

СОКРАЩЕНИЕ ВРЕМЕНИ ОЦЕНИВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ПИКОВ ИЗОТОПНЫХ ПРИБОРОВ

Заруцкий И.В., Манойлов В.В.

Институт аналитического приборостроения РАН 198103
Санкт-Петербург, Рижский пр., 26
т.(812)251-6788, E-mail:manvlad@iai.rssi.ru

Рассмотрен метод, позволяющий сократить время оценивания параметров изотопных масс- пиков путем использования для аппроксимации пиков различных моделей, учитывающих ширину выходной щели масс- спектрометра и динамические характеристики измерительных и управляющих подсистем прибора. Представлены примеры работы метода для моделей пика разной сложности. Проведена оценка точности предлагаемого метода.

Введение

При проведении измерений в изотопных и химических масс- спектрометрических приборах необходимо с минимальной погрешностью оценивать параметры одиночных и сложных (наложившихся) спектральных пиков. Оценке параметров сложных спектральных пиков была посвящена работа [1]. В настоящей работе обсуждаются проблемы сокращения времени получения оценок параметров одиночных пиков в изотопном масс-спектре, с учетом динамических свойств системы, производящей регистрацию спектров. Кроме уменьшения времени работы программ, в работе ставилась задача достижения минимально возможной погрешности. Без применения предлагаемых ниже алгоритмов время получения оценки положения середины пика, при постоянной времени измерительной системы равной 0.2 с, достигает 80 с (резистор в цепи обратной связи электрометрического усилителя имеет сопротивление 10^{12} Ом). В применяемых до сих пор алгоритмах необходимо проводить измерение 50-60 значений ионного тока в области предполагаемого положения центра пика при разных величинах напряженности магнитного поля [2]. Время, в течение которого удастся проделать необходимое количество измерений столь велико еще и по той причине, что для снижения влияния динамических ошибок, перед измерением каждого нового значения ионного тока необходимо дожидаться завершения переходных процессов в системах прибора. Необходимое для оценки положения центра пика количество исходных данных, и, следовательно, общее время настройки, можно существенно сократить, если найти модель пика, удачно (с точки зрения минимума средней квадратичной ошибки), описывающей пик. В этом случае можно оценить положение центра и другие параметры пика лишь по нескольким значениям ионного тока, примерно равномерно распределенных по области, где находится пик. А если при вычислениях учитывать динамические свойства измерительной системы, то становится возможным снимать значения (ионного тока), не дожидаясь окончания переходных процессов, что еще несколько снизит общее время оценки положения центра пика. Уменьшение времени работы программы позволяет снизить влияние нестабильных процессов в источнике ионов, ионно-оптической системе и в системе управления магнитным полем.

Модели пика для изотопных масс-спектрометров с широкой щелью

Качественно форму пика можно вывести до опыта из теоретических соображений. Поскольку обычно форма одиночного пика масс-спектрометра качественно близка к гауссовой кривой, можно в качестве модели одиночного спектрального пика использовать композицию функции Гаусса

$$s(t) = \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right)$$

и прямоугольной функции

$$\text{rect}(t) = \begin{cases} 1, & t_1 \leq t \leq t_2 \\ 0, & t < t_1 \text{ или } t > t_2 \end{cases},$$

которая описывает влияние широкой щели. Такая композиция представляет собой примерно равномерную полосу в своей средней части, быстро спадает по краям и выражается следующим образом:

$$i(t) = A \left(\Phi\left(\frac{t_2 - t}{\sigma\sqrt{2}}\right) + \Phi\left(\frac{t - t_1}{\sigma\sqrt{2}}\right) \right), \quad (1)$$

где: Φ – функция Лапласа,

A – масштабный множитель.

График функции $i(t)$ (при $t_1=60.9$, $t_2=108.5$, $A=256.3$, $\sigma=7.5$) и пика изотопа стронция 88 (Sr^{88}) приведены на рис.1.

Используя указанную модель произведем оценку положения центра пика. Так как масс-спектрометр относится к классу так называемых линейных приборов [3], то выходной сигнал может быть представлен в виде свертки (при отсутствии шума и при пренебрежении дискретным характером измерений на конечном интервале):

$$I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t-\tau) i(\tau) d\tau, \quad (2)$$

здесь t и τ – параметры времени при управлении напряженностью магнитного поля. Такой переход оказывается допустимым, т.к. напряженность магнитного поля в пределах одного пика можно считать линейной функцией от времени. Естественно встает вопрос о восстановлении истинной зависимости $i(t)$ по измеренным значениям $I(t)$ решением уравнения (2). Трудность состоит в следующем. Данные $I(t)$ реально регистрируются с некоторой погрешностью, а задача (2) относится к классу обратных, некорректных в классическом смысле задач [4], поэтому возможно получение неустойчивого, осциллирующего решения. Действительно, если формально задачу (2) решать методом так называемой деконволюции с использованием преобразования Фурье, то в результате при практических вычислениях получается осциллирующая кривая, не являющаяся искомым решением [4]. Для нахождения устойчивых решений обратных задач, которые, как известно, являются некорректными в классическом смысле, [5, с.445], в вычислительной математике наиболее мощным методом является регуляризации по Тихонову и оптимальная фильтрация Винера [6]. Поскольку в регистрируемых от масс-спектрометра данных $I(t)$ неизбежно присутствует шум, то требование выполнения точного равенства (2) не имеет смысла и целесообразно искать приближенное решение, удовлетворяющее уравнению (2) с допустимой точностью. Кроме того, иногда интеграл (2) удается взять в общем виде. Тогда наиболее простым и логичным методом решения данной задачи является подбор параметров для аналитического решения интеграла (2) методом наименьших квадратов (МНК).

Используем в качестве первого приближения аппаратной функции, описывающей динамические процессы в измерительном тракте масс-спектрометра, аperiodическую функцию:

$$h(t) = e^{-\alpha t} \eta(t), \quad (3)$$

где $\eta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}$ т.е. единичная функция Хевисайда,

α – параметр, характеризующий инерционность, имеет размерность c^{-1} .

Для аппаратной функции вида (3) и модели пика (1) решением интеграла (2) является уравнение

$$I(t) = A \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{e^{-\alpha t}}{\alpha} \right) \left(\Phi \left(\frac{t-t_1}{\sigma\sqrt{2}} \right) - \Phi \left(\frac{t_2-t}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right). \quad (4)$$

График функции (4) (при $A=37,7$; $\alpha=0,09$; $t_1=41$; $t_2=88$; $\sigma=7,5$) и пик Si^{88} изображены на рис. 2.

Степень близости модели к экспериментальным данным определялась по значениям невязок и по критерию χ^2 Пирсона [7].

Оценка среднего значения невязок для модели (1) и модели (4) не превышает 1,5% от площади пика. Проверка соответствия моделей (1) и (4) экспериментальных данных по критерию χ^2 Пирсона, показала, ее правдоподобность с вероятностью 0.95. Для проверки моделей (1) и (4) экспериментальные данные регистрировались соответственно с интервалом времени 1.0 и 0.2 секунды.

Невязки, вычисленные для модели (4) носят периодический характер, что указывает на наличие колебательной составляющей в аппаратной функции. Следующая модель аппаратной функции, более точно описывающая динамические процессы внутри измерительной системы, – уравнение свободных затухающих колебаний:

$$h(t) = e^{-\alpha t} \sin \omega t \eta(t), \quad (5)$$

где ω – круговая частота затухающих колебаний (радиан/с).

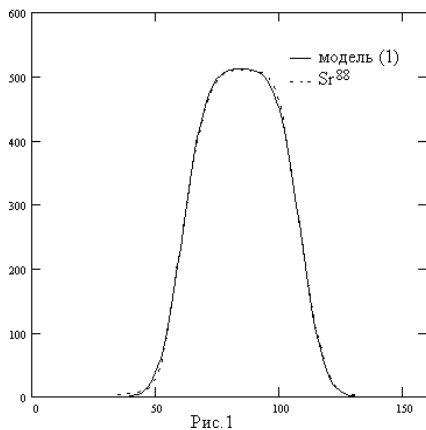


Рис. 1

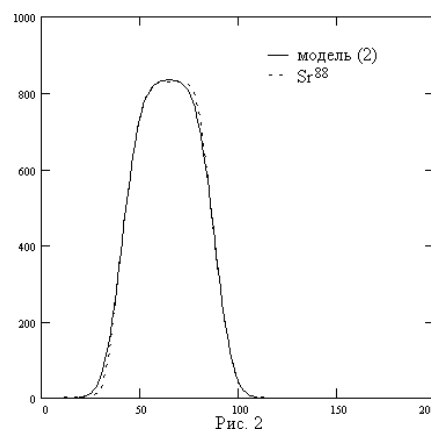


Рис. 2

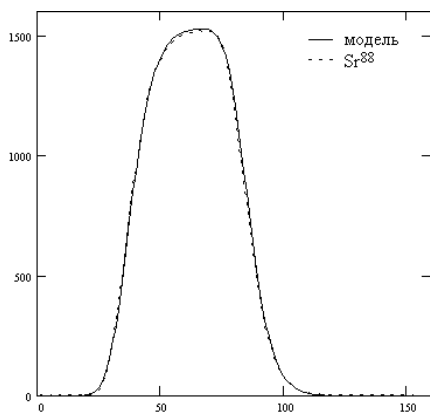


Рис. 3

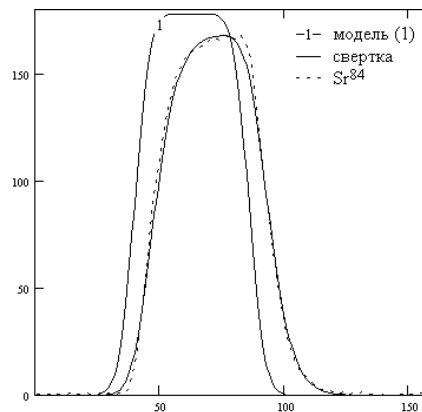


Рис. 4

Аналитическое выражение свертки функций (1) и (5) получается довольно громоздким. Поэтому модельный пик проще вычислять непосредственно по формуле (2). Поскольку функция свертки (1) и (5) получается достаточно гладкой и без особенностей, нет необходимости в использовании сложных адаптивных алгоритмов интегрирования. Для вычислений можно воспользоваться одной из многоточечных прямых формул интегрирования, например Уэддла [8]. График функции (2) (при $A=780$, $t_1=30$, $t_2=78$, $\mu=7$, $\alpha=0,22$, $\omega=0,050$) и пик Sr^{88} , снятый с интервалом между измерениями в 0.2сек, представлены на рисунке 3. На этом же рисунке показан пик, восстановленный рассматриваемым методом. На рисунке 4 изображены модели пика при ($A=90$, $t_1=40$, $t_2=86$, $\mu=7$, $\alpha=0,22$, $\omega=0,048$) и пик $Sr84$, снятый с интервалом между отсчетами в 0,275 с. Можно видеть, какое сильное влияние на снимаемые данные оказывает инерционность системы регистрации. Сравнение этой модели с экспериментальными данными показало, что среднее значение невязок не превышает 4.8% от площади пика. Так как модели пика представляет собой функции, нелинейные относительно своих параметров, то для их оценивания использовался итерационный метод Ньютона [9, 10].

Результаты работы методов

- Проверка работы алгоритмов показала:
- Практическую независимость точности оценки параметров пиков с использованием модели формы от шумов в диапазоне сигнал шум от 50 и выше.
- Возможность восстановления параметров середины пика с погрешностью, допустимой для эксперимента при количестве проведенных измерений 5-6.
- Погрешность восстановления центра пика не превышает минимального шага системы управления разверткой.

Литература

1. Сирвидас С.И., Заруцкий И.В., Ларионов А.М., Манойлов В.В. Использование метода сверток с производными базовых функций для обнаружения и разделения пиков в экспериментальных данных // DSPA'99 Доклады Том 1. С. 105.
2. 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. Том 9 №4. С. 84.
3. Хургин Я.И., Яковлев В.П. Фinitные функции в физике и технике. - М.: Наука, 1971. - 408 с.
4. Разников В.В., Разникова М.О. Информационно-аналитическая масс- спектрометрия. - М.: Наука, 1991. - 248 с.
5. Колмогоров А.Н, Фомин С.В. Элементы теории функций и функционального анализа. - М.: Наука, 1972. - 496с.
6. Василенко Г.И. Теория восстановления сигналов. - М.: Советское радио, 1979. - 272 с.
7. Справочник по вероятностным расчетам. - М., Воениздат, 1970. - 536 с.
8. Дьяконов В.П. Справочник по MathCAD PLUS 6.0 PRO. - М.: СК Пресс, 1997. - 336 с.
9. Вержбицкий В.М. Численные методы (линейная алгебра и нелинейные уравнения). - М.: Вышш. шк., 2000. - 266 с.
10. Чебраков Ю.В. Теория оценивания параметров в измерительных экспериментах. - СПб Спб гос. ун-т, 1997. - 300 с.

Institute for Analytical Instrumentation of Russian Academy of Sciences
26, Rizhsky Prospect, S.-Petersburg 198103 Russian Phone: +7(812)2516788
E-mail:manvlad@iai.rssi.ru

The paper offers a time – saving method of isotopic mass spectral peak parameter estimation using various peak fitting models which take into account the mass spectrometer slit width and dynamic characteristics of the instrument’s data acquisition and control systems. Some examples demonstrating the method performance for models of various complexity are given.

Introduction

Mass spectral measurements in either chemical or isotope mass spectrometers require high accuracy of parameter estimation of single and overlapped spectral peaks. Estimation of overlapped spectral peak parameters was discussed in [1]. The present work offers a time – saving procedure of parameter estimation for single peaks in isotopic mass spectra taking into account dynamic properties of the mass spectral data acquisition system. Apart from saving the program execution time, the goal of reaching the minimum possible error was also pursued. Without using the algorithms described below the estimate of the peak center position can be obtained in 80 s (for the 0.2s response time of the data acquisition system and 10^{12} ohm resistor in the charge amplifier feedback loop. The so far existing algorithms assume measurement of 50- 60 ion current values in the vicinity of the expected peak midpoint position at different magnetic field intensities. The ion current measurement time is so long also because of transient times that should be waited to avoid large dynamic errors. The initial data needed for peak center position estimation and, hence, the total adjustment time will be substantially reduced, if we find a peak model adequately describing the peak (in terms of the minimum standard deviation). In that case the peak center position and peak parameters can be estimated just by a few ion current points almost evenly distributed over the peak region. Moreover, if the dynamic properties of the measurement system are taken into account, it is possible to take measurements (of ion current) without allowing for transient times, so the total time of peak center position estimation will be further reduced. Saving the program execution time will minimize the influence of unstable processes in the ion source, ion-optical system and magnetic field control system.

Peak models for wide-slit isotope mass spectrometers

The peak shape can be a priori qualitatively defined from theoretical considerations. Since usually the shape of a single mass spectral peak is qualitatively close to a Gaussian, a single spectral peak can be modeled as a composition of the Gauss function and a rectangular one which represents the influence of the wide slit. Such a composition consists of a nearly uniform middle band rapidly descending at its ends and is described by

$$i(t) = A \left(\Phi \left(\frac{t_2 - t}{\sigma \sqrt{2}} \right) + \Phi \left(\frac{t - t_1}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right), \quad (1)$$

where Φ is the Laplace function, A is the scale factor. The plot of the function $i(t)$ (at $t_1=60.89$, $t_2=108.54$, $A=256.34$, $\sigma=7.4$) and the strontium isotope 88 (Sr^{88}) peak are shown in Fig.1. Using the above model, we will calculate an estimate of the peak center position. Since the mass spectrometer belongs to the class of so called linear instruments [2], the output signal can be expressed as a convolution (in the absence of noise and ignoring the discrete character of measurements in the finite interval):

$$I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t - \tau) i(\tau) d\tau, \quad (2)$$

here t and τ are the time parameters of the magnetic field control. The most straightforward way of solving this problem is to fit parameters for the analytical solution to Eq.(2) by the least-squares method (LSM). As a first approximation of the apparatus function describing dynamic processes in the measurement channel of a mass spectrometer, we use an aperiodic function:

$$h(t) = e^{-\alpha t} \eta(t), \quad (3)$$

where $\eta(t)$ is the Heaviside unit function, α is the parameter characterizing inertia and having dimension s^{-1} . For the apparatus function of the form (3) and peak model (1) the solution to integral Eq.(2) will be

$$I(t) = A \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{e^{-\alpha t}}{\alpha} \right) \left(\Phi \left(\frac{t - t_1}{\sigma \sqrt{2}} \right) - \Phi \left(\frac{t_2 - t}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right). \quad (4)$$

The plot of the function (4) and the peak of Sr^{88} are shown in Fig.2. The model’s goodness of fit to experimental data was defined by the residual value and Pierson’s χ^2 criterion [2]. The estimated value of the mean residuals for models (1) and (4) does not exceed 1.5% of the peak area. The goodness of fit tests for the models (1) and (4) based on Pierson’s χ^2 criterion have shown their likelihood with 0.95 probability. To test the models (1) and (4), experimental data were sampled at intervals of 1.0 and 0.2 s. The residual calculated for the model (4) exhibits

periodic behavior, which suggests the presence of an oscillatory component in the apparatus function. Another model of the apparatus function describing dynamic processes inside the measurement system is the equation of free damped oscillations:

$$h(t) = e^{-\alpha t} \sin \omega t \eta(t), \quad (5)$$

where ω is the angular frequency of damped oscillations (rad/s). Fig.4 shows peak models ($A=90$) and the Sr^{88} peak with sampling intervals of 0.275s. One can see the strong effect produced by the data acquisition system's inertia on the measured data. The comparison of this model with experimental data has shown that the mean residuals do not exceed 4.8% of the peak area. Since the peak models are non-linear with respect to their parameters, the estimation procedure involved Newton's iteration technique [3, 4].

Results

The algorithm performance tests have shown:

- Actual independence of the peak model - based parameter estimation accuracy from noise at signal-to-noise ratios of 50 and over.
- The possibility of peak center parameter recovery with an error admissible for experiments based on 5-6 data points.
- The peak center position recovery error does not exceed the minimum step of the scan control system.

References

1. DSPA'99 Proceedings, vol. 1, p.105
2. A Reference Book on Probability-Based Calculations. Moscow, Voenizdat, 1970. 536 p.
3. Diakonov, V.P. MathCAD PLUS 6.0 PRO. Reference Book, Moscow, SK Press, 1997, 336 p.
4. Verzhbitski, V.M. Numerical Methods (Linear Algebra and Nonlinear Equations), Moscow, Vyssh. shk., 2000, 266 p.
5. Chebrakov, Yu. V. Theory of Parametr Estimation in Measuring Experiments, St. Petersburg, St. Petersburg State Univ. Publ., 1997, 300 p.