JKIICE Journal of the Korea Institute of Information and Communication Engineering

한국정보통신학회논문지 Vol. 23, No. 6: 666~674, Jun. 2019

피크위치오차 사전 보정을 통한 질량 스펙트럼 검출 성능 개선

이영학[1] · 허경용[2] · 최 훈[3*]

Improvement of Mass Spectral Detection Performance by Pre-correction of Peak Position Error

Young Hawk Lee[1] · Gyeongyong Heo[2] · Hun Choi[3*]

[1]Associate Professor, Department of Education, Dongeui University, Busan 47340, Korea
[2]Associate Professor, Department of Electronic Engineering, Dongeui University, Busan 47340, Korea
[3*]Professor, Department of Electronic Engineering, Dongeui University, Busan 47340, Korea

요 약

질량 분석기의 질량 스펙트럼에서 높은 피크값을 갖는 스펙트럼에 인접한 낮은 피크값의 스펙트럼은 서로 연결되어 분리가 어렵다. 이러한 스펙트럼간 겹침은 질량 스펙트럼의 검출 성능과 해상도를 저하시키는 원인이 된다. 본 논문에서는 잔류 가스 분석기의 질량 스펙트럼 검출 성능과 피크값의 정확도를 향상시키는 방법을 제안한다. 이온 신호블록의 특성에 따른 유형 판별과 피크위치오차에 대한 사전 보정은 인접한 스펙트럼에 연결된 낮은 피크값의 스펙트럼 분리 및 검출할 수 있다. 제안된 방법의 성능을 확인하기 위해 질량분석기에서 얻은 실제 이온 신호를 사용하여 제안한 방법과 기존 방법을 비교하였다.

ABSTRACT

In the mass spectrum of the mass spectrometer, the spectrum of the low peak adjacent to the spectrum having the high peak value is connected to each other and thus the separation is difficult. This inter-spectral overlap causes degradation of the mass spectral detection performance and resolution. In this paper, we propose a method to improve the mass spectrum detection performance and peak accuracy of residual gas analyzer. The type discrimination according to the characteristics of the ion signal block and the pre-correction for the peak position error can separate and detect the spectrum of the low peak connected to the adjacent spectra. To verify the performance of the proposed method, we compared the proposed method with the conventional method in simulations using actual ion signals obtained from the mass spectrometer under development.

키워드 : 질량 스펙트럼, 피크위치오차, 스펙트럼 검출, 커브 피팅, 선형 피팅

Keywords : Mass spectrum, Peak position error, Spectrum Detection, Curve fitting, Linear fitting

Received 8 April 2019, **Revised** 8 April 2019, **Accepted** 19 April 2019

*** Corresponding Author** Hun Choi(E-mail:hchoi@deu.ac.kr, Tel:+82-51-890-1673)
Professor, Department of Electronic Engineering, Dongeui University, Busan, 47340 Korea

Open Access http://doi.org/10.6109/jkiice.2019.23.6.666 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/li-censes/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. 서 론

높은 에너지로 가속된 전자를 기체 상태의 시료분자에 충돌시켜 분리된 이온을 질량 대 전하의 비(m/z)로 측정함으로써 시료의 화학적 조성비를 분석하는 질량분석기(mass spectrometer)는 생물학, 화학, 물리학, 임상의학 등 다양한 분야에서 활용되고 있다[1-4]. 이러한 질량분석기는 분석 성능의 향상을 위해 가스크로마토그래프(GC; gas chromatograph)와 결합하여 사용한다.

최근 질량분석기의 국산화 개발을 위해 측정 데이터의 품질 개선을 위한 잡음제거, 질량 스펙트럼의 검출 성능 및 해상도 개선을 위한 노력이 활발히 시도되고 있다[5-7]. [5-7]에서는 취득 데이터에 대한 1차 및 2차 피팅 곡선의 기울기를 이용하여 질량 스펙트럼의 고유 특성을 만족하는 유효 이온신호를 선택함으로써 잡음 제거된 질량 스펙트럼을 검출하였다. 또한 질량 스펙트럼 검출 후 피크위치가 해당 질량지수(k [amu])에 정합되지 않는 피크위치오차(PPE; peak position error)를 보정함으로써 질량 스펙트럼의 해상도를 개선하였다. 그러나 높은 피크값을 갖는 스펙트럼이 인접한 스펙트럼과 연결되는 현상으로 스펙트럼간 분리 검출에 어려움이 있으며, 검출된 스펙트럼의 피크 정밀도(peak accuracy)가 저하되는 단점이 있다.

본 논문에서는 [6]의 개선된 버전으로 높은 피크값을 갖는 질량 스펙트럼에 인접한 낮은 수준의 피크값을 갖는 스펙트럼의 검출 성능을 개선하는 방법을 제안한다. 제안한 방법은 질량지수별 이온신호블록에 대한 2차 피팅을 통한 이온신호블록의 특성에 따른 유형 분류와 유형별 PPE의 사전 보정과 피크값을 추정함으로써 검출 성능을 개선할 수 있다. 개발 중인 장비로부터 수집한 데이터를 이용한 컴퓨터 시뮬레이션을 통해 제안한 방법의 성능을 확인하였다. 질량분석기 개발에 필요한 관련 핵심 기술은 장비 제조사의 고유자산으로 논문, 지적재산권 등을 통해 공개되어 있지 않아 [6]의 검출 성능과 비교를 통해 제안한 방법의 유효성을 평가하였다.

Ⅱ. 기존의 스펙트럼 검출 방법

그림 1은 [6]에서 제안한 알고리즘의 흐름도이다. Step1에서 알고리즘에서 사용되는 다양한 파라미터의

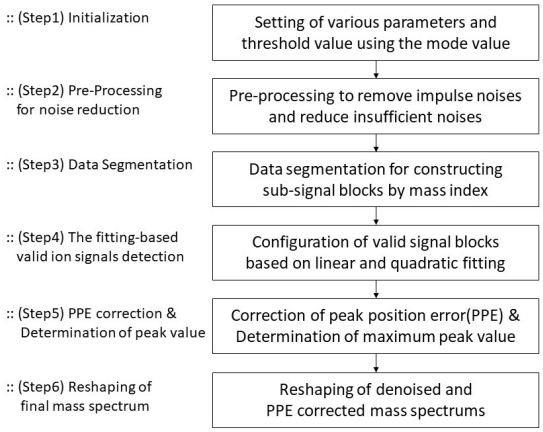


Fig. 1 Algorithm flowchart of the conventional method [6]

초기화와 가우시안(Gaussian) 특성의 배경잡음 제거를 위해 최빈값(mode) 추정을 통한 임계값(threshold value)을 설정한다. Step2는 배경잡음, 임펄스 잡음, 정상적인 스펙트럼을 구성하기에 부족한 이온 신호에 해당하는 잡음 등을 제거하기 위한 전처리과정이다. Step3은 정상적인 질량 스펙트럼의 특성을 확인하기 위해 임의의 질량지수의 스펙트럼을 구성하는 이온신호들을 요소(element)로 하는 이온신호블록의 구성 및 그의 좌, 우, 중앙에 해당하는 서브블록들로 분할하는 단계이다. Step4는 1차 및 2차 피팅기반의 무효 이온신호(잡음) 제거를 통한 유효 이온신호블록 검출 단계이다. Step5는 유효 이온신호블록에 존재하는 피크위치오차(PPE)를 보정하고, PPE가 보정된 유효 이온신호블록의 최대값을 해당 스펙트럼의 피크값으로 결정하는 단계이다. Step6는 잡음제거 및 PPE 보정된 유효 이온신호블록에 대한 2차 피팅곡선(fitted curve)을 이용하여 최종 질량 스펙트럼을 재형성하는 단계이다.

그림 2는 대표적 온실가스 중 하나인 육플루오린황(SF6) 가스에 대한 기존 방법의 주요 단계별 결과를 보이고 있다. 센서로부터 검출한 이온신호의 디지털데이터로의 변환에서 사용한 샘플링율(질량지수당 샘플수, L $[sample/amu]$)은 $L=10sample/amu$을 사용하였다. 그림 2(a)는 질량지수 $86 \le k \le 95$의 범위에서 입력으로 사용한 SF6의 각 질량지수별 이온신호블록과 최빈값 추정으로 설정한 임계값을 보이고 있다. 그림 2(b)는 전처리 잡음제거, 유효 이온신호블록 검출, 그리고 PPE가 보정된 각 질량지수별 이온신호블록의 결과

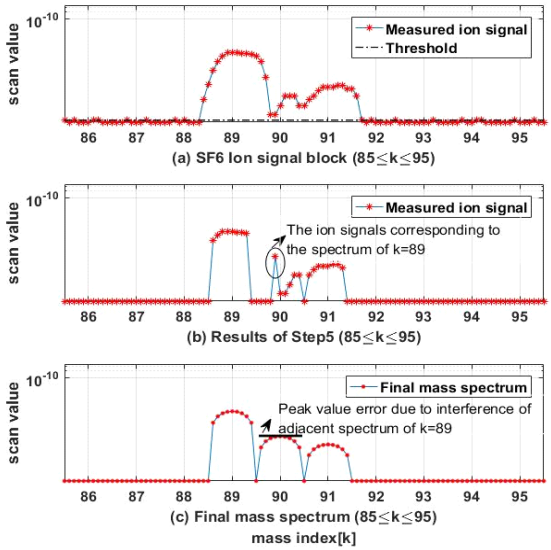


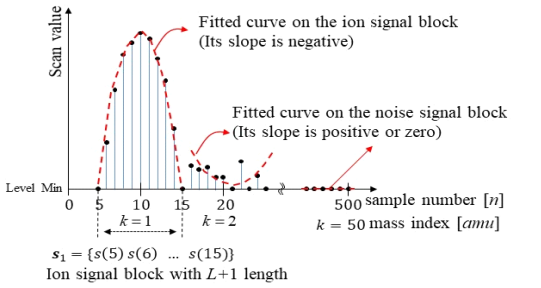
Fig. 2 Results of the main steps in the conventional method

이다. 그림 2(c)는 2차 피팅곡선에 의해 재형성된 최종 질량 스펙트럼이다. 그림 2(a)에서 질량지수 $k=90$의 스펙트럼은 $89.5 \le k \le 90.5$ 구간에 해당하는 이온신호들로 구성된다. 이때 $k=90$의 스펙트럼은 상대적으로 큰 피크값을 갖는 인접 $k=89$의 스펙트럼 또는 $k=91$의 스펙트럼을 구성하는 이온신호들이 유입될 수 있다. 따라서 그림 2(b)의 결과와 같이 유효 이온신호블록 검출단계(그림 1의 Step4)에서 $k=89$ 스펙트럼의 우측 서브블록($89 \le k \le 89.5$)에 해당하는 이온신호의 일부가 $k=90$의 이온신호블록에 포함된다. 따라서 그림 2(c)와 같이 PPE 추정 및 최대값 추정(그림1 Step5) 시 오류가 발생하여 질량 스펙트럼의 피크값이 실제보다 높은 수준으로 나타나는 오류가 발생한다.

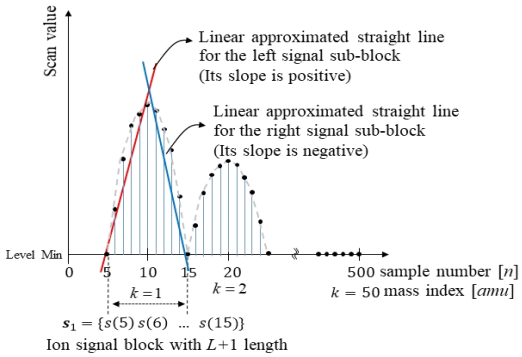
본론은 필요에 따라 3-4 개의 장으로 편집할 수 있습니다. 본문의 제목은 장, 절, 부절에 따라 번호를 구분합니다.

Ⅲ. 제안한 스펙트럼 검출 성능 개선 방법

기존 방법[6]에서 인접한 높은 피크값의 스펙트럼에 의한 문제는 유효 이온신호블록을 검출하기 전에 피크 위치오차에 대한 사전 보정과 피크값 결정 시점 및 방법



(a) Quadratic fitting characteristics on the idea mass spectrum and noises



(b) Linear fitting characteristics on the idea mass spectrum and noises

Fig. 3 Linear and quadratic fitting characteristics for ideal mass spectrum and noise

의 개선을 통해 해결할 수 있다. [6]에서 질량지수별 $L+1$개의 이온신호들로 구성되는 이온신호블록과 이온신호블록의 좌, 우, 중앙에 해당하는 이온신호들로 분할(segmentation)된 서브블록은 다음과 같이 쓸 수 있다.

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

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

$$\boldsymbol{xR}_k = [x(kL), \ x(kL+1), \ \cdots, \ x(kL+L/2)]^T \quad (3)$$

$$\boldsymbol{xC}_k = [x(kL-L/5), x(kL-L/5+1), \cdots, x(kL+L/5)]^T \quad (4)$$

여기서 질량지수 k는 정수로 디지털 데이터로 변환된 이온신호의 샘플지수(sample index) n과 샘플링율 L에 대해 $k=nL$이다.

식 (1)의 이온신호블록 $\boldsymbol{x}_k$는 임의의 질량지수 k의 질량 스펙트럼에 해당하는 이온신호들로 구성된다. 이 질량 스펙트럼이 잡음이 아닌 정상적인 이온신호들로 이루어져 있다면 $\boldsymbol{x}_k$의 2차 피팅 결과는 그림 3(a)와 같이

위로 볼록한 2차 곡선의 형태이므로 기울기에 해당하는 최고차항은 음의 부호를 갖게 된다. 만약 PPE가 발생하지 않은 이상적인 상황이라면 피팅 곡선(fitted curve)의 최댓값은 이온신호블록 $\boldsymbol{x}_k$의 정중앙에 위치할 것이다. 반면 큰 PPE가 발생했다면 피팅 곡선의 최댓값은 더 이상 이온신호블록 $\boldsymbol{x}_k$내 임의의 위치에 있다고 할 수 없다. 따라서 스펙트럼 피크의 정밀도를 확보하기 위해서는 이러한 PPE의 보정과 보정된 스펙트럼에서 피크값(peak value)을 추정할 필요가 있다. 이를 위해 제안한 방법에서는 대상으로 하는 질량지수 k의 스펙트럼에 인접한 좌, 우측 스펙트럼을 구성하는 이온신호들이 포함된 확대 이온신호블록($\boldsymbol{x}_{E,k}$)을 사용한다. 제안한 방법의 확대 이온신호블록과 그의 서브블록들은 다음과 같이 표현된다.

$$\boldsymbol{x}_{E,k} = [x(kL-4L/5), x(kL-4L/5+1), \cdots, x(kL+4L/5)]^T \quad (5)$$

$$\boldsymbol{x}_{EL,k} = [x(kL-4L/5), x(kL-4L/5+1), \cdots, x(kL)]^T \quad (6)$$

$$\boldsymbol{x}_{EC,k} = [x(kL-2L/5), x(kL-2L/5+1), \cdots, x(kL+2L/5)]^T \quad (7)$$

$$\boldsymbol{x}_{ER,k} = [x(Lk), x(Lk+1), \cdots, x(kL+4L/5)]^T \quad (8)$$

식 (5)의 확대 이온신호블록 $\boldsymbol{x}_{E,k}$은 식 (1)의 질량지수 k의 스펙트럼을 구성하는 이온신호블록 $\boldsymbol{x}_k$에 양쪽 끝에 인접한 질량지수 $k-1$ 및 $k+1$의 스펙트럼을 구성하는 이온신호들이 추가된 신호블록이다. PPE가 클 경우 보정 시 인접 스펙트럼으로 이동된 이온신호의 확보를 위해 $\boldsymbol{x}_{E,k}$는 질량지수 k에 해당하는 이온신호블록 $\boldsymbol{x}_k$와 좌, 우측에 인접한 질량지수인 $k-1$과 $k+1$의 이온신호블록 $\boldsymbol{x}_{k-1}$의 오른쪽 절반과 $\boldsymbol{x}_{k+1}$의 왼쪽 절반의 이온신호들이 추가된 확대 이온신호블록이다. 만약 질량지수 $k-1$과 $k+1$에서 스펙트럼이 존재하지 않을 경우, 이온신호블록 $\boldsymbol{x}_{k-1}$와 $\boldsymbol{x}_{k+1}$는 모두 최솟값($LevelMin$)로 구성되므로 확대 이온신호블록 $\boldsymbol{x}_{E,k}$의 2차 피팅 결과는 그림 3(a)와 유사한 위로 볼록한 2차 곡선의 형태를 갖게 되며, 피팅 곡선의 최댓값과 이에 해당하는 PPE를 구할 수 있다. 그러나 $k-1$ 또는 $k+1$에서 스펙트럼이 존재할 경우, $\boldsymbol{x}_{k-1}$와 $\boldsymbol{x}_{k+1}$를 구성하는 이온신호들의 크기에 따라 $\boldsymbol{x}_{E,k}$의 2차 피팅 결과는 $\boldsymbol{x}_k$이 정상적인 스펙트럼에 해당하는 이온신호들로 구성되어 있더라도 위로 볼록한 2차 곡선의 형태가 아닐 수도 있다. 따라서 식 (5)의 확대 이온 신호블록에 대한 2차 피팅 결과와 식 (6) ~ 식 (8)의 각 서브블록에 대한 2차 피팅 결과를 함께 고려할 필요가 있다. 임의의 질량지수 k의 스펙트럼을 구성하는 이온신호들의 PPE 및 피크값 추정을 위해 먼저 표 1 조건을 사용하여 확대 이온신호블록의 유형을 판별한다.

Table. 1 Type and features of signal block corresponding to mass index by quadratic curve fitting results

Type	Slope sign of the 2nd fitted curve for each signal block				Key Features
	$slopQ(\boldsymbol{x}_{E,k})$	$slopQ(\boldsymbol{x}_{EL,k})$	$slopQ(\boldsymbol{x}_{EC,k})$	$slopQ(\boldsymbol{x}_{ER,k})$	
NNNN	-	-	-	-	NSS, HMP
NZNN	-	0	-	-	NLS, HMP, RSS
NNNZ	-	-	-	0	NRS, HMP, LSS
NPNP	-	+ or 0	-	+ or 0	BAS, LMP, NSS
NPNN	-	+ or 0	-	-	LSE, RSS
NNNP	-	-	-	+ or 0	RSE, LSS
NZPN	-	0	+	-	NLS, RSS
NNPZ	-	-	+	0	NRS, LSS
NETC	-	x	x	x	ARD
PZXP	+	0	x	+	OSR
PPXZ	+	+	x	0	OSL
PETC	+	+	x	+	OSB, ADR

※ - : negative, + : positive, 0 : zero, x : don't care
※ Description of the characteristics
NLS : adjacent left spectrum not present
NRS : adjacent right spectrum not present
BAS : both adjacent spectra are present
LSE : adjacent left spectrum exists
RSE : adjacent right spectrum exists
NSS : no or small peak position error
LSS : spectrum shifted to the left
RSS : spectrum shifted to the right
HMP : high major peak
LMP : low major peak
OSL : overlapping adjacent left spectrum with large peak
OSR : overlapping adjacent right spectrum with large peak
OSB : overlapping adjacent right and right spectrum with large peak
ADR : additional determination required

확대 이온신호블록 $\boldsymbol{x}_{E,k}$의 유형 판별 후 PPE 결정 및 피크값을 추정하기 위해서는 $\boldsymbol{x}_{E,k}$내 유입된 인접 스펙트럼의 이온신호를 제외할 필요가 있다. 그러므로 각 유형별 주요 특징(key feature)에 따라 질량지수 k에 해당하는 이온신호들을 선택하여 이에 대한 2차 피팅을 수행하여 PPE 결정 및 피크값을 추정하게 된다. 표 2는 PPE 보정을 위한 2차 피팅에 사용할 유형별 선택된 이온신호들을 나타내고 있다.

Table. 2 Selected ion signals for pre-correction of peak position error

Type	Selected ion signals for PPE Pre-Correction
NNNN	$[x(kL-4L/5), x(kL-4L/5+1), \cdots, x(kL+4L/5)]^T$
NZNN	$[x(kL-2L/5), x(kL-2L/5+1), \cdots, x(kL+4L/5)]^T$
NNNZ	$[x(kL-4L/5), x(kL-4L/5+1), \cdots, x(kL+2L/5)]^T$
NPNP	$[x(kL-L/5), x(kL-L/5+1), \cdots, x(kL+L/5)]^T$
NPNN	$[x(kL-2L/5), x(kL-2L/5+1), \cdots, x(kL+4L/5)]^T$
NNNP	$[x(kL-4L/5), x(kL-4L/5+1), \cdots, x(kL+2L/5)]^T$
NZPN	$[x(Lk), x(Lk+1), \cdots, x(kL+4L/5)]^T$
NNPZ	$[x(kL-4L/5), x(kL-4L/5+1), \cdots, x(kL)]^T$
NETC	No PPE Pre-Correction
PZXP	No PPE Pre-Correction
PPXZ	No PPE Pre-Correction
PETC	$[x(kL-L/2+3), x(kL-L/2+4), \cdots, x(kL+L/2-3)]^T$

PPE의 보정을 위해 먼저 선택된 이온신호들에 대한 2차 피팅 곡선(fitted curve)의 최대값에 해당하는 질량지수 위치로부터 PPE는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$PPE_k = n_{ctr} - n_{\max} \tag{9}$$

여기서 n_{ctr}은 질량지수 k에서 질량 스펙트럼의 중앙에 해당하는 샘플 인덱스이며, $n_{\max}$는 2차 피팅 곡선의 최댓값에 해당하는 샘플지수이다.

식 (9)의 PPE가 샘플링 수(L)의 α%($0LEalpha \le 80$)를 초과할 경우, PPE는 $|PPE| = \alpha L/100$으로 제한한다. 여기서 α는 샘플링 수 대비 최대 보정 가능한 PPE 비율로서 실험에서는 $\alpha = 50$을 사용하였다. PPE가 보정된 확대 이온신호블록으로부터 식 (1)의 이온신호블록 $\tilde{\boldsymbol{x}}_k$을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\tilde{\boldsymbol{x}}_k = [x(kL-L/2-PPE_k), x(kL-L/2+1-PPE_k), \cdots, x(kL+L/2-PPE_k)]^T \tag{10}$$

질량 스펙트럼의 피크값은 식 (10)의 PPE가 보정된 확대 이온신호블록 $\tilde{\boldsymbol{x}}_k$의 이온신호들 중 최댓값으로 선택된다.

$$EstPeak_k = \max(\tilde{\boldsymbol{x}}_k) \tag{11}$$

여기서 $\max(\cdot)$는 최댓값을 구하는 함수이다.

식 (10)의 이온신호블록은 인접 스펙트럼을 고려한 거시적 측면에서의 PPE가 보정된 이온신호블록이므로 인접 스펙트럼과 분리되지 않았거나 전처리 과정에서 제거되지 잡음으로 인해 이온신호블록 내 유효 이온신호의 선택적 분리가 필요하다. 이러한 문제를 해결하기 위해 [6]의 방법을 개선하여 사용하였다. 식 (10)의 $L+1$ 길이의 이온신호블록을 중앙의 신호 $x(kL)$을 포함한 왼쪽 $L/2+1$개 신호로 이루어지는 좌측 서브블록 $\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k}$, 중앙 신호를 중심으로 좌우 $L/5$개씩 총 $L/2$개 신호로 이루어지는 중앙 서브블록 $\tilde{\boldsymbol{x}}_{C,k}$, 중앙 신호를 포함한 오른쪽 $L/2+1$개 신호로 구성되는 우측 서브블록 $\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k}$으로 나눈다. 분할 된 각각의 서브블록을 식 (12) ~ 식 (14)와 같이 표현할 수 있다.

$$\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k} = [\tilde{x}(kL-L/2),\ \tilde{x}(kL-L/2+1),\ \cdots,\ \tilde{x}(kL)]^T \tag{12}$$

$$\tilde{\boldsymbol{x}}_{C,k} = [\tilde{x}(kL-L/5), \tilde{x}(kL-L/5+1), \cdots, \tilde{x}(kL+L/5)]^T \tag{13}$$

$$\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k} = [\tilde{x}(kL),\ \tilde{x}(kL+1),\ \cdots,\ \tilde{x}(kL+L/2)]^T \tag{14}$$

여기서 $\tilde{x}(\cdot)$는 PPE가 보정된 이온신호블록 $\tilde{\boldsymbol{x}}_k$의 요소신호(element signal)이다.

그림 3에서 정상적인 이온신호블록의 경우, $\tilde{\boldsymbol{x}}_k$의 중앙신호 $\tilde{x}(kL)$을 기준으로 한 좌우측 서브블록은 각각 선형 근사 직선(linear approximated straight line)의 기울기가 양(positive)과 음(negative)의 기울기를 갖게 된다. 또한 중앙 서브블록은 인접 스펙트럼과 분리되지 않을 경우 양 또는 음의 기울기를 갖는다. 따라서 각 서브블록의 선형 근사의 결과인 직선의 기울기로부터 신호블록의 요소신호들이 지속적으로 증가 또는 감소하는지 판별할 수 있다. 이러한 요소신호들의 지속적 증가

또는 감소를 확인하는 이유는 잡음 또는 잡음은 아니지만 판정하고자 하는 질량지수에 해당하지 않은 인접 질량지수에 해당하는 신호들이 신호블록 내로 이동(shift)되어 유입되었을 때 발생하는 스펙트럼 판별 오류를 줄이기 위함이다. 식(10)과 식(12) ~ 식(14)의 서브블록에 대해 정상적인 이온신호블록들이 갖는 그림 3의 특성을 이용하여 식 (10)의 이온신호블록에서 유효한 요소신호를 부분적으로 선택한 후 잡음과 스펙트럼의 판별을 수행한다. 검출된 이온신호의 신호대잡음비(SNR)가 크거나 피크 위치 이동에 의한 오차가 작은 경우 수집 데이터 품질이 양호하기 때문에 식 (10)의 이온신호블록에 대한 2차 피팅 곡선의 기울기만을 이용하여도 잡음과 정상적인 스펙트럼 판별이 가능하다[6]. 그러나 수집된 데이터의 품질이 나쁜 경우를 위해 다음과 같이 보다 효과적인 판별 기준을 적용할 필요가 있다. 이온신호블록의 각 서브블록에 대한 2차 피팅 곡선의 기울기를 $slopQ(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k})$, $slopQ(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k})$라 하면, 각 서브블록에 대한 2차 피팅결과를 이용하여 이온신호블록의 특성을 다음과 같은 구분할 수 있다.

$$ch1 : (slopQ(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k}) < 0) \ \& \ (slopQ(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k}) < 0) \tag{15}$$

$$ch2 : \begin{cases} (a) \ (slopQ(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k}) \geq 0) \ \& \ (slopQ(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k}) < 0) \\ (b) \ (slopQ(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k}) < 0) \ \& \ (slopQ(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k}) \geq 0) \end{cases} \tag{16}$$

$$ch3 : (slopQ(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k}) \geq 0) \ \& \ (slopQ(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k}) \geq 0) \tag{17}$$

식 (15)는 식 (10)의 신호블록 내 인접 스펙트럼에 해당하는 무효 요소신호가 적게 유입된 경우, 식 (16)은 서브블록 내 인접 스펙트럼에 해당하는 무효 요소 신호가 다수 유입된 경우, 그리고 식 (17)은 신호블록이 잡음으로 이루어져 있거나 또는 피치 위치 이동 및 인접 스펙트럼과 분리되지 않은 정도가 큰 경우를 의미한다. 각 경우에 대해 각 서브블록에 대한 1차 피팅결과(그림 3(b)의 선형 근사 직선의 기울기)를 추가적으로 사용하여 무효 요소신호를 제거한다. 식 (12) ~ 식 (14)의 서브블록에 대한 선형 근사 직선의 기울기를 $slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k})$, $slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k})$, $slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{C,k})$라 정의하고 각 서브블록에 대한 1차 피팅 조건을 다음과 같이 구분한다.

$$cd1 : \begin{cases} (a) \ (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k}) < 0) \& (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{C,k}) < 0) \& \\ \quad (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k}) < 0) \\ (b) \ (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k}) < 0) \& (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k}) < 0) \end{cases} \tag{18}$$

$$cd2 : \begin{cases} (a) \ (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k}) > 0) \& (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{C,k}) > 0) \& \\ \quad (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k}) > 0) \\ (b) \ (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k}) > 0) \& (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k}) > 0) \end{cases} \tag{19}$$

$$cd3 : (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k}) > 0) \& (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k}) < 0) \tag{20}$$

$$cd4 : (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k}) = 0) \& (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k}) < 0) \tag{21}$$

$$cd5 : (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{L,k}) > 0) \& (slopL(\tilde{\boldsymbol{x}}_{R,k}) = 0) \tag{22}$$

$$cd6 : otherwise \tag{23}$$

Table. 3 Condition for eliminating the invalid element signal of the signal block

Cases	Logical conditions
case1	ch1 & cd3
case2	ch1 & (cd1(a) ‖ cd2(a))
case3	ch2(a) & cd2(b)
case4	ch2(b) & cd1(b)
case5	ch3 & (cd1 ‖ cd2)
case6	ch2(a) & cd4(b)
case7	ch2(b) & cd5
otherwise	otherwise

식 (18)은 신호블록의 요소신호들은 지속적으로 감소, 식 (19)는 요소신호들은 지속적으로 증가함을 의미하며, 식 (20)은 정상적인 이온신호가 가질 수 있는 조건이다. 식 (21)과 식 (22)는 좌측 또는 우측의 한쪽 서브블록의 요소신호들이 모두 매우 작고 비슷한 값을 갖는 잡음일 경우이거나, 신호블록 길이의 1/2에 해당하는 피크 위치 이동이 발생한 경우로 볼 수 있다. 식 (18)과 식 (19)의 조건을 만족하는 상황에서 각 신호블록의 요소신호(샘플신호)가 연속적으로 증가 또는 감소하는 샘플 수가 N_{cnt}이상이면 신호블록을 구성하는 요소신호 중 일부신호는 무효신호로 간주하여 제거된다. 이와 같은 신호블록의 조정을 수행함에 있어 신호블록 내 유입된 무효신호의 정도에 따라 제거되는 요소샘플 수는 다르며, 표 3의 무효 이온신호 제거 조건(case1 ~ case7)에 의해 식 (24)와 같이 제거된다.

$$\tilde{\boldsymbol{x}}_k = \begin{cases} \tilde{\boldsymbol{x}}_k & for\ case1 \\ \tilde{x}_k(kL-L/2) = \tilde{x}_k(kL+L/2) = LevelMin & for\ case2 \\ \tilde{x}_k(kL-L/2) = \tilde{x}_k(kL-L/2+1) = LevelMin & for\ case3 \\ \tilde{x}_k(kL+L/2-1) = \tilde{x}_k(kL+L/2) = LevelMin & for\ case4 \\ \tilde{x}_k(kL-L/2) = \tilde{x}_k(kL-L/2+1) = \tilde{x}_k(kL+L/2-1) \\ \quad = \tilde{x}_k(kL+L/2) = LevelMin & for\ case5 \\ \tilde{x}_k(kL-L/2) \cdots \tilde{x}_k(kL) = LevelMin & for\ case6 \\ \tilde{x}_k(kL) \cdots \tilde{x}_k(kL+L/2) = LevelMin & for\ case7 \\ \forall \tilde{\boldsymbol{x}}_k = LevelMin & otherwise \end{cases} \tag{24}$$

식 (24)와 같이 잡음 또는 인접 스펙트럼의 간섭에 해당하는 무효 요소신호를 제거함으로써 해당 질량지수에서의 유효 이온신호로 이루어지는 유효 이온신호블록을 얻을 수 있다. 그러나 피크 위치의 이동에 의한 오차가 존재할 수 있으므로 마지막 피크위치오차의 보정이 필요하다. 피팅 곡선 최댓값의 샘플신호 인덱스가 $k+\Delta k$라면 해당 신호블록의 피크위치오차는 $PPE_k = \Delta k$로 우측으로 피크의 위치가 이동된 것이므로 왼쪽으로 Δk만큼의 보정을 통해 정확한 피크 위치를 갖는 질량 스펙트럼을 얻을 수 있다. 또한 피크위치가 보정된 유효 이온신호블록의 최댓값으로부터 해당 질량 스펙트럼의 피크값을 구할 수 있다.

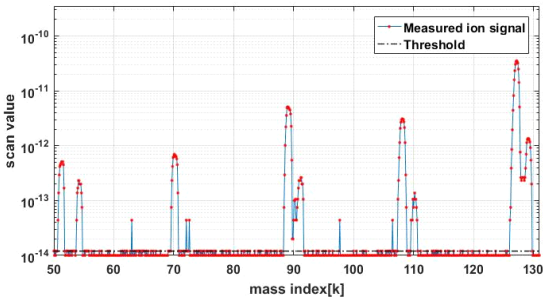


Fig. 4 Ion signals of SF6 as input

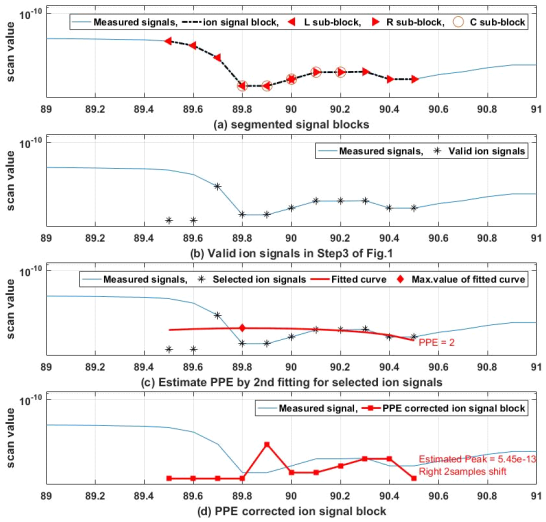


Fig. 5 Configuration of signal blocks, PPE pre-correction, and result of the estimated Peak in the conventional method ($k=90$)

Ⅳ. 컴퓨터 시뮬레이션

질량 스펙트럼의 피크 정밀도 개선 성능을 확인하기 위해 개발 중인 질량분석기에 대표적 온실가스 중 하나인 육플루오린황 (SF6) 가스를 주입하고 취득한 그림 4의 이온신호를 입력으로 컴퓨터 시뮬레이션을 수행하였다. 그림 4에서 질량지수 $k=90$과 $k=128$의 스펙트럼은 좌우측의 높은 피크값을 갖는 스펙트럼들 사이의 낮은 피크값을 갖는 스펙트럼으로 인접 스펙트럼과의 분리가 이루어지지 않은 것을 알 수 있다. 그림 5는 그림 4의 $k=90$에서 인접한 높은 피크값과 연결된 낮은 피크값을 갖는 스펙트럼에 대한 기존방법의 결과를 보이고 있다. 그림 5(a)는 $k=90$의 스펙트럼에 해당하는 식 (1)의 이온신호블록과 그의 서브블록의 구성이다. 그림 5(b)는 1차 및 2차 피팅결과를 사용하여 무효 이온신호가 제거된 유효 이온신호블록이다. 기존 방법의 무효 이온신호 제거 조건에 따라 좌측 끝 2개의 이온신호들이 $LevelMin$으로 처리(제거)되었다. 그림 5(c)는 유효 이온신호블록에 대한 2차 피팅곡선(fitted curve) 및 피팅곡선의 최댓값과 피크위치오차를 나타내고 있다. 피팅곡선의 최댓값은 $k=89.8$에 위치하므로 식 (9)에 의해 추정된 피크위치오차는 $PPE_{k=90}=2$(좌측으로 이동된 피크위치오차 발생)이다. 이때 피크위치오차의 추정에서 유효 이온신호블록의 최대값 위치가 아닌 2차 피팅곡선의 최댓값 위치를 사용하는 이유는 유효 이온신호블록내 최댓값이 동일한 다수의 이온신호들이 존재할 경우 평균적인 피크위치오차를 추정하기 위함이다. 그림 5(d)는 추정된 피크위치오차에 대한 보정으로 우측으로 2샘플만큼 이동시킨 결과이다. 이때 좌측 끝의 이온신호는 이동된 샘플 수만큼 $LevelMin$이 채워지며, 보정 완료 후 인접 스펙트럼과의 분리를 위해 이온신호블록의 양끝 이온신호가 $LevelMin$으로 처리된다.

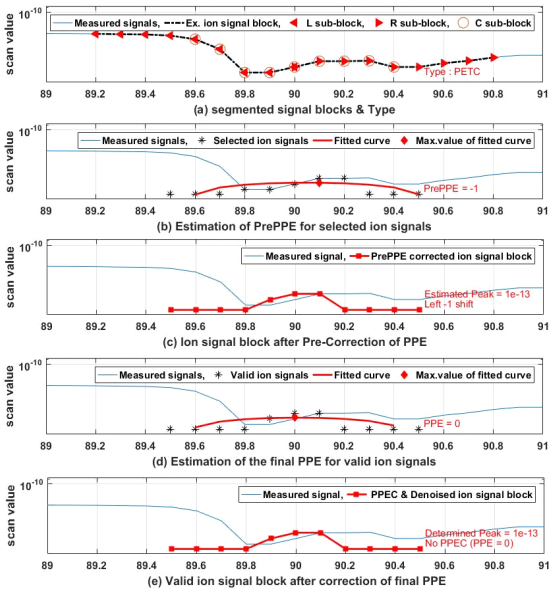


Fig. 6 Configuration of signal blocks, PPE pre-correction, and result of the estimated Peak in the proposed method ($k=90$)

그림 6은 $k=90$의 스펙트럼에 대한 제안한 방법의 결과를 보이고 있다. 그림 6(a)는 식 (5) ~ 식 (8)의 확대 이온신호 블록과 그의 분할된 서브블록들의 구성과 표 1을 통해 판별된 신호블록 유형(PETC)을 나타내고 있다. 그림 6(b)는 표 2에 제시한 피크위치오차의 사전 보정을 위해 선택된 이온신호들을 보이고 있다. 또한 이 이온신호들에 대한 2차 피팅곡선(fitted curve) 및 피팅곡선의 최댓값과 피크위치오차를 나타내고 있다. 피팅곡선의 최댓값이 $k=90.1$에 위치하므로 식 (9)의 $PPE_{k=90}=-1$(우측으로 1만큼 피크위치오차 발생)이다. 그림 6(c)는 피크위치오차에 대한 사전 보정처리가 완료된 식(10)의 유효 이온신호블록($\tilde{\boldsymbol{x}}_k$)을 보이고 있다. 그림 5(c)에서 추정된 PPE와 비교하였을 때 이온신호블록에 대한 표 1의 유형 판별을 통해 선택된 이온신호들(표 2)을 이용한 PPE 추정이 보다 효과적임을 알 수 있다. 그림 6(d)는 PPE 사전 보정과 무효 이온신호 제거된 유효 이온신호블록에 대한 최종 PPE(기존 방법에서 그림 1의 Step5에 해당)를 추정한 결과이다. 제안한 방법에서는 PPE 사전 보정에 의해 최종 PPE 추정값은 기존 방법에 비해 작은 범위(대체적으로 $|PPE_k| \le 3$)에서 나타난다. 그림 6(e)는 잡음제거 및 피크위치오차의 보정이 완료된 최종 유효 이온신호블록이다.

그림 7은 기존 방법과 제안한 방법의 질량 스펙트럼의 검출 성능을 비교한 결과이다. 그림 7(a)에서 $k=90$와 $k=128$의 스펙트럼들은 모두 인접한 $k=89$, 91 그리고 $k=127$, 129의 높은 피크값을 갖는 스펙트럼으로 인하여 완전한 스펙트럼으로 분리되지 않았다. 그림 7(b)의 기존 방법의 결과에서 $k=90$와 $k=128$의 스펙트럼 모두 인접한 스펙트럼의 이온신호가 유입되는 간섭으로 피크값 결정에 오류가 있다. 반면 그림 7(c)는 제안한 방법의 결과로 이온신호블록의 유형 판별에 기반한 피크위치오차 사전 보정을 통해 질량 스펙트럼의 효과적인 분리, 검출이 이루어졌음을 확인할 수 있다.

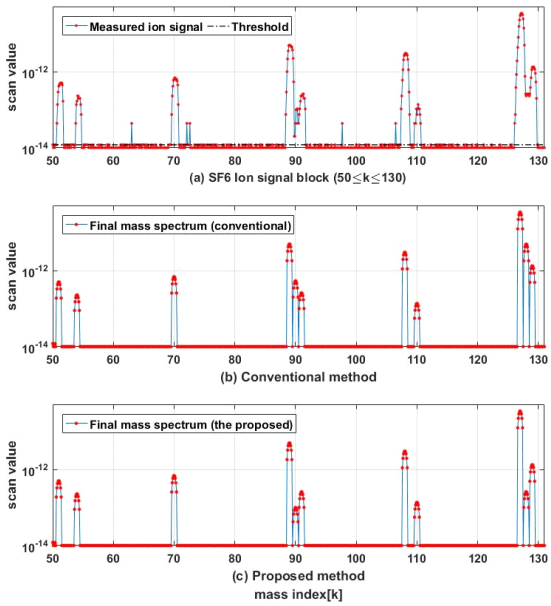


Fig. 7 The mass spectrum of SF6 improved by the proposed method,
(a) ion signals of residual gas used as input,
(b) result of mass spectrum by the conventional method,
(c) result of mass spectrum by the proposed method

Ⅴ. 결 론

본 논문에서는 질량분석기의 질량 스펙트럼 검출 성능 개선 방법을 제안하였다. 기존 방법에 비해 확대된 이온신호블록에 대한 이온신호블록의 유형판별과 피크

위치오차의 사전 보정을 통해 1차 및 2차 피팅기반의 무효 이온신호 제거 효과를 높일 수 있었다. 추가적인 피크위치오차 보정과 2차 피팅곡선으로 최종 질량 스펙트럼을 재형성 한다. 제안한 방법은 수집된 이온신호에서 다양한 부가잡음의 제거와 피크위치오차를 보정함으로써 인접 스펙트럼과 효과적으로 분리 검출이 가능하며, 정확한 피크값을 갖는 질량 스펙트럼을 얻을 수 있으므로 표준 라이브러리와 비교를 통해 입력가스로 주입된 유기화합물의 효과적 분석이 가능하다.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Technology Innovation Program (or Industrial Strategic Technology Development Program)(10062311, Development of quadrupole GC-MS system with < 10 min analysis speed and remote control capability for quantitative, qualitative analysis of pg level) funded By the Ministry of Trade, Industry & Energy(MOTIE, Korea)

REFERENCES

[1] S. Sujithra, P. Sreelatha, and S.E. Lawrence, "Development of control algorithm for quadrupole mass spectrometer using LabVIEW," *in Proceedings of the 2014 International Conference on Electronics and Communication Systems*, pp. 1-5, 2014.

[2] B.L. Smith, F.P.M. Jjunju, S. Taylor, I.S. Young, S. Maher, "Development of a portable, low cost, plasma ionization source coupled to a mass spectrometer for surface analysis," *in Proceedings of the Conference of 2106 IEEE Sensors*, pp. 1-3, 2016.

[3] 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.

[4] C. J. Park, "Operating Principle of Residual Gas Analyzer," *Journal of the Korean Vacuum Society*, vol. 17, no.4, pp. 262-269, Jul. 2008.

[5] 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.

[6] 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.

[7] Y. H. Lee, and H. Choi, "Improvement of Spectrum Detection Algorithm for Mass Spectrometer," *Journal of the Korea Institute of Information and Communication Engineering*, vol.23, no. 1, pp. 47-54, Jan. 2019.

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

허경용(Gyeongyong Heo)

1994년 연세대학교 전자공학과 공학사
1996년 연세대학교 전자공학과 공학석사
2009년 University of Florida 컴퓨터공학과 공학박사
2012년 ~ 현재 동의대학교 전자공학과 부교수
※관심분야 : 인공지능, 패턴인식, IoT 시스템

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