

УДК 621.391.26

© В. В. Манойлов, И. В. Заруцкий

ВОЗМОЖНОСТИ АЛГОРИТМА СВЕРТОК С ПРОИЗВОДНЫМИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ МАСС-СПЕКТРОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАЛОЖИВШИЕСЯ ПИКИ

Рассматриваются результаты исследования возможностей алгоритма свертки исходного сигнала со второй и четвертой производными функций, описывающих форму спектральных линий. Приводятся погрешности оценок амплитуд, положений и ширин спектральных пиков после проведения процедуры разделения наложившихся пиков для сигналов с разными значениями дисперсии шума, разными значениями амплитуд в наложившихся пиках и разными расстояниями по шкале масс отдельных пиков в мультиплетах. Исследование проведено с помощью вычислительного эксперимента с использованием компьютерных моделей масс-спектрометрических сигналов, искаженных шумами для мультиплетов с различными амплитудами отдельных пиков и различными расстояниями между ними.

Кл. сл.: методы обработки сигналов, масс-спектрометрия, оценка параметров пиков в мультиплетах, анализ погрешностей алгоритмов обработки данных

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Большинство масс-спектрометрических пиков можно описать гауссовой функцией. Как известно, пик гауссовой формы описывается формулой

$$S(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{(t-t_{\max})^2}{2\mu^2}\right), \quad (1)$$

где A — амплитуда пика; μ — полуширина пика; t — независимая переменная; $t_{\max}$ — положение вершины на оси независимой переменной.

Как отмечалось в работах [1–4], масс-спектр можно рассматривать как сумму суперпозиции пиков гауссовой формы. Предположим, что независимая переменная t меняется непрерывно на вещественной оси $(-\infty, \infty)$. Таким образом, полезная составляющая спектра равна

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

где s — номер пика в спектре; A_s — амплитуда s -го пика спектра; μ_s — полуширина s -го пика; $t_{\max s}$ — положение вершины s -го пика спектра.

Рассмотрим подробнее алгоритм оценки параметров масс-спектрометрических пиков, основанный на вычислении свертки с производными четных порядков гауссовых пиков. Выпишем формулы производных гауссианы второго и четвертого порядков:

$$S_2(t) = \left(\frac{t^2}{\mu_0^2} - 1\right) \exp\left(-\frac{t^2}{2\mu_0^2}\right), \quad (3)$$

$$S_4(t) = \left(\frac{t^4}{\mu_0^4} - \frac{6t^2}{\mu_0^2} + 3\right) \exp\left(-\frac{t^2}{2\mu_0^2}\right). \quad (4)$$

В формулах (3) и (4) через μ_0 обозначена полуширина пика в функции, описывающей форму пика. Эти функции "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:

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

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

В формулах (5) и (6) μ — полуширина пика в исходном сигнале, A — амплитуда пика в исходном сигнале. Взяв интегралы, получим:

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

$$y_4(\tau) = A\mu\pi^{1/2} \left[1 + (\mu/\mu_0)^2\right]^{5/2} \times \\ \times \left(3 - 6\tau^2/(\mu^2 + \mu_0^2)\right) +$$

$$+ \tau^4 / (\mu^2 + \mu_0^2)^2 \cdot \exp(-\tau^2 / (\mu^2 + \mu_0^2)). \quad (8)$$

Из формул (7) и (8) следует:

- при $\tau = 0$ $y_2(\tau)$ и $y_4(\tau)$ имеют абсолютный максимум;
- $y_2(0) / y_4(0) = [1 + (\mu / \mu_0)^2] / 3$;
- если у обеих сверток 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. Можно доказать, что система функций на основе производных четных порядков $\{S_n(t)\}$ является ортогональной. В базисе этой системы может быть представлен сигнал исследуемого масс-спектра. Выполнение операций свертки при $n = 2$ и $n = 4$ дает возможность выделить пик в заданной точке оси масс, если он там существует. В дальнейшем по значению сверток 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

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

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

Для дискретных отсчетов (7) и (8) имеют вид:

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

$$Y_4(t_k) = \sum_{i=-N}^{+N} S_4(t_i) y(t_k - t_i). \quad (12)$$

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

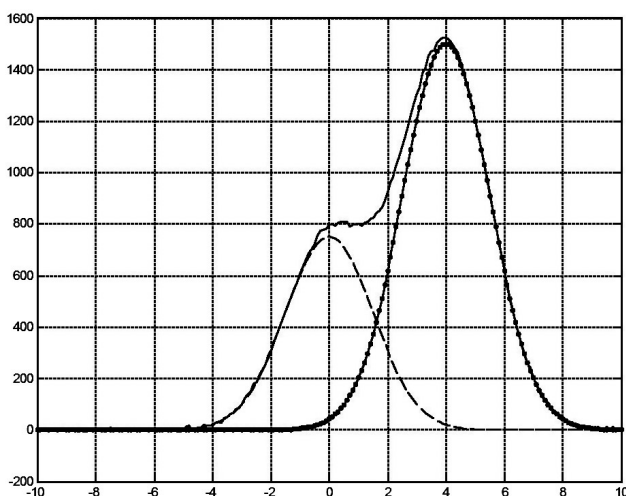


Рис. 1. Сигнал с наложившимися гауссовыми пиками со степенью наложения 0.375 без добавления шума, отношение амплитуд 2 : 1. Сплошная линия — суммарный пик, штриховая линия и линия с точками — отдельные пики в дуплете

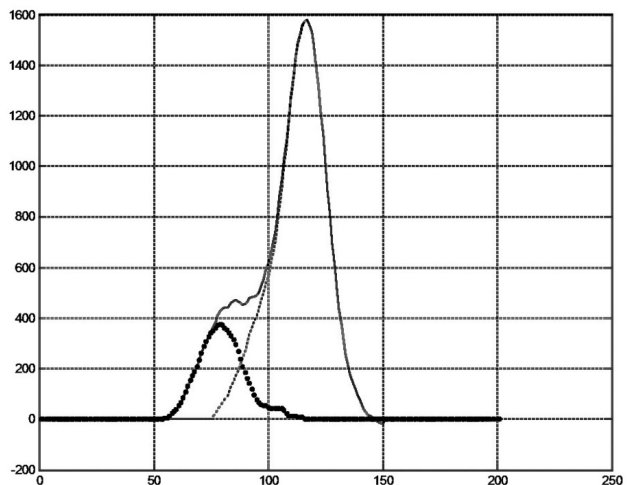


Рис. 2. Сигнал с наложившимися пиками, полученными из экспериментальных данных, со степенью наложения 0.395 без добавления шума, отношение амплитуд 4 : 1. Сплошная линия — суммарный пик, штриховая линия и линия с точками — отдельные пики в дуплете

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИГНАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО НАЛОЖИВШИЕСЯ ПИКИ, ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ АЛГОРИТМА СВЕРТОК С ПРОИЗВОДНЫМИ

Для исследования возможностей указанного выше метода оценки параметров сигналов, содержащих наложившиеся пики, использовались модели двух типов:

1) масс-спектр представляет собой совокупность пиков, форму которых можно описать гауссовыми функциями с различными амплитудами и ширинами;

2) описание формы пиков масс-спектра основано на реальных экспериментальных данных, полученных на масс-спектрометре с квадрупольным анализатором.

Модели каждого из двух типов имеют наложившиеся пики и аддитивный шум. Степень наложения определяется параметром $N = \mu / L$, где μ — полуширина пика в соответствии с формулой (1), L — расстояние между центрами наложившихся пиков. Шум, добавляемый к моделям пиков двух типов, генерировался с помощью датчика случайных чисел, имеющих плотность рас-

пределения, соответствующую нормальному закону с задаваемой программно дисперсией и нулевым математическим ожиданием.

На рис. 1 представлена модель двух наложившихся пиков гауссовой формы со степенью наложения $N = 0.375$. Для данной модели $L = 4$, $\mu = 1.5$. Соотношение амплитуд 2 : 1 (амплитуда большого пика 1500, малого пика 750).

На рис. 2 представлена модель двух наложившихся пиков, форма которых соответствует экспериментальным данным, полученным на масс-спектрометре с квадрупольным анализатором. Наложившиеся пики получены путем сближения одиночных пиков реального масс-спектра.

На рис. 3 и 4 представлены те же модели сигналов соответственно, что и на рис. 1, 2, но наложившиеся пики сдвинуты относительно друг друга до степени наложения $N = 1$.

На рис. 5 и 6 представлены те же модели сигналов, что и на рис. 3, 4, но с добавлением шума. Отношение сигнал/шум (R) определяется как отношение амплитуды минимального пика к среднему квадратичному отклонению дисперсии шума. Для представленных моделей отношение сигнал/шум $R = 10$.

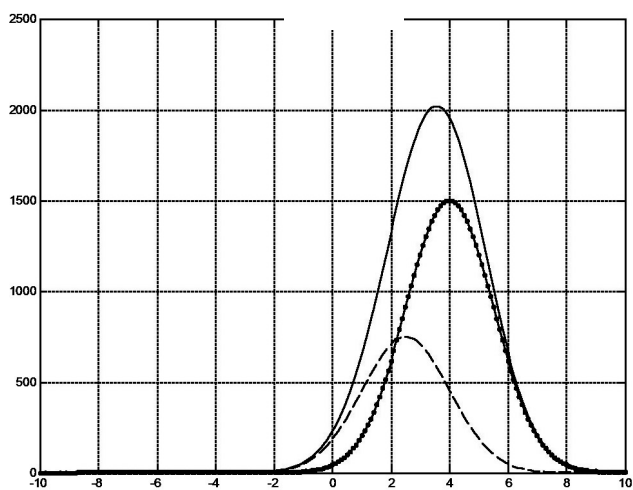


Рис. 3. Сигнал с наложившимися гауссовыми пиками со степенью наложения 1 без добавления шума, отношение амплитуд 2 : 1.

Сплошная линия — суммарный пик, штриховая линия и линия с точками — отдельные пики в дуплете

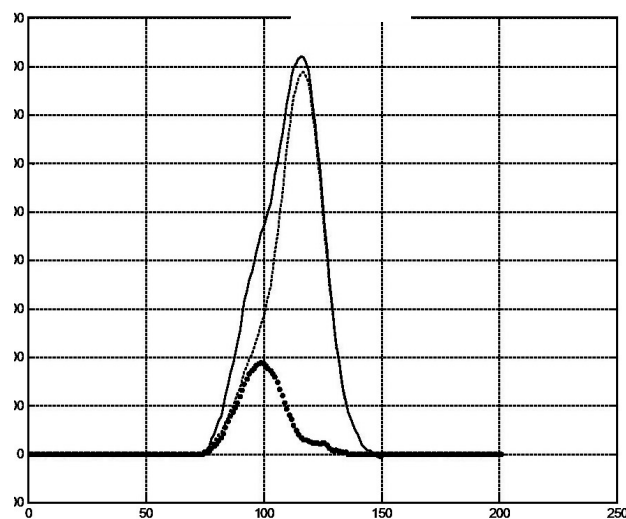


Рис. 4. Сигнал с наложившимися пиками, полученными из экспериментальных данных, со степенью наложения 1 без добавления шума, отношение амплитуд 4 : 1.

Сплошная линия — суммарный пик, штриховая линия и линия с точками — отдельные пики в дуплете

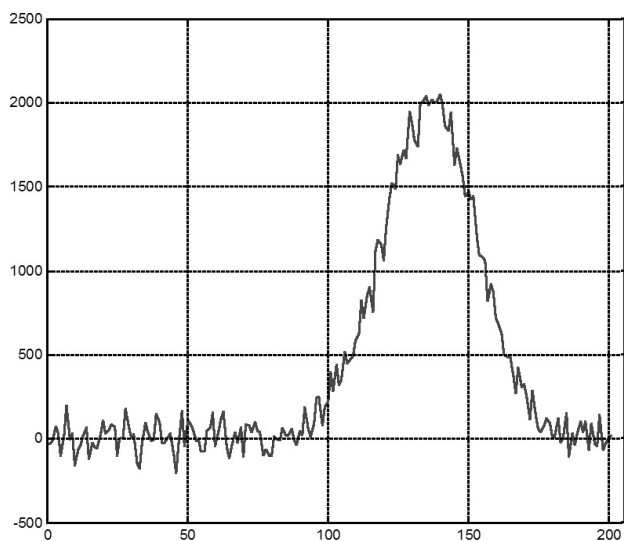


Рис. 5. Сигнал с наложившимися гауссовыми пиками со степенью наложения 1 с добавлением шума, отношение амплитуд 2 : 1. Отношение сигнал/шум $R = 10$

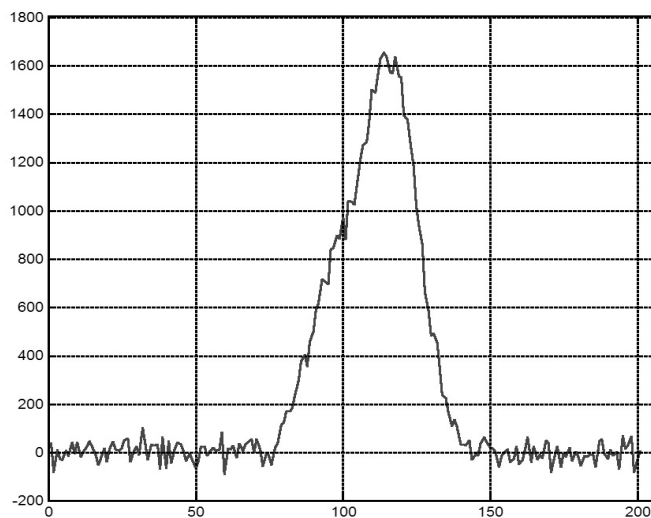


Рис. 6. Сигнал с наложившимися пиками, полученными из экспериментальных данных со степенью наложения 1 с добавлением шума, отношение амплитуд 4 : 1. Отношение сигнал/шум $R = 10$

Табл. 1. СКО оценок параметров отдельных сигналов в дублетах ($N = 0.85$) с соотношением амплитуд 5 : 1 при различных отношениях сигнала к шуму

Сигнал/ шум	СКО оценки, %			
	Амплитуда		Ширина	
	гаусс	квадр	гаусс	квадр
10	3	3	0.1	0.1
50	0.5	0.8	0.05	0.05
100	0.1	0.3	0.05	0.05

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НА МОДЕЛЯХ СИГНАЛОВ АЛГОРИТМА СВЕРТОК С ПРОИЗВОДНЫМИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ МАСС-СПЕКТРОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАЛОЖИВШИЕСЯ ПИКИ

Для определения возможностей указанного алгоритма с помощью вычислительного эксперимента определялись средние квадратичные отклонения (СКО) оценок отдельных параметров сигналов в дублетах при различных реализациях налагаемого шума. СКО оценок параметров отдельных сигналов в дублетах с соотношением амплитуд (5 : 1) по результатам проверки алгоритма "свертка с производными ..." при различных отношениях сигнала к шуму и степени наложения $N = 0.85$ для пиков гауссовой формы (гаусс) и эксперимен-

тальных данных квадрупольного масс-спектрометра (квадр) представлены в табл. 1.

СКО оценок параметров дублетов для отдельных сигналов с соотношением амплитуд 5 : 1 по результатам проверки алгоритма "свертка с производными ..." при различной степени наложения N и отношении сигнал/шум 50 для пиков гауссовой формы (гаусс) и экспериментальных данных квадрупольного масс-спектрометра (квадр) представлены в табл. 2.

Погрешность положения центра пика для всех случаев не превышала шага дискретизации по оси масс.

СКО оценок параметров дублетов для отдельных сигналов с различным соотношением амплитуд по результатам проверки алгоритма "свертка с производными..." при степени наложения $N = 0.85$

Табл. 2. СКО оценок параметров отдельных сигналов в дублетах с соотношением амплитуд 5 : 1 при различной степени наложения ($R = 50$)

Степень наложения N	СКО оценки, %			
	Амплитуда		Ширина	
	гаусс	квадр	гаусс	квадр
0.75	0.5	0.6	0.05	0.05
0.85	0.5	0.8	0.05	0.05
1.00	1.0	1.0	0.1	0.1

Табл. 3. СКО оценок параметров отдельных сигналов в дублетах ($N = 0.85$) с различным соотношением амплитуд при $R = 50$

Отношение амплитуд	СКО оценки, %			
	Амплитуда		Ширина	
	гаусс	квадр	гаусс	квадр
5 : 1	0.5	1.5	0.05	0.05
10 : 1	0.5	1.7	0.05	0.05
20 : 1	1.6	1.9	0.1	0.1

и отношении сигнал/шум $R = 60$ для пиков гауссовой формы (гаусс) и экспериментальных данных квадрупольного масс-спектрометра (квадр) представлены в табл. 3. При получении данных в табл. 3 по программе, реализующей рассматриваемый алгоритм, после обнаружения в мультиплете пика с максимальной амплитудой из исходных данных вычитался пик с амплитудой, вычисленной по формуле (10), и формой, соответствующей экспериментальным данным одиночного пика квадрупольного масс-спектрометра (квадр). При увеличении отношения амплитуд до 40 : 1 положения центров пиков оставались практически неизменными, а СКО оценки амплитуды малого пика составляло от 2.5 до 16 % в зависимости от реализации шумового сигнала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные возможности алгоритма на основе свертки с производными для оценки параметров масс-спектров, содержащих наложившиеся

пики, дают информацию о пригодности такого алгоритма для использования в практической работе при обработке данных со степенью наложения пиков в мультиплетах, не превышающей единицы, и с соотношением амплитуд, не превышающим двадцати. Достоинством алгоритма является низкая погрешность определения положения центров пиков при различных отношениях амплитуд одиночных пиков в мультиплетах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разников В.В., Разникова М.О. Информационно-аналитическая масс-спектрометрия. М.: Наука, 1991. 248 с.
2. Гуревич А.Л., Могильницкий А.М., Русинов Л.А. и др. Автоматизация обработки масс-спектрометрической информации. М.: Энергия, 1978. 182 с.
3. Сирвидас С.И., Заруцкий И.В., Ларионов А.М., Манойлов В.В. Использование метода свертки с производными базовых функций для обна-

- ружения и разделения пиков в экспериментальных данных // Dspa'99. Доклады. Т. 1. С. 105.
4. Сирвидас С.И., Заруцкий И.В., Ларионов А.М., Манойлов В.В. Обнаружение, разделение и оценка параметров масс-спектрометрических пиков методом свертки экспериментальных данных с производными гауссовых функций // Научное приборостроение. 1999. Т. 9, № 4. С. 84.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 3.06.2009.

CAPABILITY OF THE ALGORITHM ON THE BASE CONVOLUTION PROCESSING SIGNALS WITH DERIVATIONS OF PEAK SIGNALS FORM FOR THE ESTIMATION OF MASS-SPECTRA PEAK PARAMETERS IN MULTIPLETS

V. V. Manoylov, I. V. Zarutsky

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The results of investigation of algorithm on the base of convolution processing signals with derivations of peak signals form for estimation parameters mass-spectra peak in multiplets are discussed. The investigation is realized with the help of computational experiment on the base models of mass-spectral peaks with different amplitudes and different distance between single peaks in multiplets.

Keywords: methods for signal processing, mass-spectrometry, peak parameter estimation in multiplets, analysis of algorithm processing data errors