Аппроксимация асимметричных пиков: экспоненциально-модифицированная функция Гаусса

Экспоненциально-модифицированная функция Гаусса (ЭМГ) в большинстве случаев является наилучшей функцией для аппроксимации асимметричных хроматографических пиков.

Обычно ЭМГ представляется в следующем виде:

$$F(t)=\frac{h\cdot\sigma}{\tau}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot e^{\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2}-\frac{t-\mu}{\tau}\right)}\cdot\left(1-\operatorname{erf}\left(\left(\frac{\mu-t}{\sigma}+\frac{\sigma}{\tau}\right)\Big/\sqrt{2}\right)\right)=\frac{h\cdot\sigma}{\tau}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot e^{\left(\frac{\mu-t}{\tau}+\frac{\sigma^2}{2\tau^2}\right)}\cdot\operatorname{erfc}\left(\left(\frac{\mu-t}{\sigma}+\frac{\sigma}{\tau}\right)\Big/\sqrt{2}\right) \qquad (1)$$

Недостатком такого представления является тот факт, что в представляющих практический интерес случаях можно легко попасть в ситуацию, когда экспонента окажется числом, слишком большим для вычисления в компьютере, а erfc – слишком маленьким, т.е. мы получим неопределенность в виде произведения нуля на бесконечность.

Формула (1) может быть преобразована к иному виду:

$$F(t)=\frac{h\cdot\sigma}{\tau}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot e^{\frac{-(\mu-t)^2}{2\sigma^2}}\cdot\operatorname{erfcx}\left(\left(\frac{\mu-t}{\sigma}+\frac{\sigma}{\tau}\right)\Big/\sqrt{2}\right) \qquad (2)$$

Тем самым получается очень удобное выражение функции ЭМГ, которое представляет собой произведение исходной «немодифицированной» гауссианы и статистической функции erfcx, вычисляемой теми же математическими библиотеками, что и erf и erfc. Это представление дает возможность вычислять ЭМГ в некоторых из тех случаях, когда не работает формула (1). В то же время (2) не может полностью заменить (1), поскольку и у нее есть своя область неопределенности, то есть, обе формулы могут оказаться неприменимыми при большой величине отношения σ/τ. Однако можно показать, что выражение (2) при малых величинах τ стремится к обычной гауссиане:

$$\lim_{\tau\to+0}F(t,\tau)=h\cdot e^{\frac{-(\mu-t)^2}{2\sigma^2}}\cdot\lim_{\tau\to+0}\left(\frac{\sigma}{\tau}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\operatorname{erfcx}\left(\left(\frac{\mu-t}{\sigma}+\frac{\sigma}{\tau}\right)\Big/\sqrt{2}\right)\right)=h\cdot e^{\frac{-(\mu-t)^2}{2\sigma^2}} \qquad (3)$$

и начиная с некоторых значений этого параметра различия в результатах вычислений по формулам (2) и (3) не выходят за пределы допустимой погрешности.

При выполнении расчетов программой *МультиХром* разделение областей применения формул (1), (2) и (3) производится по величине параметра $z=\frac{\tau}{|\tau|}\left(\frac{\mu-t}{\sigma}+\frac{\sigma}{\tau}\right)$:

при $z>6.71\cdot10^7$ используется формула (3), $6.71\cdot10^7\geq z\geq0$ формула (2), $z<0$ формула (1).

Используемые функции:

$$\operatorname{erf}(x)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2}dt$$

$$\operatorname{erfc}(x)=1-\operatorname{erf}(x)=1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2}dt=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^\infty e^{-t^2}dt$$

$$\operatorname{erfcx}(x)=e^{x^2}\operatorname{erfc}(x)=e^{x^2}\left(1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2}dt\right)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{x^2}\int_x^\infty e^{-t^2}dt$$

$$erfcx(0)=1$$

$$\lim_{x\to-\infty}erfcx(x)=+\infty$$

$$\lim_{x\to+\infty}erfcx(x)=\lim_{x\to+\infty}\left(\frac{1}{x\sqrt{\pi}}\right)=0$$