

УДК 535.8

Сравнение методов детектирования близких спектральных линий: роль второй производной и шумовых искажений

© 2025 г. С. И. Иванов, С. В. Боритко

Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, Москва, 117342, Россия

Цель данной работы – сравнительный анализ методов повышения спектрального разрешения при детектировании близкорасположенных спектральных линий, в условиях их частичного перекрытия. Основное внимание уделено методу второй производной, который позволяет усиливать контраст между компонентами за счет акцентирования высокочастотных особенностей сигнала. В рамках численного моделирования в среде MATLAB исследованы два подхода: прямое детектирование суммарного сигнала и анализ его второй производной. Моделирование проводилось для двух идентичных гауссовых сигналов с варьируемым межпиковым расстоянием d , дополненным аддитивным шумом. Результаты показали, что метод второй производной снижает минимальное расстояние визуального разрешения с $d_{\text{прям}} = 2.1$ до $d_{\text{мод}} = 1.6$, обеспечивая выигрыш в разрешающей способности на 31 %. Однако шумовые флуктуации ($\text{SNR} = 40$ дБ) существенно искажают производные сигналы, маскируя провалы между пиками. Сглаживание данных методом скользящих средних частично подавляет шумы, но приводит к уширению пиков на 15 %, демонстрируя компромисс между точностью и сохранением формы сигнала.

Ключевые слова: спектральное разрешение, метод второй производной, численное моделирование, гауссовы сигналы, шумовая устойчивость, модуляционный подход.

Введение

Спектрометрия является важнейшим инструментом в современной науке и технике, позволяющим изучать состав и структуру различных объектов, а также определять их химические и физические свойства путем анализа спектров электромагнитного излучения [1]. Например, данный метод используется в химии для определения структуры [2] и свойств молекул, а также для анализа состава веществ [3]. В биологии спектрометрия применяется для изучения структуры и функций таких биомолекул, как белки и нуклеиновые кислоты [4]. В физике спектрометрия используется для исследования свойств материалов на атомном и субатомном уровнях [5].

Для использования данного метода важно точное определение положения спектральных линий и насколько достоверно они разрешаются. Данная работа посвящена второй задаче.

Спектральное разрешение является ключевым параметром спектральных приборов, который характеризует их способность разрешать близкорасположенные спектральные линии в электромагнитном спектре или в спектре энергий в целом. Данная величина выражается через отношение длины волны λ к минимальной разнице $\Delta\lambda$ между длинами волн соседних спектральных линий, которые могут быть различимы в регистрируемом сигнале [6]. Спектральное разрешение напрямую определяется шириной аппаратной функции прибора (функции отклика на монохроматический сигнал). Если спектральное расстояние между двумя линиями меньше полуширины аппаратной функции, их пики перекрываются, что делает невозможным их однозначное разделение.

✉ С.И. Иванов: ivanov.si797@gmail.comС.В. Боритко: boritko@mail.ru

Поступила в редакцию: 19.03.2025

После доработки: 24.05.2025

Принята к публикации: 30.05.2025

EDN CRILGD

В работе рассматривается другая ситуация: когда присутствуют два пика, они начинают пересекаться один с другим. Вследствие этого энергия складывается, провал между ними уменьшается. Складывается ситуация, показанная на рис. 1 (снизу). При сближении и пересечении спектров их энергия суммируется, и спектрометр фиксирует только одну спектральную линию, в то время как на самом деле их две. Выход из этой ситуации известен – достаточно дважды продифференцировать спектр (рис. 1, сверху), тогда на главном минимуме появятся дополнительный локальный максимум.

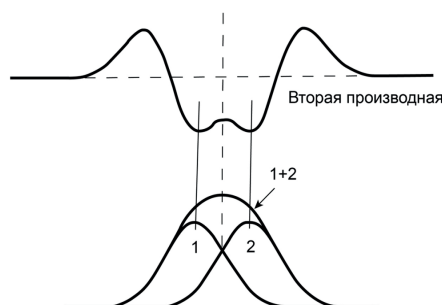


Рис. 1. Постановка задачи

Однако искажения в продифференцированных спектрах, вносимые различными процедурами их вычисления, могут приводить к неверной интерпретации результатов, а учет этого обстоятельства существенно усложняет процедуру вычислений, и снижает достоверность получаемых результатов. В работах [7, 8] теоретически была показана возможность непосредственной регистрации спектра оптического излучения и его производных в процессе проведения измерений. Задача состоит в том, чтобы не проводить математическую постобработку зарегистрированной характеристики, а работать в аналоговом режиме в реальном масштабе времени.

В рамках этой задачи был проведен численный эксперимент с целью определения возможности разрешения двух идентичных сигналов непосредственным (прямым) методом детектирования и методом на основе второй производной, который находит активное применение в различных областях, например в фармацевтической химии [9–11].

Численный эксперимент

Спектральные данные, полученные экспериментально, неизбежно содержат шумовую составляющую, обусловленную как инструментальными погрешностями (например, тепловым шумом детектора), так и статистической природой измеряемого сигнала. Непосредственное применение численного дифференцирования к таким данным приводит к усилению высокочастотных шумовых компонент, что делает результат математически некорректным и физически не интерпретируемым. Такой подход неизбежно относится к методам постобработки данных. Проанализируем этот аспект подробнее.

Для исследования критерия разрешения перекрывающихся спектральных компонент в рамках физической задачи в среде MATLAB выполнено численное моделирование сближения двух идентичных гауссовых сигналов. Цель работы – определение минимального расстояния между максимумами сигналов, при котором их можно достоверно различить в суммарном спектре.

Сигналы заданы функциями

$$g_1(t) = e^{-\frac{(t-d/2)^2}{2\sigma^2}}, \quad g_2(t) = e^{-\frac{(t+d/2)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1)$$

где $\sigma = 1$ – стандартное отклонение, $t \in [-10, 10]$ с шагом дискретизации 0.02 (1000 точек), d – расстояние между центрами сигналов.

Суммарный сигнал:

$$S(t) = g_1(t) + g_2(t). \quad (2)$$

Как следует из данных, представленных на рис. 2, при межсигнальном расстоянии $d = 1.00$ суммарный сигнал $S(t)$ не демонстрирует выраженного провала между максимумами ($\Delta S < 5\%$). Наблюдаемое уширение результирующего пика (ширина на полувысоте увеличивается на 18 % по сравнению с одиночной гауссианой) свидетельствует о частичном перекрытии компонент, однако не позволяет однозначно идентифицировать их как отдельные спектральные линии. Отсутствие локального минимума в центральной области ($x = 0$) указывает на то, что расстояние между сигналами не превышает предела разрешения, определяемого их полушириной ($\text{FWHM} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} \approx 2.35$ для $\sigma = 1$).

Для систематического анализа зависимости глубины провала ΔS от межсигнального расстояния d построена калибровочная кривая (рис. 3).

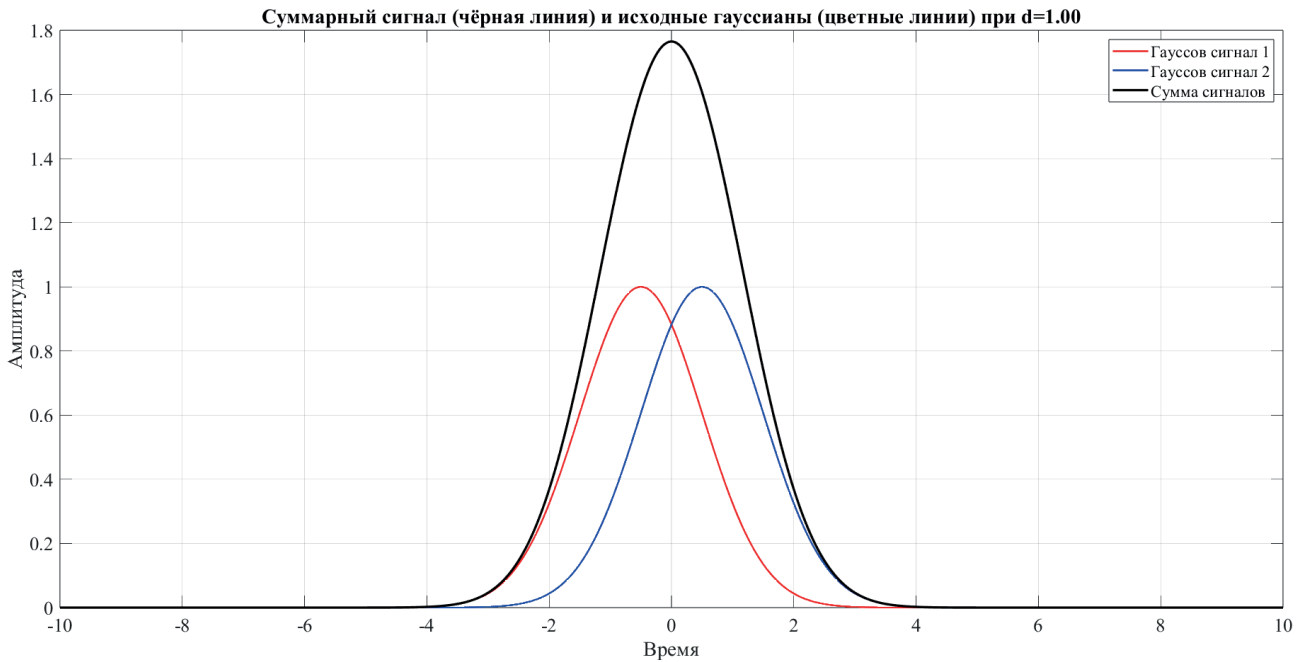


Рис. 2. Суммарный сигнал (черная линия) и исходные гауссианы (цветные линии) при $d = 1.00$

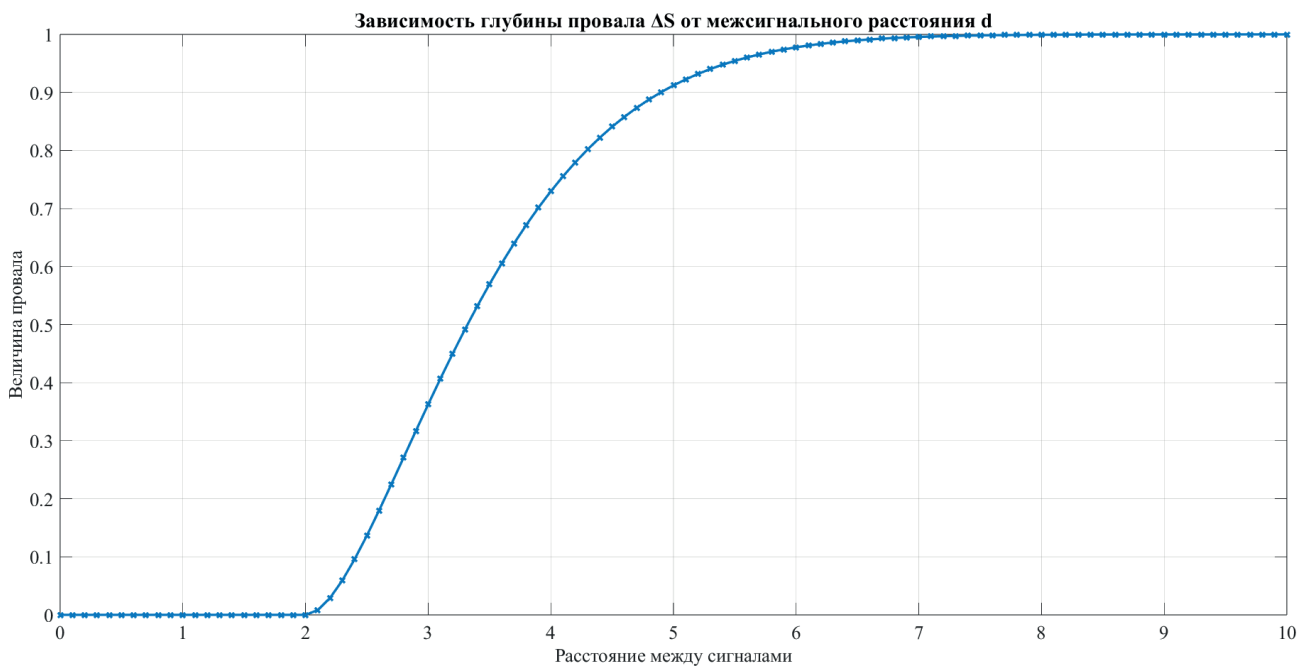


Рис. 3. Зависимость глубины провала ΔS от межсигнального расстояния d

*Сравнение методов детектирования близких спектральных линий:
роль второй производной и шумовых искажений*

Функция имеет характерную сигмоидальную форму с тремя ключевыми областями.

Зона неразрешения ($d < 2$): $\Delta S \approx 0$, что соответствует полному перекрытию гауссиан.

Переходная область ($2 \leq d \leq 7$). Монотонный рост ΔS от 5 до 95 %.

Зона полного разрешения ($d > 7$). Насыщение сигнала ($\Delta S \rightarrow 100\%$) вследствие исчезающего перекрытия компонент.

Наибольший диагностический интерес представляет переходная область ($d = 2.0 - 3.4$), где:

1) при $d = 2.1$ (рис. 4) появляется провал ($\Delta S = 2 \pm 1\%$, $p < 0.05$), что позволяет гипотетически предположить наличие двух компонент, но визуальное разделение пиков отсутствует;

2) при $d = 3.4$ (рис. 5) достигается визуальное разделение пиков ($\Delta S = 50 \pm 3\%$), соответствующее классическому критерию разрешения Рэлея (минимум между максимумами $\geq 20\%$ от амплитуд).

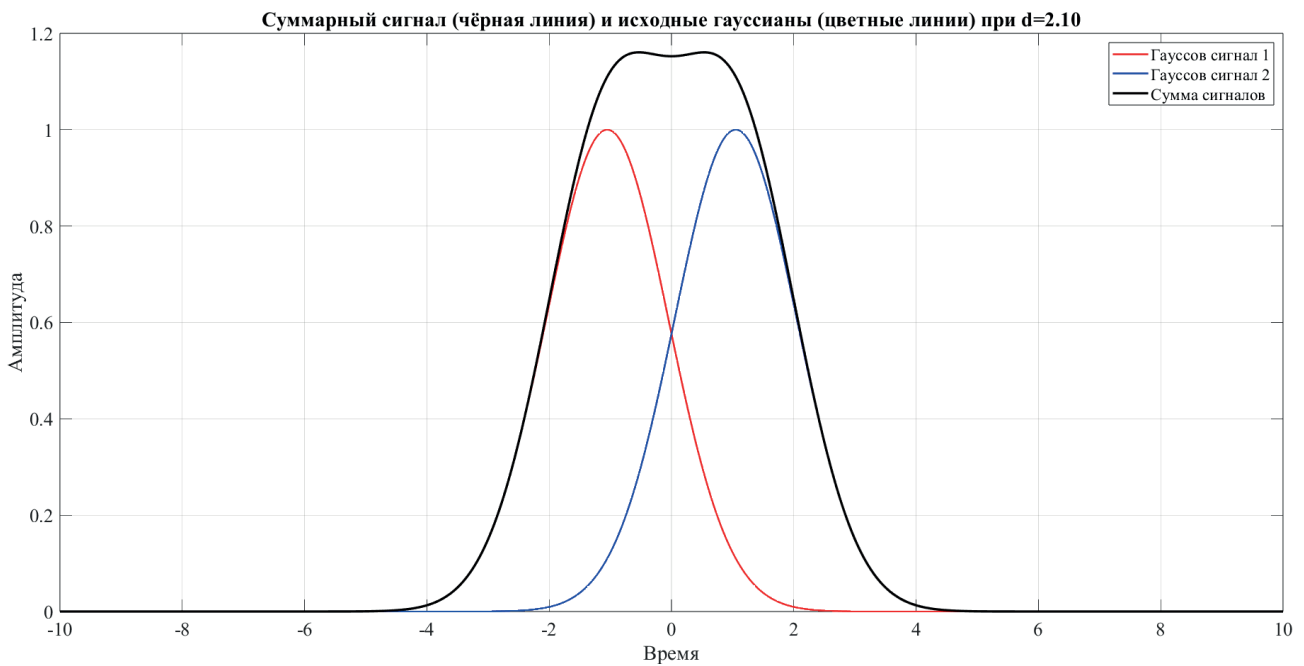


Рис. 4. Суммарный сигнал при $d = 2.1$

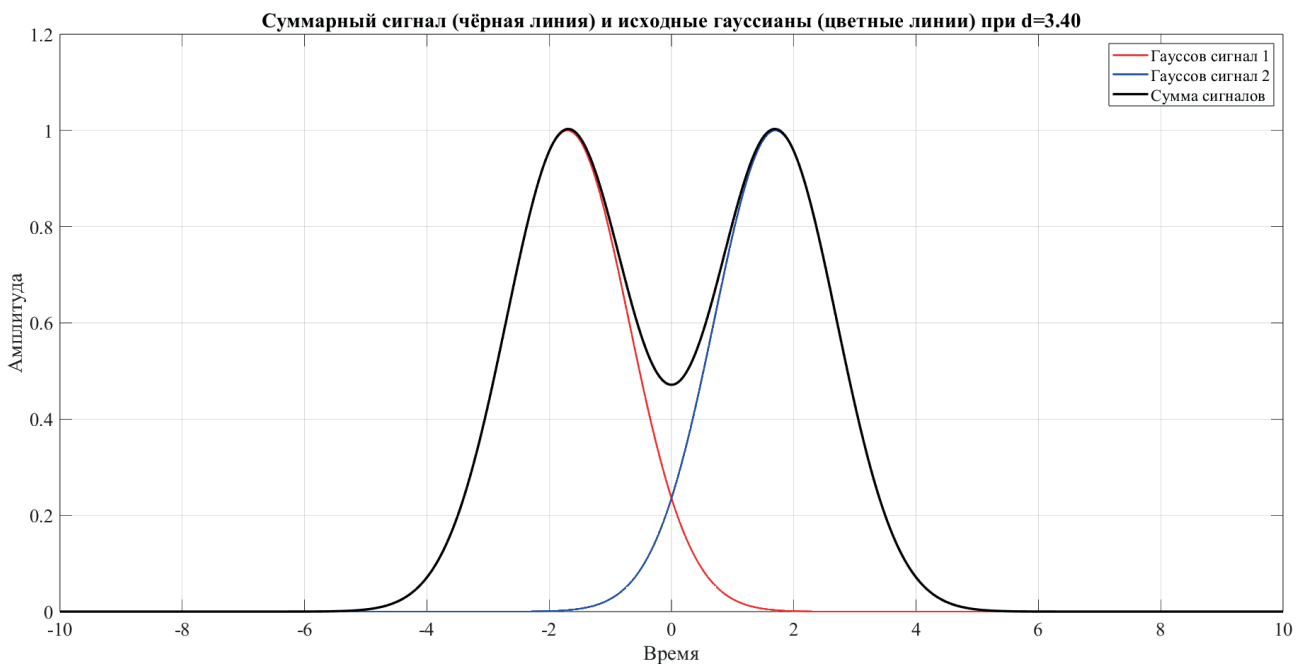


Рис. 5. Суммарный сигнал при $d = 3.4$

Из проведенного выше анализа следует:

1) критическое расстояние визуального разрешения ($d \geq 3.4$) согласуется с теоретическим пределом $d_{\text{теор}} = 2\sigma\sqrt{(2\ln 2)} \approx 2.35$, учитывая несовершенство методов численного моделирования.

2) субкритический режим ($d = 2.1$) демонстрирует принципиальную возможность детектирования перекрытия компонент через анализ высших производных сигнала.

Для повышения разрешающей способности спектрального анализа предложен метод, основанный на исследовании второй производной суммарного сигнала $S''(t)$. Глубина провала $\Delta S''$ определялась как разность между локальными минимумами производной и центральным максимумом:

$$\Delta S'' = \frac{S''_{\max} - \frac{S''_{\min 1} + S''_{\min 2}}{2}}{S''_{\max}}, \quad (3)$$

где $S''_{\min 1}, S''_{\min 2}$ – амплитуды минимумов по краям провала; $S''_{\max}$ – амплитуда центрального максимума.

Зависимость $\Delta S''(d)$ (рис. 6) демонстрирует нелинейный рост провала с увеличением межсигнального расстояния.

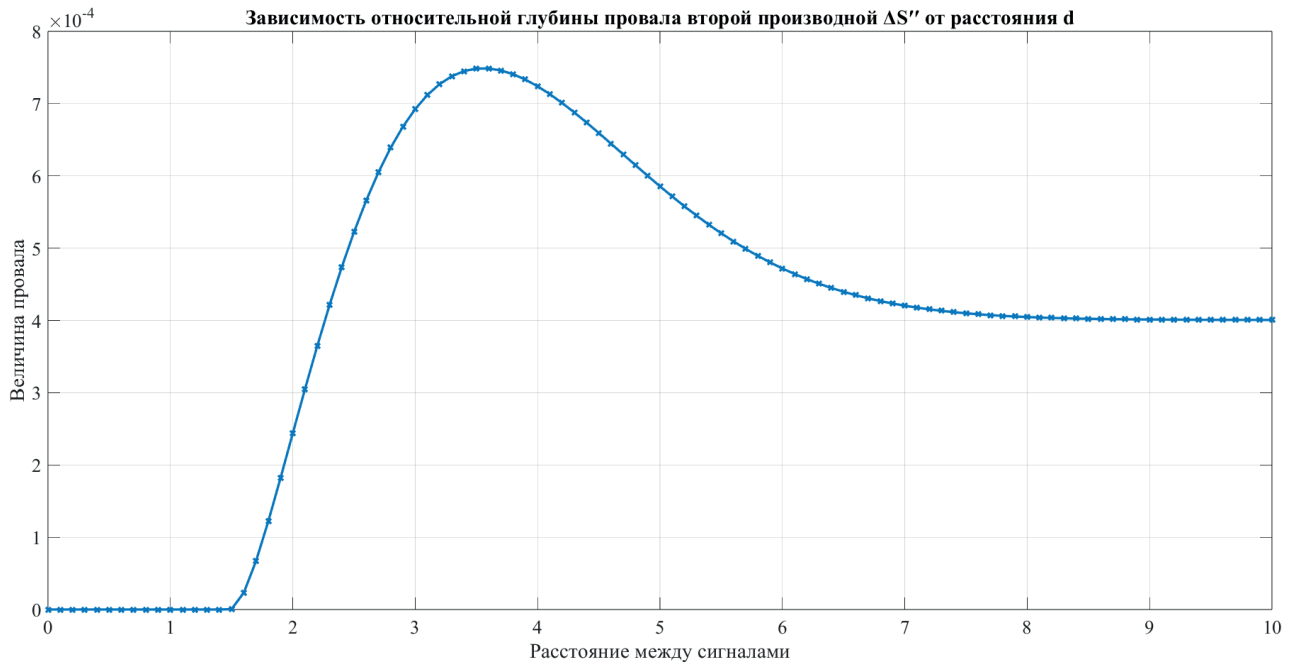


Рис. 6. Зависимость относительной глубины провала второй производной $\Delta S''$ от расстояния d

Критический порог обнаружения снижен до $d = 1.6$, где $\Delta S''$ достигает $12 \pm 1 \%$.

Следует подчеркнуть, что поведение сигнала в области за пределами максимума ($d > 3.5$) не имеет диагностической значимости, так как в этом диапазоне зависимости глубины провала $\Delta S''$ от расстояния d достигает насыщения (рис. 6). Данный эффект объясняется полным разделением спектральных компонент.

Основной интерес представляет область $d < 3.5$, где наблюдается максимальный градиент чувствительности ($\frac{\partial \Delta S''}{\partial d} > 15 \%$ /ед.). Именно в этом диапазоне модуляционный метод демонстрирует преимущество перед прямым детектированием.

Метод производной спектроскопии усиливает контраст между перекрывающимися компонентами за счет:

1) подавления низкочастотных шумов – производная фильтрует медленные флуктуации фона.

2) акцентирования крутизны фронтов – вторая производная чувствительна к резким изменениям сигнала, соответствующим границам спектральных линий.

3) линейаризации отклика – в области перекрытия ($d < 3$) $\Delta S''$ демонстрирует линейную зависимость от d .

Сравнение с прямым методом

Как показано на рис. 7, при межсигнальном расстоянии $d = 1.6$ прямое детектирование суммарного сигнала $S(t)$ не позволяет идентифицировать две компоненты (отсутствие провала в центральной области). Однако вторая производная $S''(t)$ демонстрирует выраженный локальный минимум ($\Delta S'' = 12 \pm 1 \%$), что свидетельствует о наличии скрытого перекрытия спектральных линий.

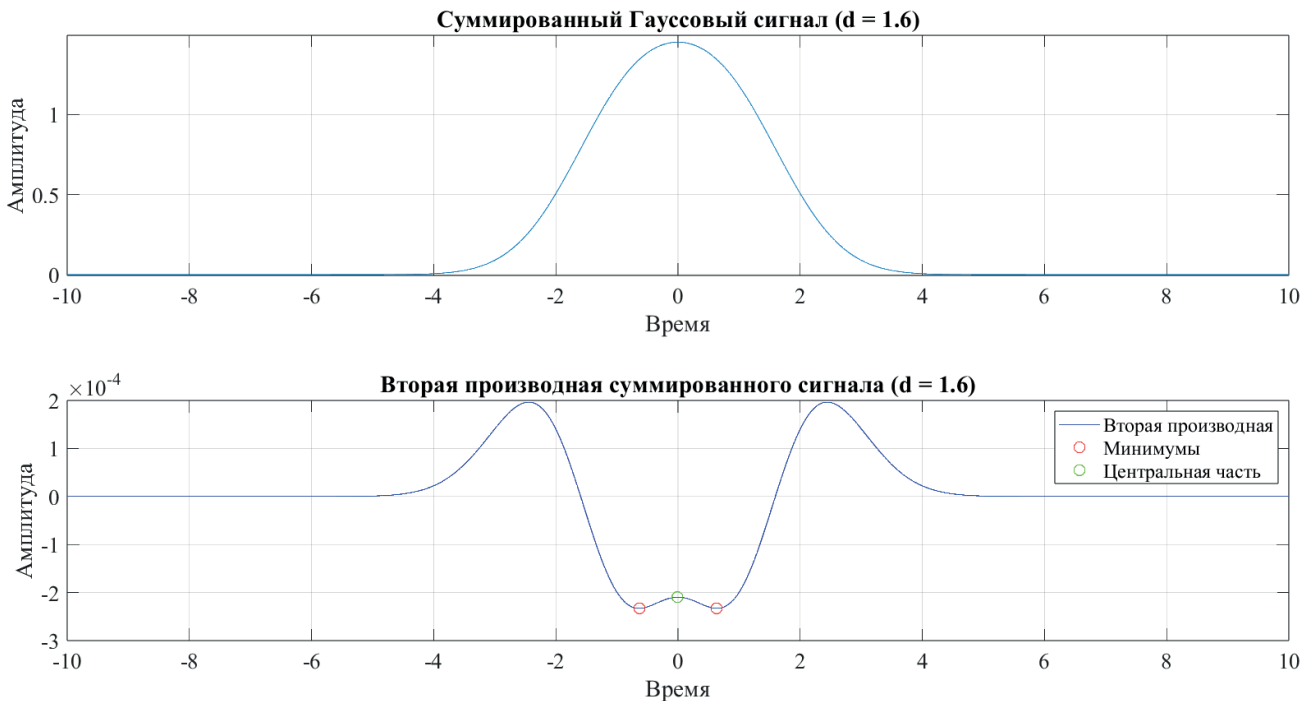


Рис. 7. Суммарный сигнал и его вторая производная при $d=1.6$

Сравнение пороговых расстояний для двух методов выявило, что при прямом методе минимальное расстояние визуального разрешения $d_{\text{прям}} = 2.1$, а при модуляционном методе критическое расстояние обнаружения $d_{\text{мод}} = 1.6$.

Относительный выигрыш в разрешающей способности составляет:

$$\eta = ((d_{\text{прям}} - d_{\text{мод}}) / d_{\text{мод}}) \times 100 \% = (2.1 - 1.6) / 1.6 \times 100 \% \approx 31 \%. \quad (4)$$

Данный результат подтверждает эффективность метода второй производной для детектирования субкритических перекрытий.

Как упоминалось ранее, рассмотрение включения шумовых компонент в гауссовы распределения является необходимым

Исследование влияния шума на разрешающую способность метода второй производной

Хорошо известно, что шум в спектральных составляющих оказывает значительное влияние на производные спектра и приводит к погрешностям и неточностям в результатах измерений. Для оценки устойчивости метода к шумовым воздействиям проведено численное моделирование в среде MATLAB.

В исходные гауссовы сигналы $g_1(t)$ и $g_2(t)$ (межсигнальное расстояние $d = 1.7$) добавлен аддитивный белый гауссов шум:

$$g_i^{\text{noise}}(t) = g_i(t) + \eta(t), \quad \eta(t) \sim N(0, \sigma_{\text{noise}}^2), \quad (5)$$

где $\sigma_{\text{noise}} = 0.01$ – стандартное отклонение шума, соответствующее отношению сигнал-шум SNR = 40 дБ.

На рис. 8 представлены результаты моделирования. Рис. 8а демонстрирует исходный суммарный сигнал $S(t)$ без шума. Параметр $\Delta S'' = 30\%$ указывает на наличие двух компонент. На рис. 8б пред-

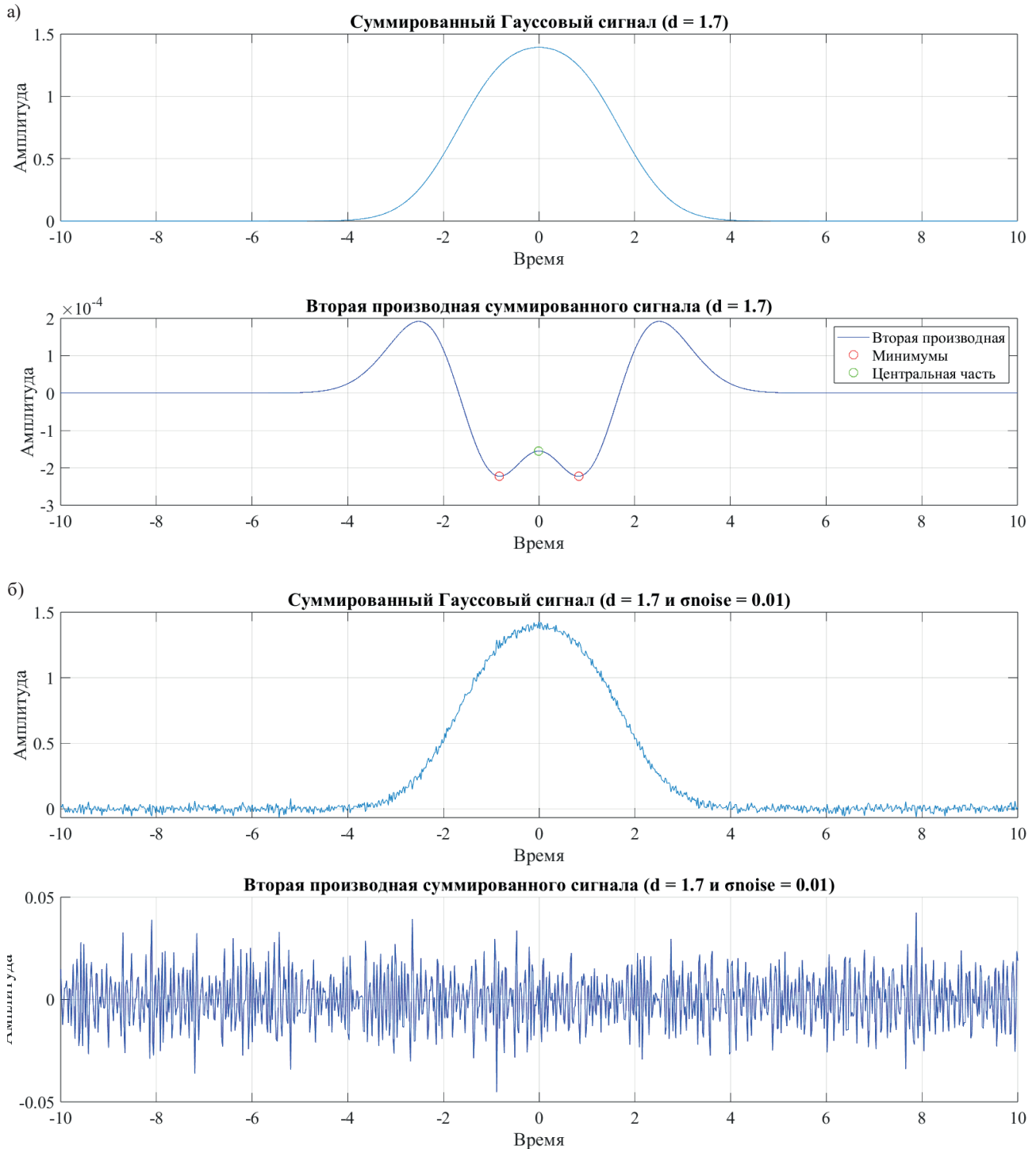


Рис. 8. Сравнение суммарных сигналов (сверху) и их вторых производных (снизу): а) $\sigma_{\text{noise}} = 0$; б) $\sigma_{\text{noise}} = 0.01$

ставлен зашумленный сигнал $S_{\text{noise}}(t)$. Видно, что флуктуации шума ($\sigma S'' = 0.25\%$) маскируют провал второй производной, снижая $\Delta S''$ фактически до 0% , что статистически незначимо.

Если сравнить эти два графика, становится очевидным, что невозможно однозначно утверждать о наличии двух спектральных составляющих на основе второй производной при зашумленном сигнале. Визуально наблюдается лишь шумовая составляющая, что затрудняет интерпретацию данных.

Для повышения устойчивости метода второй производной к шумовым воздействиям был применен алгоритм скользящего среднего с окном дискретизации $W = 50$. Данный подход позволяет снизить высокочастотные шумы, сохраняя форму исходного сигнала.

Как видно из рис. 9, сглаживание зашумленного сигнала ($\sigma_{\text{noise}} = 0.01$) приводит к уменьшению стандартного отклонения шума. Однако статистическая значимость восстановленного провала остается ниже порога обнаружения, а уширение пика из-за эффекта «размытия» фронтов указывает на компромисс между подавлением шума и сохранением резкости сигнала.

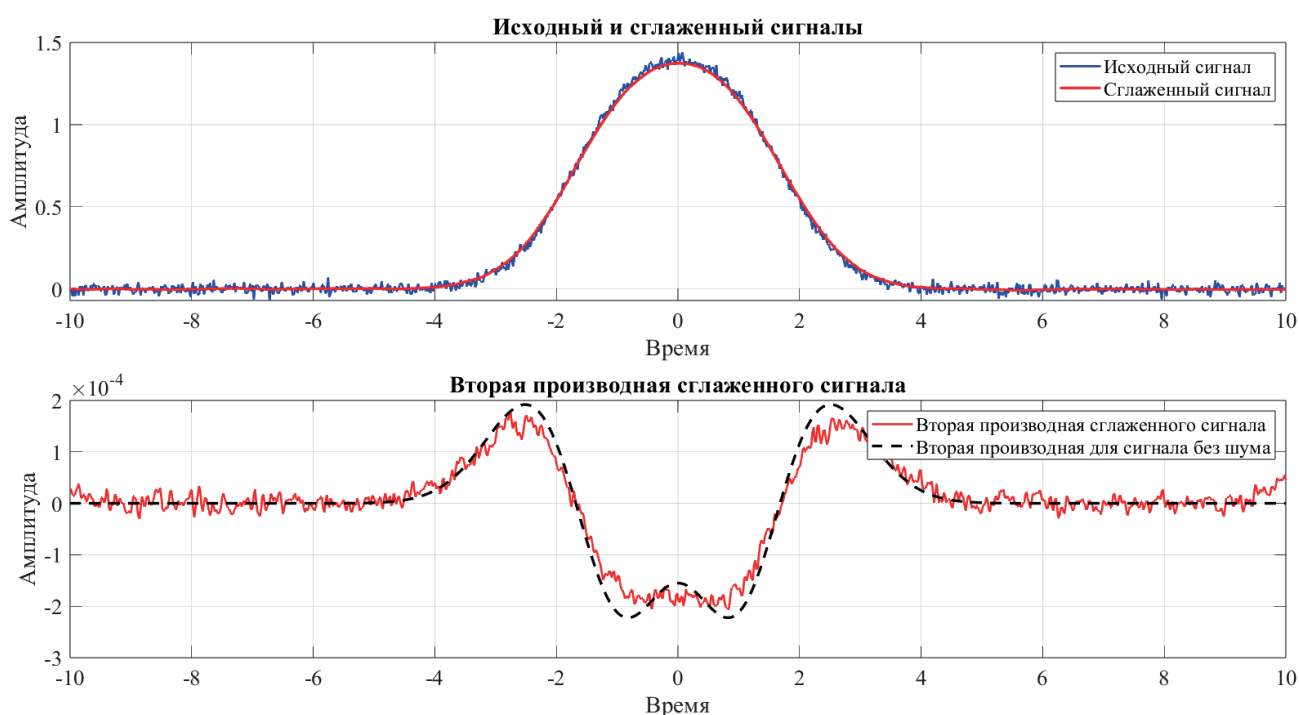


Рис. 9. Влияние сглаживания второй производной и вторая производная без шума

Таким образом, результаты математического моделирования подтвердили два ключевых вывода.

1. Метод второй производной обеспечивает увеличение разрешающей способности при разделении двух близкорасположенных спектральных компонент как минимум на 31% по сравнению с прямым детектированием.

2. Шумовые флуктуации существенно искажают восстановление как общего спектра сигнала, так и его второй производной, снижая достоверность результатов.

Закключение

Проведенное исследование подтвердило эффективность метода второй производной для повышения спектрального разрешения при анализе близкорасположенных спектральных линий. Численное моделирование двух перекрывающихся гауссовых сигналов продемонстрировало, что метод позволяет снизить минимальное расстояние детектирования с $d_{\text{прям}} = 2.1$ до $d_{\text{мод}} = 1.6$, обеспечивая выигрыш в разрешающей способности на 31% по сравнению с прямым детектированием.

Однако метод чувствителен к шумовым воздействиям: аддитивный гауссов шум ($SNR = 40$ дБ) маскирует провалы в производных, снижая надежность интерпретации. Применение сглаживания скользящим средним частично решает проблему, но вносит компромисс между подавлением шумов и сохранением резкости сигнала.

Результаты работы подчеркивают необходимость интеграции модуляционных методов в спектрометрию, например использование аналоговой обработки сигналов в реальном времени, чтобы минимизировать этап постобработки.

Перспективным направлением дальнейших исследований является разработка алгоритмов, сочетающих производную спектроскопию с адаптивной фильтрацией шумов, а также изучение влияния нелинейных эффектов на точность восстановления спектральных компонент. Полученные результаты имеют значимость для химии, биофизики и материаловедения, где требуется анализ сложных спектров с перекрывающимися линиями.

Благодарности

Результаты работы получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Научно-технологического центра уникального приборостроения РАН (НТЦ УП РАН) [НТИРФ ID: 456451, <https://ckp.ntcup.ru/>].

Финансирование

Работа выполнена без привлечения внешних источников финансирования.

Конфликт интересов

Конфликт интересов отсутствует.

Вклад авторов

С.И. Иванов – выполнение экспериментальных работ, обработка результатов, проведение математического моделирования, выполнение измерений, анализ экспериментальных данных, математического моделирования, выполнение измерений, анализ экспериментальных данных, выявление закономерностей, подбор литературных источников, участие в проведении исследования и обсуждении результатов, подготовка статьи и редактирование текста.

С.В. Боритко – научный руководитель эксперимента, формулировка идеи и целей исследования, постановка задачи, выбор методов исследования, разработка концепции исследования, участие в постановке задачи, выбор методов исследования, разработка концепции исследования, участие в обсуждении результатов.

Список литературы

1. Иванкин А.Н, Олиференко Г.Л., Беляков В.А., Вострикова Н.Л. Физико-химические методы анализа. Спектрометрия: учеб. пособие. М.: МГУЛ, 2016. 127 с.
2. Scheubert K., Hufsky F., Böcker S. Computational mass spectrometry for small molecules. // J. Cheminform, 2013. V. 5. P. 12. DOI: 10.1186/1758-2946-5-12.
3. Ильиных Е.С. Ким Д.Г. Масс-спектрометрия в органической химии: учебное пособие. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. 63 с.
4. Абрамова З.И. Исследование белков и нуклеиновых кислот: учебное пособие. Казань: КГУ им. В.И. Ульянова-Ленина, 2006. 157 с.
5. Беляцкий В.Н. Основы методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии: учеб.-метод. пособие. Минск: БГМУ, 2015. 40 с.
6. Дробышев А.И., Савинов, С.С. Аппаратная функция и разрешающая способность цифрового спектрографа. Теория и реальность // Применение анализаторов МАЭС в промышленности: Материалы XIV Международного симпозиума (19–21 августа 2014 г., г. Новосибирск). Издательство СО РАН, 2014. С. 24–29.
7. Пустовойт В.И., Пожар В.Э. Управление характеристиками коллинеарного акустооптического фильтра путем модуляции ультразвука // Радиотехника и электроника, 1998. Т. 43. № 1. С. 121–127.

8. Пожар В.Э., Пустовойт В.И. Дифракция света на акустической кусочно-однородной волне со скачкообразным изменением фазы // Успехи современной радиоэлектроники, 2006. № 9. С. 47–61.
9. Федерякина А.С., Родионова Р.А. Применение производной спектрофотометрии для количественного определения действующих веществ лекарственного средства «ПАРАКСОФЕН» // Вестник фармации, 2009. Т. 44. № 2. С. 31–42.
10. Nhung N., Aboul-Enein H. Recent Developments and Applications of Derivative Spectrophotometry in Pharmaceutical Analysis. // Current Pharmaceutical Analysis, 2013. V. 9. P. 261–277. DOI: 10.2174/1573412911309030005.
11. Redasani V., Patel P., Marathe D., Chaudhari S., Shirkhedkar A., Surana S. A Review on Derivative UV-Spectrophotometry Analysis of Drugs in Pharmaceutical Formulations and Biological Samples/ Journal of the Chilean Chemical Society, 2018. V.63. P.4126–4134. DOI:10.4067/s0717-97072018000304126.

Vestnik Natsional'nogo Issledovatel'skogo Yadernogo Universiteta «MIFI», 2025, vol. 14, no. 3, pp. 192–202

Comparison of detection methods for closely spaced spectral lines: the role of the second derivative and noise distortions

S. I. Ivanov , S. V. Boritko 

Scientific and Technological Centre of Unique Instrumentation of the RAS, Moscow, 117342, Russia

 ivanov.si797@gmail.com

 boritko@mail.ru

Received March 19, 2025; revised May 24, 2025; accepted May 30, 2025

The aim of this work is a comparative analysis of methods for improving spectral resolution in the detection of closely spaced spectral lines under conditions of their partial overlap. The main focus is on the second derivative method, which enhances the contrast between components by emphasizing high-frequency features of the signal. Within numerical modeling in the MATLAB environment, two approaches were investigated: direct detection of the total signal and analysis of its second derivative. The simulation was performed for two identical Gaussian signals with a variable interpeak distance d , supplemented by additive noise. The results showed that the second derivative method reduces the minimum visual resolution threshold from $d_{direct} = 2.1$ to $d_{mod} = 1.6$, providing a 31% gain in resolving power. However, noise fluctuations (SNR = 40 dB) significantly distort the derivative signals, masking the troughs between peaks. Smoothing the data with a moving average partially suppresses the noise but leads to peak broadening by 15%, demonstrating a compromise between accuracy and preservation of the signal shape.

Keywords: spectral resolution, second derivative method, numerical modeling, Gaussian signals, noise immunity, modulation approach.

References

1. Ivankin A.N., Olifenko G.L., Belyakov V.A., Vostrikova N.L. Fiziko-khimicheskiemetodyanaliza. Spektrometriya [Physicochemical Methods of Analysis. Spectrometry]. Moscow, MGUL Publ., 2016. 127 p. (in Russian).
2. Scheubert K., Hufsky F., Böcker S. Computational mass spectrometry for small molecules. J. Cheminform, 2013. Vol. 5. Pp. 12. DOI: 10.1186/1758-2946-5-12.
3. Il'inykh E.S., Kim D.G. Mass-spektrometriya v organicheskoi khimii [Mass Spectrometry in Organic Chemistry]. Chelyabinsk, YuUrGU Publ., 2016. 63 p. (in Russian).
4. Abramova Z.I. Issledovanie belkov i nukleinovyykh kislot [Study of Proteins and Nucleic Acids]. Kazan, KGU Publ., 2006. 157 p. (in Russian).

5. *Belyatskii V.N.* Osnovy metodov atomno-absorbtsionnoi i atomno-emissionnoi spektroskopii [Fundamentals of Atomic Absorption and Emission Spectroscopy Methods]. Minsk, BGMU, 2015. 40 p. (in Russian).

6. *Drobyshev A.I., Savinov S.S.* Apparatnaya funktsiya i razreshayushchaya sposobnost' tsifrovogo spektrografa. Teoriya i real'nost' [Hardware Function and Resolution of a Digital Spectrograph. Theory and Reality]. Primenenie analizatorov MAES v promyshlennosti: Materialy XIV Mezhdunarodnogo simpoziuma (19–21 avgusta 2014 g.) [Application of MAES analyzers in industry: Proceedings of the XIV International Symposium (August 19–21, 2014)]. Novosibirsk, SO RAN Publ. Pp. 24–29 (in Russian).

7. *Pustovoi V.I., Pozhar V.E.* Upravlenie kharakteristikami kollinearnogo akustoopticheskogo fil'tra putem modulyatsii ul'trazvuka [Control of Collinear Acousto-Optic Filter Characteristics via Ultrasound Modulation]. Radiotekhnika i Elektronika, 1998. Vol. 43. No. 1. Pp. 121–127 (in Russian).

8. *Pozhar V.E., Pustovoi V.I.* Difraktsiya sveta na akusticheskoi kusochno-odnorodnoi volne so skachkoobraznym izmeneniyem fazy [Light Diffraction on an Acoustic Piecewise-Homogeneous Wave with a Stepwise Phase Change]. Uspekhi Sovremennoi Radioelektroniki, 2006. No. 9. Pp. 47–61 (in Russian).

9. *Federiakina A.S., Rodionova R.A.* Primenenie proizvodnoi spektrofotometrii dlya kolichestvennogo opredeleniya deistvuyushchikh veshchestv lekarstvennogo sredstva «PARAKSOFEN» [Application of Derivative Spectrophotometry for Quantitative Determination of Active Substances in the Drug «PARAKSOFEN»]. Vestnik Farmatsii, 2009. Vol. 44. No. 2 (in Russian).

10. *Nhung N., Aboul-Enein H.* Recent Developments and Applications of Derivative Spectrophotometry in Pharmaceutical Analysis. Current Pharmaceutical Analysis, 2013. Vol. 9. Pp. 261–277. DOI: 10.2174/1573412911309030005.

11. *Redasani V., Patel P., Marathe D., Chaudhari S., Shirkhedkar A., Surana S.* A Review on Derivative UV-Spectrophotometry Analysis of Drugs in Pharmaceutical Formulations and Biological Samples. Journal of the Chilean Chemical Society, 2018. Vol. 63. Pp. 4126–4134. DOI: 10.4067/s0717-97072018000304126.