

$$X(k) = X_0(k) - \sum_{r=1}^{k-1} \gamma_{kr} X(r) = \sum_{r=1}^k d_{kr} X_0(r), \quad (7)$$

где  $X(k)$  — спектральные составляющие смеси  $x(t)$ ; величины

$$X_0(k) = \int_T x(t) U(t, k\Delta l) dt \quad (8)$$

названы обобщенными отсчетами;  $\gamma_{kr}$  и  $d_{kr}$  — элементы матрицы ортогонализации системы опорных функций  $\{U(t, k\Delta l)\}$ ;  $M[X(k)X(m)] = 0$  при  $k \neq m$ .

Нетрудно заметить, что формула (8) является алгоритмом линейной фильтрации, что при выборе  $U(t, k\Delta l)$  по (6) обеспечивает оптимальную согласованную линейную фильтрацию.

Дискретное представление с разделением компонентов сигнала строится на основании представления смеси (1) как свертки разделенных («узких») сигналов  $S(l)$  с некоторым базисом — аппаратной функцией. При этом для нахождения  $S(l)$  в дискретных точках, т. е.  $S(k)$ , не обязательно знать взаимный базис [5], а достаточно воспользоваться выражением

$$S(k) = \sum_{i=k}^N X(i) d_{ik} / \int_T \varphi_i^2(t) dt. \quad (9)$$

Так как спектральные составляющие  $X(k)$  не коррелированы и, в соответствии с центральной предельной теоремой, преобразование (8) нормализует входной шум, то алгоритмы обнаружения и оценки сигнала по  $X(k)$  в этом случае имеют достаточно простой вид. Они широко применяются в настоящее время с использованием в качестве координат  $X(k)$  временных отсчетов [7]. Фактически в этом случае обнаружение полезного сигнала проводится по превышению  $X_0(k)$  некоторого порога. Это позволяет при вычислении  $X_0(k)$  в реальном времени отсеять отсчеты, не содержащие информацию о полезном сигнале, и таким образом сжать поступающие в обработку данные. За искомые оценки параметров принимаются такие значения амплитуды  $a_0$  и вектора  $l_0$ , при которых функционал правдоподобия

$$MP_0(l) = \sum_{k=k_0-p}^{k_0+p} a_0 [X(k) - \tilde{g}(k)] \tilde{s}(k, l) / \sigma_k^2 - \frac{a_0^2}{2} \sum_{k=k_0-p}^{k_0+p} s^2(k, l) / \sigma_k^2 \quad (10)$$

принимает максимальное значение. В последнем выражении  $k_0$  — положение максимальной дискреты сигнала;  $\tilde{s}(k, l)$ ,  $\tilde{g}(k)$  — спектр модели компонента сигнала и базисного сигнала;  $l$  — вектор неизвестных параметров модели;  $\sigma_k^2 = \int_T \int_T \varphi_k^*(t) \varphi_k(\tau) B_0(t, \tau) dt d\tau$  — дисперсия  $k$ -й спектральной составляющей шума.

Спектральные составляющие  $S(k)$  в общем случае коррелированы, поэтому их целесообразно использовать для оценки существенного параметра только в случае, если компоненты сигнала не разделены. Для этого необходимо перейти к непрерывному спектру, воспользовавшись интерполяционной формулой

$$S(l) = \sum_{k=k_0-p}^{k_0+p} S(k) K_0(l, k\Delta l), \quad (11)$$

где  $K_0(l, k\Delta l)$  — ядро Котельникова (идеальный интерполирующий оператор). Оценка остальных параметров неразделенных компонентов производится методом наименьших квадратов (МНК) с использованием

(11) для определения числа наложившихся компонентов и значений их существенных параметров, а также приближенных величин амплитуд. Это позволяет снизить число оцениваемых параметров в процедуре МНК и улучшить сходимость метода.

Особенностью спектрального метода обработки является наличие этапа дискретного представления или спектрального анализа по алгоритмам (7) и (8).

Типовая схема технической реализации системы первичной обработки приведена на рис. 1. Входные сигналы усиливаются и поступают на вход

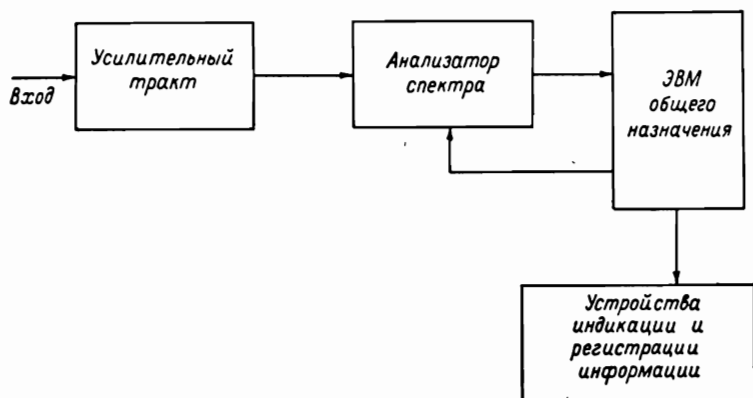


Рис. 1. Типовая схема технической реализации системы обработки по предлагаемому методу.

спектроанализатора. Спектральные составляющие  $X(k)$  поступают далее на вход ЭВМ для решения задач обнаружения и оценки параметров. При необходимости ЭВМ может управлять процессом спектрального анализа. В некоторых случаях спектроанализатор может выполнять только часть алгоритма спектрального анализа — фильтрацию по (8), а обнаружение сигнала и вычисление  $X(k)$  производится ЭВМ.

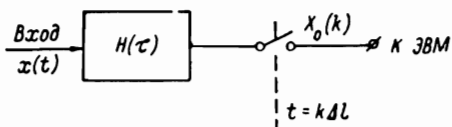


Рис. 2. Схема вычисления обобщенных отсчетов с помощью фильтра.

Системы первичной обработки для разных аналитических приборов отличаются только структурой спектроанализатора, так как СБС в выполняемом преобразовании зависит от выбранной модели компонента сигнала и корреляционной функции шума. Поэтому ниже основное внимание будет уделено вопросам построения спектроанализаторов.

Спектроанализатор должен выполнять интегрирование произведения смеси  $x(t)$  на опорную функцию  $U(t, k\Delta L)$  по (8) и вычисление спектра по (7). Рассмотрим более подробно выполнение операции (8), так как вычисление спектра можно поручить ЭВМ.

Одним из путей технической реализации алгоритма (8) является программное вычисление  $X_0(k)$ . Этот путь целесообразен в тех случаях, когда скорость анализируемого физико-химического процесса невысока и быстродействие ЭВМ оказывается достаточным для решения задач первичной обработки. В противном случае необходимо применение спектроанализаторов.

Для сигналов, зависящих от разности аргументов, в основу построения спектроанализатора может быть положен цифровой или аналоговый

фильтр. Действительно, выходное напряжение фильтра с импульсной переходной функцией  $H(t, \tau)$  будет

$$X_0(t) = \int_{t-T}^t x(\tau) H(t, \tau) d\tau. \quad (12)$$

Пусть функция  $H(t, \tau)$  при  $t = k\Delta l$  будет решением уравнения (6). Тогда, сопоставляя последнее выражение с (8), можно заключить, что обобщенные отсчеты  $X_0(k)$  являются временными отсчетами выходного напряжения фильтра при  $t = k\Delta l$ . Структурная схема такого фильтра приведена на рис. 2. В простейшем случае белого шума переходная функция совпадает с формой компоненты сигнала, что непосредственно вытекает из (6). В ряде практических случаев переходная функция может быть выбрана из соображений простоты технической реализации. Например, при необходимости подавления линейного дрейфа базисного сигнала эта функция имеет вид «верхушки шляпы» [8].

Одним из возможных простейших технических решений фильтра для подавления шумов системы является RC-фильтр нижних частот. Переходная функция такого фильтра

$$H(\tau) = \alpha_0 e^{-\alpha_0 \tau},$$

где

$$\alpha_0 = \frac{1}{RC}.$$

Тогда, в соответствии с (12), при  $t = k\Delta l$

$$X(k\Delta l) = \alpha_0 \int_{k\Delta l - T}^{k\Delta l + T} x(\tau) e^{\alpha_0(\tau - k\Delta l)} d\tau,$$

а опорные функции спектрального анализа

$$U(t, k\Delta l) = e^{\alpha_0(t - k\Delta l)}, \quad t \in [k\Delta l - T, k\Delta l].$$

Для сигналов, зависящих от произведения аргументов, структура спектроанализатора определяется тем, являются эти сигналы аperiodической или периодической функцией времени. Наиболее распространенным примером сигналов первого вида является аддитивная смесь несмещенных экспонент с постоянными времени  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ , встречающихся, например, в эффузиометрии. В качестве опорной функции с точки зрения простоты реализации удобно принять  $U(t, k\Delta l) = e^{-t/k\Delta l}$ , которая вытекает из (6) в случае белого шума и разбиения шкалы постоянной времени с интервалом  $\Delta\tau$ . Для решения задачи спектрального анализа таких сигналов необходимо воспользоваться предложенной в [4] заменой переменных, положив  $t = Te^{-\alpha}$ ,  $\tau = Te^{-\beta}$  и умножив  $x(t)$  на  $t/T$ .

В результате формула (8) приобретает вид

$$X_0(k) = T \int_0^{\infty} x(e^{-\alpha}) \exp\{-e^{-\alpha + k\Delta\beta} - \alpha\} e^{-\alpha} d\alpha. \quad (13)$$

Нетрудно заметить, что благодаря замене переменных аperiodический сигнал можно рассматривать как функцию разности аргументов, т. е. как сигнал первого класса.

Периодические сигналы вне зависимости от их истинной формы разложим в комплексный ряд Фурье. В простейшем случае белого шума и разбиения шкалы частот с шагом  $\Delta\omega$  для опорной функции получим  $U(t, k\Delta\omega) = e^{-j k\Delta\omega t}$ .

Выражение (8) можно записать в виде

$$X_0(k) = \int_0^T x(t) e^{-jk\Delta\omega t} dt,$$

которое является алгоритмом спектрального анализа в классическом базисе Фурье.

Рассмотрим несколько примеров. Для хроматографии, масс-спектрометрии высокого разрешения и электронной спектроскопии в ряде случаев характерной является гауссова форма пика. В простейшем случае обработки на фоне белого (или широкополосного) шума из (6) получим, что

$$U(t, k\Delta l) = \exp\left\{-\frac{(t - k\Delta l)^2}{2\mu_0^2}\right\},$$

где  $\mu_0$  — среднеквадратичная ширина.

Т а б л и ц а 1  
Матрицы коэффициентов ортогонализации

Порядок $k$	Матрица $\gamma_{kr} \cdot 10^{-4}$									
1	0000									
2	6974	0000								
3	2352	1038	0000							
4	0366	4083	12051	0000						
5	0021	0683	5073	12858	0000					
6		41	880	5586	13238	0000				
7			54	985	5838	13417	0000			
8				61	1038	5958	13500	0000		
9					65	1064	6014	13339	0000	
10						66	1076	6040	13556	0000

Матрицы коэффициентов ортогонализации приведены в табл. 1. Их анализ показывает, что они обладают важными для практики свойствами: при некотором  $k$  элементы разных строк, начиная от диагональных, становятся одинаковыми и по мере удаления от диагонали ( $r \rightarrow 0$ ) они довольно быстро уменьшаются. Это обстоятельство позволяет определить СБС 5—7 коэффициентами, что сокращает объем памяти для их хранения.

Ядро Котельникова в (11) для сигналов, зависящих от разности аргументов, имеет вид

$$K_0(l, k\Delta l) = \frac{1}{\Delta l} \frac{\sin(l - k\Delta l) \pi / \Delta l}{(l - k\Delta l) \pi / \Delta l}.$$

На рис. 3 приведены спектры трех гауссовых пиков в смеси с шумом. В работе [9] показано, что оценка положения пика по этим спектрам при шагах квантования  $\Delta l < 1.1\mu_0$  близка к оптимальной.

На рис. 4 показан эффект разделения трех гауссовых пиков с помощью алгоритма (11), а в табл. 2 — результаты оценки их параметров по МНК. Анализ таблицы показывает, что при отношении сигнал/шум больше 5 метод обеспечивает уверенную сходимость итерационного процесса при 2—3 итерациях, а также оценки параметров положения и площади с погрешностями, не превышающими соответственно  $0.03\mu_0$  и 10—15%. Минимальное расстояние между пиками, когда еще возможна оценка указанным методом, равно  $1.6\mu_0$ , если амплитуды пиков одинаковы, и  $2\mu_0$ , если один из пиков (крайний) имеет в 2 раза меньшую амплитуду. В работе [10] приведена процедура оценки частоты гармонического сигнала методом максимального правдоподобия в спектральной области. Показано, что рассматриваемый подход позволяет значительно улучшить оценку частоты по сравнению с методом по максимуму спектральной составляющей.

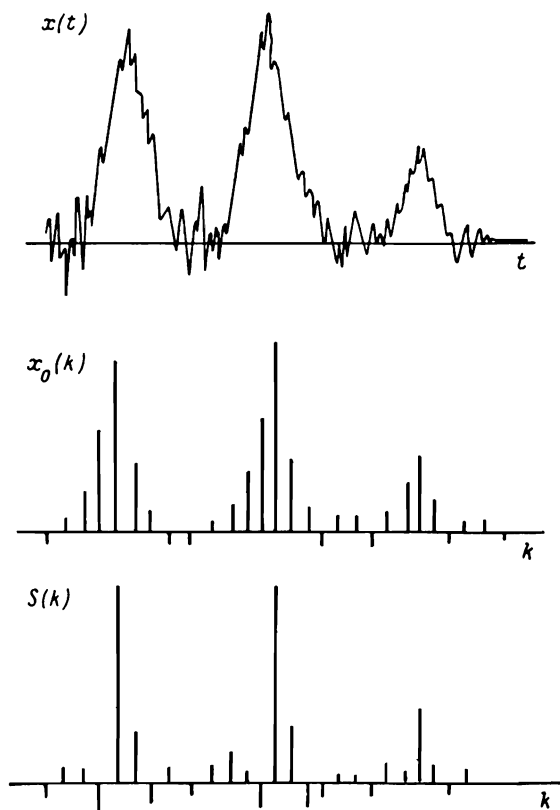


Рис. 3. Примеры  $x(t)$ ,  $x_0(k)$  и  $S(k)$  для трех гауссовых пиков и отношения сигнал/шум  $a_{\min}/\sigma_k = S$ , где  $a_{\min}$  — минимальная амплитуда пика.

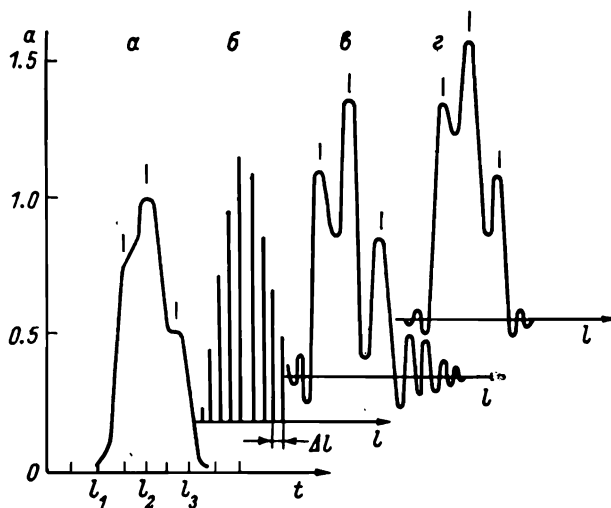


Рис. 4. Эффект разделения трех гауссовых пиков при соотношении амплитуд 7.5 : 10 : 5.

$a - S(t, l)$ ;  $\beta - X_0(k)$ ;  $\gamma, \delta - S(l)$ .



Таблица 2

Погрешности  $\epsilon_0$ ,  $\{D[l_0]\}^{1/2}/\mu_0$  и  $\{D[MS]\}^{1/2}/MS$  (в %) при разделении трех наложившихся пиков

qSξ	a <sub>1</sub> : a <sub>2</sub> : a <sub>3</sub>	Степень наложения			$\{D[l_0]\}^{1/2}/\mu_0$	$\{D[MS]\}^{1/2}/MS$	ε <sub>0</sub>	Число итераций
		ΔL <sub>1</sub>	ΔL <sub>2</sub>	h				
∞	7.5 : 10 : 7.5	3	3	6	0	7	3 · 10 <sup>-3</sup>	2
5	7.5 : 10 : 5	3	3	6	12	13	0.11	2
∞	10 : 10 : 10	2	2	2	0	9	0.17 · 10 <sup>-2</sup>	3
10	10 : 10 : 10	2	2	2	6	10	0.5 · 10 <sup>-1</sup>	3
7.5	7.5 : 10 : 7.5	2	2	2	8	12	0.5 · 10 <sup>-1</sup>	4

Примечание. Обозначения: qSξ — отношение сигнал/шум; a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub> — амплитуды пиков;  $\Delta L_1 = \frac{(l_2 - l_1)}{\mu_0}$ ;  $\Delta L_2 = \frac{(l_3 - l_2)}{\mu_0}$ ; l<sub>1</sub>, l<sub>2</sub>, l<sub>3</sub> — положения пиков; h — число точек перегиба в сложном профиле; D — символ дисперсии; MS — площадь.

### Выводы

1. Рассмотрены алгоритмы первичной обработки многокомпонентных сигналов аналитических приборов, отличающиеся использованием в качестве исходных данных не временных отсчетов, а спектральных составляющих смеси полезного сигнала.

2. На основе обобщения классического спектрального анализа Фурье на другие формы компонентов сигналов получены алгоритмы дискретного спектрального представления поступающих в обработку данных, которые обеспечивают фильтрацию шума и базисного сигнала, некоррелированность дискретных составляющих, а также разделение наложившихся компонентов, шума и базисного сигнала.

3. Приведена структура системы первичной обработки, включающая спектроанализатор и ЭВМ общего назначения. Такая структура позволяет ослабить требования к быстродействию и объему памяти ЭВМ и применить в системе обработки выпускаемые промышленностью микро- и мини-ЭВМ.

4. Исследование метода для случая гауссового и гармонического сигналов показывает, что оценки параметров в спектральной области близки к оптимальным.

5. Рассмотренный метод первичной обработки целесообразно применять в системах автоматизации химико-технологических процессов в промышленных условиях, где требуется высокая надежность аппаратуры и высокие метрологические показатели измеряемых величин в условиях шума и дрейфа базисной линии, при анализе микропримесей и т. д. Метод может быть полезен также при лабораторном рутинном анализе в условиях, когда не требуется частой перестройки системы на другой ортогональный базис.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Белл Р. Дж. Введение в Фурье-спектроскопию. М., 1975.
2. Кюлик Э. А., Кальюранд М. Р., Козь М. Н. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. М., 1978.
3. Хоу М. С. Автоматизация масс-спектральных исследований в нефтепереработке и нефтехимии. М., 1978.
4. Кон-Сфетку, Смит, Никольс, Генри, ТИИЭР, 1975, т. 63, № 10, с. 200.
5. Френк Л. Теория сигналов. М., 1974.
6. Новиков Л. В., Русинов Л. А. Обработка информации аналитических приборов на основе обобщенного преобразования Фурье. ОНИИТЭХИМ, № 1784/78 деп. Черкассы, 1978.
7. Гуревич А. Л., Русинов Л. А., Сягаев Н. Л. Автоматический хроматографический анализ. Л., 1980.

8. *Statham P. E.*, Anal. Chem., 1977, v. 47, p. 2149.
9. *Русинов Л. А., Новиков Л. В., Гуревич А. Л.*, Изв. вузов, «Приборостроение», 1978, т. 10, № 10, с. 15.
10. *Новиков Л. В., Русинов Л. А.*, Изв. вузов, «Радиоэлектроника», 1978, т. 21, № 4, с. 133.