

Одно- и многопараметрическая флуоресцентная термометрия на основе спектров порфирина $\text{MPy}(\text{OPrOH})_2$

Д. А. Королько¹⁾, М. А. Ходасевич¹⁾, И. Е. Колесников²⁾

¹⁾ *Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: d.korolko@ifanbel.bas-net.by*

²⁾ *Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия*

Применение методов анализа многопараметрических данных позволяет улучшить качество однопараметрической калибровки температуры по спектрам флуоресценции порфирина $\text{MPy}(\text{OPrOH})_2$ в диапазоне 550–800 нм для температур 20–45 °С путем выбора длин волн с помощью метода главных компонент по экстремумам спектра нагрузок и получить более высокие значения относительной чувствительности калибровки по счетам в первую главную компоненту. Метод частичных наименьших квадратов с выбором спектральных переменных методом поиска комбинации движущихся окон позволяет понизить температурную неопределенность до 0.12 °С по сравнению с величиной 0.54 °С для однопараметрического метода.

Ключевые слова: флуоресценция, многопараметрическая калибровка, метод частичных наименьших квадратов, метод отношения интенсивностей флуоресценции.

Uni- and multivariate fluorescence thermometry based on porphyrin $\text{MPy}(\text{OPrOH})_2$ spectra

D. A. Korolko¹⁾, M. A. Khodasevich²⁾, I. E. Kolesnikov²⁾

¹⁾ *B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: d.korolko@ifanbel.bas-net.by*

²⁾ *St. Petersburg State University, St Petersburg, Russia*

The application of multivariate data analysis methods improves the quality of univariate temperature calibration using fluorescence spectra of porphyrin in the 550–800 nm range for temperatures of 20–45 °C by selecting wavelengths using principal component analysis based on extrema of loadings spectrum and to obtain higher values of relative sensitivity based on the dependence of scores in the first principal component on temperature. The partial least squares method with the selection of spectral variables by searching combination moving window allows decreasing the temperature uncertainty to 0.12 °C compared to 0.54 °C for the univariate method.

Keywords: fluorescence, multivariate data analysis, partial least squares, fluorescence intensity ratio.

Для измерения температуры в большинстве случаев используются традиционные контактные приборы – жидкостные и биметаллические термометры, а также термопары и термисторы. Однако их возможности ограничены низким временным и пространственным разрешением. Современные задачи, связанные с нанотехнологиями, биологией, медициной и оптоэлектроникой, требуют более точных методов измерения, обеспечивающих высокое разрешение во времени и пространстве. Одним из перспективных направлений является флуоресцентная термометрия – бесконтактный метод определения температуры, основанный на зависимости флуоресцентных характеристик сенсоров от температуры.

В качестве сенсора в настоящей работе рассматривается порфирин $\text{MPr}(\text{OPrOH})_2$, температурная зависимость спектров флуоресценции водного раствора которого была измерена модульным флуориметром Fluorolog-3 в диапазоне длин волн 550–800 нм для калибровки температуры в диапазоне 20–45 °C с шагом 0,5 °C.

Однопараметрическая калибровка температуры выполнялась с помощью метода отношения интенсивностей флуоресценции (fluorescence intensity ratio, FIR) [1]. Соотношение этих интенсивностей зависит от температуры и может быть описано распределением Больцмана, что позволяет определять температуру, анализируя изменение этого соотношения. Анализ спектров флуоресценции рассматриваемого образца (рис. 1, а) позволяет выбрать два пика излучения (614 нм и 667 нм) и провал между ними (637 нм) в качестве длин волн для однопараметрической калибровки. Для повышения точности и снижения влияния шума отношения рассчитывались с использованием интегральных интенсивностей (606–624 нм, 624–648 нм, 650–683 нм).

Метод главных компонент (principal component analysis, PCA) [2] позволяет понизить размерность пространства спектральных переменных, заменяя их меньшим числом скрытых переменных (главных компонент), которые являются линейными комбинациями исходных переменных. Главные компоненты определяют направления максимальной изменчивости данных. Спектры проецируются на эти главные компоненты, создавая новый набор данных меньшей размерности. Матрица счетов (scores) содержит координаты объектов в новом пространстве главных компонент, а матрица нагрузок (loadings) показывает, как исходные переменные связаны с этими компонентами.

С помощью метода PCA можно провести однопараметрическую калибровку, выбрав точки экстремума на графике нагрузок первой главной компоненты и найдя отношения интенсивностей для соответствующих длин волн (рис. 1, а). Как и в предыдущем методе, использовались значения интегральных интенсивностей (диапазоны длин волн 574–598 нм, 603–621 нм, 653–685 нм).

Также метод PCA может рассматриваться для использующей весь измеренный спектральный диапазон многопараметрической калибровки по зависимости счетов в первую главную компоненту от температуры (рис. 1, б).

Для всех моделей были рассчитаны представленные в табл. 1 значения относительной чувствительности калибровки температуры $S_r = \frac{1}{FIR} \frac{dFIR}{dT}$ или $S_r = \frac{1}{Score_1} \frac{dScore_1}{dT}$, где $Score_1$ – счета в первую главную компоненту. Видно, что выбор длин волн по экстремумам нагрузок в первую главную компоненту повышает относительную чувствительность калибровки в 3 раза по сравнению с использованием длин волн экстремумов самих спектров, а применение счетов в первую главную компоненту вместо отношения интенсивностей флуоресценции – еще более чем на порядок величины.

Многопараметрическая калибровка проводилась также с помощью метода частичных наименьших квадратов (partial least squares, PLS) [3]. Этот метод находит маломерное пространство скрытых переменных, но в отличие от PCA,

дополнительно учитывает максимальную ковариацию проекций исходных спектров и зависимого параметра.

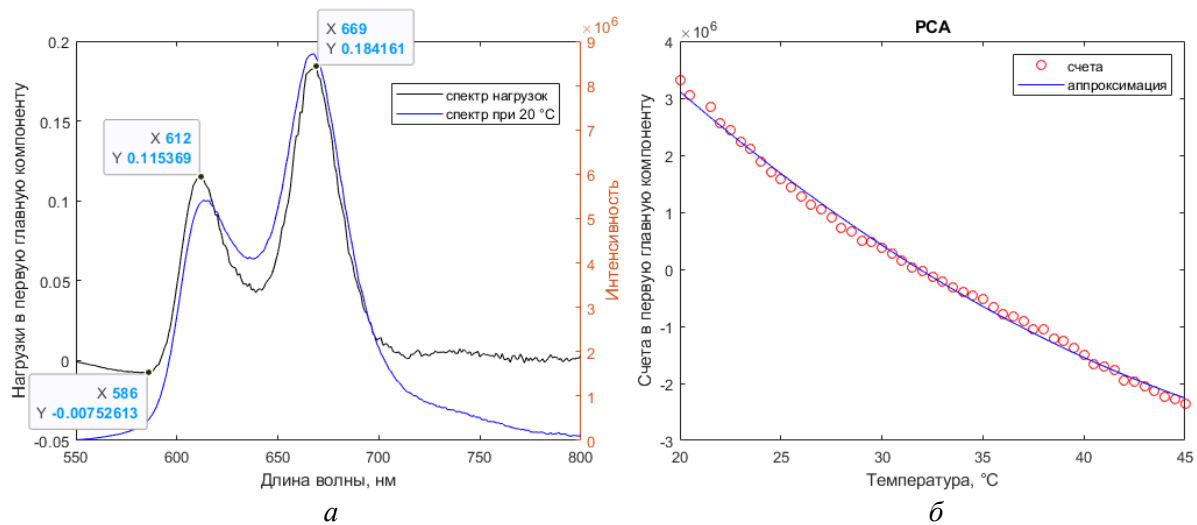


Рис. 1. Спектр флуоресценции порфирина при температуре 20 °С и спектр нагрузок с выбранными длинами волн (а); зависимость счетов в первую главную компоненту от температуры для метода PCA (б)

Таблица 1

Значения относительной чувствительности калибровки температуры

Метод		$S_r, \%^{\circ}\text{C}^{-1}$	
		при 20 °C	при 45 °C
FIR	614/637	0,17	0,18
	667/637	0,16	0,16
FIR _{PCA}	612/586	0,46	0,52
	669/586	0,43	0,49
PCA		9,80	5,51

Характеристики калибровочных моделей могут быть улучшены за счет уменьшения мультиколлинеарности спектров и использования только их информативных частей, а не всего измеренного диапазона. Для этого нами применяется выбор спектральных переменных путем поиска комбинаций движущихся окон (searching combination moving window interval PLS, scmwiPLS) [4]. Для реализации PLS и scmwiPLS данные разделены на две выборки, обучающую и проверочную, в приблизительной пропорции 6 к 4. На рис. 2 представлены выбранные спектральные переменные и оценка температуры методом scmwiPLS в зависимости от ее измеренной величины для обеих выборок.

Сравнение значений температурной неопределенности для проверочной выборки $\Delta T = \frac{1}{n_{test}} \sum_{test} (T_{predicted} - T_{measured})$ однопараметрического и рассмотренных многопараметрических методов приведены в табл. 2. Здесь n_{test} – количество измерений в проверочной выборке, $T_{measured}$ – измеренная величина температуры, $T_{predicted}$ – величина температуры, предсказанная моделями FIR, PLS и scmwiPLS.

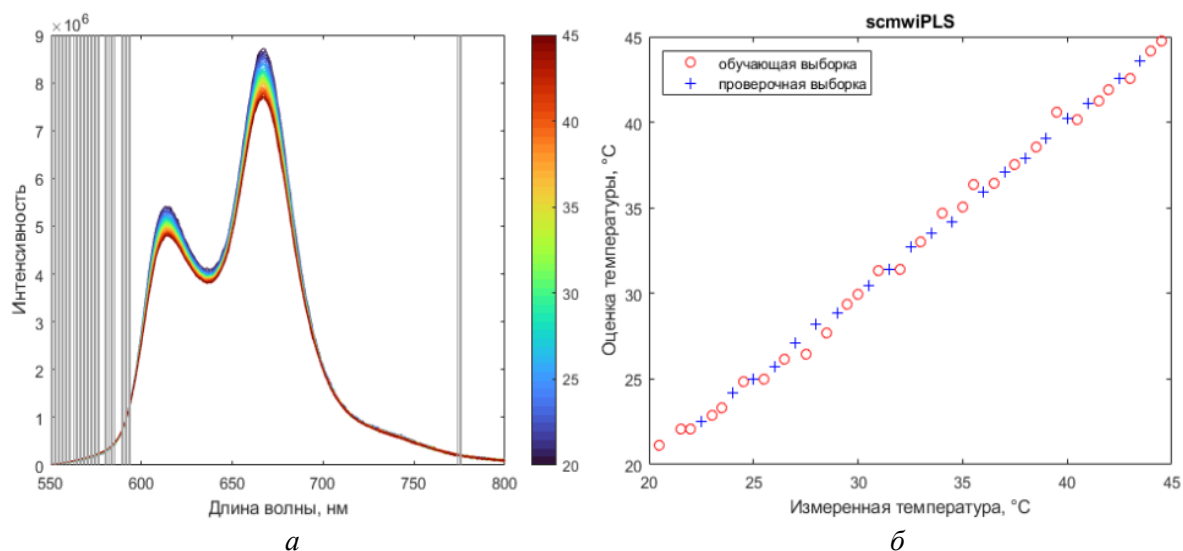


Рис. 2. Спектры флуоресценции порфирина при различных температурах с выбранными длинами волн (а); калибровочная зависимость для метода scmwiPLS (б)

Таблица 2

Значения температурной неопределенности калибровки

Метод		ΔT , °C
FIR	614/637	0,66
	667/637	0,54
PLS		0,46
scmwiPLS		0,12

Полученные результаты показывают, что для классической FIR-термометрии предпочтительнее использовать длины волн, выбранные методом PCA по экстремумам спектров нагрузок в первую главную компоненту. Многопараметрические модели калибровки повышают чувствительность (метод главных компонент PCA) и понижают температурную неопределенность (метод наименьших квадратов с выбором переменных scmwiPLS) в 10 и 4 раза, соответственно, по сравнению однопараметрическим методом.

Библиографические ссылки

1. Wade S. A. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing / S. A. Wade, S. F. Collins, G. W. Baxter // Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 94. P. 4743–4756.
2. Bro R., Smilde K. Principal component analysis // Analytical Methods. 2014. Vol. 6. P. 2812–2831.
3. Geladi P., Kowalski B. R. Partial Least-Squares Regression: A Tutorial // Analytica Chimica Acta. 1986. Vol. 185. P. 1–17.
4. Khodasevich M. A., Aseev V. A. Selection of Spectral Variables and Improvement of the Accuracy of Calibration of Temperature by Projection onto Latent Structures Using the Fluorescence Spectra of $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ // Optics and Spectroscopy. 2018. Vol. 124. P. 713–717.