

질량분석기를 위한 스펙트럼 검출 알고리즘의 개선

이영학¹ · 최훈^{2*}

Improvement of Spectrum Detection Algorithm for Mass Spectrometer

Young Hawk Lee¹ · Hun Choi^{2*}

¹Associate Professor, Department of Education, Dongeui University, Pusan 47340, Korea

^{2*}Associate Professor, Department of Electronic Engineering, Dongeui University, Pusan 47340, Korea

요 약

질량 스펙트럼 분석 시스템을 위한 스펙트럼 검출 알고리즘의 개선 방법을 제안하였다. 질량지수별 이온신호블록에 대한 선형 근사 및 2차 커브피팅의 결과를 활용한 기존의 스펙트럼 검출 알고리즘에서 무효 이온신호 제거조건을 추가 개선함으로써 질량 스펙트럼 검출 시 발생하는 오검출을 개선할 수 있다. 또한 제안한 방법은 피크위치오차가 보정된 유효이온신호블록에 대한 2차 피팅 커브의 결과를 사용하여 질량 스펙트럼의 피크값 추정오차를 줄일 수 있다. 제안한 방법의 유효성을 보이기 위해 실제 취득한 이온신호를 입력으로 알고리즘 단계별 컴퓨터 시뮬레이션을 수행하였다. 또한 다수의 입력에 대한 오검출율을 비교함으로써 제안한 방법이 기존 방법에 비해 검출 성능이 우수함을 보였다.

ABSTRACT

An improved method of spectrum detection algorithm for mass spectrum analysis system is proposed. In the conventional spectrum detection algorithm that utilizes the results of the linear approximation and quadratic curve fitting on the ion signal block of each mass index, it is possible to reduce the detection error in the mass spectrum detection by further improving the condition of eliminating the invalid ion signals. Also, the proposed method can reduce the estimation error of the peak value of the mass spectrum by using the result of quadratic curve fitting for the effective ion signal block in which the peak position error is corrected. To evaluate the effectiveness of the proposed method, computer simulations were carried out step by step using the measured ion signal. Also, by comparing the rate of false detection for several inputs, the proposed method showed better detection performance than the conventional method.

키워드 : 질량 스펙트럼 분석기, 스펙트럼 검출, 2차 커브 피팅, 선형 피팅, 피크위치오차

Key word : Mass Spectrum Analyzer, Spectrum Detection, Quadratic Curve Fitting, Linear Fitting, Peak Position Error

Received 30 November 2018, Revised 4 December 2018, Accepted 12 December 2018

* Corresponding Author Hun Choi(E-mail:hchoi@deu.ac.kr Tel:+82-51-890-1673)

Associate Professor, Department of Electronic Engineering, Dongeui University, Pusan 47340, Korea

Open Access <http://doi.org/10.6109/jkiice.2019.23.1.47>

print ISSN: 2234-4772 online ISSN: 2288-4165

©This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.
Copyright © The Korea Institute of Information and Communication Engineering.

I. 서론

질량분석기(mass spectrometer)는 높은 에너지의 전자충격(electron impact) 이온원을 사용하여 질량대 전하비에 따라 이온을 분리함으로써 얻은 질량 스펙트럼을 이용하여 대상 물질의 화학적 조성비를 분석하는 장비이다[1, 2]. 질량분석기는 일반적으로 액체 크로마토그래프(LC; liquid chromatograph)나 가스 크로마토그래프(GC; gas chromatograph)와 결합하여 사용할 때 좋은 분석성능을 얻을 수 있다고 알려져 있다. 이러한 질량분석기는 반도체 제조공정의 프로세스 모니터링, 발효 공정 제어용 생성가스 분석, 유기화합물(VOCs)의 분석 등 다양한 물질 분석분야에서 활용되고 있다[3-5].

최근 사중극자 질량필터를 이용한 질량분석기[3]의 국산화 개발을 위해 sub-ppm의 낮은 레벨을 갖는 수집 신호의 전처리 잡음제거와 질량지수별 이온신호블록에 대한 1차 및 2차 데이터 피팅 기술을 이용한 질량 스펙트럼 검출 알고리즘이 발표되었다[6, 7]. 기존 방법에서는 수집된 데이터의 최빈값을 임계값으로 설정하여 부가잡음을 제거하였다. 또한 이온신호블록의 서브블록에 대한 데이터 피팅 결과인 근사 직선 및 곡선의 정상적인 스펙트럼 특징의 만족 여부를 통해 유효한 질량 스펙트럼을 검출하였다. 그러나 질량 스펙트럼을 구성하는 이온신호들은 부가잡음 및 수집된 데이터의 위치 이동 등 다양한 원인으로 질량지수(mass index)별 이온신호블록이 다양한 유형을 갖게 되므로 스펙트럼 검출에 어려움이 있다.

본 논문에서는 [6, 7]의 수정 버전으로 질량 스펙트럼의 검출 성능의 개선 방법을 제안한다. 기존 방법에서 잡음으로부터 스펙트럼을 분리 검출하기 위해 사용한 무효 이온신호 제거 조건을 추가 개선함으로써 정상적인 스펙트럼이 가질 수 있는 다양한 유형 특성을 검출 조건에 반영함으로써 스펙트럼 검출 성능을 개선할 수 있다. 또한 검출한 질량 스펙트럼의 피크값의 정밀도를 개선하기 위한 방법을 제시한다.

제안한 방법의 성능 평가를 위해 실제 수집된 이온신호를 사용한 컴퓨터 시뮬레이션을 수행하였다. 알고리즘 단계별 시뮬레이션 결과와 기존 방법[7]과 제안한 방법의 질량 스펙트럼 검출 오류를 비교 분석한 결과로부터 제안한 방법의 타당성과 검출 성능을 확인할 수 있다.

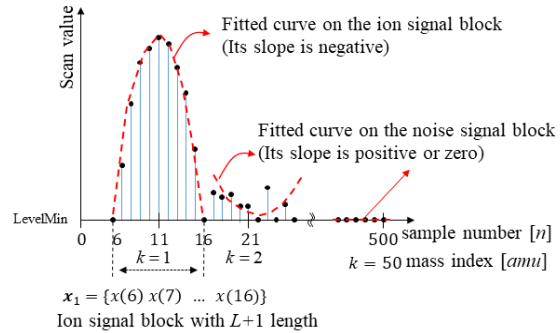


Fig. 1 Quadratic curve fitting results for sub-blocks of ideal mass spectra

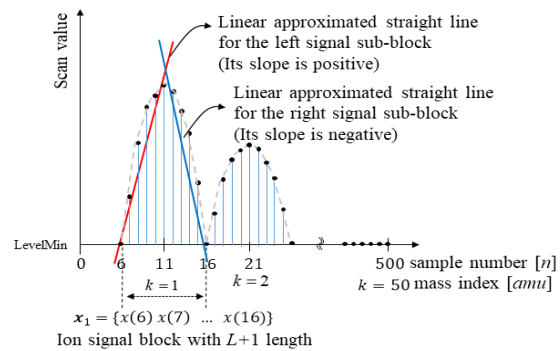


Fig. 2 Linear fitting results for sub-blocks of ideal mass spectra

II. 기존의 스펙트럼 검출 방법

그림 1에서 임의의 질량지수 k 에 해당하는 스펙트럼을 구성하는 이온신호블록과 좌우측 및 중앙에 해당하는 서브블록을 다음과 같이 표현할 수 있다[7].

$$\mathbf{x}_k = [x(kL - L/2 + 1), x(kL - L/2 + 2), \dots, x(kL + L/2 + 1)]^T \quad (1)$$

$$\mathbf{x}_{L,k} = \left[x(kL - \frac{L}{2} + 1), x(kL + 1), \dots, x(kL + 1) \right]^T \quad (2)$$

$$\mathbf{x}_{R,k} = \left[x(kL + 1), x(kL + 2), \dots, x(kL + \frac{L}{2} + 1) \right]^T \quad (3)$$

$$\mathbf{x}_{C,k} = \left[x(kL - \frac{L}{5} + 1), x(kL - \frac{L}{5} + 2), \dots, x(kL + \frac{L}{5}) \right]^T \quad (4)$$

여기서 $\mathbf{x}_{L,k}$, $\mathbf{x}_{R,k}$, 그리고 $\mathbf{x}_{C,k}$ 는 각각 질량지수 k 의 이온신호블록의 좌측, 우측, 그리고 중앙 서브블록이다. L 은 샘플링 윌, k 는 양의 정수, $x(n)$ 는 이온신호블록 내 요소신호(element signal)로서 k 는 샘플 인덱스 n 과 $n=kL+1$ 의 관계를 갖는다.

그림 1과 그림 2와 같이 각 서브블록에 대한 2차 피팅 결과로부터 구분된 신호블록의 특성과 1차 피팅 결과에 의한 조건을 사용하여 이온신호블록을 구성하는 요소 중 무효 요소신호를 제거함으로써 정상적인 스펙트럼을 검출하였다. 각 서브블록에 대한 2차 피팅 결과에 대한 신호의 특성은 식 (5) ~ 식 (7)과 같다[7].

$$ch1 : (slopQ(\mathbf{x}_{L,k}) < 0) \ \& \ (slopQ(\mathbf{x}_{R,k}) < 0) \quad (5)$$

$$ch2 : \begin{cases} (a) (slopQ(\mathbf{x}_{L,k}) \geq 0) \ \& \ (slopQ(\mathbf{x}_{R,k}) < 0) \\ (b) (slopQ(\mathbf{x}_{L,k}) < 0) \ \& \ (slopQ(\mathbf{x}_{R,k}) \geq 0) \end{cases} \quad (6)$$

$$ch3 : (slopQ(\mathbf{x}_{L,k}) \geq 0) \ \& \ (slopQ(\mathbf{x}_{R,k}) \geq 0) \quad (7)$$

여기서 $slopQ(\cdot)$ 는 2차 피팅 커브의 기울기인 최고차 항의 계수를 구하는 함수이다.

1차 피팅 결과를 이용한 조건은 다음과 같다[7].

$$cd1 : (slopL(\mathbf{x}_{L,k}) < 0) \ \& \ (slopL(\mathbf{x}_{C,k}) < 0) \ \& \ (slopL(\mathbf{x}_{R,k}) < 0) \quad (8)$$

$$cd2 : (slopL(\mathbf{x}_{L,k}) > 0) \ \& \ (slopL(\mathbf{x}_{C,k}) > 0) \ \& \ (slopL(\mathbf{x}_{R,k}) > 0) \quad (9)$$

$$cd3 : (slopL(\mathbf{x}_{L,k}) > 0) \ \& \ (slopL(\mathbf{x}_{R,k}) < 0) \quad (10)$$

$$cd4 : (slopL(\mathbf{x}_{L,k}) \approx 0) \ \& \ (slopL(\mathbf{x}_{R,k}) < 0) \quad (11)$$

$$cd5 : (slopL(\mathbf{x}_{L,k}) < 0) \ \& \ (slopL(\mathbf{x}_{R,k}) \approx 0) \quad (12)$$

$$cd7 : otherwise \quad (13)$$

여기서 $slopL(\cdot)$ 은 1차 피팅 직선의 기울기인 최고차 항의 계수를 구하는 함수이다.

표 1은 식 (5) ~ 식 (13)을 활용하여 이온신호블록 내 무효 신호를 제거하기 위한 조건과 각 조건에 의해 무효 신호 제거 후 재구성된 유효 이온신호블록을 보이고 있다[7].

III. 제안한 스펙트럼 검출 개선 방법

검출된 이온신호의 품질이 좋거나 피크 위치 이동에 의한 오차가 작은 경우 표 1의 조건을 사용한 무효요소 신호 제거를 통하여 잡음과 정상적인 스펙트럼 판별이 가능하다. 그러나 큰 피크값을 갖는 인접한 스펙트럼의 요소신호가 유입되거나 큰 피크위치오차가 발생한 경우 스펙트럼 검출 성능이 저하되는 문제가 있다. 또한 인접한 스펙트럼의 피크값에 비해 작은 피크값을 가지며 동시에 피크위치오차가 발생했을 때 검출된 스펙트럼의 피크값 정밀도는 저하된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 서브블록에 대한 2차 피팅 결과를 이용한 이온신호블록의 특성을 세분하여 표 1의 무효신호 제거를 위한 기존 방법의 논리조건을 개선한다. 또한 피크값 정밀도를 향상을 위해 피크값 결정 방법을 개선하여 적용한다. 식 (5) ~ 식 (7)의 서브블록의 특성을 다음과 같이 세분화 하여 구분한다.

$$ch1 : (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{L,k}) < 0) \ \& \ (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{R,k}) < 0) \quad (14)$$

$$ch2 : \begin{cases} (a) (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{L,k}) > 0) \ \& \ (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{R,k}) < 0) \\ (b) (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{L,k}) < 0) \ \& \ (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{R,k}) > 0) \end{cases} \quad (15)$$

Table. 1 Logical conditions for eliminating invalid ion signals of existing method and effective ion signal block[7]

Cases	Logical conditions	Effective ion signal block
case1	(ch1 == 1) & (cd3 == 1)	$[x(kL - L/2 + 1), x(kL - L/2 + 2), \dots, x(kL + L/2 + 1)]$
case2	(ch1 == 1) & ((cd1 == 1) (cd2 == 1))	$[x(kL - L/2 + 2), x(kL - L/2 + 3), \dots, x(kL + L/2)]$
case3	(ch2(a) == 1) & ((cd1 == 1) (cd2 == 1))	$[x(kL - L/2 + 3), x(kL - L/2 + 4), \dots, x(kL + L/2 + 1)]$
case4	(ch2(b) == 1) & ((cd1 == 1) (cd2 == 1))	$[x(kL - L/2 + 1), x(kL - L/2 + 2), \dots, x(kL + L/2 - 1)]$
case5	(ch3 == 1) & ((cd1 == 1) (cd2 == 1))	$[x(kL - L/2 + 3), x(kL - L/2 + 4), \dots, x(kL + L/2 - 1)]$
case6	(ch2 (a) == 1) & (cd4 == 1)	$[x(kL + 1), x(kL + 2), \dots, x(kL + L/2 + 1)]$
case7	(ch2 (b) == 1) & (cd5 == 1)	$[x(kL - L/2 + 1), x(kL - L/2 + 2), \dots, x(kL + 1)]$
otherwise	otherwise	All element signals are noises

$$\begin{aligned}
 \text{ch3: } & \left\{ \begin{aligned} (a) & (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{L,k}) = 0) \& (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{R,k}) < 0) \\ (b) & (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{L,k}) < 0) \& (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{R,k}) = 0) \end{aligned} \right. \quad (16) \\
 \text{ch4: } & \left\{ \begin{aligned} (a) & (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{L,k}) > 0) \& (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{R,k}) > 0) \\ & \& (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{C,k}) > 0) \\ (b) & (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{L,k}) > 0) \& (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{R,k}) > 0) \\ & \& (slopQ(\tilde{\mathbf{x}}_{C,k}) < 0) \end{aligned} \right. \quad (17) \\
 \text{ch5: } & \text{Otherwise} \quad (18)
 \end{aligned}$$

식 (14)는 식 (1)의 신호블록 내 인접 스펙트럼에 해당하는 무효 요소신호가 적게 유입된 경우, 식 (15)는 서브블록 내 인접 스펙트럼에 해당하는 무효 요소 신호가 다수 유입된 경우, 그리고 식 (16)은 좌측 또는 우측의 인접 스펙트럼을 구성하는 요소신호들의 유입 정도가 매우 큰 경우이다. 식 (17)은 큰 피크값을 갖는 인접 스펙트럼과 분리되지 않은 정도가 매우 큰 경우를 의미한다. 그 외의 경우는 잡음이다. 식 (14) ~ 식(18)의 특성만으로는 스펙트럼 검출에 어려움이 있으므로 식 (8) ~ 식 (13)의 각 서브블록에 대한 1차 피팅결과를 추가 조건으로 사용하여 무효 요소신호를 제거한다.

식 (8)은 이온신호블록의 요소신호들이 지속적으로 감소, 식 (9)는 요소신호들이 지속적으로 증가함을 의미하며, 식 (10)은 정상적인 이온신호가 가질 수 있는 조건이다. 식 (11)과 식 (12)는 좌측 또는 우측의 한쪽 서브블록의 요소신호들이 모두 매우 작고 비슷한 값을 갖는 잡음일 경우로 모두 무효신호로 간주하여 제거한다. 그러

나 식 (8)과 식 (9)의 조건을 만족하는 상황에서 전체적인 증가하거나 감소하는 경향과 달리 요소신호(샘플 신호)가 연속적으로 증가 또는 감소하는 샘플 수가 N_{cnt} 이상이면 신호블록을 구성하는 요소신호 중 일부신호만을 무효신호로 간주하여 제거한다. 이와 같은 신호블록의 조정을 수행함에 있어 신호블록 내 유입된 무효신호의 정도에 따라 제거되는 요소샘플 수는 다르다. 식 (7)의 이온신호블록이 갖는 5개 유형의 특성과 6개 조건에 대해 표 2의 논리조건을 사용하여 이온신호블록에서 무효 요소신호(invalid element signals)를 제거함으로써 정상적인 스펙트럼을 구성하는 이온신호들 만으로 이루어진 유효 이온신호블록을 얻을 수 있다.

IV. 피크위치보정 및 피크값 추정

무효 요소신호가 제거된 유효 이온신호들로 구성되는 스펙트럼의 피크(peak)는 유효 이온신호블록의 중앙에 위치해야 한다. 그러나 수집된 이온신호들의 이동으로 인한 피크위치오차(PPE, peak position error)가 발생할 수 있다. 그림 3은 피크위치가 우측으로 이동한 PPE를 나타내고 있다. 이러한 PPE는 질량 스펙트럼 해상도 및 분석효율의 저하를 가져오므로 이에 대한 보정이 필요하다. PPE는 유효 이온신호블록의 중앙에서 유효 이온신호블록의 최대값에 대응하는 샘플 지수까지의 거

Table. 2 Logical condition for eliminating invalid ion signals in the proposed method

Cases	Logical conditions	Elimination invalid element signals in ion signal block
case1	ch1 & cd3	Each 10% ion signals at both end of $\tilde{\mathbf{x}}_k$ are set to <i>LevelMin</i>
case2	ch2(a) & cd3	20% ion signals at left end of $\tilde{\mathbf{x}}_k$ are set to <i>LevelMin</i>
case3	ch2(b) & cd3	20% ion signals at right end of $\tilde{\mathbf{x}}_k$ are set to <i>LevelMin</i>
case4	ch4(b) & (cd4 cd5)	Each 20% ion signals at both end of $\tilde{\mathbf{x}}_k$ are set to <i>LevelMin</i>
case5	ch2(a) & (cd1 cd6)	40% ion signals at left end of $\tilde{\mathbf{x}}_k$ are set to <i>LevelMin</i>
case6	ch2(b) & (cd2 cd6)	40% ion signals at right end of $\tilde{\mathbf{x}}_k$ are set to <i>LevelMin</i>
case7	ch4(b) & (cd1 cd2 cd3)	Each 40% ion signals at both end of $\tilde{\mathbf{x}}_k$ are set to <i>LevelMin</i>
case8	ch3(a) & cd4	50% ion signals at left end of $\tilde{\mathbf{x}}_k$ are set to <i>LevelMin</i>
case9	ch3(b) & cd5	50% ion signals at right end of $\tilde{\mathbf{x}}_k$ are set to <i>LevelMin</i>
case10	Otherwise	All ion signals of $\tilde{\mathbf{x}}_k$ are set to <i>LevelMin</i>
otherwise	otherwise	All element signals are nois <i>LevelMin</i>

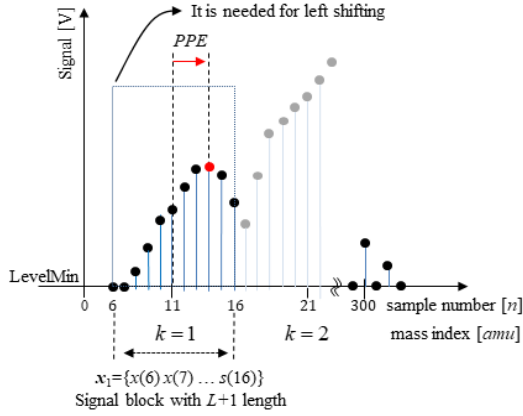


Fig. 3 Peak position error to the right

리이다. 이때 유효 이온신호블록에서 최대값을 갖는 요소신호의 샘플 지수(최대값 위치)를 그대로 사용할 경우, 2개 이상의 동일한 최대값의 샘플 지수가 존재할 수 있으므로 유효 이온신호블록에 대한 2차 피팅 곡선(fitted curve)의 최대값에 대응하는 샘플 지수를 사용하여 다음과 같이 PPE를 구할 수 있다.

$$PPE_k = L\Delta k \quad (19)$$

여기서 L 은 샘플링 율이며 Δk 는 유효 이온신호블록에서 발생한 피크위치오차의 정도로 $\Delta k = k - k_{\max}$ 이다. 이때 k_{\max} 는 유효 이온신호블록에 대한 2차 피팅 커브의 최대값의 위치이다.

식 (19)에서 $PPE_k < 0$ 이면 우측으로 피크의 위치가 이동된 것이므로 좌측으로 PPE_k 만큼의 보정을 통해 정확한 피크 위치를 갖는 질량 스펙트럼을 얻을 수 있다. 만약 식 (19)의 PPE가 샘플링 수(L)의 $\alpha\%$ ($0 < \alpha \leq 50$)를 초과할 경우, PPE는 $|PPE| = \alpha L / 100$ 으로 제한하며, α 는 샘플링 수 대비 최대 보정 가능한 PPE 비율이다. PPE가 보정된 최종 유효 이온신호블록 $\hat{\mathbf{x}}_k$ 을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\hat{\mathbf{x}}_k = \left[x\left(kL - \frac{L}{2} + 1 - PPE_k\right), x\left(kL - \frac{L}{2} + 2 - PPE_k\right), \dots, x\left(kL + \frac{L}{2} + 1 - PPE_k\right) \right]^T \quad (20)$$

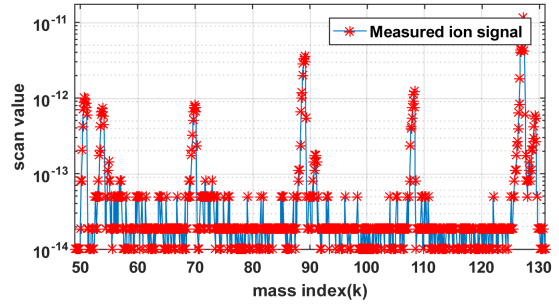


Fig. 4 Ion signals of SF6 gas used as input

이때 질량지수 k 에 해당하는 스펙트럼의 피크값은 식 (20)의 PPE가 보정된 유효 이온신호블록의 2차 피팅 커브로부터 추정된다.

$$[Max\ Val, IndexMax] = FitQMax(\hat{\mathbf{x}}) \quad (21)$$

여기서 $FitQMax(\cdot)$ 는 유효 이온신호블록에 대한 2차 피팅 커브(fitted curve)의 최대값($Max\ Val$)과 이에 대응하는 샘플지수($IndexMax$)를 구하는 함수이다.

이때 식 (21)에서 최대값 추정에 사용되는 이온신호들은 $\hat{\mathbf{x}}_k$ 의 중앙 서브블록에 해당하는 $L/2 + 1$ 개의 이온신호들로 제한함으로써 인접 스펙트럼에서 유입된 이온신호에 의한 피크값 추정 오류를 줄일 수 있다. 스펙트럼의 피크값은 식 (21)의 $IndexMax$ 에 해당하는 유효 이온신호블록 내 이온신호 값으로 다음과 같다.

$$EstPeak_k = \hat{\mathbf{x}}_k(IndexMax) \quad (22)$$

V. 컴퓨터 시뮬레이션

제안한 방법의 유효성을 확인하기 위해 대표적인 환경오염물질인 SF6(육플루오린화) 가스를 주입하여 수집한 이온신호를 사용하여 컴퓨터 시뮬레이션을 수행하였다. 이때 측정된 이온신호를 디지털신호로 변환하는데 사용한 샘플링 율은 $L = 10$ 이다.

그림 4는 SF6 가스에 대해 질량지수 $50 \leq k \leq 130$ 의 범위를 수집한 이온신호이다. 디지털신호로 변환 시 이온신호의 최소값은 10^{-14} 으로 제한하였다. 그림 5는 식 (1)의 이온신호블록과 이를 좌, 우, 중앙의 서브블록으로 분할한 식 (2)~식 (4)의 결과이다.

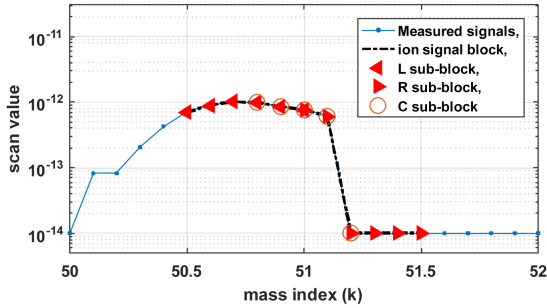


Fig. 5 Ion signal block and its sub-blocks

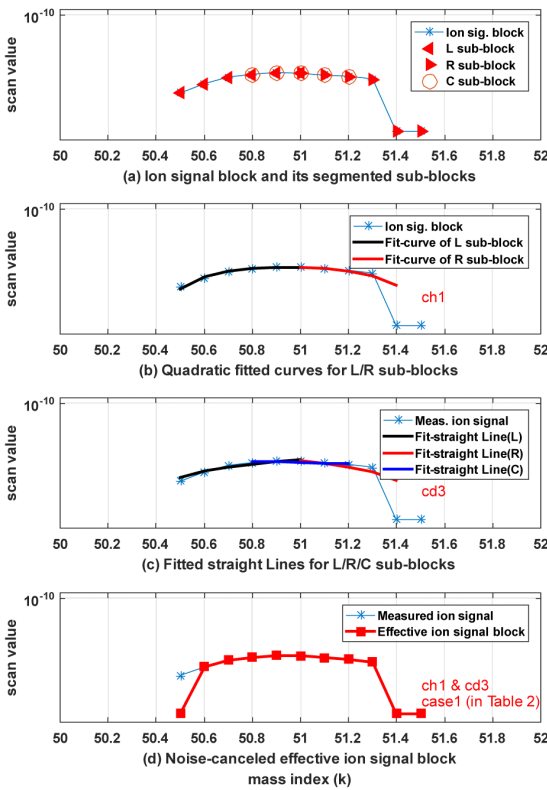


Fig. 6 Elimination of invalid ion signals in ion signal block of $k = 51$

그림 6과 그림 7은 표 2의 1차 근사 및 2차 커브 피팅 기반의 유효 이온신호블록을 검출한 결과이다. 그림 6(a)는 질량지수 $k = 51$ 의 이온신호블록과 분할된 서브블록들을 보이고 있다. 그림 6(b)는 좌우 서브블록에 대한 2차 피팅된 커브와 그 결과로부터 식 (14)를 사용하여 이온신호블록의 특징 ‘ch1’으로 판별한 결과이다. 그

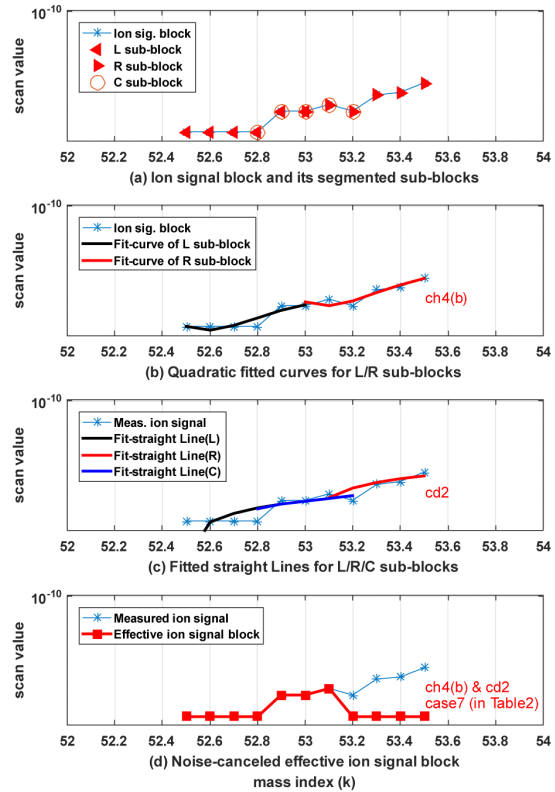


Fig. 7 Elimination of invalid ion signals in ion signal block of $k = 53$

림 6(c)는 각 서브블록의 좌, 우, 중앙의 서브블록의 1차 근사 결과로부터 식 (10)의 조건인 ‘cd3’을 판별한 결과이다. 그림 6(d)는 1차 근사 및 2차 커브 피팅 결과에 의해 표 1의 ‘case1’로 판별되어 이온신호블록의 양끝 요소신호가 각각 10%($L = 10$ 일 때 1개의 요소신호)씩 제거된 유효 이온신호블록의 검출 결과를 보이고 있다. 이때 제거되는 무효 요소신호는 $LevelMin$ 의 값을 갖도록 한다. 그림 7은 질량지수 $k = 53$ 의 유효 이온신호블록 검출 결과이다. 2차 커브 피팅 결과는 식 (17)의 ‘ch4(b)’, 1차 근사 결과는 식 (9)의 ‘cd2’로서 표 1의 ‘case7’으로 판별됨에 따라 이온신호블록의 양끝의 40% 무효 요소신호가 제거되었다.

그림 8은 지수 $k = 57$ 의 유효 이온신호블록에서의 PPE 보정 결과이다. 그림 8a)에서 2차 피팅 커브의 최대 값의 질량지수 위치는 $k = 57.1$ 이므로 피크위치오차는 $PPE_k = -1$ 이다. 이때 $PPE_k < 0$ 은 우측으로 피크위치오차가 발생했음을 의미하므로 유효 이온신호블록의

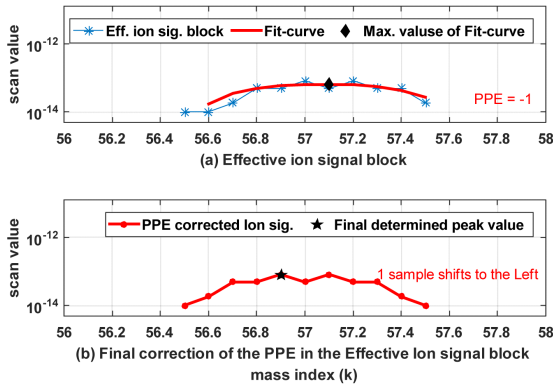


Fig. 8 PPE correction and peak determination in effective ion signal block of $k = 57$

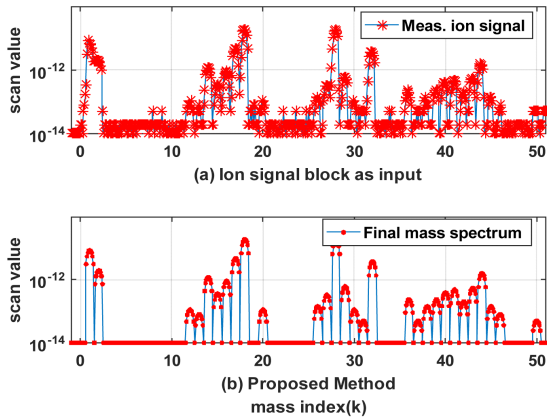


Fig. 9 Final mass spectrum obtained by the proposed method ($1 \leq k \leq 50$)

각 요소신호들을 좌측으로 $PPE_k = 1$ 샘플만큼 이동시킴으로써 피크위치오차를 보정할 수 있다. 또한 피크값을 결정함에 있어 그림 8(a)의 2차 피팅 커브의 최대값은 $k = 57.1$ 의 요소신호 값(◆으로 표시)으로 실제 이온신호의 값과는 차이가 있다. 피팅 커브의 최대값은 단지 $PPE_{k=57}$ 를 계산하기 위한 값이다. 그림 8(b)는 피크위치오차가 보정된 유효 이온신호블록에서 이온신호가 갖는 최대값은 $k = 56.9$ 에 해당하는 이온신호의 값(★)이므로 이를 $k = 58$ 의 질량 스펙트럼을 위한 최종 피크값으로 결정하게 된다.

그림 9와 그림 10은 SF6 가스를 입력으로 사용자가 설정한 분석범위에 대해 제안한 방법에 의해 검출된 질량 스펙트럼이다. 검출된 질량 스펙트럼은 잡음으로부터

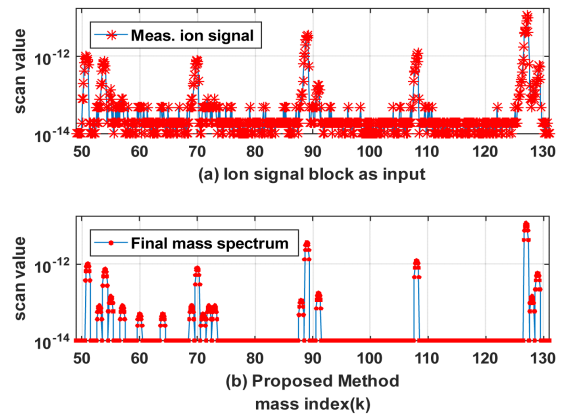


Fig. 10 Final mass spectrum obtained by the proposed method ($50 \leq k \leq 130$)

Table. 3 Detection error analysis results of the proposed algorithm and the conventional algorithm for 30 different inputs

Algorithm	Scan range (amu)	Number of inputs	Average of false detection (ea)			Error ratio (%)
			can not detection	incorrectly detection	Average sum of detection error	
Proposed method	1~50	25	0.64	0.48	1.12	2.24
	50~130	2	2.00	1.50	3.50	4.38
	100~130	1	0.00	0.00	0.00	0.00
	100~150	2	0.00	0.00	0.00	0.00
Conventional [7]	1~50	25	0.87	1.22	2.09	4.18
	50~130	2	2.50	2.50	5.00	6.25
	100~130	1	1.00	1.00	2.00	2.50
	100~150	2	1.50	0.50	2.00	4.00

터 정상적인 스펙트럼의 분리가 효과적으로 이루어졌으며, PPE 오차도 모두 정확히 보정되었음을 확인할 수 있다. 표 3은 기존 방법[7]과 제안한 방법의 질량 스펙트럼 검출 오류를 분석한 결과이다. 검출 오류 분석은 서로 다른 30개의 입력신호에 대해 각 분석범위별 평균 오검출 수(질량지수별 검출이 이루어지지 않은 질량지수와 잘못 검출된 질량지수의 평균 합)의 비를 산출하였다 [8]. 제안한 방법의 각 분석범위별 평균 오검출율은 2.24%, 4.38%, 0.00%, 0.00%이며 기존 방법은 4.18%, 6.25, 2.50%, 4.00%로 제안한 방법이 기존 방법에 비해 우수한 검출 성능을 보인다.

VI. 결론

질량분석기를 위한 스펙트럼 검출 알고리즘을 제안하였다. 1차 및 2차 피팅기반의 기존 스펙트럼 검출 알고리즘의 무효 이온신호 제거 조건을 개선함으로써 잡음으로 분리된 유효 이온신호들을 효과적으로 선택할 수 있었다. 또한 유효 이온신호블록에 대한 2차 피팅 커브의 최대값으로부터 피크값을 추정함으로써 스펙트럼 피크값 추정 오차를 줄일 수 있었다. 실제 SF6가스를 주입하여 취득한 이온신호를 사용한 시뮬레이션 결과로부터 제안한 방법의 타당함을 보였으며, 검출오차에 대한 기존 알고리즘과의 비교를 통해 스펙트럼 검출성능의 우수성을 확인할 수 있었다.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was financially supported by Ministry of Science and ICT(MSIT) in Korean government and Korea Industrial Technology Association (KOITA) as "A study on the programs to support follow-up R&D of corporate R&D centers with academia and research institutes"

REFERENCES

- [1] P. H. Dawson (ed.), *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*, New York, Elsevier Scientific Publishing, 2003.
- [2] J. H. Batey, "The physics and technology of quadrupole mass spectrometers," *Journal of Vacuum*, vol. 101, pp. 410-415, Mar. 2014.
- [3] H. Kim, D. Min, D. Kim, and J. S. Kim, "Analysis of respiration gas of a fertile chicken egg during incubation by gas mass spectrometer," *Journal of Analysis Science & Technology*, vol. 26, no. 6, pp. 401-406, Dec. 2013.
- [4] M. Ha, E. J. S, and E. J. Choi, "Application of MALDI-TOF mass spectrometry-based identification of foodborne pathogen tests to the Korea Food Standard Codex," *Korean Journal of Food Science and Technology*, vol. 48, no. 5, pp. 437-444, Oct. 2016.
- [5] C. J. Park, "Operating Principle of Residual Gas Analyzer," *Journal of the Korean Vacuum Society*, vol. 17, no. 4, pp. 262-269, July 2008.
- [6] H. Choi, and I. Lee, "Additive Noise Reduction Algorithm for Mass Spectrum Analyzer," *Journal of the Korea Institute of Information and Communication Engineering*, vol. 22, no. 1, pp. 1-9, Jan. 2018.
- [7] H. Choi, "Algorithm to Improve Mass Spectral Resolution of Gas Chromatography Mass Spectrometer," *The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers*, vol. 67, no. 9, pp. 1232-1238, Sep. 2018.
- [8] N. Sharma, S. S. Rajput and S. Sharma, P-RED, "Probability based Random Early Detection algorithm for Queue Management," *Asia-pacific Journal of Multimedia Services Convergent with Art, Humanities, and Sociology*, vol. 6, no. 8, pp. 521-528, Aug. 2016.



이영학(Young Hawk Lee)

1988년 부산대학교 교육학사
1990년 부산대학교 교육학과 교육학석사
2008년 중앙대학교 교육학과 교육학박사
1995년 ~2008년 한국대학교육협의회 연구원
2008년 ~ 현재 동의대학교 교직학부 교수
※관심분야 : 통계, 고등교육, 기관 및 프로그램 인증



최훈(Hun Choi)

1996년 충북대학교 전자공학과 공학사
2001년 충북대학교 전자공학과 공학석사
2006년 충북대학교 전자공학과 공학박사
2006년 ~ 2008년 한국표준과학연구원 Post Doc.
2008년 ~ 현재 동의대학교 전자공학과 교수
※관심분야 : 적응신호처리, 계측신호처리, 디지털신호처리 응용