ISSN 0868–5886 НАУЧНОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, 2007, том 17, № 1, с. 98–102

ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ СИГНАЛОВ

УДК 621.384.8

© В. В. Манойлов, И. В. Заруцкий

ОЦЕНКА АМПЛИТУД "НАЛОЖИВШИХСЯ" МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ПИКОВ ПРИ ИЗВЕСТНЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ НА ОСИ МАСС И ИЗВЕСТНЫХ ПОЛУШИРИНАХ АЛГЕБРАИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Рассмотрены возможности алгебраического метода восстановления амплитуд "наложившихся" масс-спектрометрических пиков при известных положениях и полуширинах. В основе рассмотренного метода лежит решение методом наименьших квадратов системы линейных уравнений, в которой количество неизвестных равно количеству пиков в спектре, а количество уравнений равно количеству измеренных отсчетов в спектре. Приводятся результаты исследования метода на математических моделях масс-спектра. Показаны возможности оценки амплитуд масс-спектров примесей с массой, близкой по массе пика основного продукта. Для эффективной работы метода необходимо предварительное проведения операций сглаживания и фильтрации, с помощью которых отношение сигнала к шуму должно быть больше 500.

ПОСТАНОВА ЗАДАЧИ

В изотопном масс-спектрометрическом анализе примесей основного продукта на предприятиях ядерно-топливного цикла существуют задачи, когда массы примесей априори точно известны и требуется оценить по результатам эксперимента точное значение амплитуд пиков. При этом из-за недостаточного разрешения масс-спектрометра некоторые пики могут быть "наложившимися", но в то же время полуширины этих пиков известны по априорным результатам оценки разрешающей способности прибора. Предлагается алгебраический метод решения обратной задачи [1], позволяющий сделать оценки амплитуд "наложившихся" пиков масс-спектра. В предлагаемом методе использован подход к обработке Оже-спектров, описанный в работе Ю.А. Демина и других [2], но модифицированный в соответствии со спецификой измерений в изотопной масс-спектрометрии. Кроме того, предложен отсутствующий в работе Ю.А. Демина способ решения переопределенной системы уравнений. Предлагаемый алгебраический метод решения обратной задачи может быть применен также для восстановления параметров масс-спектров и других спектральных сигналов, очищенных от шумов.

ОПИСАНИЕ АЛГОРИТМА

Пусть каждой i-й массе спектра, по которому производится анализ, соответствует нормированный эталонный спектр $Sp_i(m)$. Пусть количество анализируемых масс равно N, а количество отсчетов спектра равно M. Тогда результирующий масс-спектр (без учета фона) можно описать произведением матрицы размерности $M \times N$, состоящей из столбцов — эталонных спектров отдельных масс, на вектор-столбец размерности N, представляющий собой амплитуды искомых пиков. Таким образом, приравняв расчетный суммарный спектр экспериментальным данным $ESp(m)$, получим переопределенную (при $N << M$) систему линейных уравнений:

$$\begin{bmatrix} Sp_1(m_1) & Sp_2(m_1) \cdots Sp_N(m_1) \\ Sp_1(m_2) & Sp_2(m_2) \cdots Sp_N(m_2) \\ \cdots & \cdots \quad \cdots \quad \cdots \\ Sp_1(m_M) & Sp_2(m_M) \cdots Sp_N(m_M) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \cdots \\ A_N \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} ESp(m_1) \\ ESp(m_2) \\ \cdots \\ ESp(m_M) \end{bmatrix}. \qquad (1)$$

Приближенное решение такой системы можно выполнить методом наименьших квадратов [4].

В выражении (1) $Sp_1(m_r)$ — значение r-отсчета пика единичной высоты с массой m_1; $ESp(m_r)$ — значение r-отсчета в зарегистрированном экспериментальном спектре. Сумма квадратов невязок имеет вид:

$$\sum_{r=1}^{M}[Sp_1(m_r)A_1 + Sp_2(m_r)A_2 + \cdots + Sp_N(m_r)A_N - ESp(m_r)]^2 . \qquad (2)$$

Если A_r таковы, что эта сумма минимальна, то

$$\frac{\partial}{\partial A_r}\left\{\sum_{r=1}^{M}[Sp_1(m_r)A_1 + Sp_2(m_r)A_2 + \cdots + Sp_N(m_r)A_N - ESp(m_r)]^2\right\} = 0 . \qquad (3)$$

Дифференцирование дает систему из N линейных уравнений с N неизвестными. i-уравнение системы имеет вид

$$\sum_{r=1}^{M}\left[Sp_1(m_r)Sp_i(m_r)A_1 + Sp_2(m_r)Sp_i(m_r)A_2 + \cdots + Sp_N(m_r)Sp_i(m_r)A_N - Sp_i(m_r)ESp(m_r)\right] = 0 . \qquad (4)$$

В общем виде такую систему можно записать так: $\mathbf{C}\cdot\mathbf{A} = \mathbf{B}$, где $\mathbf{A}$ — вектор неизвестных, $\mathbf{C}$ — матрица коэффициентов при неизвестных, а $\mathbf{B}$ — вектор свободных членов. Выделяя из (4) вектор свободных членов, получаем, что i-й элемент этого вектора равен

$$B(i) = \sum_{r=1}^{M} Sp_i(m_r)ESp(m_r) . \qquad (5)$$

Каждый элемент матрицы $\mathbf{C}$ при неизвестных A_r вычисляется по формуле

$$C(i,j) = \sum_{r=1}^{M} Sp_i(m_r)Sp_j(m_j) ; \qquad (6)$$

i, j — соответственно номер столбца и строки матрицы $\mathbf{C}$.

Система из N линейных уравнений типа (6) с N неизвестными решается методом Крамера.

ПРОВЕРКА АЛГОРИТМА НА МОДЕЛЯХ МАСС-СПЕКТРА

Получение масс-спектра путем умножения матрицы эталонных спектров на вектор-столбец амплитуд

Первым шагом проверки алгоритма являлось решение прямой задачи, т. е. по известным эталонным спектрам и заданным амплитудам получение модели масс-спектра.

Пусть количество анализируемых пиков изотопного масс-спектра $N = 5$, а количество точек в экспериментальном масс-спектре $M = 1500$. Для получения эталонного масс-спектра будем считать, что ширина спектральных линий для всех масс одинаковая и равна $\sigma = 0.30$.

Нормированная спектральная линия описывается выражением:

$$Sp(m_i) = \sum_{r=1}^{M}\exp\left\{-\left[\frac{(m_r - m_i}{\sigma}\right]^2\right\}, \qquad (7)$$

где m_i — значение i-й массы, r — номер точки в масс-спектре.

На рис. 1 представлен эталонный нормированный спектр для $m_i = 338$.

Выполнив умножение матрицы из столбцов нормированных масс-спектров на вектор из амплитуд заданных масс в соответствии с правой частью выражения (1), получаем модель масс-спектра, представленную на рис. 2. В данной модели: вектор амплитуд **A** = [328, 44, 1026, 1151, 391], вектор положений пиков на оси времени (масс) **Tp** = [338, 340, 340.001, 341, 343].

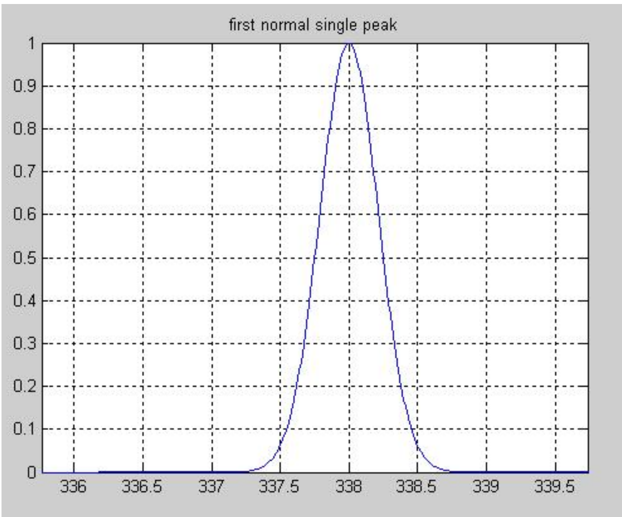

Рис. 1. Нормализованный пик с центром на оси масс 338 и полушириной 0.3 на полувысоте

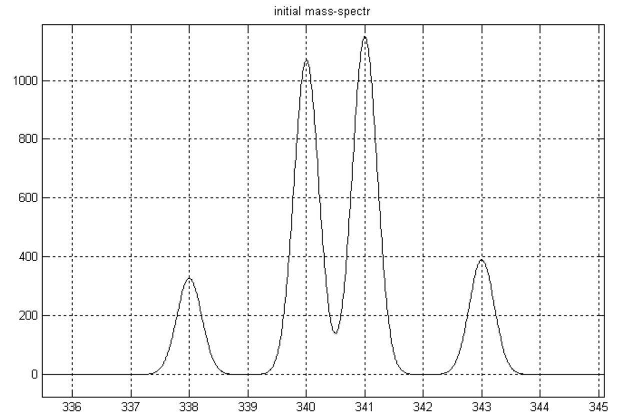

Рис. 2. Модель масс-спектра из 5 линий после умножения матрицы эталонных нормированных спектров на вектор амплитуд (на массе 340 — "наложившиеся" пики, рассмотренные ниже)

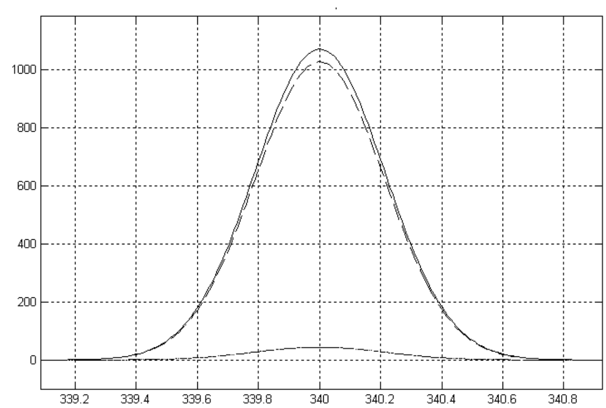

Рис. 3. Фрагмент масс-спектра в районе массы 340 для примера 1. Пунктирная линия соответствует пику на массе 340.001, а сплошная линия малого сигнала пику на массе 340.000

Результирующий масс-спектрометрический сигнал записывается в виде следующего выражения:

$$ESp(m) = \sum_{i=1}^{5} A_i \sum_{r=1}^{1500} \exp\left\{ -\left[\frac{(m_r - m_i)}{0.3} \right]^2 \right\}. \qquad (7)$$

Восстановление вектора амплитуд при практически отсутствующем шуме

Пусть известны:

- вектор длиной $M = 1500$, представляющий собой зарегистрированный масс-спектр;
- вектор длиной $N = 5$, представляющий собой набор масс измеренного изотопного масс-спектра.

Кроме того, заданы N векторов длиной M, представляющие собой нормированные эталонные спектры. Произведя вычисления коэффициентов $C(i, j)$ согласно формуле (6) и вектора свободных членов по формуле (5), получим систему из N линейных уравнений с N неизвестными.

Система решается методом Крамера следующим образом.

1. Вычисляется определитель D системы из матрицы коэффициентов $C(i, j)$.

2. Столбец 1 матрицы $\mathbf{C}$ заменяется вектором свободных членов и вычисляется определитель D_1.

3. Заменяя последовательно столбцы 2, 3,…, N матрицы $\mathbf{C}$ вектором свободных членов вычисляются определители $D_2, D_3, \ldots, D_N$.

4. Амплитуды пиков $A_1, A_2, \ldots, A_N$ с массами $m_1, m_2, \ldots, m_N$ изотопного масс-спектра вычисляются по формулам:

$$A_1 = \frac{D_1}{D};\ A_2 = \frac{D_2}{D};\ \ldots;\ A_N = \frac{D_N}{D}. \qquad (8)$$

Пример 1

Пусть вектор масс представляет собой набор следующих чисел:

mp = [338, 340, 340.001, 341, 343]

(2-е и 3-е массовые числа отличаются на 0.001).

На рис. 3 представлен фрагмент масс-спектра в районе массы, равной 340. Произведя вычисления по формулам (8), получаем вектор амплитуд **A** = = 1.0E+003×[0.3280, 0.0440, 1.0260, 1.1510, 0.3910]. Данный вектор в точности соответствует заданным амплитудам в исходной модели.

Пример 2

Пусть вектор масс представляет собой набор следующих чисел:

mp = [338, 340, 340.0001, 341, 343]

(2-е и 3-е массовые числа отличаются на 0.0001).

Произведя вычисления по формулам (8), получаем вектор амплитуд **A** = 1.0E+003×[0.3280, 0.0440, 1.0260, 1.1510, 0.3910], не отличающийся от заданных амплитуд на исходной модели.

Из примера 2 видно, что при отсутствии шума вычисления амплитуд остаются безошибочными при разности масс между "наложившимися" пиками 0.0001.

Оценки амплитуд A_2, A_3 пиков с близкими массами в присутствии шума

№ эксперимента	$\sigma_{шума}$	A_2 (масса 340)	A_3 (масса 340.001)
1	0.001	43.6	1026.4
		44.2	1025.8
		44.0	1026.0
2	0.01	44.1	1026.0
		43.6	1026.4
		44.0	1026.0
3	0.02	46.2	1023.8
		43.9	1026.1
		43.5	1026.5
4	0.04	45.2	1024.8
		43.8	1026.2
		44.3	1025.7
5	0.08	44.0	1025.9
		44.1	1025.9
		41.1	1028.9

Пример 3

Исходные данные, как в примере 2, но расстояние между 2-м и 3-м пиками 0.00005. Получается вектор амплитуд **A** = 1.0E+003×[0.3280, 0.0442, 1.0258, 1.1510, 0.3910]. Как видно, появляются отличия в четвертом знаке.

Пример 4

Исходные данные, как в примере 3, но расстояние между 2-м и 3-м пиками 0.00001. Получается вектор амплитуд **A** = 1.0E+003×[0.3280, 0.0319, 1.0399, 1.1510, 0.3910]. Как видно, отличия в определении амплитуды малого пика в "наложившихся" пиках составляют примерно 25 %. Дальнейшее сближение пиков не имеет смысла, т. к. начинает сказываться неточность вычислений. В данных модельных экспериментах неточность вычислений соответствовала единице в восьмом десятичном знаке. Действие неточности вычислений аналогично наложению шума.

Оценка амплитуд пиков близких масс изотопного масс-спектра в присутствии шума.

Для условия задачи, представленного выше, произведем оценку амплитуд для пиков с близкими массами, т. е. для пиков с массой 340 и 340.001 в присутствии шума.

Результаты расчетов представлены в таблице. Как видно из таблицы, при увеличении среднего квадратичного значения шума погрешность оценки амплитуд пиков близких масс возрастает. Для значения $\sigma_{шума} = 0.08$ погрешность оценки амплитуды малого пика составляет 2…3%. Значение указанной погрешности определено из серии, состоящей из более чем 15 численных экспериментов.

Во всех результатах численных экспериментов количество точек модельного масс-спектра оставалось постоянным и было равно 1500.

При увеличении количества точек модельного масс-спектра до 15 000 погрешность оценки амплитуд уменьшалась примерно в 1.5…2 раза.

ВЫВОДЫ

Предложен метод оценки амплитуд "наложившихся" пиков изотопного масс-спектра, в котором известны массы и разрешающая способность. Данный метод основан на составлении и решении переопределенной системы линейных уравнений, в которой число уравнений равно количеству точек зарегистрированного масс-спектра, а количество неизвестных равно числу исследуемых масс. Проверка данного метода на моделях масс-спектра при практически отсутствующем шуме позволяет производить оценку амплитуд "наложившихся" пиков при разнице в массовых числах 0.00005 для массового числа 340. При наличии шумов данный метод позволяет производить оценку амплитуд "наложившихся" пиков при разнице в массовых числах 0.001 с погрешностью 2…5 процентов при отношении сигнал/шум 500 и выше для массового числа 340. Применение данного метода целесообразно для сигналов, для которых предварительно выполнены операции фильтрации и сглаживания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Василенко Г.И.* Теория восстановления сигналов. М.: Советское радио, 1979. 272 с.
2. *Демин Ю.А. и др.* Аппаратура и программные средства для создания электронно-зондовых аналитических приборов // Научное приборостроение. 1999. Т. 9, № 2. С. 14–21.
3. *Барнард Дж.* Современная масс-спектрометрия. М.: Иностранная лит-ра, 1963. 460 с.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 29.09.2006.

ALGEBRAIC ESTIMATION OF AMPLITUDES OF "SUPERIMPOSED" MASS SPECTRUM PEAKS WITH KNOWN HALF-WIDTHS AND POSITIONS ON THE MASS AXIS

V. V. Manoilov, I. V. Zarutsky

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The paper considers capabilities of the algebraic method for recovering "superimposed" mass spectrum peak amplitudes for known peak positions and half-widths. The method under analysis is based on the least-square solution of a set of linear equations where the number of unknowns is equal to the spectrum peak number, whereas the number of equations is equal to that of the spectrum counts. The paper presents the results of testing the method by using mass spectrum mathematical models. It has been shown that it is possible to estimate mass spectrum peak amplitudes of impurities whose masses are close to that of the basic product. To make the method sufficiently efficient, preliminary smoothing and filtration ensuring the signal/noise ratio over 500 should be performed.