РАЗВИТИЕ ПРИНЦИПА МИНИМАЛЬНОГО МОДУЛЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ

Семенов К.К. [1], Солопченко Г.Н.[1], Крейнович В.Я.[2]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия

[2] Университет Техаса в Эль-Пасо, США

semenov.k.k@iit.icc.spbstu.ru

Любая зарегистрированная хроматограмма или спектрограмма $y(v)$ представляет собой свертку действительной хроматограммы сложного вещества или его спектра $x(v)$ и аппаратной функции используемого прибора $a(v)$: $y(u) = \int_0^u a(u-v)\,x(v)\,\mathrm{d}v$. В результате зарегистрированные пики всегда расширяются и в ряде случаев пересекаются, что затрудняет определение площади каждого пика в отдельности.

Преобразование Фурье приводит данное уравнение к виду $y(j\omega)=a(j\omega)x(j\omega)$. Его решение относительно $x(v)$ должно приводить к сужению пиков и их разделению, что очень важно при количественном анализе хроматограмм и спектрограмм. Эта задача относится к классу обратных задач и названа Рэлеем «редукцией к идеальному прибору» [1]. Обратная задача является некорректной. Условия и методы получения устойчивых решений подобных задач были разработаны А.Н. Тихоновым, приведены в работе [2] и получили общее название «регуляризация». В работе [3] предложен принцип минимального модуля (ПММ), который является одним из регуляризирующих методов и удобно реализуется в области Фурье-образов. Однако его точная реализация по [3] приводит к эффекту Гиббса [4], который частично искажает решение.

В данной работе предлагается исключить эффект Гиббса следующим образом.

Пусть известны или оценены пределы погрешности регистрации хроматограммы Δy и погрешности Δa, с которой известна аппаратная функция $a(v)$. Эти погрешности представляются как нечеткие интервалы. Далее вычисляются косинус-преобразование Фурье $F_{\cos}$ функций $y(u)$ и $a(v)$ по правилам действий с нечеткими интервалами [5]. Тогда при каждом значении ω получим одномерные области значений $\hat{y}(\omega)$ и $\hat{a}(\omega)$, порожденные погрешностями Δy и Δa. Пусть нижняя граница области $\hat{y}(\omega)$ есть $y_{\min}(\omega)$ и верхняя граница области $\hat{a}(\omega)$ есть $a_{\max}(\omega)$.Тогда обратное косинус-преобразование $x^*(v) = F_{\cos}^{-1}[y_{\min}(\omega) / a_{\max}(\omega)]$ является регуляризированным решением уравнения (1) и обеспечивает минимум модуля решения $x^*(v)$, в котором пики должны быть разделены с учетом наложенных ограничений. Может оказаться, что линии восстановленных пиков будут пересекать ось абсцисс и заходить в отрицательную область. Чтобы избежать этого, предлагается применить модификацию алгоритма Говарда [6], которая приводит к минимизации отрицательных значений $x^*(v)$. Предлагаемые процедуры сохраняют площади пиков неизменными. Приводятся численные примеры разделения пиков.

Литература

1. Lord Rayleigh. Scientific Papers. 1871. Vol. 1. P. 135.

2. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. - М.: Наука, 1974. – 222 с.

3. Серегина Н.И., Солопченко Г.Н. Известия АН СССР. Техническая кибернетика. 1984. № 2. С.166-172.

4. Semenov K.K., Solopchenko G.N., Kreinovich V.Ya. Advanced Mathematical and Computational Tools in Metrology and Testing X. 2015. P. 330-339.

5. Семенов К.К., Солопченко Г.Н. Измерительная техника. 2011. № 4. С. 14-19.

6. Howard S.J. Journal of Optical Society of America. 1981. Vol. 71, No 7. P. 819-824.

THE DEVELOPMENT OF THE MINIMUM MODULE PRINCIPLE FOR THE OVERLAPPED CHROMATOGRAPHIC PEAKS SEPARATION

Semenov K.K.[1], Solopchenko G.N.[1], Kreinovich V.Ya.[2]

[1] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia
[2] University of Texas at El Paso, USA
semenov.k.k@iit.icc.spbstu.ru

Any registered chromatogram or spectrogram $y(v)$ represents the convolution of the real chromatogram of the complex substance or its spectrum $x(v)$ with the instrument function $a(v)$ of the used device: $y(u) = \int_0^u a(u-v)\,x(v)\,\mathrm{d}v$. As the result, the recorded peaks always widen and overlap in a number of cases that makes difficult the area estimating for the each peak taken separately.

The Fourier transform reduces the mentioned equation to the form $y(j\omega)=a(j\omega)x(j\omega)$. Its solution relatively to $x(v)$ should result in the peaks narrowing and separation that is very important for the quantitative analysis of the chromatograms and spectrograms. This problem belongs to the inverse problems class and was called "the reduction to the ideal device" by Lord Rayleigh [1]. Any inverse problem is incorrect in the general case. The conditions and methods of the obtaining the stable solutions of such problems were developed by A.N. Tikhonov, were presented firstly in work [2] and were named as "regularization". In paper [3], the minimum module principle is proposed that is one of the regularizing methods and can be conveniently realized in Fourier transform domain. However, its accurate implementation accordingly to [3] causes the Gibbs phenomenon [4] that partly distorts the solution.

In this work, it is proposed to eliminate the Gibbs phenomenon in the following way.

Let the following values be known or estimated: the limit error Δy of the chromatogram recording and the limit error Δa of the instrument function $a(v)$. These errors are represented as fuzzy intervals. Then the Fourier cosine transform $F_{\cos}$ is calculated for the functions $y(u)$ and $a(v)$ using the operations with fuzzy intervals [5]. Then for the each value ω, we will obtain the one-dimensional domains $\hat{y}(\omega)$ and $\hat{a}(\omega)$ that are caused by the errors Δy and Δa. Let the lower bound of the domain $\hat{y}(\omega)$ be $y_{\min}(\omega)$ and the upper bound of the domain $\hat{a}(\omega)$ be $a_{\max}(\omega)$. Then the inverse cosine transform $x^*(v) = F_{\cos}^{-1}[y_{\min}(\omega) / a_{\max}(\omega)]$ will be the regularized solution of the convolution equation and will provide the minimum module of the solution $x^*(v)$ that will contain all the peaks being separated under the imposed constraints. It can turn out that the curves of the restored peaks will cross the abscissa axis and will get to the negative values area. To prevent this circumstance, the modification of Howard algorithm [6] is developed that minimizes the negative values of $x^*(v)$. The proposed approaches keep the peaks areas permanent. The numeric examples of the peaks separation are presented.

Literature

1. Lord Rayleigh. Scientific Papers. 1871. Vol. 1. P. 135.
2. Tikhonov A., Arsenin V., Solutions of Ill-Posed Problems. 1977.
3. Seregina N., Solopchenko G., Izvestiya AN SSSR. Technical cybernetics. 1984. Vol. 2, P. 166-172.
4. Semenov K.K., Solopchenko G.N., Kreinovich V.Ya. Advanced Mathematical and Computational Tools in Metrology and Testing X. 2015. P. 330-339.
5. Semenov K.K., Solopchenko G.N. Measurement techniques. 2011. Vol. 54, Issue 4. P. 378-386.
6. Howard S.J. Journal of Optical Society of America. 1981. Vol. 71, Issue 7. P. 819-824.