

基于前后向拟合的色谱重叠峰分峰方法

高文清¹, 张俊良¹, 王 艳², 刘 蔓³, Hu JunJack¹,
俞建成¹, Tang keqi¹

(1. 宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中国人民解放军陆军总医院, 北京 100700;
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要:针对色谱峰重叠导致定量分析误差大的问题,提出了基于前后向拟合的色谱重叠峰分离方法。通过多次前后向拟合迭代,不断逼近第一个单峰的前沿和第二个单峰的后沿,当计算误差达到设定值时停止迭代;再根据色谱重叠峰相似性原理,分别得到第一个单峰的后沿和第二个单峰的前沿,此时重叠峰即被分离为两个单峰。为了验证前后向拟合算法的有效性,设计了不同重叠程度的色谱峰分离仿真实验,并采用气相色谱-质谱法实测对二甲苯和间二甲苯的分离,并与常规的垂线法、交点垂线法、比例分配法的计算误差进行对比。结果表明,常规方法的最大误差达到 29.92%,而前后向拟合方法则可以将误差稳定在 1.8% 范围内,具有一定的定量分析优势。

关键词: 色谱; 重叠峰; 前后向拟合; 定量分析; 相似性原理

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2018)05-0607-08

doi: 10.7538/zpxb.2018.0031

Decomposition Peak Method of Overlapping Chromatographic Peaks Based on Forward-Backward Fitting

GAO Wen-qing¹, ZHANG Jun-liang¹, WANG Yan², LIU Man³, HU JunJack¹,
YU Jian-cheng¹, TANG Keqi¹

(1. Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. The Army General Hospital of the Chinese People's Liberation Army, Beijing 100700, China;

3. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Aiming to the chromatograph existing overlapped peaks that impacted the quantitative analysis, the method of overlapped peak resolution based on forward-backward fitting was researched. The method included two procedures: forward fitting and backward fitting. It started the first forward fitting from the point which was far away

收稿日期: 2018-03-21; **修回日期:** 2018-05-04

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC1001700); 国家自然科学基金(61501273、11504189); 浙江省自然科学基金(LY16B050002); 宁波大学王宽诚幸福基金; 宁波大学研究生科研创新基金资助

作者简介: 高文清(1990—),女(汉族),山东成武人,博士研究生,通信与信息系统专业。E-mail: gaowenqing19@163.com

通信作者: 俞建成(1981—),男(汉族),浙江鄞州人,教授级高级工程师,从事质谱技术研究。E-mail: yujiancheng@nbu.edu.cn

from the overlapping area, the peak point and back edge of back single peak were modified by the gradual fitting. Then, based on results obtained by the first forward fitting, the first backward fitting was conducted with the similar process and the peak point and front edge of front single peak were also modified. Multiple times of complete forward fitting and backward fitting were implemented with above steps. After multiple iterations, the results continuously approached front edge of the front single peak and back edge of the back single peak. When the calculation error reached to the set value, the iteration was stopped. Then, according to the similarity principle of chromatographic overlapping peaks, the back edge of the front single peak and the front edge of the back single peak were obtained respectively. So the overlapping peak was separated into two single peaks. Because the ratios of peak height, resolutions and tailed factors had great influence on the overlapping chromatographic peaks. The simulation experiments were designed from these three aspects to verify the forward-backward fitting method. At the same time, in order to further validate the effectiveness of the forward-backward fitting algorithm, separation experiments of *p*-xylene and *m*-xylene measured by gas chromatography mass spectrometry were designed. At last, the forward-backward fitting method with perpendicular-drop method, intersection vertical method and proportional distribution method were compared. The results suggested that the error of the forward-backward fitting method was less than 1.8%, while the maximal error of other three methods reached to 29.92%. In addition, from the point of view of the processes of four methods, the proposed method didn't rely on two maximums of overlapped peaks and could handle various types of the overlapping peaks with a higher accuracy. The proposed method can counterbalance the shortcomings of three methods. Therefore, with wider applicable peak shapes and higher accuracy, the forward-backward method has certain quantitative analysis advantages and can be better applied to quantitative analysis of complex components.

Key words: chromatography; overlapped peaks; forward-backward fitting; quantitative analysis; similarity principle

色谱技术作为复杂组分分离和定量分析的手段之一,具有分析速度快、分离效率高、样品用量少等优势^[1]。应用色谱技术分离复杂成分,在理想实验条件下,每个单峰对应一个组分,但实际上,当两个或多种成分含有相似的结构或性质时,很容易形成重叠峰,这将为后续的定性和定量分析带来困难^[2]。因此,如何有效分离重叠色谱峰,是目前亟需解决的重要问题之一^[3-4]。实际应用中,大多数重叠峰是双峰重叠,所以本工作只研究2个峰重叠的分离方法。

针对色谱重叠峰分离问题,主要的分离方法有基于几何的、基于代数的和基于模式识别的分峰方法^[5]。其中,基于几何的分峰方法主要有垂线法和切线法,计算速度快、直观,

适用于实时在线分析,已被商业集成所应用,但其分离精度会随着色谱峰重叠程度的增加而降低,在严重重叠的情况下,这两种方法的定量误差都很大^[6]。针对这一问题,叶国阳等^[7]提出了交点垂线法和比例分配法,使定量精度得到了大幅提高,但该方法依赖于重叠峰的两个极大值点,而且在只有一个极大值点,即肩峰的情况下,还需要通过做重叠峰拐点切线,求切线交点的方法求得另一个极大值点。另外,拖尾峰和前延峰在实际应用中也很常见,该研究并未探讨这两种峰的适用度。严彩娟^[8]基于重叠峰相似性原理提出了纵向迭代法,该方法从远离重叠区域的前后沿开始拟合,对色谱峰重叠区域进行修正,并

研究了拖尾重叠峰、前延重叠峰,但该方法要求重叠峰具有谷点。基于代数的分峰方法主要有基于高斯函数的谱峰拟合算法^[9]、基于最小二乘法的谱峰拟合算法^[10]、小波变换算法^[11]等。这些算法能够得到较好的计算结果和分峰效果,然而在分峰过程中,它们需要一定的参数估计与优化、模型选择等步骤,计算量大,消耗时间长,不适用于实时在线处理^[12]。基于模式识别的分峰方法中,免疫算法分离效果较好,但它仅适用于已知成分的重叠峰分离,应用受限^[13]。

鉴于上述各方法存在的问题,本工作提出基于相似性原理的前后向拟合方法分离重叠峰,并通过一系列不同重叠程度的色谱重叠峰分离仿真实验和一组不同浓度的对二间苯和间二甲苯的真实实验,验证该算法的有效性。

1 前后向拟合分离重叠峰理论

1.1 重叠峰数学模型

色谱分离过程中,由于性质或结构上的微小差异,各组分与流动相和固定相的相对运动产生的作用力以及两相的分配系数不同,使得各组分在色谱柱上的保留时间不同,当两种物质具有相似的性质或结构时,从色谱柱流出的时间非常接近,产生重叠峰^[7]。根据重叠峰产生的原理,假设重叠峰的单组分峰具有相似性,具体特征如下:1) 所有单峰的峰形相似;2) 单峰之间可以通过一个系数相互转换;3) 每个单峰的半峰宽相同。

为了便于理解,构建了重叠峰的数学模型,示于图 1,其方程如下:

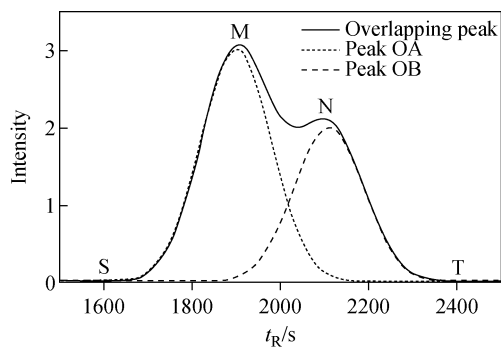
$$\begin{cases} OC(t) = OA(t) + OB(t) \\ OA(t) = K \times OB(t + \Delta t) \end{cases} \quad (1)$$

式中:OC 代表重叠色谱峰;OA、OB 分别代表构成重叠峰的两个单峰;+代表两个单峰相加;×代表两个单峰之间的尺度变换; K 代表尺度变换因子,即两个单峰的峰高比; Δt 为平移跨度($\Delta t > 0$)。

1.2 前后向拟合算法

从图 1 可以看出,单峰 OA 的前沿、单峰 OB 的后沿分别与重叠峰 OC 的前沿、后沿相差很小,即它们受到重叠的影响很小,因此,本工作从此处着手对重叠峰进行分离。以 t_M 、 t_N 、

t_S 、 t_T 分别代表 M、N、S、T 四个点的时间坐标, h_M 、 h_N 、 h_S 、 h_T 分别代表其在相应时间上的峰强。



注: M、N 分别是重叠峰的两个极大值点;
S、T 分别是后向拟合、前向拟合的起始点

图 1 重叠峰的数学模型

Fig. 1 Mathematical model of overlapping peaks

前后向拟合算法主要分为前向拟合和后向拟合两步。

定义 S、T 分别为后向拟合和前向拟合的起始点,对于第一次前向拟合和后向拟合,具体步骤如下:

1) 从 T 点出发开始前向拟合。将重叠峰的极大值 M 点当作单峰 OA 暂时的极大值点(以 m 点表示),T 点当作单峰 OB 暂时的极大值点(以 t 点表示),以此修正单峰 OB 的峰高点。此时峰高比可以定义为:

$$k_{ft} = h_m/h_t \quad (2)$$

2) 定义 τ ($\tau > 0$) 为时间跨度,其大小可以根据需求调节。沿着时间轴将 t 点向重叠区域推进 τ ,现在时间表示为 $t_t - \tau$ 。

3) 根据式(1),拟合单峰 OB 在时间 $t_t - \tau$ 到 t_t 部分的峰形,把拟合出来的峰对应于 $t_t - \tau$ 点记作 t_1 。此过程可由式(3)表示:

$$OB_{ft_1}(t) = \begin{cases} OC(t) - k_{ft} \times OB(t + t_1 - t_M) & t_t - \tau \leq t \leq t_t \\ 0 & t_S \leq t \leq t_t - \tau \end{cases} \quad (3)$$

式中, $OB_{ft_1}(t)$ 为前向拟合第一次迭代之后得到的单峰 OB 的后沿,此时 $OB_{ft_1}(t)$ 暂时的峰高点被记作 h_{t_1} ,同时峰高比可以表示为:

$$k_{ft_1} = h_m/h_{t_1} \quad (4)$$

4) 依此类推,前向拟合经过第 $(n+1)$ ($n=0,1,\dots$)次迭代之后, $t_t - (n+1)\tau$ 到 t_t 之间的峰形可以表示为:

$$OB_{ft_{n+1}}(t) = \begin{cases} OC(t) - k_{ft_n} \times OB(t + t_{t_{n+1}} - t_M) & t_t - (n+1)\tau \leq t \leq t_t \\ 0 & t_s \leq t \leq t_t - (n+1)\tau \end{cases} \quad (5)$$

$$k_{ft_{n+1}} = h_m / h_{t_{n+1}} \quad (6)$$

5) 比较前向拟合过程前后两次迭代得到的 h_{t_n} 与 $h_{t_{n+1}}$ 值。如果 $h_{t_n} \geq h_{t_{n+1}}$, 并且两者之间的差值处于设定的范围内,就完成了第一次前向拟合,可得到单峰 OB 暂时的后沿 $OB_{ft_n}(t)$ 和极大值 h_{t_n} 。

6) 结束第一次前向拟合后,从 S 点开始类似的后向拟合过程。将 S 点当作单峰 OA 暂时的极大值点(以 s 点表示),保持单峰 OB 暂时的极大值 h_{t_n} 不变,重复上述 5 个步骤,可以得到 t_s 到 $t_s + (n+1)\tau$ 之间的峰形,记作 $OA_{bs_{n+1}}(t)$:

$$OA_{bs_{n+1}}(t) = \begin{cases} OC(t) - k_{bs_n} \times OA(t - t_{T_n} + t_{s_{n+1}}) & t_s \leq t \leq t_s + (n+1)\tau \\ 0 & t_s + (n+1)\tau \leq t \leq t_T \end{cases} \quad (7)$$

$$k_{bs_{n+1}} = h_{t_n} / h_{s_{n+1}} \quad (8)$$

如果 $h_{s_n} \geq h_{s_{n+1}}$, 而且它们的差值落在一定的范围内,第一次后向拟合过程即停止。此时,可得到单峰 OA 暂时的前沿 $OA_{bs_n}(t)$ 和极大值 h_{s_n} 。

第一次前向拟合和第一次后向拟合的结果示于图 2。

经过第一次完整的前后向拟合过程后,根据上述 6 个步骤,进行第 R ($R=2,3,\dots$) 次前后向拟合。此时,可以得到单峰 OA 新的前沿 OA_{bRs_n} 和极大值 h_{Rs_n} , 单峰 OB 新的后沿 OB_{fRt_n} 和极大值点 h_{Rt_n} 。最后,通过色谱重叠峰相似性原理,单峰 OA 新的后沿 OA_{back} 可以由单峰 OB 新的后沿 OB_{fRt_n} 得到,单峰 OB 新的前沿 OB_{front} 可以由单峰 OA 新的前沿 OA_{bRs_n} 得到。因此,完整的单峰可以表示为:

$$OA(t) = OA_{bRs_n}(t) + OA_{back}(t)$$

$$OA_{back}(t) = (h_{Rs_n} / h_{Rt_n}) \times OB_{fRt_n}(t - t_{t_n} + t_{s_n}) \quad (9)$$

$$OB(t) = OB_{fRt_n}(t) + OB_{front}(t)$$

$$OB_{front}(t) = (h_{Rt_n} / h_{Rs_n}) \times OA_{bRs_n}(t + t_{t_n} - t_{s_n}) \quad (10)$$

为了更好地理解该算法,将经过 3 次前后向拟合得到的分峰效果图示于图 3。

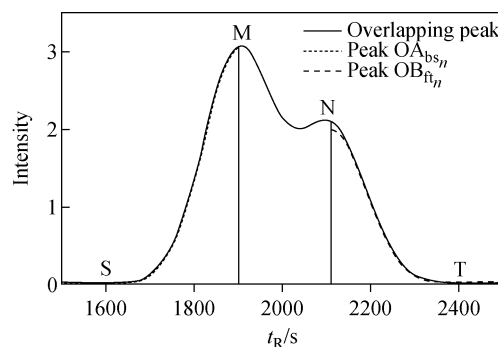


图 2 第一次前向拟合得到的单峰 OB 的后沿 OB_{ft_n} 和第一次后向拟合得到的单峰 OA 的前沿 OA_{bs_n}

Fig. 2 Back edge OB_{ft_n} of single peak OB obtained from the first forward fitting and the front edge OA_{bs_n} of single peak OA obtained from the first backward fitting

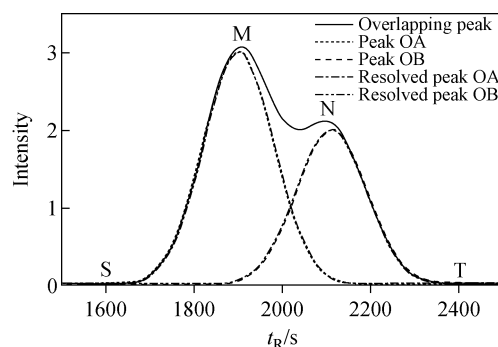


图 3 经过 3 次完整的前后向拟合得到的重叠峰分峰效果图

Fig. 3 Resolution result of overlapping peaks after three complete forward and backward fittings

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

GC-MS 7890B-5977A 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司产品;间二甲苯甲醇溶液、对二甲苯甲醇溶液(1 000 mg/L);北京坛墨质检科技有限公司产品;实验数据:使用 Matlab R2014a 编写的程序进行计算。

2.2 实验条件

2.2.1 色谱条件 色谱柱:DB-WAX 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:80 ℃保持4 min,以20 ℃/min升至200 ℃,保持1 min;载气(He)流速1 mL/min;进样量0.5 μL;分流比20:1。

2.2.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;电子能量70 eV;传输线温度240 ℃;离子源温度230 ℃;溶剂延迟2 min。

2.3 仿真实验设计

根据塔板理论,指数修正高斯(EMG)模型可以很好地描述色谱流出曲线,因此,本工作采用EMG模型来构造色谱峰^[14]。影响色谱重叠峰峰形的3个主要因素为分离度、两个单峰的峰高比、拖尾因子。分别针对这3个影响因素对重叠峰峰形进行划分,然后对比垂线法、交点垂线法、比例分配法和前后向拟合法在不同影响因素情况下的分离性能。

1) 有谷点重叠峰:设定分离度为0.797,峰高比分别为1:4、2:3、1:1、3:2、4:1。

2) 无谷点重叠峰,即肩峰:设定峰高比分别为4:1和1:4,分离度分别为0.478、0.345。

3) 前延重叠峰和拖尾重叠峰:设定峰高比为4:1,分离度为0.797,拖尾因子分别为0.766 2、0.853 8、0.975 1、1.031 6、1.172 5、1.417 2。

以上实验设计中,常见重叠峰类型及重叠程度高低均包含在内,选取的参数比较具有代表性。

2.4 真实实验设计

为了更好地验证前后向拟合算法的可行性,选择对二甲苯和间二甲苯进行分离实验^[12]。配制一系列不同浓度比的间二甲苯和对二甲苯的混合甲醇溶液,具体情况列于表1。为了评估算法的有效性,同时分别配制了一系列与各混合溶液中浓度相同的对二甲苯、间二甲苯标准溶液,以获取两者的单峰。

3 结果与讨论

通常情况下,峰面积是定量分析的一种衡量标准,因此,本工作通过计算真实峰面积与垂线法、交点垂线法、比例分配法、前后向拟合法所得到的单峰面积之间的误差,评估各个方法

的性能。误差可由式(11)计算:

$$E = \frac{A_{\text{method}} - A_R}{A_R} \times 100\% \quad (11)$$

式中, A_{method} 是由垂线法、交点垂线法、比例分配法、前后向拟合法计算得到的单峰面积; A_R 是构成重叠峰的每个单峰的面积。

表1 对二甲苯和间二甲苯混合溶液配比
Table 1 Mixture ratios of *p*-xylene and *m*-xylene

混合溶液 Mixed solution	对二甲苯 <i>p</i> -xylene/(mg/L)	间二甲苯 <i>m</i> -xylene/(mg/L)
Ms1	90	10
Ms2	70	30
Ms3	50	50
Ms4	30	70
Ms5	10	90

3.1 仿真结果分析

有谷点重叠峰和无谷点重叠峰的计算误差列于表2。从表2可以看出:对于有谷点重叠峰(No. 1~5),分离误差会随着峰高比的增大而增大,垂线法的分离误差最大,交点垂线法和比例分配法次之,而前后向拟合方法的误差处于±0.01%范围内;对于无谷点重叠峰(No. 6~9),垂线法是无法使用的,通过做重叠峰拐点处的切线交点求得重叠峰的两个极大值点后,使用交点垂线法和比例分配法进行分峰,得到的最高误差分别可达18.93%和26.24%,但使用前后向拟合方法进行计算,其最大误差仅为0.51%;从No. 1、No. 8、No. 9和No. 5、No. 6、No. 7这两组数据来看,在同一峰高比的情况下,随着分离度的降低,重叠峰的重叠程度增大,垂线法、交点垂线法、比例分配法的分离误差变化幅度较大,而前后向拟合方法的分峰误差则相对平稳地处于较小范围之内。同时,对于No. 7无谷点重叠峰,虽然其分离度很小,但前后向拟合方法的分峰轮廓与真实单峰几乎重合,实验效果图示于图4。

在实际色谱分离实验中,由于进样量大、色谱柱污染等原因,可能导致色谱峰拖尾,因此,本实验对4种方法分离拖尾峰的性能进行了研究,结果列于表3。在同一峰高比和分离度的情况下,随着重叠峰拖尾程度的增加,4种方法

表 2 有谷点重叠峰(分离度为 0.797)和无谷点重叠峰(峰高比分别为 4 : 1、1 : 4)的计算误差
Table 2 Resolution results of overlapping peaks with valley point under resolution of 0.797 and those of overlapping paks without valley point under peak height ratios 4 : 1 and 1 : 4, respectively

序号 No.	分离度 Resolution	峰高比 Ratio of peak height	单峰 Single peak	误差 Error/%			
				前后向拟合法	垂线法	交点垂线法	比例分配法
1	0.797	1 : 4	单峰 1	-0.01	-5.26	-1.79	0.27
			单峰 2	0.01	1.31	0.45	-0.07
2	0.797	2 : 3	单峰 1	0.00	-0.80	-0.17	0.04
			单峰 2	0.00	0.53	0.12	-0.03
3	0.797	1 : 1	单峰 1	0.00	0.04	0.05	0.03
			单峰 2	0.00	-0.04	0.05	0.03
4	0.797	3 : 2	单峰 1	0.00	0.81	0.26	-0.03
			单峰 2	0.00	-1.22	-0.38	0.04
5	0.797	4 : 1	单峰 1	0.01	1.47	0.45	-0.07
			单峰 2	-0.01	-5.88	-1.79	0.27
6	0.478	4 : 1	单峰 1	0.20	—	0.97	-0.52
			单峰 2	-0.32	—	-3.86	2.03
7	0.345	4 : 1	单峰 1	0.44	—	4.58	4.94
			单峰 2	-0.51	—	-18.30	-26.24
8	0.478	1 : 4	单峰 1	-0.18	—	-2.90	2.95
			单峰 2	0.20	—	0.73	-0.77
9	0.345	1 : 4	单峰 1	-0.47	—	6.88	18.93
			单峰 2	0.41	—	-1.72	-6.20

的分离误差均有随之增大的趋势,与表 2 中 No. 5 无拖尾实验数据相比,这种现象也得到了验证。随着拖尾程度的增大,前后向拟合方法的分峰误差明显小于其他三种方法,整体误差稳定在±0.11%以内。前后向拟合方法分离 No. 10 重叠峰实验效果图示于图 5。由图 5 可见,对于存在严重拖尾的重叠峰,前后向拟合方法不仅可以将误差控制在较小范围内,其轮廓也与真实单峰较一致。

3.2 真实结果分析

为了进一步验证前后向拟合方法的性能,使用气相色谱-质谱联用仪开展了一组对二间苯和间二甲苯同分异构体的重叠峰分离实验,并分别采用 4 种方法对重叠峰进行分离,结果列于表 4。

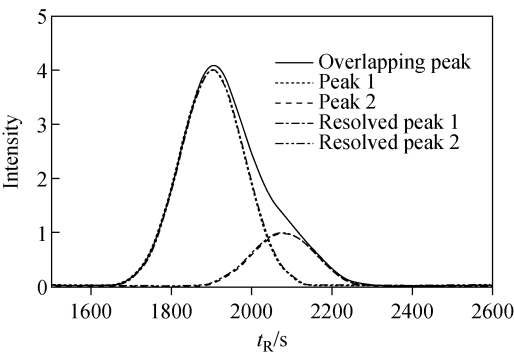


图 4 前后向拟合方法分离 No. 7 重叠峰 (分离度为 0.345)的实验效果图

Fig. 4 Resolved profiles of No. 7 overlapping peak (resolution 0.345) by forward-backward fitting method

表 3 前延重叠峰和拖尾重叠峰不同拖尾因子情况下的计算误差(峰高比为 4 : 1,分离度为 0.797)
Table 3 Resolution results of leading and tailing overlapping peaks under peak height 4 : 1 and resolution 0.797

序号 No.	拖尾因子 Trailing factor	单峰 Single peak	误差 Error/%			
			前后向拟合法	垂线法	交点垂线法	比例分配法
10	0.7662	单峰 1	−0.01	3.25	−2.70	−3.26
		单峰 2	0.00	−13.01	14.83	17.07
11	0.8538	单峰 1	0.00	2.58	−0.56	−1.24
		单峰 2	0.00	−10.31	2.25	4.97
12	0.9751	单峰 1	0.00	1.63	0.57	−0.03
		单峰 2	−0.01	−6.54	−2.26	0.13
13	1.0316	单峰 1	0.01	1.23	0.50	0.13
		单峰 2	−0.02	−4.92	3.30	4.78
14	1.1725	单峰 1	0.03	−0.27	1.55	0.47
		单峰 2	−0.06	1.07	−4.18	0.13
15	1.4172	单峰 1	0.04	−3.56	1.86	0.26
		单峰 2	−0.11	14.25	−7.45	−1.04

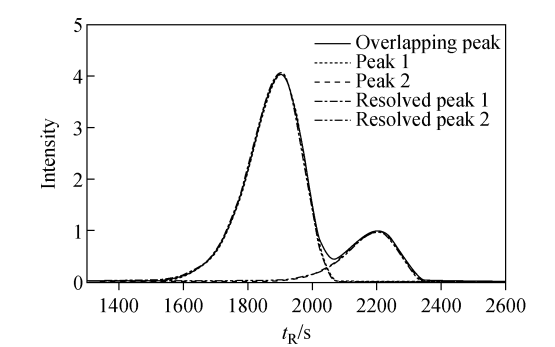


图 5 前后向拟合方法分离 No. 10 重叠峰实验效果图
Fig. 5 Resolved profiles of No. 10 leading overlapping peak by forward-backward fitting method

从表 4 可以看出,对于 Ms3 溶液,垂线法的分离误差比前后向拟合法的误差小,这是因为垂线法更适用于分离两个含量相同的单组分,此时两个单峰受到重叠影响的程度相似,因此垂线法的分峰误差最小,但前后向拟合法仍能将 Ms3 溶液的分离效果控制在 0.8% 以内。对于其他 4 种比例的混合溶液,前后向拟合方法的整体误差均小于其他 3 种方法。随着两种成分比例的增加,其他 3 种方法的分离误差变化较大,而前后向拟合方法的误差变化则比较平稳。前后向拟合方法分离 Ms1 重叠峰的结果示于图 6。

表 4 对二甲苯和间二甲苯的重叠峰分离结果
Table 4 Resolution results of overlapping peaks of *p*-xylene and *m*-xylene

混合溶液 Mixed solution	单组分峰 Single peak	误差 Error/%			
		前后向拟合法	垂线法	交点垂线法	比例分配法
Ms1	间二甲苯	−0.14	11.85	7.49	3.71
	对二甲苯	−1.05	−2.46	−1.95	−1.50
Ms2	间二甲苯	0.03	11.70	−4.96	−6.54
	对二甲苯	−0.01	−5.01	2.12	2.80
Ms3	间二甲苯	0.80	−0.06	−2.49	−1.46
	对二甲苯	−0.77	0.05	2.38	1.39
Ms4	间二甲苯	0.09	3.54	1.81	2.27
	对二甲苯	−0.23	−8.96	−4.57	−5.74
Ms5	间二甲苯	1.79	2.44	3.33	5.04
	对二甲苯	−0.14	−5.72	−13.99	−29.92

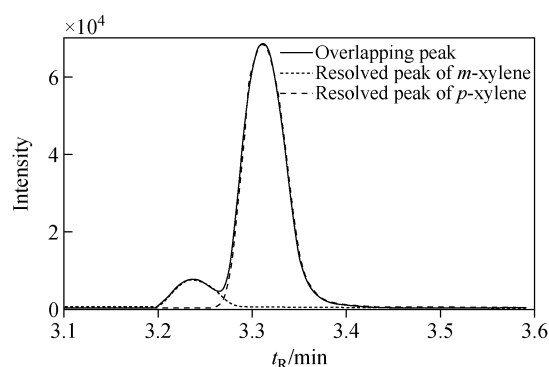


图 6 前后向拟合方法分离 Ms1 重叠峰效果图

Fig. 6 Resolved profiles of Ms1 overlapping peak by forward-backward fitting method

4 结论

根据重叠峰相似性原理,提出了前后向拟合分峰方法,通过仿真实验和真实实验,与垂线法、交点垂线法、比例分配法的分离精度进行对比。结果表明,前后向拟合方法的分离误差可稳定在 1.8% 以内,分离精度高于常规的 3 种分离方法,而且无需依赖两个极大值点,且能适应多种常见的重叠峰类型,即使对于重叠程度较高或具有拖尾的重叠峰,前后向拟合方法也具有较好的分峰效果。

参考文献:

- [1] FERNANDES D R, PEREIRA V B, STELZER K T, et al. Quantification of trace O-containing compounds in GTL process samples via Fischer-Tropsch reaction by comprehensive two-dimensional gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2015, 144: 627-635.
- [2] ZHANG F, LI H. Resolution of overlapping capillary electrophoresis peaks by using chemometric analysis: Improved quantification by using internal standard [J]. *Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems*, 2006, 82(1): 184-192.
- [3] SHAO X, LIU Z, CAI W. Resolving multi-component overlapping GC-MS signals by immune algorithms [J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2009, 28(11): 1 312-1 321.
- [4] PETERS S, JANSSEN H G, VIVÓ-TRUYOLS G. A new method for the automated selection of the number of components for deconvolving overlapping chromatographic peaks [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 799(17): 29-35.
- [5] MIAO H, YU M, HU S. Artificial neural networks aided deconvolving overlapped peaks in chromatograms [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 749(1/2): 5-11.
- [6] LARIONOVA E, ROMANENKO S. Determination of overlapping peaks heights by tangent method [C]. *Strategic Technology (IFOST), 2012 7th International Forum on. IEEE*, 2012: 1-4.
- [7] 叶国阳,徐科军. 基于色谱重叠峰相似性原理的双重重叠峰分峰新方法 [J]. *仪器仪表学报*, 2015, 36(2): 439-445.
- YE Guoyang, XU Kejun. New decomposition peak methods of overlapping chromatographic peaks based on similarity principle [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2015, 36(2): 439-445 (in Chinese).
- [8] 严彩娟. 纵向迭代法及其改进方法分离重叠色谱峰 [D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [9] YI Z, LI C, JIANG J X, et al. Pyrolysis kinetics of tannin-phenol-formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetric analysis [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 121(2): 867-876.
- [10] DUBROVKIN J. Evaluation of undetectable perturbations of peak parameters estimated by the least square curve fitting of analytical signal consisting of overlapping peaks [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2016, 153: 9-21.
- [11] 李宝强,李翠萍,黄启斌,等. 基于小波变换的便携式质谱重叠峰解析方法研究 [J]. *质谱学报*, 2015, 36(3): 199-205.
- LI Baoqiang, LI Cuiping, HUANG Qibin, et al. Research of portable mass spectrometer overlapped peak resolution method based on wavelet transform [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2015, 36(3): 199-205 (in Chinese).
- [12] LIU H, PANG Z, FAN G. Translation modification iteration for resolution and quantification of overlapping chromatographic peaks [J]. *Chromatographia*, 2016, 79(21/22): 1-10.
- [13] SHAO X G, WANG G Q, WANG S F, et al. Extraction of mass spectra and chromatographic profiles from overlapping GC/MS signal with background [J]. *Natural Product Research and Development*, 2004, 76(5): 5 143-5 148.
- [14] JEANSONNE M S, FOLEY J P. Review of the exponentially modified gaussian (EMG) function since 1983 [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1991, 29(6): 258-266.