

УДК 621.384.8

ОБНАРУЖЕНИЕ, РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ПИКОВ МЕТОДОМ СВЕРТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ С ПРОИЗВОДНЫМИ ГАУССОВЫХ ФУНКЦИЙ

© С.И. Сирвидас, И.В. Заруцкий, А.М. Ларионов, В.В. Манойлов
Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 11 марта 1999 г.

Рассмотрен метод обнаружения, разделения и оценки параметров пиков в масс-спектре, основанный на представлении сигнала в виде разложения по базисным функциям. В качестве базисных функций используются производные четных порядков сигналов гауссовой формы. Метод обладает простотой, требует минимум априорной информации и может быть реализован в сигнальных микропроцессорах.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время для обнаружения, разделения и оценки параметров пиков в спектрах различных физических приборов широко применяется математическая обработка экспериментальных данных, основанная на методах решения некорректных задач [1, 2, 3]. Наиболее мощным методом решения некорректных задач является метод регуляризации по Тихонову [4, 5] и оптимальная фильтрация Винера [6]. Задачей настоящей работы является демонстрация возможностей более простого метода, который требует минимальной априорной информации. Предлагаемый метод свертки с производными гауссовых функций может применяться для обнаружения и оценки параметров симметричных пиков гауссовой формы, какими, как правило, и являются пики сигналов масс-спектрометрических приборов [1].

ТЕОРИЯ

Как известно [1], гауссовый пик описывается формулой:

$$S(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{(t - t_{\max})^2}{2 \cdot \mu^2}\right),$$

где: A – амплитуда пика; μ – полуширина пика; t_{\max} – положение вершины на оси независимой переменной (t).

Масс-спектр можно рассматривать как сумму суперпозиций пиков гауссовой формы [1]. Предположим, что независимая переменная (t) меняется непрерывно на вещественной оси $(-\infty, \infty)$. Таким образом, полезная составляющая спектра равна:

$$Y(t) = \sum_s A_s \exp\left(-\frac{(t - t_{\max_s})^2}{2\mu_s^2}\right), \quad (1)$$

где: s – номер пика в спектре. Возьмем гауссовый пик с полушириной μ_0 , с амплитудой, равной единице, и с нулевым смещением и на этой основе построим систему функций $\{S_n(t)\}$, удовлетворяющих соотношениям:

$$\int_{-\infty}^{\infty} t^k S_n(t) dt = 0, \quad (2)$$

где $k = 0, \dots, n-1$.

С точностью до постоянного множителя такая система единственная и определяется частными производными:

$$S_n(t) = \frac{\partial^{(n)}}{\partial \left(\frac{t}{\mu_0}\right)^{(n)}} \exp\left(-\frac{t^2}{2\mu_0^2}\right), \quad (3)$$

где n – порядок производной. Выпишем их для $n=2, 4$:

$$\begin{aligned} S_2(t) &= (1 - t^2 / \mu_0^2) \exp(-t^2 / 2\mu_0^2), \\ S_4(t) &= (3 - 6t^2 / \mu_0^2 + t^4 / \mu_0^2) \exp(-t^2 / 2\mu_0^2). \end{aligned} \quad (4)$$

При четных n $\{S_n(t)\}$ “подобны” пику в том смысле, что имеют экстремумы при $t=0$.

Теперь рассмотрим свертки $\{-S_2(t)\}$ и $S_4(t)$ с отдельно взятым пиком:

$$y_2(\tau) = -A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{t^2}{2\mu^2}\right) S_2(\tau-t) dt, \quad (5)$$

$$y_4(\tau) = -A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{t^2}{2\mu^2}\right) S_4(\tau-t) dt. \quad (6)$$

Взяв интегралы, получим:

$$y_2(\tau) = A\mu\pi^{1/2} [1 + (\mu/\mu_0)^2]^{3/2} \times \\ \times (1 - \tau^2 / (\mu^2 + \mu_0^2)) \times \\ \times \exp(-\tau^2 / (\mu^2 + \mu_0^2)), \quad (7)$$

$$y_4(\tau) = A\mu\pi^{1/2} [1 + (\mu/\mu_0)^2]^{5/2} \times \\ \times (3 - 6\tau^2 / (\mu^2 + \mu_0^2) + \\ + \tau^4 / (\mu^2 + \mu_0^2)^2) \times \\ \times \exp(-\tau^2 / (\mu^2 + \mu_0^2)). \quad (8)$$

Из формул (7) и (8) следует:

- при $\tau=0$ $y_2(\tau)$ и $y_4(\tau)$ имеют абсолютный максимум;
- $y_2(0)/y_4(0) = 1 + (\mu + \mu_0)^2$;
- если у обоих свертков в одной и той же точке имеются максимумы, то это значит, что на экспериментальной кривой в этом месте расположен пик, а в данной точке - его вершина.

Таким образом, производится обнаружение пика в спектре. Факт обнаружения пика в данном случае аналогичен действию фильтра с выделением заданной частоты [7]. Традиционный фильтр, выделяющий полосу, основан на вычислении свертки исходного сигнала с синусоидальной функцией. В связи с ортогональностью и единственностью функций $\{S_n(t)\}$, в базе этой системы может быть представлен сигнал исследуемого масс-спектра, аналогично представлению сигнала в традиционном гармоническом базисе. Выполнение операций свертки при $n=2$ и $n=4$ дает возможность выделить пик в заданной точке оси масс, если он там существует, точно так же, как свертка с синусоидальной функцией дает возможность выделить сигнал заданной частоты.

В дальнейшем по значению свертков в максимуме, используя формулы (7) и (8), можно вычислить полуширину μ и амплитуду A обнаруженного пика. Обозначим значение свертки $y_2(\tau)$ в максимуме как C_2 , а значение свертки $y_4(\tau)$ в максимуме как C_4 , тогда:

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(\frac{3C_2}{C_4} - 1 \right)^{1/2}; \quad (9)$$

$$A = \frac{C_2 \left(1 + \frac{\mu^2}{\mu_0^2} \right)^{3/2}}{2\pi\mu}. \quad (10)$$

Для дискретных отсчетов (5) и (6) имеют вид:

$$Y_2(t_k) = \sum_{i=-N}^{+N} S_2(t_i) y(t_k - t_i); \quad (11)$$

$$Y_n(t_k) = \sum_{i=-N}^{+N} S_n(t_i) y(t_k - t_i). \quad (12)$$

Здесь оказалось возможным перейти от интегрирования по бесконечному интервалу к конечным суммам, так как гауссовая функция и ее четные производные быстро убывающие: уже на расстоянии в несколько μ_0 уменьшаются до машинного нуля (т.е. становятся по модулю меньшими минимального положительного вещественного компьютерного числа).

Предлагаемый метод проверен с помощью разработанной авторами компьютерной программы.

ПРИМЕРЫ РАБОТЫ МЕТОДА И ПРОГРАММЫ

Первый, простейший, — одиночный гауссовый пик.

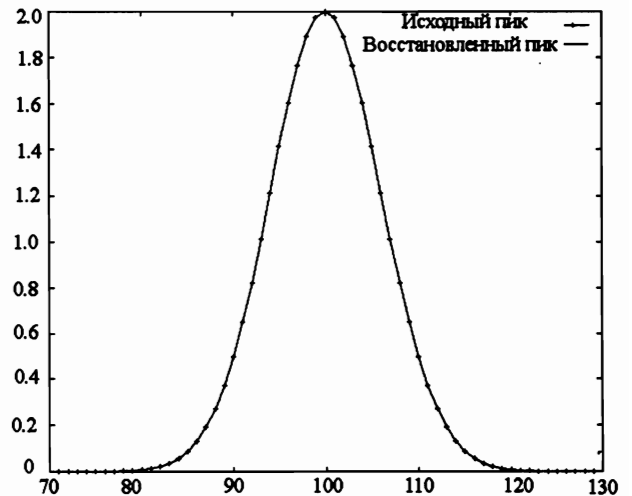


Рис. 1 Пояснение в тексте

На рис.1 крестиками изображен исходный гауссовый пик, а линией — восстановленный с помощью метода свертков. Видно, что в простейшем случае восстановление 100%.

Кривая свертки исходного модельного сигнала со второй производной гауссового пика показана

на рис.2, кривая свертки с четвертой производной — на рис.3. Видно, что у свертки со второй производной всего один максимум, а у свертки с четвертой производной кроме абсолютного есть два локальных максимума.

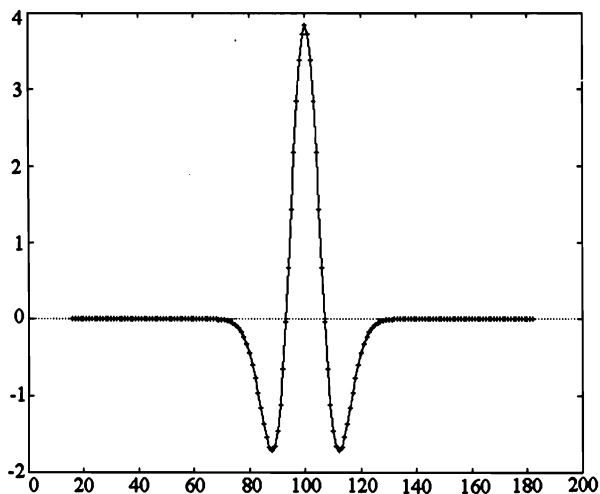


Рис. 2 Пояснение в тексте

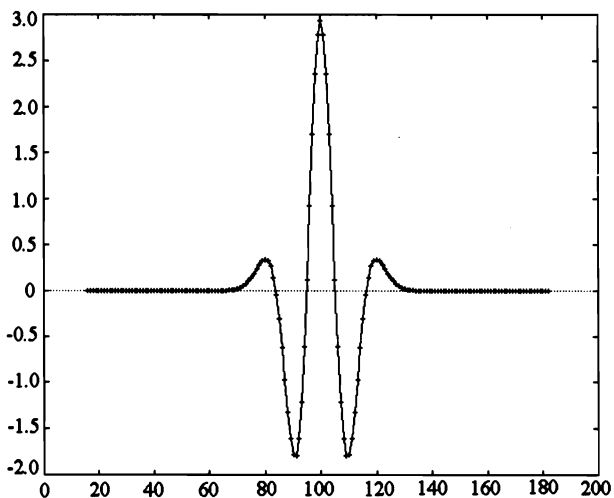


Рис. 3 Пояснение в тексте

вую полуширину, равную 6. На рис.5 и рис.6 показаны свертки суммарного пика со второй и четвертой производными гауссовой функции соответственно.

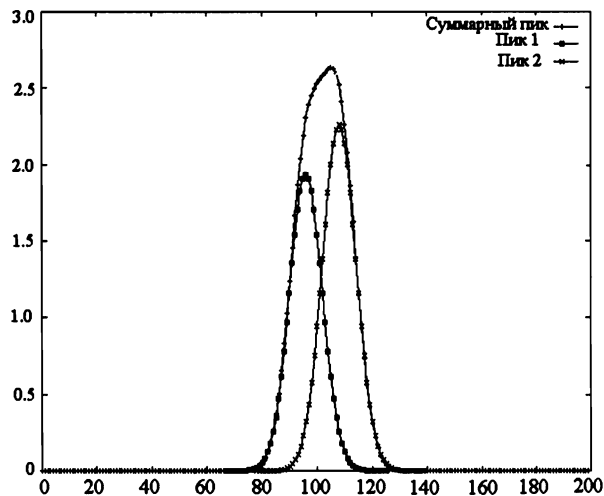


Рис. 4 Пояснение в тексте

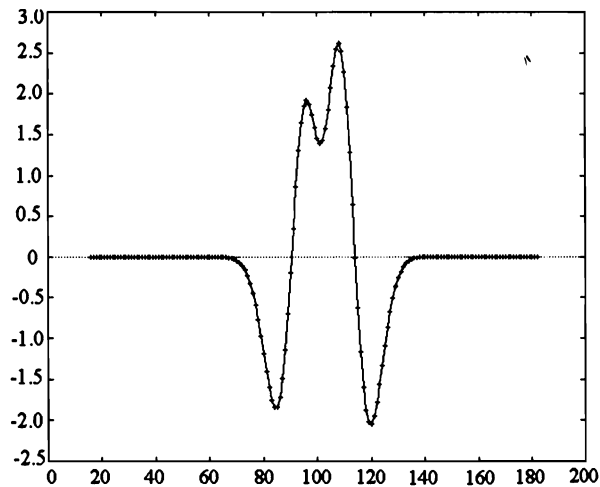


Рис. 5 Пояснение в тексте

Локальные максимумы повышают риск обнаружения несуществующих пиков, но зато свертка с четвертой производной лучше разделяет пики, расположенные настолько близко, что их вершины слились в одну.

Второй пример — использование метода для разделения слипшихся пиков.

Рассмотрим случай двух перекрывающихся пиков. На рис. 4 изображены два близко расположенных гауссовых пика с вершинами в точках 96 и 108 и их сумма. Гауссовые пики имеют одинаковую

На рис.7 представлены пики, обнаруженные предлагаемым методом.

Для повышения точности определения параметров пиков необходимо использовать следующую итерационную процедуру:

1. После обнаружения отдельных пиков, первый из них вычитается из исходного сигнала. Сигнал разности в этом случае с определенной точностью теперь содержит только один пик. Как было показано выше, применение метода свертки с производными для оди-

ночных пиков дает практически 100% восстановление сигнала. Поэтому, применив эту процедуру к сигналу разности, мы определяем параметры второго пика.

2. Находим сигнал разности между исходным сигналом и вторым пиком и, применив к нему указанную процедуру со свертками, уточняем параметры первого пика.

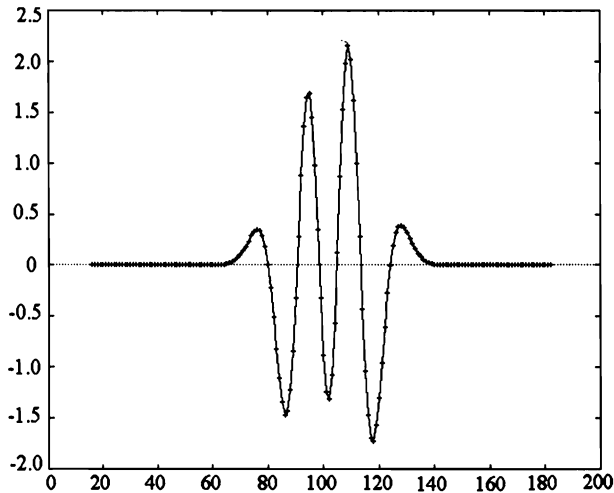


Рис. 6 Пояснение в тексте

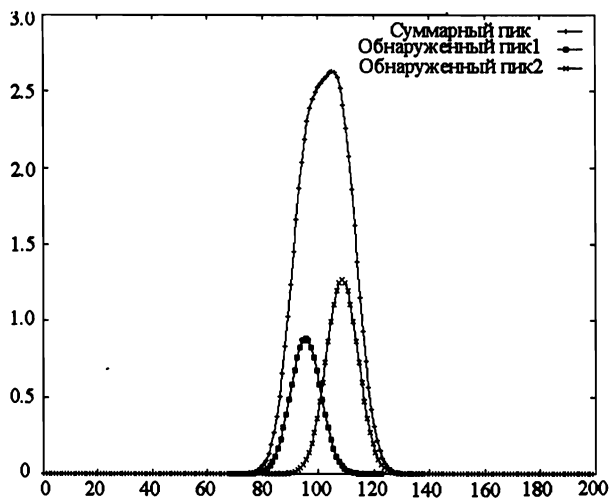


Рис. 7 Пояснение в тексте

Процедуры 1, 2 продолжаем до тех пор, пока разность между исходным сигналом и сигналами разделенных пиков не перестанет уменьшаться.

На рис.8 показаны пики после пяти итераций (номер итерации указан в разрыве кривой). Видно, что результаты третьей, четвертой и пятой итера-

ций практически не отличаются. Процесс быстро сходится.

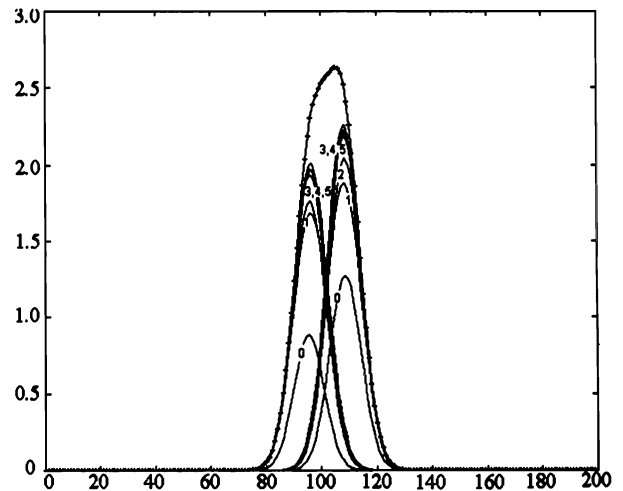


Рис. 8 Пояснение в тексте

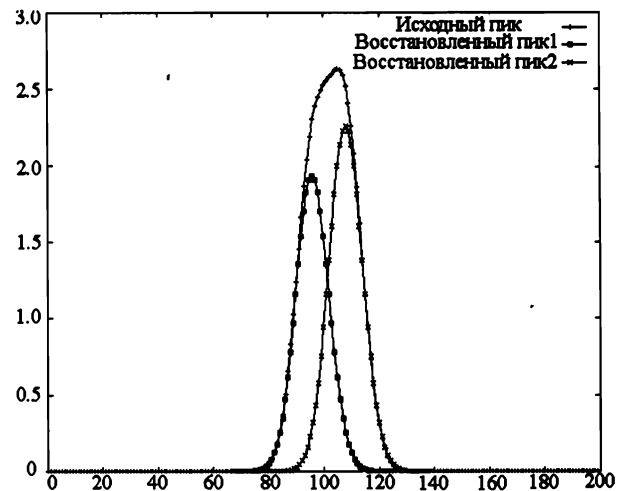


Рис. 9 Пояснение в тексте

На рис.9 представлены восстановленные пики. Для работы этой программы необходимо априорно знать только полуширину исследуемых пиков. Количество слипшихся пиков, как требуется во многих существующих программных продуктах, знать не нужно. Гауссовы функции, с производными которых производятся свертки, должны иметь полуширину примерно в 1.5-2 раза меньше, чем полуширина пика в сигнале масс-спектрометра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный метод, как видно из приведенных математических выражений и описания ите-

рационной процедуры, достаточно прост для реализации в цифровых сигнальных микропроцессорах. На основе таких микропроцессоров можно строить системы автоматизации малогабаритных приборов и предпроцессоры обработки сигналов традиционных стационарных приборов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Разников В.В., Разникова М.О.* Информационно-аналитическая масс-спектрометрия. 1992. М. Наука. 248 с.
2. *Коротких В.Л., Косарев Е.Л., Ормонт Л.Б., Коротких А.В.* // ПТЭ. 1994. №6. С.88-92.
3. *Косарев Е.Л.* // ПТЭ. 1989. №4. С.84-89.
4. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. 1986. М. Наука. 288 с.
5. *Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г.* Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация. 1983. М. Наука, 198 с.
6. *Василенко Г.И.* Теория восстановления сигналов. 1979. М. Советское радио. 272 с.
7. *Макс Ж.* Теория и техника обработки сигналов при физических измерениях. 1983. М. Мир, 280 с.

THE CONVOLUTION OF A SIGNAL WITH DERIVATIVES OF GAUSSIANS AS AN APPROACH SUITABLE FOR DETECTION, SEPARATION AND ESTIMATION OF MASS SPECTROMETER PEAKS

S.I. Sirvidas, A.M. Larionov, I.V. Zarutsky, V.V. Manoilov

Institute for Analytical Instrumentation RAS, St. Petersburg

The approach of convolution of a signal with the known peak's derivatives is applied to detection and separation of symmetrical peaks to determine their parameters. This work discusses the Gauss peaks widely known.