

Hadamard 变换在离子迁移谱仪上的应用研究

沙森森^{1,2} 刘伟豪² 陈 勇² 蒋大真³

1(上海交通大学软件学院 上海 200030)

2(中华人民共和国公安部第三研究所 上海 200031)

3(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 使用 Hadamard 变换方法的离子迁移谱仪可以提高提高离子占空比(DC),从而改善仪器的信噪比。本文基于离子迁移谱仪的硬件平台,对离子谱的处理进行了 Hadamard 变换实验。实验结果表明,与传统的处理方法相比 Hadamard 变换方法对离子迁移谱仪信噪比的提高和改善是非常有效的。

关键词 离子迁移谱, Hadamard 变换, 离子占空比, 信噪比

中图分类号 TL822⁺.6

当今世界的反恐防暴的形势,使基于各种学科和技术的防暴检测设备得到长足的发展。除基于分析化学学科的仪器装备外,基于物理方法者有^[1,2]:离子迁移谱(Ion mobility spectrometry, IMS)法、中子检测法、X射线检测法、核四极矩共振法等。其中,离子迁移谱(IMS)探测技术通过测量离子迁移速度来鉴定物质种类。离子在稳定电场及大气环境气压下通过迁移管,不同的反应离子具有不同的迁移时间,鉴别迁移时间可对离子进行分离、定性。

IMS 技术出现于 20 世纪 60 年代,经过近 20 年来的研究,IMS 探测仪器已发展为简单实用、灵敏度高、速度快、体积小、可进行自动比对的检测仪器,成为海关、机场和口岸等场所使用率最高的检测设备之一^[3]。美国 GE、英国 Smith 等公司都开发出了基于 IMS 技术的手持式、台式和通道式检测设备。我国也有许多机构研究 IMS 技术,如公安部第三研究所、中国科学院上海应用物理研究所、中国科学院大连化学物理所等,并有相关专利及产品问世,各项性能指标接近国外同类产品。

1 离子迁移谱仪的工作原理

IMS 的工作原理见图 1。通过试纸擦拭或者吸气进样方式,被测样品进入 IMS 谱仪。经加热气化,样品分子由载气带入离化区内。离化区内,样品分子、校准物分子、反应物离子在离化源(本文采用⁶³Ni 作为离化源)的作用下,发生一系列的电离反应和离子-分子反应,形成产物离子。产物离子在均匀电场的作用下通过周期性开启的离子门进入迁移区。由于产物离子的质量、所带电荷、碰撞截面和空间构型各不相同,故在电场中迁移速率不同,到达探测器上的时间也不同,因而得到分离。采用法拉第盘来收集电荷,经前置电荷灵敏放大器,然后对放大的信号进行处理并检测。通过与样品库中各种不同物质迁移率的匹配,实现被测物质的识别。在迁移管内,产物离子由电场获得能量,同时也与逆向流动的中性迁移气体分子不断碰撞而损失能量,形成稳定的向电场方向移动的离子流。逆向迁移气的作用是:阻止中性分子进入迁移管,同时带走由到达电荷收集器的离子产生的中性分子,提高仪器的灵敏度和分辨率,改善记忆效应^[4]。

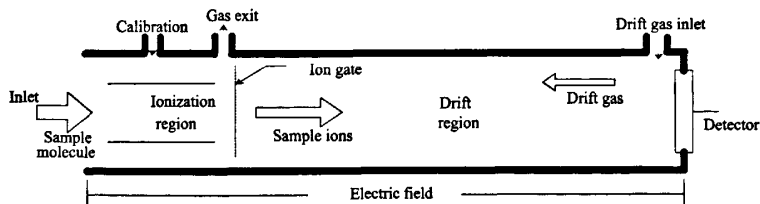


图 1 离子迁移管示意图
Fig.1 Schematic diagram of a drift tube for IMS

同其他现场痕量检测技术比较,IMS 的物理结构相对简单,但有两个问题须解决:提高分辨率(尽量减少进入电场后离子团的空间和能量发散来)和提高占空比(使离子源提供尽可能多的离子)^[5]。下文介绍使用 Hadamard 变换方法,提高离子的有效利用率,从而改善 IMS 谱仪的信噪比、提高仪器的灵敏度。并在现有 IMS 谱仪上进行谱处理的 Hadamard 变换实验。

2 Hadamard 变换原理

Hadamard 变换的理论模型是一种 n 阶矩阵方程,由法国 Hadamard 提出^[6],系类似于傅立叶变换的数据调制技术。其基本思想是设法提高其离子占空比(DC),即提高离子的有效利用率。占空比的定义为^[7]:

$$I_{SN} = \sqrt{\frac{DC_{improved}}{DC_{previous}}} \tag{1}$$

常规的 IMS 检测技术中,离子门周期性开启,为确保离子迁移率测量的精度,离子开门时间约占离子在迁移管内迁移时间的 1%,其占空比不大于 1%(如我们现有的离子迁移谱仪,开门时间为 200 μ s,间隔为 30 ms)。如果为提高占空比而加长离子门开启时间,就会降低分辨率^[8]。常规方法采用多次测量取平均以提高信噪比。Hadamard 变换法,则用伪随机二进制序列控制离子门。检测到的是多路不同起始时间序列时间谱的叠加信号,即检测到的是时间信号和 Hadamard 序列的卷积,经过反卷积得到被检测样品的离子迁移率谱,其离子占空比可达 50%。由此,IMS 谱仪的信噪比、检测灵敏度和检测速度等性能也大为提高。

若 n 阶方阵 $H_n=(a_{ij})$ 的元素全为 1 或-1,且满足正交性条件^[9]:

$$\sum_{k=1}^n (a_{ik} a_{jk}) = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ n, & j \end{cases} \tag{2}$$

则称 H_n 为一个 n 阶 Hadamard 矩阵。若 H_n 为 Hadamard 矩阵,则其转置矩阵 H_n^T 也是 Hadamard 矩阵,且有以下性质^[10]:

$$H_n H_n^T = nI_n \Leftrightarrow H_n^T H_n = nI_n \tag{3}$$

由式(3),Hadamard 矩阵的转置矩阵即其逆矩阵。

设 H_n 为 Hadamard 矩阵、 Y 是检测到的多通道叠加信号, X 为原始谱信号,通过反卷积,可还原出被检测样品的离子迁移率谱。如下式:

$$X = H_n^{-1}Y \tag{4}$$

图 2 为从伪随机二进制序列到 IMS 谱的变换原理。

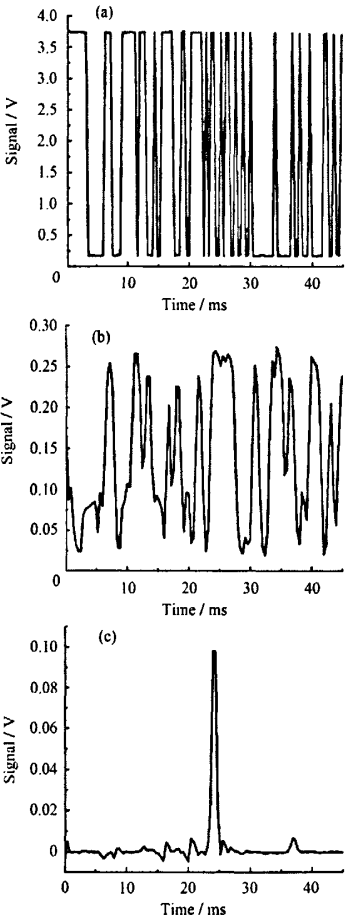


图 2 Hadamard 变换示意图
(a) 伪随机二进制序列, (b) 探测器检测到被分析物的原始数据, (c) 由 (b) 经 Hadamard 反变换得到的离子迁移谱图
Fig.2 Schematic diagram of Hadamard transform
(a) pseudorandom binary sequence; (b) raw data for the analyte collected at the detector; (c) IMS spectrum from (b) by inverse Hadamard transform

3 实验

在我们的 IMS 谱仪平台上,选择 511 阶 Hadamard 矩阵对离子谱信号进行处理。单片机只负责信号数据采集,由串口将数据传送到 PC,由 PC 进行数据处理。具体步骤为:

1) 用来控制离子门开关的伪随机二进制序列,使用最大长度线性反馈移位寄存器序列,简称 m 序列,由一个线性反馈的 n 级移位寄存器生成。

图 3 是一个 $n=9$ 级 m 序列产生器, 其生成多项式(即连接关系)为 x^9+x^4+1 。移位寄存器组 D1~D9 设置为非全“0”的初始状态(D1~D8 为“0”, D9 为“1”), 将产生周期为 $511(2^n-1)$ 的伪随机二进制序列, 其输出含 $255(2^{n-1}-1)$ 个“1”状态和 $256(2^{n-1})$ 个“0”状态。该序列可用于门信号控制, 以达到近 50% 的占空比。由该序列, 循环构造一个 2^n-1 阶的矩阵 H_n (用“-1”替换矩阵中所有为“0”的元素)。经 Matlab 软件验证, 此法产生的矩阵 H_n 是 Hadamard 矩阵。

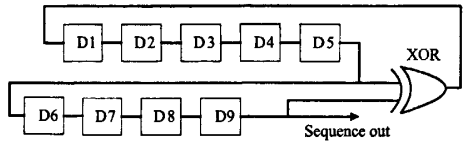


图 3 九级 m 序列生成器
Fig.3 Schematic diagram of a 9-bit M-sequence generator

2) 可编程逻辑器件根据产生的 m 序列, 控制离子门开关, 软件负责采集信号, 并通过串口传输数据。

3) 进行反卷积运算, 还原离子谱图信号。

图 4 为 Hadamard 变换前后的信号数据。离子门控制频率为 5 kHz, 离子门开门时间为 200 μ s, 每隔 25 μ s 采样一个数据。每间隔时间内采集 8 次数据, 共采集 4088 个数据, 时间长度为 102.2 ms。每次开门时间内也可采集 4 次或者 2 次数据。最后得到的 Hadamard 变换谱图, 是一组 511 个数据, 各数据可为相邻 8 点的平均值, 也可提取间隔 8 点得到。采样频率的变化不会影响时间分辨率^[7]。图 5 是通过平均 8 点数据得到的信号谱图。

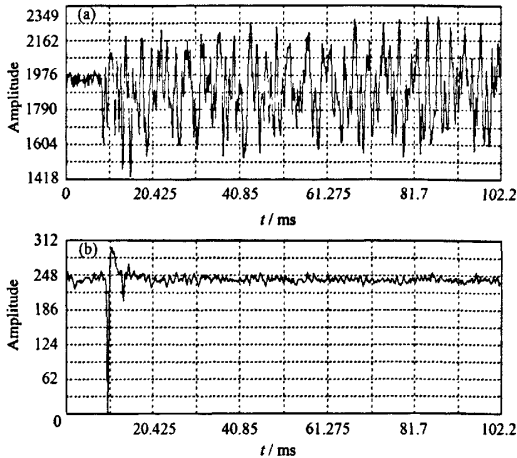


图 4 Hadamard 变换前(a)和变换后(b)的信号数据
Fig.4 Signals before (a) and after (b) deconvolution

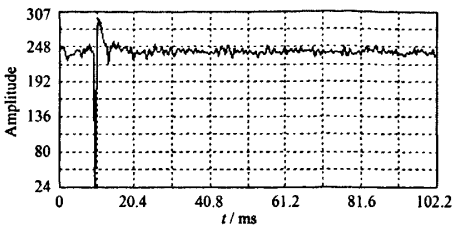


图 5 Hadamard 变换谱图
Fig.5 Output signals of system with Hadamard transform processing

图 6 是采用平均方法的信号数据谱图, 每 25 μ s 采样一个数据, 采集 1200 个数据, 时间长度为 30 ms, 开门时间 200 μ s。取 4 组(120 ms)数据。

用式(5)求出两种方法的信噪比:

$$SNR = \frac{\max - \min}{S} \quad (5)$$

其中 $\max$ 为谱图中最大值, $\min$ 为最小值, S 为标准差。图 5 中 Hadamard 变换的信噪比为 67.03, 图 6 中的均值降噪的信噪比为 12.20。

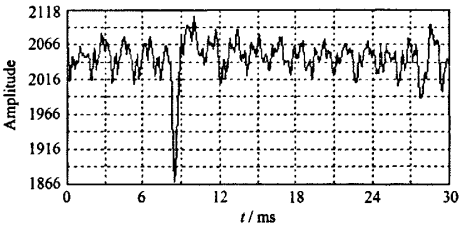


图 6 信号平均方法数据谱图
Fig.6 Output signals of system with data average

表 1 列出了单点、2 点和 4 点平均方法所得信号的信噪比。可见不同取点方法得到的离子信号信噪比有所差别。这些信噪比绝大多落于 66~75 区间内。很明显, 在数据量相当的情况下, Hadamard 变换得到的数据谱图大大优于信号平均方法得到的数据谱图。

表 1 单点、2 点和 4 点平均方法所得信号的信噪比
Table 1 Signal-to-noise ratio of one point, two-point and four-point average method

单点方法		2 点平均		4 点平均	
One point		Two-point average		Four-point average	
Points	SNR	Points	SNR	Points	SNR
1	69.25	1,5	68.05	1,3,5,7	71.17
2	68.14	2,6	66.01	2,4,6,8	68.22
3	70.24	3,7	66.06	1,2,3,4	75.19
4	68.46	4,8	67.03	5,6,7,8	71.92
5	60.70	1,2	70.77		
6	65.04	3,4	72.02		
7	71.92	5,6	63.56		
8	72.01	7,8	74.30		

4 讨论

基于 BN 门的离子管结构对 Hadamard 技术的实施较为有利,可高效、有序地施加 Hadamard 的序列脉冲,对硬件作不多改动就可获得有效结果。

物质的迁移率是固定不变的,可将时间轴重新刻度对样品的迁移时间进行校准。

经实验验证, Hadamard 变换提高了离子占空比,能大大改善离子迁移谱仪的信噪比,为下一步的峰值提取打下良好的基础,提高仪器检测灵敏度,缩短检测时间。

5 结语

本文仅就在离子迁移谱仪上应用 Hadamard 变换做了研究,影响 Hadamard 变换性能的主要因素有控制序列的长度、调制频率和离子门的性能。另外,采样频率的增加虽然不会提高仪器在时间轴上的分辨率,但可提高峰的精度,也可影响仪器的性能。我们将改进离子门性能、确定最优参数,将 Hadamard 变换算法应用到嵌入式平台中去,使离子迁移谱仪的性能大幅度提高。

参考文献

1 蒋大真,魏永波,赵国璧,等. 同位素, 2005, 18(1-2):

51-54

JIANG Dazhen, WEI Yongbo, ZHAO Guobi, *et al.* J Isotopes, 2005, 18(1-2): 51-54

2 孟祥承. 核电子学与探测技术, 2003, 23(4): 371-379

MENG Xiangcheng. Nucl Electr Detec Tech, 2003, 23(4): 371-379

3 袁曦,郑健,施亮,等. 核技术, 2006, 29(7): 544-547

YUAN Xi, ZHENG Jian, SHI Liang, *et al.* Nucl Tech, 2006, 29(7): 544-547

4 Eiceman G A, Nazarov E G, Rodriguez J E. Rev Sci Instrum, 2001, 72(9): 3610-3620

5 Brock A, Rodriguez N, Zare R N. Rev Sci Instr, 2000, 71(3): 1306-1318

6 Harwit J V, Slone N J. Hadamard Transform Optics. London: Academic Press, 1979

7 Szumlas A W, Ray S J, Hieftje G M. Anal Chem, 2006, 78: 4474-4481

8 Clowers B H, Siems W F, Hill H H, *et al.* Anal Chem, 2006, 78: 44-51

9 李方,刘海生. 东南大学学报, 1998, 28(5): 143-147

LI Fang, LIU Haisheng. Journal of Southeast University, 1998, 28(5): 143-147

10 Weisstein, Eric W. Hadamard Matrix. <http://mathworld.wolfram.com/HadamardMatrix.html>

Application of Hadamard transform in IMS

SHA Miaomaio^{1,2} LIU Weihao² CHEN Yong² JIANG Dazhen³

¹(School of Software, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

²(The Third Research Institute of the Ministry of Public Security, Shanghai 200031, China)

³(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Hadamard transform can improve the SNR by increasing the ion duty cycle in IMS. In this paper, the ion spectral signals were processed by Hadamard transform based on the IMS detector hardware platform. The results showed that Hadamard transform can greatly improve the SNR of the IMS detector in contrast with traditional method.

Key words IMS (Ion mobility spectrometry), Hadamard transform, Duty cycle, SNR (Signal-to-noise Ratio)

CLC TL822+.6