

目 录

| | |
|------------------------------------|--------------|
| 前 言 | (1) |
| 第 1 章 绪论 | (1) |
| 1. 1 ICP-AES 中的光谱干扰 | (1) |
| 1. 2 化学计量学的发展 | (3) |
| 1. 3 本书内容介绍 | (13) |
| 第 2 章 ICP-AES 分析技术 | (14) |
| 2. 1 原子发射光谱 | (14) |
| 2. 2 ICP-AES 分析仪器 | (19) |
| 2. 2. 1 概述 | (19) |
| 2. 2. 2 现代 ICP-AES 分析仪器的典型结构 | (20) |
| 2. 2. 3 ICP-AES 仪器的分析性能 | (21) |
| 2. 2. 4 仪器函数 | (23) |
| 2. 3 ICP-AES 中光谱干扰校正概述 | (25) |
| 2. 3. 1 ICP-AES 中的干扰现象 | (25) |
| 2. 3. 2 背景干扰的传统校正方法 | (28) |
| 2. 3. 3 谱线重叠干扰的传统校正方法 | (29) |
| 2. 3. 4 传统校正方法的改进 | (32) |
| 2. 4 讨论 | (38) |
| 第 3 章 谱线拟合法 | (40) |
| 3. 1 光谱干扰的数学模型 | (41) |
| 3. 2 谱线拟合的数学基础 | (42) |

| | | |
|--------------|---|-------------|
| 3. 2. 1 | Cauchy 法 | (44) |
| 3. 2. 2 | 直接搜索法 | (45) |
| 3. 2. 3 | Newton-Raphson 法 | (45) |
| 3. 2. 4 | 单纯形法 | (46) |
| 3. 2. 5 | 广义最小二乘法 | (47) |
| 3. 2. 6 | Davison 法 | (48) |
| 3. 3 | DFP 法用于光谱干扰的校正 | (49) |
| 3. 3. 1 | DFP 法 ^[87] | (50) |
| 3. 3. 2 | 模拟数据 | (52) |
| 3. 4 | 基于非线性最小二乘法的光谱干扰校正 | (56) |
| 3. 4. 1 | 约束条件的处理 | (57) |
| 3. 4. 2 | 迭代过程 | (58) |
| 3. 4. 3 | 模拟数据 | (60) |
| 3. 4. 4 | 实测谱图分析 | (66) |
| 3. 5 | 讨论 | (67) |
| 第 4 章 | 自适应滤波法 | (69) |
| 4. 1 | Widrow 自适应噪声抵消模型 | (70) |
| 4. 2 | 自适应滤波参考输入的选取 | (75) |
| 4. 3 | LMS 算法 ^[138,96,158~161] | (78) |
| 4. 4 | LS 算法 ^[138,162,163] | (83) |
| 4. 5 | 自适应滤波法用于背景干扰的校正 ^[98,101,103] | (87) |
| 4. 5. 1 | 模拟数据 | (87) |
| 4. 5. 2 | 实测谱图分析 | (89) |
| 4. 6 | 自适应滤波法用于谱线重叠干扰的校正 ^[99,102,103] | (91) |
| 4. 6. 1 | 自适应谱线抽取模型的提出 | (91) |
| 4. 6. 2 | 模拟数据 | (97) |

| | |
|---|-------|
| 4.6.3 实测谱图分析 | (98) |
| 4.7 ICP-AES 自适应分析法 | (99) |
| 4.7.1 算法公式 | (100) |
| 4.7.2 模拟数据 | (102) |
| 4.7.3 实测谱图分析 | (109) |
| 4.8 用多通道系统识别方法分离光谱重叠峰 ^[91,105] | |
| | (119) |
| 4.8.1 多通道系统识别模型 | (120) |
| 4.8.2 识别算法 | (122) |
| 4.8.3 模拟数据 | (127) |
| 4.9 讨论 | (132) |
| 第5章 卡尔曼滤波算法 | (133) |
| 5.1 Van Veen 的卡尔曼滤波算法 | (134) |
| 5.1.1 算法公式 | (134) |
| 5.1.2 模拟数据 | (138) |
| 5.1.3 实测谱图分析 | (145) |
| 5.2 Van Veen 的卡尔曼滤波算法的模型误差 | (149) |
| 5.2.1 未知谱线干扰引起的模型误差 | (149) |
| 5.2.2 光谱背景引起的模型误差 | (154) |
| 5.2.3 未知谱线和光谱背景并存时的模型误差 | (157) |
| 5.2.4 背景校正引起的模型误差 | (158) |
| 5.2.5 实测谱图分析结果中的模型误差 | (160) |
| 5.3 ICP-AES 加权增量卡尔曼滤波算法 | (161) |
| 5.3.1 算法公式 | (161) |
| 5.3.2 模拟数据 | (164) |
| 5.3.3 权函数的获取 | (170) |
| 5.3.4 实测谱图分析 | (177) |

| | |
|-----------------------------|-------|
| 5.4 讨论 | (180) |
| 第6章 基于数字化谱的方法 | (182) |
| 6.1 数字化谱的获取 | (183) |
| 6.1.1 数字化谱的定义 | (183) |
| 6.1.2 ICP-AES 的数字化谱 | (184) |
| 6.2 模式识别用于光谱分类与识别 | (185) |
| 6.2.1 概述 | (185) |
| 6.2.2 等级聚类法 | (188) |
| 6.2.3 基于二进制树的启发式推理算法 | (190) |
| 6.2.4 基于“连接损失”的聚类形成算法 | (192) |
| 6.2.5 模糊聚类法 | (195) |
| 6.2.6 人工神经网络法 | (198) |
| 6.2.7 实验数据 | (203) |
| 6.3 高维数据的降维处理 | (219) |
| 6.3.1 线性投影方法 | (220) |
| 6.3.2 非线性映射法 | (222) |
| 6.3.3 高维光谱数据的降维显示 | (223) |
| 6.4 因子分析处理数字化谱 | (226) |
| 6.4.1 概述 | (226) |
| 6.4.2 抽象因子分析 | (231) |
| 6.4.3 目标因子分析 | (237) |
| 6.4.4 组合步骤 | (240) |
| 6.4.5 实验数据 | (242) |
| 6.5 讨论 | (249) |
| 第7章 光谱干扰的实时校正 | (251) |
| 7.1 微电子技术的发展 | (252) |
| 7.2 ASIC 电路的兴起 | (253) |

| | |
|---|-------|
| 7.3 WSI 技术与三维集成技术 | (255) |
| 7.4 表面安装技术 | (257) |
| 7.5 计算机技术的发展 | (258) |
| 7.6 DSP 芯片的进步 | (260) |
| 7.7 采用 TMS320C20 的光谱干扰实时校正系统 ^[145] | (265) |
| 7.7.1 硬件设计 | (265) |
| 7.7.2 算法公式 | (266) |
| 7.7.3 实验结果 | (268) |
| 7.8 采用 Transputer 的光谱干扰实时校正系统 ^[146] | (270) |
| 7.8.1 Transputer 介绍 | (270) |
| 7.8.2 实验结果 | (272) |
| 7.9 讨论 | (274) |
| 参考文献 | (276) |

第1章 绪 论

1.1 ICP-AES 中的光谱干扰

科学技术的发展已对现代科学仪器（扫描电镜、透射电镜、能谱仪、波谱仪、光谱仪、电子探针、离子探针等）提出了越来越高的要求。人们不仅要求及时、精确、可靠地获得有关物质的成分与结构的定量数据，而且要求对物质的状态、价态、结构、微区与薄层等进行纵深分析，即从常量到微量、微粒分析；从组成到形态分析；从总体到微区分析；从整体到表面及逐层分析；从宏观组分到微观结构分析；从静态到快速反应动态分析；从破坏试样到无损分析；从离线到在线分析等。现代测试技术不仅要解决有关测量数据的获取问题，更需要解决的是如何从大量数据中提取有用信息的问题。这一切均为微电子学、现代数学、信息科学、计算机技术与人工智能在现代测试技术中的广泛应用开辟了广阔的前景。

现代测试技术正在吸收当代科学技术的最新成就，利用待测物质的一切可以获取的特征信息，建立表征测量的新方法、新手段。现代测试技术正在发展成为信息科学的一个新分支，传统的经典分析正在让位给现代测试技术，科学仪器正在向智能化的方向发展。

光谱分析一直是测试技术中最富有活力的一个领域。实际

上自 Greenfield 和 Fassel 首次将 ICP (inductively coupled plasma, 电感耦合等离子体) 光源引入 AES (atomic emission spectra, 原子发射光谱) 分析仪器以来, ICP 光源以其稳定、高温、宽分析范围、低化学干扰等特性大大推动了原子发射光谱分析技术在环境、地质、医学、科学研究以及军事部门中的广泛应用。

由于 ICP 光源激发能量高, 产生大量的发射谱线, 在 200~1 000 nm 波长范围内据统计有 100 余万条谱线, 平均每 0.1 nm 就分布有 100 余条。几乎每个元素的每条分析线均受到程度不同的谱线干扰。这种干扰主要有 3 种形式^[1~6]:

- ① 分析线落于背景干扰的带状光谱上;
- ② 分析线与干扰谱线占有基本相同的波长, 谱线几乎完全重叠;
- ③ 分析线与干扰谱线部分重叠。

ICP-AES 中的光谱干扰包括背景干扰与谱线重叠干扰。背景干扰是指由连续发射形成的带状光谱叠加在分析线上而构成的干扰, 其来源主要有: 电子-离子复合辐射、轫致辐射、分子辐射、杂散光的影响等。谱线重叠干扰是指另一元素的谱线重叠或部分重叠在被测元素的分析线上而形成的干扰。

传统的 AES 分析方法常常忽略包含在众多谱线中的大部分信息, 而只关注少数几条谱线(通常为分析线的元素灵敏线)的信息, 即采用数学上的单变量分析方法(univariate analysis)。在一般分辨率光谱仪与复杂混合物条件下, 选取一条没有光谱干扰的分析谱线是一件十分困难的事。显然, 背景干扰与谱线重叠干扰均为 ICP 发射光谱仪中的固有问题, ICP-AES 要成为一种理想的分析技术, 必须研究与解决光谱干扰问题。

遗憾的是, 对 ICP-AES 中光谱干扰及其校正方法的研究虽

一直受到国内外的普遍重视，但至今仍存在一些难以克服的困难：

①对光谱干扰产生的机理尚欠深入的了解，更难给出相应的数学描述；

②采用基体匹配可以解决某些有复杂基体效应的问题，但实际工作中难以制备合乎多元素分析的高纯基体；

③现已提出的一些校正方法往往必须预先了解分析线及其附近的光谱结构，而且操作麻烦，极易引入新的误差。

本书作者认为对 ICP-AES 分析技术中光谱干扰的研究，应更为重视学科间的交叉渗透，否则难以有根本性的突破。即对这一类用传统分析理论与方法难以解决的问题，应创造性地运用信息科学的一些观点与方法来进行研究。

早在 70 年代，人们就致力于将现代数学（如模糊数学、数学模拟、模式识别、多元回归、卡尔曼滤波、最小熵原理、系统的优化等）引入到测试技术领域。这些工作导致了一门新的边缘学科——化学计量学（chemometrics）的出现^[7,8]。化学计量学研究运用数学、统计学与信息科学的方法，进行化学测量，试验设计与数据的处理、分类、解析和预测。可以认为，化学计量学是分析化学与数学、统计学、信息科学、人工智能及计算机技术等学科间的接口。学科间的交叉、渗透与融和，将大大促进现代测试技术与仪器仪表智能化的进展。

1.2 化学计量学的发展

化学计量学按照国际化学计量学学会的定义为^[7,8]：应用数学与统计学方法，设计或选择最优的分析方法，并通过对测试

数据的解析，最大限度地提供测试信息。

化学计量学一词是瑞典化学家 S. Wold 于 1971 年在一份基金申请中首次采用的，随后在 B. R. Kowalski 和 S. Wold 等人倡议下于 1974 年在美国西雅图华盛顿大学成立了国际化学计量学学会。化学计量学的发展十分迅速，不仅有很多定期举办的国际会议，也有不少学术专刊出版，如《化学计量学杂志 (Journal of Chemometrics)》和《化学计量学与人工智能实验系统 (Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems)》等。自 1980 年以来，美国《分析化学 (Analytical Chemistry)》杂志在两年一次的基础评论中增设了化学计量学专题^[9~16]，其他学术刊物上也经常有关于化学计量学的综述文章发表^[17, 18]。文献 [19] 对中国化学计量学的研究现状进行了很好的评述。

化学计量学能有效地解决许多常规方法难以解决的复杂分析问题。其研究对象几乎涉及测试技术的各个方面，诸如取样、实验设计，以及测试信号的处理、解析和测试信息的提取等。化学计量学还是一门年轻的学科，正在迅速发展，对其包含内容尚难作出确切回答。从化学计量学的定义出发，可以用两种不同的方法对其进行分类：一种是按数学和统计学的原理分类；另一种则是按所求解化学问题的性质分类。前者有利于把握方法的数学本质但缺少化学特色，后者有利于化学计量学方法的应用但又缺乏理论上的系统性。目前的流行作法是将两种分类方法结合运用，这样处理虽然在形式上显得有点乱，内容上也有交叉重叠，但最大的好处是能兼顾数学、统计学原理与化学特色两个方面，从某种意义上说这也是化学计量学不同于一般的数学、统计学方法的体现。美国《分析化学》杂志 1994 年的最新评述^[16]即采用上述混合法，将化学计量学的内容划分为统计学 (statistics) 方法、最优化 (optimization) 方法、信号处理

(signal processing)、分辨 (resolution)、校准 (calibration)、参数估计 (parameter estimation)、构效关系 (structure-activity relationships)、模式识别 (pattern recognition)、库文献检索 (library searching) 和人工智能 (artificial intelligence) 等。下面，就按照这种划分对化学计量学的有关内容和最新进展作概括性的介绍。

(1) 统计学方法^[20~26]

统计学方法在分析领域应用的历史比较长，至今仍被广泛使用，如取样方案设计、测试数据的预处理和异常值的剔除、检出限和测定限估计、分析结果的误差估计与置信限确定、不同分析方法的比较和验证、质量保证和控制等。

从发表的研究文献看，现有统计学方法的直接应用仍占主导地位，如 Q-试验、QP-试验、最小二乘估计、最小方差估计、最大似然估计、贝叶斯估计、回归分析、相关分析、主成分分析、因子分析、偏最小二乘法和 Monte Carlo 法等。

也有不少学者致力于新方法的探索和对现有方法的改进，其中稳健统计学方法的研究最为引人注意。

另外，统计学方法与其他方法的联用已成为一种值得重视的发展趋势。

(2) 最优化方法^[27~39]

最优化方法的主要应用有实验的设计、实验条件的控制、数据的采集、信噪比的优化、最优校准样品的选择、分析方法的建立、光谱的最优曲线拟合、多组分分析中最优波长的选择等。

单纯形优化法是分析领域使用最普遍的一种优化方法，但是单纯形优化法存在一些缺点，如对于复杂响应曲面收敛速度慢，易陷入局部最优点等。有关改进单纯形优化法的研究报道很多，但都存在一些局限性。一些思路较新的优化方法，如

Monte Carlo 优化法、模拟退火优化法和遗传优化算法等能快速、可靠收敛到全局或接近全局最优点.

很多文献报道了信息论在选择优化准则方面的应用，优化方法与模糊理论的结合运用和多准则优化方法也在探讨中.

(3) 信号处理^[40~52]

信号处理技术在分析领域的应用越来越受到重视，有关的研究文献增长很快。比较成功的方法有正交多项式平滑、最小二乘多项式平滑、样条平滑、Savitzky-Golay 卷积平滑、移动中值数字滤波器、无限冲激响应滤波器 (IIR) 和有限冲激响应滤波器 (FIR)、匹配滤波、Wiener (维纳) 滤波、卡尔曼 (Kalman) 滤波、自适应卡尔曼滤波、自适应滤波、Fourier (傅里叶) 变换和 Hadamard 变换、时域和 Fourier 频域退卷积、Fourier 对数退卷积、非线性退卷积、Newton 递归退卷积、最大熵法、信号的相关分析、B-样条数据压缩等。实时高速信号处理器与光信号处理器的研制也有报道。

与其他方法相比，信号处理的优势在于能有效地消除随机噪音和各种干扰的影响，提高信噪比，从而有利于最大限度地获取有用信息。像数据平滑等一些基本的信号处理方法已成为很多分析实验室的标准步骤。在信号处理方法中，以退卷积法和卡尔曼滤波法最受关注和好评，这两种方法在后面将要介绍的分辨、校准和参数估计等方面起着很重要的作用。

(4) 分辨^[49~53]

分辨是指用数学方法将重叠的总响应曲线分开成单个组分响应的技术。

曲线拟合是最常用的分辨技术，如最小二乘曲线拟合、Fourier 空间曲线拟合等。这类方法首先通过理论或标样实测方

式确定各组分响应的模型，然后在某种最优准则下由总响应曲线数据按照某种算法来确定各组分响应模型的参数，从而达到分辨的目的。多变量回归法、主成分分析法、偏最小二乘法和因子分析法等在确定组分响应模型参数方面是很有效的。另外，自建模曲线拟合的研究现已取得不少进展。

求导可以减小谱线峰宽，从而将相互重叠的组分谱线分开，导数光谱法就是基于这一原理实现分辨的。导数光谱法的最大缺点就是在实现分辨的同时，信噪比将随之下降，因此通常需要进行平滑处理。

谱线的增宽在理论上可看作是线状谱与某个函数的卷积形成的，通过退卷积运算可以减小或消除这种增宽效应，从而达到分辨目的。时域和 Fourier 频域退卷积法能有效地改善光谱的分辨率。

卡尔曼滤波法和自适应滤波法是较为成功的基于信号处理的分辨方法。卡尔曼滤波法中状态方程和测量方程的建立，自适应滤波法中参考输入的获取，是实际应用的关键。

文献报道的分辨方法还有最大似然法与最大熵法、贝叶斯概率分辨法等。基于信息论、模糊理论和人工神经元网络等较新的分辨技术也在探讨中。

对于可观测性差的系统，或谱线严重重叠的谱图，分辨方法的性能还不能令人满意。另外，分辨方法需要与分析线法结合才能确定试样的组分浓度，这样就存在一个不容忽视的问题：分辨得到的各组分谱线最优估计是对整个谱线轮廓而言的，并不能保证其峰值点的误差最小，用估计出的峰值确定组分浓度未必能得到最优结果。

(5) 校准^[54~60]

校准指的是将实测响应与分析物浓度建立联系的过程。这

里校准的含义与传统的工作曲线校准有很大区别，它包括所有利用实测响应数据直接求取分析物浓度的方法。目前校准方法主要有统计学方法、信号处理方法和人工神经元网络等。与分辨方法不同，校准方法突破了传统分析线法的束缚，运算结束时能直接给出满足最优准则的浓度估计值。

最常见的统计学校准方法有标准加入法、递归标准加入法、广义标准加入法、广义内标法、非线性加入法、多元线性回归法、非线性回归法、P-矩阵逆回归法、递归加权回归法、逐步回归法、主成分回归法、偏最小二乘法、非线性偏最小二乘法和因子分析法等。

信号处理方法中，卡尔曼滤波法最为成功，现已得到广泛应用和好评；自适应卡尔曼滤波法的应用也有文献报道。

一些新方法正在探索中，如人工神经元网络法、仪器之间的转移校准方法、偏最小二乘法与导数光谱法联用、主成分分析法与因子分析法联用、人工神经元网络法与其他校准方法联用等。

与校准有关的基础性研究也受到重视，如校准理论、校准准则、校准误差等。

(6) 参数估计^[61~63]

参数估计是指将实测数据通过给定的数学模型与分析特性参数建立联系的过程，而校准则对组分浓度建模，两者的区别在于建模对象不同。这里讨论的是那些不涉及校准的内容，如动力学参数、电离常数、平衡常数、谱带形状和光谱背景等的估计。

统计学方法在参数估计方面继续发挥重要作用，常用的有最小二乘拟合、最小方差拟合、相关分析、正交多项式拟合、拉格朗日多项式拟合、线性与非线性回归、主成分分析、因子分

析、偏最小二乘法、Monte Carlo 法、贝叶斯统计方法、最大熵法等.

最优化技术也经常用于参数估计，其中使用最多的是单纯形优化法。遗传优化方法和模拟退火优化方法因具有收敛速度快和能得到全局最优解的优点，有关应用报道逐渐增多。

很多信号处理方法已被成功地用于参数估计，如卡尔曼滤波法、自适应卡尔曼滤波法、自适应滤波法和 Fourier 变换等。

新的参数估计方法开始受到关注，如人工神经元网络法、单纯形优化法与自适应卡尔曼滤波法的联用、最大熵法与最大似然法的联用、卡尔曼滤波法与信息论的联用等。

(7) 构效关系^[14~16]

构效关系研究的是建立分子结构与某些物理、生物或化学特性联系模型的方法，如药品的药理和毒理研究、材料的成分与其性能的联系等。

统计学方法继续得到广泛应用，具体有统计实验设计、交叉验证、线性和非线性多变量回归、加权多变量回归、最大似然对数回归、逐步线性回归、替换条件期望(alternate conditional expectation, ACE)、相关分析、主成分分析、因子分析、偏最小二乘法等。

模式识别在构效关系研究中也是一类很重要的方法，如各种分类和聚类方法、图形显示方法和非线性映射方法等。

人工智能等一些较新的方法和联用技术正在得到发展，如专家系统、神经元网络、模糊理论方法、模式识别与统计学方法联用、神经元网络与统计学方法联用等。

(8) 模式识别^[64~67]

分析技术模式识别方法多年来一直在快速发展，它在构效

关系研究和后面将要介绍的库文献检索中有着非常重要的应用，如化合物辨识、光谱数据解释、分子建模、图像分析、药品设计、食品质量检测、污染源确定、勘探数据分析等。模式识别方法还被用于光谱分析和对化学传感器阵列的评估。

模式识别方法的种类很多，最常用的有降维图形显示、分类方法、聚类方法和人工神经元网络等。

降维图形显示是模式识别方法的重要组成部分，因为人的识别能力仍是最强的。现已提出了很多符合人生理特点的方法，如伪彩色图像方法、模糊图形模式识别等。

分类方法很多，常见的有经典判别法、线性判别法(LDA)、二次判别法(QDA)、逐步判别法、K-最近邻法(KNN)、质心分类、贝叶斯分类、概率分类、Monte Carlo 法、模糊分类和类推理软独立建模(SIMCA) 等。

聚类方法是一种无监督学习方法，其中报道较多的有等级聚类、非等级聚类、模糊聚类和自适应聚类等。

人工神经元网络用于模式识别是一个很新的，同时又是很有前途的方法，在化学领域使用最多的是反向传递神经元网络，它已成功地解决了一些经典方法无法解决的问题。

模式识别方法与其他方法的联用是一项重要内容，如模式识别方法与主成分分析、因子分析、偏最小二乘法、相关分析和回归方法等的联用，模式识别方法与专家系统的联用，模式识别方法与遗传算法的联用，非线性映射(NLM)与降维图形显示的联用等。

(9) 库文献检索^[14~16]

库文献检索是通过将化合物的光谱或其他特性与库中的对应标准相匹配实现化合物自动辨识，并最终确定该化合物结构的方法。部分文献还报道了利用库文献检索方法对化合物进行

定性和定量分析的研究.

高质量数据库的建立是库文献检索的重要基础，常用的有化合物光谱或其他特性数据库、化合物结构数据库、化学关系式数据库、Fourier 频域特征数据库等。

库文献检索的方法很多，如欧氏空间距离法、相关系数法、回归方法、特征矢量分析法、主成分分析法、基于峰权因子的方法、图形方法、模式识别方法、神经元网络法、Fourier 频域检索方法等。联用方法也逐渐增多，如主成分回归分析与自适应滤波联用、多个不同文献库联合检索等。

(10) 人工智能^[68~76]

人工智能是一个正处于发展之中的前沿学科，目前尚难以给出确切的定义。化学计量学中的人工智能方法主要有专家系统、人工神经元网络、机器人等。化学计量学对人工智能研究的主要目的是致力于分析领域问题解决的自动化。

专家系统是使用最普遍的一种人工智能方法，常见的有知识基系统、规则基系统、模糊规则基系统等。其应用内容包括最优分析方法的选择、分子结构的解释、光谱的定性与定量分析、分析方法与分析结果的比较等。

人工神经元网络方法的应用有了很大发展，报道最多的是反向传递神经元网络。人工神经元网络在分辨、校准、参数估计、构效关系研究和模式识别等方面都有很成功的应用。人工神经元网络与其他方法的联用也受到重视，如它与主成分分析、偏最小二乘法和回归方法等的联用。

专家系统与机器人结合的研究比较活跃，一个由专家系统控制的机器人已经胜任标准加入过程的操作。

一些人工智能研究的新领域正在被化学计量学吸收过来，如遗传算法、虚拟仪器（virtual instruments）等。

表 1.1 示出化学计量学的主要内容^[6].

表 1.1 化学计量学的主要内容

| 序号 | 范 围 | 应用目的示例 |
|-----|--|--|
| (1) | 抽样策略 抽样理论 单纯形法 阶乘法 | 实现最佳取样方法; 质量控制中的连续取样和取样频率的决策; 考察取样时多因素(如温度、溶剂、催化剂)变化的影响; 用实验设计方案考察多因素变化时的取样问题 |
| (2) | 选择和优化分析条件, 不同测量技术间的选择 重复性 分析方法的开发 仪器调整 Fourier 方法 | 用化学计量学及信息理论选择最佳测定方法; 用变量分析或多元分析考察实验室之间、分析者之间及仪器之间的可靠性; 选择最佳测定条件; 仪器最佳状态的自动调整; 提高采集数据的信噪比 |
| (3) | 获得尽可能多的仪器信号 信息理论 滤波 分析数据的直接强化 最大熵法 模糊法 混合物分析 数据处理技术 | 如何获得仪器最佳条件, 选择最适宜技术及确定记录数据的方法; 以信息量作为优化实验的重要根据; 增加信噪比和波变换的分辨能力; 采用导数、Fourier 变换输出、平滑和曲线拟合等技术; 优化实验, 将分析数据拟合于模型; 多元数据及试样聚类; 用多元回归、主成分回归和因子分析等方法实现多组分同时测定; 从大量读数中选择所需要的主要参数数据 |
| (4) | 仪器分析数据的处理以及集合的分类和聚类 不同测量的相关关系 模式识别 时序分析 | 供作模式识别; 以偏最小二乘法等作多元校正得出不同测量的相关关系; 用因子分析、对应分析等方法选定主成分, 以说明待测对象的归属; 解决有序样品的分析问题 |
| (5) | 化学计量学的应用和误用 化学计量学的误用 | 了解数据采集及处理中所有步骤的重要性, 对方法的实验设计及数据的可靠性(偏差)得出正确估计之前, 误用是危险的; 化学计量学不是万能的, 如与直觉相违应考虑是否可靠 |
| (6) | 化学计量学的前景 自动化实验室 数学化学 教育 | |

1.3 本书内容简介

本书共分 7 章，可以分为 3 个部分：

第1章为绪论，指出光谱干扰及其有效的校正是现代ICP-AES分析技术进一步发展的关键，并对近年来化学计量学的发展作一综述。第2章讨论ICP-AES分析技术的物理基础和原子发射光谱理论，简略介绍ICP-AES分析仪器的结构与原理，并对传统的光谱干扰校正方法及近年来的发展作全面的回顾。第1、2两章为全书的第一部分，也是全书的基础。

第3章至第6章为全书的第二部分，分别对近年来已有很好发展的一些新型光谱干扰校正方法进行讨论。这些方法包括曲线拟合法、自适应滤波法、卡尔曼滤波法，以及基于数字化

第 2 章 ICP-AES 分析技术

在外界能量作用下，物质成分的原子会被激发并发射出特征谱线，其强度与原子的浓度有关。ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, 电感耦合等离子体原子发射光谱) 分析法是以 ICP 等离子炬作为激发光源，使样品中各成分的原子被激发并发射出特征谱线，再根据特征谱线的波长和强度来确定样品中所含的化学元素及其含量的一门分析技术。

ICP-AES 分析技术具有以下主要优点：①元素的检出限低；②分析的精密度高；③基体效应小；④线性分析范围宽；⑤同时或顺序多元素测定能力强。ICP-AES 分析技术已成为最重要的现代测试技术之一。

本章首先对有关的原子发射光谱理论基础作一简要回顾，讨论谱线增宽、谱线加和性等；然后介绍 ICP-AES 分析仪器的典型结构与基本原理，提出仪器函数的概念；最后对 ICP-AES 中光谱干扰校正的必要性、传统的校正方法，以及基于现代信号处理技术提出的几种新型校正方法，作出全面的论述。

2. 1 原子发射光谱

量子力学认为^[77]，原子或离子光谱的产生是原子（或离

子)发生能级跃迁的结果。在火焰、电弧、火花、等离子炬等光源的激发下,气态原子或离子的外层电子从基态跃迁到激发态。处于激发态的原子或离子是不稳定的,它们很快会自发地从高能级跃迁到低能级,直到返回基态,多余的能量以光子的形式释放出来,从而形成特征光谱。受到激发的原子(或离子)从较高的能级 E_q 向较低的能级 E_p 自发跃迁时释放出光子的能量 $\Delta E = E_q - E_p$,发射产生频率为 $\nu_{qp} = (E_q - E_p) / h$ 的原子(或离子)光谱谱线,其中 h 为 Planck 常数。原子中存在着许多能量不同的状态,在激发过程中也就有多种能级跃迁的情况,释放出不同频率的光子。在一定的跃迁规则下,一种元素的原子受到激发后能产生多条频率不同的原子(或离子)谱线,其中当跃迁的低能级是原子的基态能级时所发射的谱线称为共振线,这些线一般是光谱分析中所利用的分析光谱谱线——元素灵敏线。

在理论上,原子(或离子)谱线应为频率严格等于 ν_{qp} 、宽度为零的几何线,但实际的谱线都是宽度不为零,且在一定频率范围内强度随频率逐渐变化而有一定轮廓形状的分布曲线,频率 ν_{qp} 只是强度分布曲线上最大强度值 I_0 处的频率值。在光谱学中,为描述真实谱线的这种展宽效应,常用“半宽度 σ ”的概念——在强度分布曲线两侧、强度正好为最大强度值一半 ($I_0/2$) 的两点间的频宽值。按照经典振子理论,激发态原子中被核力束缚的电子可以被视为在平衡位置附近作阻尼振荡的振子,其阻尼系数为 δ ,谱线强度为

$$I(\nu) = A \cdot \frac{1}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \frac{\delta^2}{4}} \quad (2.1)$$

式中, A 是一个表明辐射强度与振动电荷之间关系的常数。可

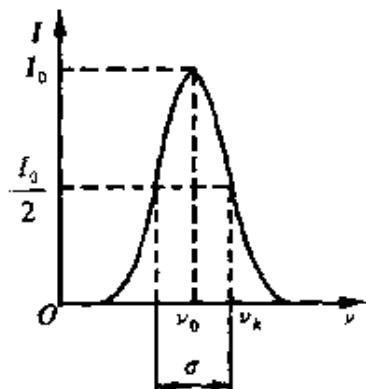


图 2.1 谱线的 Lorentz 轮廓

见，激发态原子在没有任何外界影响下，也不可能发射出无限窄的谱线，而只能产生具有一定半宽度的 Lorentz 函数型的钟形轮廓谱线（如图 2.1 所示）。

其中，相应于最大值 I_0 一半处的频率为 $\nu_k = \nu_0 \pm \frac{\delta}{4\pi}$ ，即谱线的半宽度为

$$\sigma = 2|\nu_k - \nu_0| = \frac{\delta}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.2)$$

式中， $\tau = \frac{1}{\delta}$ 实际上是激发态原子的平均寿命，这种宽度也称为谱线的自然宽度。

公式 (2.2) 的计算表明，谱线的自然宽度表现在波长尺度上约为 10^{-5} nm，而且所有元素的谱线自然宽度差别也不大，因此谱线自然宽度的影响在大多数光谱学研究和分析实用工作中往往可以忽略。但在实际光谱观测中，由于种种原因，观测到的原子谱线的宽度都比其自然宽度大，这种现象称为谱线的增宽。谱线的增宽效应使得谱线宽度的影响在光谱分析研究中不能再被忽略。

在 ICP 光源中，引起谱线变宽的因素主要有以下几种。

(1) 同位素效应

一种元素的多种同位素的原子结构相差甚小，因此这些同位素各自产生的原子谱线波长十分接近，彼此以极小的波长差相互错位重叠，多根同位素谱线彼此重叠形成谱线增宽。

(2) 碰撞增宽效应

原子或离子与中性粒子或带电粒子碰撞而引起谱线增宽，在 ICP 中有以下 4 种。

① Holtzmark 增宽效应，激发态原子在运动过程中与其他不同种类的原子、分子发生碰撞，激发态原子的平均寿命将缩短，其结果将表现为谱线的轮廓增宽，这种情况下谱线轮廓仍是 Lorentz 型的。增宽的数值与其他粒子的密度（在气态情况下相应为气体的压力）有关，气体压力越大，导致谱线的增宽值越大。计算表明，在一个大气压、 $2\ 000\sim3\ 000\text{ K}$ 的外界条件下，Holtzmark 增宽的数值约在 10^{-3} nm 数量级。

② Lorentz 增宽效应，同类发射原子相互碰撞，使得原子的固有振动频率发生变化，产生振子耦合效应而引起增宽。Lorentz 增宽效应与粒子运动速度和温度无关，只与气体中粒子的密度成正比。理论上，Lorentz 增宽值比 Holtzmark 增宽值要大 100 倍左右。

③ Van der Waals 增宽效应，痕量元素的粒子与 Ar 的中性原子碰撞引起谱线增宽，是 Holtzmark 增宽的一种特殊情况。

④ 场致增宽效应，在外电场作用下，带电粒子与原子碰撞造成谱线增宽，称为 Stark 效应；外磁场使谱线分裂重叠增宽的现象称为 Zeeman 效应。

（3）Doppler 增宽效应

处于热运动中的原子由于 Doppler 效应，其发射的光谱谱线的频率 ν_0 将发生变化， $\nu = \frac{c\nu_0}{(c \pm v)}$ ，其中， v 是原子相对于观测者的相对运动速度， c 为光速，这种变化服从 Maxwell 分布定律。计算表明，Doppler 增宽值约在 $10^{-3}\sim10^{-2}\text{ nm}$ 数量级，此时谱线的轮廓为 Gauss 型。

（4）谱线自吸效应

激发态原子向低能级跃迁发出的光辐射通过周围的基本原子层时，其辐射能量会被基本原子吸收掉一部分，使观测到的谱线中心强度下降，谱线宽度增大。

在实际原子光谱产生过程中，上述各种增宽效应往往同时存在，共同起作用，但其影响程度又各不相同。其中同位素效应和场致效应增宽较小，在一般的实际应用场合影响不大。ICP 光谱增宽的主要因素有 Holtzmark 增宽、Lorentz 增宽、Doppler 增宽和谱线自吸增宽，由于多种因素在不同场合下影响程度不同，因此谱线线形或呈现 Lorentz 型，或呈现 Gauss 型。Lorentz 型的数学描述是

$$I(\lambda) = I_0 \left[1 + 4\ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\sigma} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.3)$$

Gauss 型的数学描述是

$$I(\lambda) = I_0 \exp \left[-4\ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

式中， λ_0 为谱线中心波长， I_0 为谱线中心峰值， σ 为谱线半宽度。与其他增宽效应不同，自吸效应所致的谱线增宽是由于谱线中心强度下降所引起的，受激原子发射出的谱线本身没有增宽，而是实际观测谱线的宽度增大，增宽情况无法用数学表达式描述，只与自吸程度有关。自吸效应越严重，谱线半宽度增加越多。自吸非常严重时，谱线中央会出现凹陷而分裂，这种严重的自吸现象称为自蚀。显然，自吸效应对光谱分析的精度影响很大，出现自蚀时还会造成光谱定性分析的差错，因此在光谱分析中应尽量减轻自吸效应。各种效应下的谱线轮廓如图 2.2 所示。图中，曲线 1 为无自吸的 Lorentz 轮廓；曲线 2 为有自吸的谱线；曲线 3 为自吸较严重的谱线；曲线 4 为自蚀的谱线；曲线 5 为 Gauss 轮廓。

在原子发射光谱中，除谱线增宽效应外，还应指出的是谱

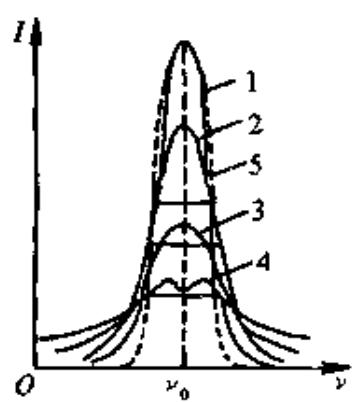


图 2.2 各种效应下的谱线轮廓
或离子跃迁的物理本质决定了谱线的加和性.

线加和性，即波长相近的两条谱线重叠时，任一波长处的强度等于两条单独谱线在此波长处的强度值之和。谱线加和性源于量子力学理论，该理论指出，处于激发态的原子或离子是不稳定的，它会自发地从高能级跃迁到低能级，直至返回基态。它们以发射光子的形式释放能量从而发射特征光谱。正是处于激发态的原子

2.2 ICP-AES 分析仪器

2.2.1 概述

1961 年 Reed 设计了一种从石英管的切向通入冷却气的较为合理的高频放电装置，称之为电感耦合等离子炬 (inductively coupled plasma torch)。后来，Reed 又提出一种三层同心石英管结构的炬管装置，它主要用于难熔晶体生长，并预示着作为发射光谱分析光源的可能性。Reed 的工作引起了 Greenfield 等人，以及 Wendt 和 Fassel 的极大兴趣。他们首先把 Reed 的 ICP 装置用于 AES 分析，并分别于 1964 年和 1965 年发表了他们的研究结果，开创了 ICP 在原子光谱分析上应用的历史^[2,3]。

在 60 年代后期，ICP-AES 分析仪器的不断完善，特别是雾化器和进样技术的改进，有效地降低了 ICP 发射光谱分析的检

出限,从此 ICP-AES 分析仪器开始得到光谱分析工作者的广泛重视。70 年代 ICP-AES 进入实际应用阶段,特别是 1975 年美国 ARL (Applied Research Laboratories) 公司生产了第一台商品 ICP-AES 多色仪后,各种类型的 ICP-AES 商品仪器相继出现,这又促进了 ICP-AES 分析技术的发展和应用。1978~1979 年间, Floyd 和 Fassel 等报道了一种 ICP-AES 扫描单色仪装置。由于这种仪器具有较大的灵活性,既可进行顺序多元素分析又能进行单元素分析,因而受到人们的欢迎。今天,ICP-AES 分析技术已成为现代测试技术的一个重要组成部分^[121~123]。

北京化学试剂研究所于 1974 年首先着手研究并使用 ICP 这种新光源。1977 年铁岭电子设备厂等单位研制成功我国第一台自激式(功率 6 kW, 频率 2 MHz) ICP 装置商品仪器。1985 年,北京第二光学仪器厂生产的 7502 型 ICP 光量计通过鉴定,并投入小批量生产。国内一些学者也先后开展了 ICP-AES 的应用研究。上述工作对于后来我国 ICP-AES 分析技术的研究和应用起到了重要的推动作用。

2.2.2 现代 ICP-AES 分析仪器的典型结构

现代 ICP-AES 分析仪器的典型结构如图 2.3 所示。其工作原理如下:样品受 ICP 灶的激发产生复合光,分光系统将其分解成按波长排列的光谱,检测系统将各波长位置处的光谱强度转换成电信号,再由计算机进行数据采集与处理,最后用屏幕显示或打印输出分析结果。

从类型上分,现代 ICP-AES 分析仪器有多道 ICP 光电直读光谱仪与顺序扫描式 ICP 光电直读光谱仪两大类。

多道 ICP 光电直读光谱仪(又称 ICP 光量计或 ICP 多色

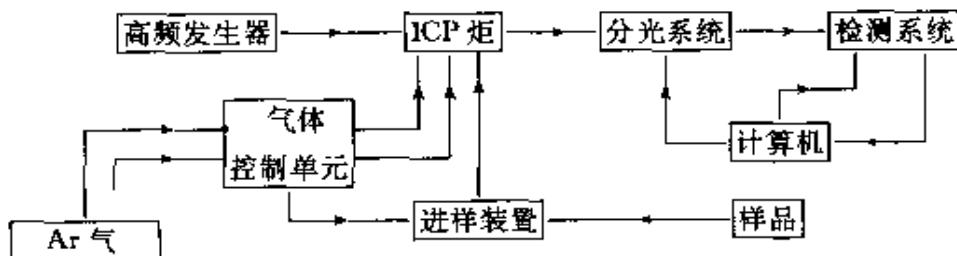


图 2.3 ICP-AES 仪器组成框图

仪) 通常在凹面光栅光谱仪的焦面上, 针对每一个元素的谱线设置一个出射狭缝和一套光电倍增管及其相应的负高压电源、前置放大以及模数转换等检测电路. 每一个通道测定一个元素, 一般仪器安排 48 个通道, 个别仪器可达 60~70 个通道. 这类仪器可同时测定数十个元素, 分析速度快、精度高, 但对实验环境要求较高, 仪器的灵活性也较差, 通道一旦选定, 用户不宜随意改变. 多道仪器适合于分析对象、待测元素均比较固定, 分析测试任务批量大、样品多的应用场合.

顺序扫描式 ICP 光电直读光谱仪, 亦称单道扫描式 ICP 光量计或扫描单色仪. 这类仪器采用 Czerny-Turner 平面光栅单色仪作为分光器件, 在仪器焦平面上只安装一个出射狭缝, 一个光电倍增管及其相应的检测电路. 分析不同的元素根据其谱线波长的大小, 相应转动光栅衍射角, 待测元素的分析线按波长顺序落到出射狭缝上, 从而可以在从真空紫外到近红外波段的广阔范围内任意选择谱线. 这类仪器的最大优点是灵活性好, 分析元素的数目不受限制. 当某一谱线受到光谱干扰时, 可方便地选择同一元素的其他谱线. 单道仪器适合于分析任务多变, 分析项目不固定, 分析对象基体组成比较复杂的应用场合.

2.2.3 ICP-AES 仪器的分析性能

ICP-AES 仪器的分析性能可以从以下几个方面来评价.

(1) 检出限 (c_L)

检出限通常定义为净测量值等于背景或空白测量标准偏差 2 倍或 3 倍时所对应的分析物浓度.

ICP-AES 有较好的检出限, 大多数元素的检出限为 $0.1 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 碱土族 (IIA) 元素均小于 10^{-9} 数量级.

在光谱分析中, 检出限表征了能以适当的置信水平检出某元素所必需的最小浓度.

(2) 准确度

光谱分析的准确度是指测定值 x (一般为多次测定的平均值) 与真实值 x_0 相符合的程度. 准确度是对各种干扰效应所引起的系统误差的度量. ICP-AES 是各种分析方法中, 干扰较少较轻的一种. 其准确度较高, 一般在 10% 以下.

(3) 精密度

光谱分析的精密度是指同一试样多次测定的结果互相符合的程度. 精密度主要反映随机误差影响的大小, 通常用标准偏差或波动系数 (即相对标准偏差) 来表示. 如对同一试样中某元素测量 n 次, 每次的测定值为 x_i , n 次测量的平均值为 \bar{x} , 则样本的标准偏差为

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.5)$$

波动系数为

$$D_{rs} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2.6)$$

s 和 D_{rs} 值越小, 测定的精密度越高.

ICP-AES 的精密度与仪器的操作参数、分析物的浓度及分析过程的随机误差有关, 在一般情况下, $D_{rs} \leq 10\%$, 当分析物浓度 $\geq 100c_L$ 时, $D_{rs} \leq 1\%$.

(4) 线性分析范围

ICP-AES 的线性分析范围一般可达 5~6 个数量级，因而可以用一条校准曲线分析该元素从痕量到较大浓度品位的样品，从而使分析操作十分方便。

(5) 同时或顺序多元素测定能力

ICP-AES 具有基体效应小、稳定性好和线性分析范围宽的优点，因而有较强的同时或顺序多元素测定能力。它不仅分析速度快，而且样品用量也少，一般使用几毫克到几十毫克试样就可以完成分析。

2.2.4 仪器函数

在进行光谱分析时，由于采用的色散器件和光电接收器件受分辨率的限制，以及光学系统本身的非理想特性，如入射和出射狭缝的几何宽度、光学系统的像差、仪器机械和电学系统的惰性等，光谱仪器也会引入一些导致所测量的谱线位置偏移、轮廓增宽和畸变的因素^[1~3]，这类因素的影响可以统一用仪器函数来描述。

仪器函数可以用来表述由严格单色辐射经光谱仪器后得到的实际光谱谱线（称为观测谱线）。设轮廓为 $I_0(\nu)$ 的光谱谱线，导入仪器函数为 $h_{\text{仪器}}(\nu)$ 的光谱仪器后，输出的观测谱线可用下式描述，即

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(\zeta) h_{\text{仪器}}(\nu - \zeta) d\zeta \quad (2.7)$$

或 $I(\nu) = I_0(\nu) * h_{\text{仪器}}(\nu) \quad (2.8)$

其中，“*”表示卷积运算。由信号处理的观点来看，光谱谱线通过光谱仪器的过程可以等效为一个电信号通过一个线性系统的过程（如图 2.4 所示），也即系统输出响应 $I(\nu)$ 等于系统输入信号 $I_0(\nu)$ 与系统单位冲激响应函数 $h_{\text{仪器}}(\nu)$ 的卷积。

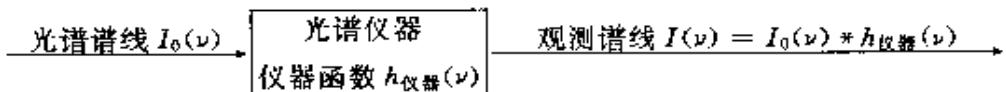


图 2.4 光谱仪器的仪器函数

光谱测量的任务是要获取 ICP 光源激发产生的真实光谱轮廓，而仪器函数的影响引起了谱线增宽，使精细结构不能分辨，损失了光谱信息。理论上，在获得观测谱线 $I(\nu)$ 和已知仪器函数 $h_{\text{仪器}}(\nu)$ 后，进行反卷积可以确定真实轮廓 $I_0(\nu)$ 。利用 Fourier 变换法得

$$i(\omega) = i_0(\omega) \cdot H(\omega) \quad (2.9)$$

其中， $i(\omega)$ 、 $i_0(\omega)$ 为 $I(\nu)$ 与 $I_0(\nu)$ 的傅式变换， $H(\omega)$ 为仪器的传输函数。由此，

$$i_0(\omega) = \frac{i(\omega)}{H(\omega)} \quad (2.10)$$

进行 Fourier 反变换，解得谱线的真实轮廓为

$$I_0(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{i(\omega)}{H(\omega)} e^{i\nu\omega} d\omega \quad (2.11)$$

实际上要准确获取仪器函数的数学解析关系式是不可能的，因此一般对仪器函数进行研究讨论，都是对仪器进行测量后再用最接近的解析函数式去近似描述。对于大多数分析仪器的响应函数可以用 Lorentz 函数或 Gauss 函数来逼近。如果谱线的真实轮廓和仪器函数均可用 Lorentz 或 Gauss 函数描述时，则观测仪器输出的谱线轮廓形状仍符合某种特殊函数分布。数学推导可以证明^[78]：

- ① 如果光谱谱线真实轮廓为 Lorentz 型，仪器函数也是 Lorentz 型，那么观测到的谱线轮廓也将是 Lorentz 型；
- ② 如果光谱谱线真实轮廓和仪器函数都是 Gauss 型，则被观测的谱线轮廓也是 Gauss 型；

③如果光谱谱线真实轮廓为 Gauss 型，仪器函数为 Lorentz 型，或是相反的情况，则被观测的谱线轮廓是 Gauss 型函数与 Lorentz 型函数的卷积，应用 Voigt 型函数表示为

$$V(\nu) = G(\nu) * L(\nu) \quad (2.12)$$

式中， $V(\nu)$ 、 $G(\nu)$ 、 $L(\nu)$ 分别为 Voigt、Gauss、Lorentz 型函数。

Voigt 函数的数学描述可近似用 Pseudo Voigt (伪 Voigt) 函数表达，即

$$\begin{aligned} I(\lambda) = I_0 & \left\{ \eta \left[1 + 4\ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\sigma} \right)^2 \right]^{-1} \right. \\ & \left. + (1 - \eta) \exp \left[-4\ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\sigma} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.13) \end{aligned}$$

式中， I_0 、 λ_0 和 σ 分别为谱线峰值强度、中心波长和半宽度， η 为 Lorentz 函数所占比重。

通过对光谱谱线分布和仪器函数影响的分析讨论可知，实际观测到的谱线为具有 Gauss 型、Lorentz 型或 Voigt 型钟形轮廓的曲线，它们都具有一定的宽度，这些都直接与光谱干扰的形成及变化有关，这些认识为建立适当的数学模型进行干扰校正提供了实验的理论基础。

2.3 ICP-AES 中光谱干扰校正概述

2.3.1 ICP-AES 中的干扰现象

发射光谱法的干扰现象依其机理可分为光谱干扰和非光谱干扰两大类^[1~6, 77~83]。光谱干扰是分析物信号与干扰物引起的辐射信号分辨不开产生的，非光谱干扰是试样各基体组分和附

随物使已分辨开的分析信号增强或减弱的效应。尽管 ICP-AES 的干扰效应比其他发射光谱法小一些，但仍存在着种种干扰现象，有时甚至很严重。

ICP-AES 的干扰问题涉及 ICP 放电的全部过程，以溶液进样为例，从试样制备到分析信号产生的整个过程及相应的干扰种类如图 2.5 所示。除光谱干扰外的其他种种干扰均属于非光谱干扰。

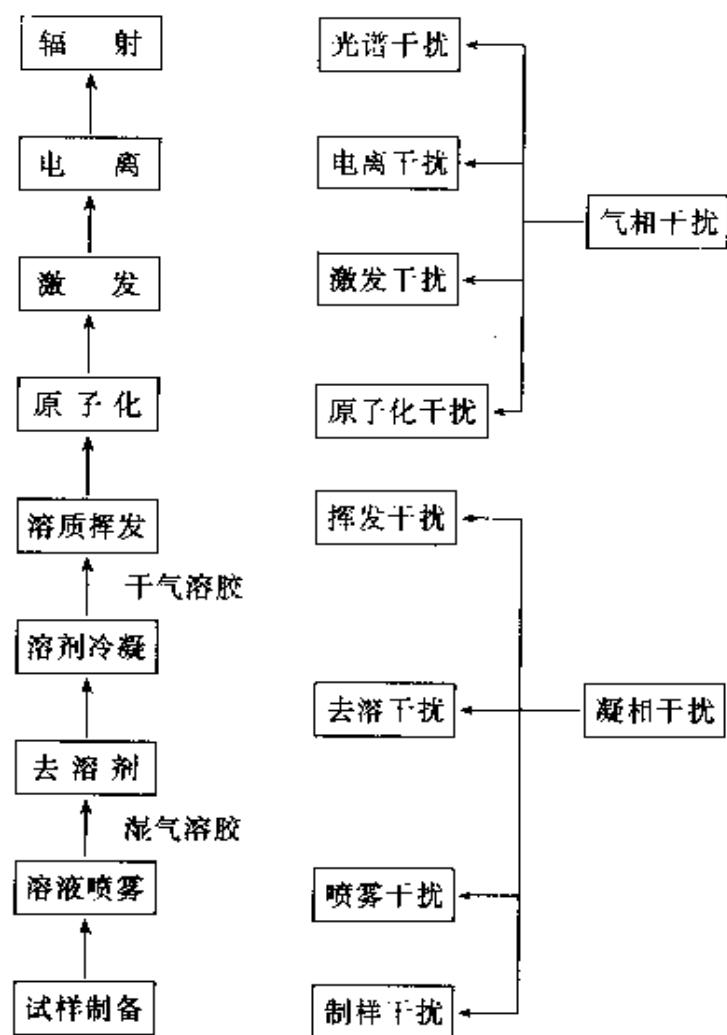


图 2.5 试样以溶液形式引入等离子体的过程及相应的干扰种类

光谱干扰是 ICP-AES 中的主要干扰，包括背景干扰和谱线重叠干扰，比较严重的有以下几种类型。

(1) 谱线变宽引起的光谱干扰

见本书第 2.1 节。

(2) 复合辐射引起的光谱干扰

复合辐射是电子被离子捕获过程中，以辐射形式释放能量产生的连续光谱，其强度随电子密度的升高而急剧增加。氩等离子体中电子密度较大，约为 $10^{16}/\text{cm}^3$ 数量级，故要考虑这种背景的影响，特别是在痕量元素的分析中更要注意。

(3) 基体元素的强烈发射造成的散射光引起的光谱干扰

最典型的如灵敏度较高的碱土金属 Ca、Mg 在高浓度时由于强烈发射造成的散射效应对邻近谱线的影响。散射光使背景加深，从而降低了信噪比。

(4) 分子光谱的干扰

常见的有 O₂ 分子光谱对 200 nm 以下的分析线的干扰，H₂O 分子在 281.0~294.5 nm 和 306.0~324.5 nm 区域发射的分子光谱对分析线的干扰。

光谱背景的增大，不仅降低谱线强度与背景的比值，也会使分析校正曲线发生平移或弯曲，这将严重影响定量分析的结果。通常光谱背景可分为均匀背景与非均匀背景两类。非均匀背景可以用波长的多项式来描述，均匀背景则相当于一个常数。

谱线重叠干扰一般按其重叠程度不同又分为近似完全重叠（即直接重叠）和部分重叠（即线翼重叠）两种情况，这种分法比较直观，但不能给出具体的定量数据。分离度能对两个重叠谱线的重叠程度作出定量描述，谱线 1 对谱线 2 的分离度定义为

$$R_{1,2} = (\lambda_1 - \lambda_2) / (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (2.14)$$

式中, $R_{1,2}$ 为分离度, λ_1 、 λ_2 分别为谱线 1 和谱线 2 的中心波长, σ_1 、 σ_2 分别为谱线 1 和谱线 2 的半宽度。显然, 分离度的绝对值越大, 两谱线重叠程度越小; 相反分离度的绝对值越小, 两谱线重叠程度越大。

在 ICP-AES 中, 具有复杂多线光谱的元素 (d 区与 f 区元素) 是谱线重叠干扰的主要来源。

2.3.2 背景干扰的传统校正方法

2.3.2.1 空白背景校正法^[84~88]

空白背景校正法以带有样品基体的空白溶液在分析线位置进行背景及其他光谱干扰信号的测量, 再换算为与分析物浓度相当的“净空白等效浓度”, 再从分析物表观浓度中扣除之。

当无谱线自吸时, 分析线及干扰线的强度与分析物及干扰物浓度的关系呈线性, 即

$$I_x = a_x c_x \quad (2.15)$$

$$I_i = a_i c_i \quad (2.16)$$

其中, I_x 与 I_i 分别为分析线波长位置处分析线与干扰线(背景)的强度, c_x 与 c_i 为分析物与干扰物的浓度, a_x 与 a_i 为常数。分析物的表观强度为

$$I_{x+i} = I_x + I_i = a_x c'_x \quad (2.17)$$

其中, $c'_x = c_x + \frac{a_i}{a_x} \cdot c_i$ 为分析物的表观浓度, 而 $c_B = \frac{a_i}{a_x} \cdot c_i$ 为背景等效浓度, 由此分析物的浓度可用下式计算, 即

$$c_x = c'_x - c_B \quad (2.18)$$

只要测出表观浓度 c'_x , 再计算出干扰物在分析线波长处的 c_B , 即可扣除背景干扰。这一方法适用于暗电流、杂散光及溶液组分引起的背景干扰。

空白背景校正法由于是在分析线峰值位置测量背景值和干扰信号，因此又称为在峰校正法。

2.3.2.2 动态背景校正法^[84~88]

图 2.6 为动态背景校正法的示意图。 I_1, I_2 为谱线上最低两点 A, B 处的光谱强度， x_1, x_2 为 A, B 两点距谱线中心波长 λ_0 的距离。于是有

$$I_x = I_{x+1} - I_3 \quad (2.19)$$

可以证明， I_B 可用 $\frac{I_1 x_2 + I_2 x_1}{x_1 + x_2}$ 来近似。显然这种方法是十分近似的，当背景情况复杂时误差将很大。

动态背景扣除法又称为离峰校正法。离峰位置视背景轮廓而定，对于均匀背景，背景值可由谱线任一边的数值来提供，而对于不均匀的背景轮廓，则应预先了解背景分布情况，而后确定测量位置，并以谱线两边背景平均值作为背景加以扣除。该方法的缺点是当背景分布不均匀时，测量得到的背景值有时与谱线位置处的数值不一致，甚至使背景校正失效。

2.3.3 谱线重叠干扰的传统校正方法

2.3.3.1 干扰系数校正法^[84~88]

干扰系数校正法通过测定干扰元素、标准溶液在待测元素谱线位置处的强度，求出单位浓度干扰元素的干扰量（干扰系数），再计算出应予扣除的干扰线影响的浓度值。

待测元素谱线强度 I_x 与浓度 c_x 可由表观强度 I_{x+1} 和表观浓度 c'_{x+1} 中，直接扣除干扰强度 I_L 与干扰等效浓度 c'_L 得到，即

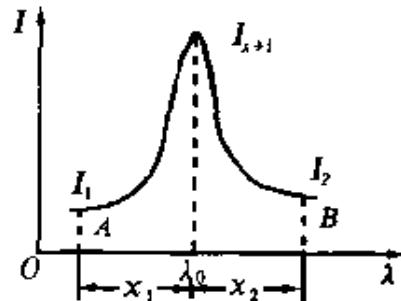


图 2.6 动态背景校正法示意图

$$I_x = I_{x+i} - I_i \quad (2.20)$$

$$c_x = c'_{x+i} - c'_i \quad (2.21)$$

可以证明，在分析校正曲线中第 j 个强度为 I_{ij} 的干扰成分引起的干扰等效浓度为

$$c'_{ij} = \frac{I_{ij}}{a_x} = \frac{a_{ij}}{a_x} \cdot c_{ij} = A_j c_{ij} \quad (2.22)$$

其中， $A_j = \frac{a_{ij}}{a_x}$ 为干扰系数。当分析线受多条干扰线影响时，总的干扰等效浓度为

$$c'_i = \sum_j c'_{ij} = \sum_j A_j c_{ij} \quad (2.23)$$

由此，待测元素浓度为

$$c'_x = c'_{x+i} - \sum_j A_j c_{ij} \quad (2.24)$$

显然，这是一种直观、近似的方法。当混合干扰严重时，某些干扰元素在干扰待测元素的同时，自身又受到其他干扰元素的干扰，采用干扰系数法势必产生误差。

2.3.3.2 标准加入法与广义标准加入法^[124]

标准加入法是一种直接检出待测元素，而又不需要对样品基体作光谱预测的方法。在 ICP-AES 分析中，通常干扰等效浓度较高且不稳定，常用的外推求值标准加入法不准确，因此多采用矩阵计算的广义标准加入法。

广义标准加入法考虑了与体系中 r 个待测物成比例信号的 p 个分析通道的响应，为求得 G 个组分浓度，必须至少进行 G 次标准加入。当要分析 r 个元素时，应记录 G ($G > r$) 个标准加入 p 个传感器的响应。设每个元素在给定通道上的响应由常数矩阵 k 衡量，那么在第 j 个通道上的响应为

$$R_j = \sum_i k_{ij} c_i \quad (2.25)$$

p 个通道对 r 个待测元素的响应用矩阵形式表示为

$$R = ck \quad (2.26)$$

由实测数据求出 ΔR 、 Δc ，于是可得到系数 k ：

$$\Delta R = \Delta ck \quad (2.27)$$

由此，

$$c = Rk^{-1} \quad (2.28)$$

广义标准加入法将信号与系统的概念引入光谱分析中，但也存在以下缺陷：①当待测元素浓度为零时引起零响应的假定不合实际；②要求元素的标准加入必须覆盖待测元素的整个浓度空间；③需要测量的样品数目太多；④准确度与精密度有待于进一步提高。

2.3.3.3 导数光谱法^[125]

导数光谱法是提高光谱信号分辨能力的简便而有效的方法。由于谱线半宽随求导阶数增加而降低，因此经多次求导，可将重叠谱线分开。对背景或低频干扰通常用多项式 $f(\lambda) = c_0 + c_1\lambda + \dots + c_n\lambda^n$ 来描述，显然经 $n+1$ 次求导，干扰影响可望消除。

导数光谱法的缺点在于，随着求导阶数的增加，信噪比会迅速恶化，影响分析精度。文献 [125, 126] 分别提出用 Fourier 变换与减法来计算导数光谱，这种方法的特点是简易可行，信噪比也没有很大程度的降低。导数光谱法对数值计数要求较高，有时需引入平滑处理，这又会引入新的误差。

2.3.3.4 线性规划法^[92,93]

这是在干扰系数法基础上，引入元素间相互干扰系数的概念。这一方法常用于谱线重叠干扰的校正。几种相互重叠的谱线可用

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} & b_2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nm} & b_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

的数学模型来描述. 其中, I_i 为样品中第 i 个元素在某特定波长处的谱线强度, c_i 为第 i 个元素的浓度, a_{ij} 为元素 j 在元素 i 谱线的峰值位置处的特性常数, b_i 为元素 i 谱峰位置的背景值.

取目标函数为

$$F = \sum_{i=1}^n \left| \sum_{j=1}^m (a_{ij}c_j + b_j) - I_i \right| \quad (2.30)$$

求 m 个非负实数 c_1, c_2, \dots, c_m , 在上述矩阵方程条件下使目标函数 F 为最小值, 从而构成一个线性规划问题. 对线性规划问题通常采用单纯形最优化方法求解. 线性规划法是将背景干扰视为最简单的均匀分布情况, 这种假设在许多实际场合会带来很大误差.

2.3.4 传统校正方法的改进

在 ICP-AES 分析中, 传统的光谱干扰校正方法大都是在分析经验及等效近似的基础上进行的, 只能是一种粗略的扣除处理. 传统校正方法一般都必须预先了解分析线及其附近的光谱结构, 操作也相当麻烦, 极易引入新的误差.

现代测试技术的发展、仪器仪表智能化的进程要求 ICP-AES 分析技术与数学、统计学、信息科学、人工智能及计算机技术等多学科间有更广泛的交叉、渗透与融和. 本小节讨论的 ICP-AES 光谱干扰传统校正方法的改进, 正是多学科交叉、促进的结果.

2.3.4.1 谱线拟合法^[84,89,90]

谱线拟合法首先通过建立 ICP-AES 谱图的数学模型,使校正 ICP-AES 分析中的光谱干扰问题转化为通过曲线拟合进行波形分解的问题。这实质上是用数学方法将重叠的总响应曲线分解成单个组分响应的分辨问题。

任意谱线可由峰高 I_0 、半宽 σ 及波长位置 λ_0 等参数决定,即 $I_i(\lambda) = f_i(I_{0i}, \lambda_{0i}, \sigma_i, \lambda)$ 。由谱线的加和性可得:当 M 条谱线同时存在时,其数学描述为

$$\begin{aligned} f(\lambda) &= \sum_{i=1}^M I_i(\lambda) + I_B(\lambda) \\ &= \sum_{i=1}^M f_i(I_{0i}, \lambda_{0i}, \sigma_i, \lambda) + I_B(\lambda) \end{aligned} \quad (2.31)$$

其中, $I_B(\lambda)$ 为波长 λ_0 附近的背景值,可用 λ 的多项式表示。

令目标函数 F 为拟合误差的平方和,即

$$F = \sum_{k=1}^N |f(\lambda_k) - I_k|^2 \quad (2.32)$$

其中, I_k 、 λ_k 为实测数据点的坐标。这样,在 LS (least square, 最小平方误差) 准则(也即最小二乘准则)下,谱线拟合问题归结为求使目标函数 F 最小时,即

$$\min \left\{ \sum_{k=1}^N |f(\lambda_k) - I_k|^2 \right\} \quad (2.33)$$

成立时的谱线参数。

求解上述最优化问题方法很多^[89,92~94],如 Cauchy 法、直接搜索法、Newton-Raphson 法、单纯形法、DFP 法等。文献 [89] 基于非线性最小二乘算法,提出了一种效率高、稳定性高的新算法,具有良好的收敛性与适用性,允许的参数初值范围比较宽。

利用 Fourier 退卷积 (Fourier deconvolution)^[95] 和最大似

然恢复 (maximum likelihood restoration) 法^[54]解决光谱曲线拟合也十分有效。Fourier 变换光谱能同时接受与检测所有光谱元信息，对存在严重重叠的谱线或由于仪器函数影响造成的谱线增宽效应，可在频域进行退卷积处理。此时光谱仪视为一个信号处理系统，其传递函数为 $h(\lambda)$ ，仪器的输出信号 $y(\lambda)$ 可看作系统对输入信号 $I(\lambda)$ 卷积的结果（参看式 2.7、式 2.8），即

$$y(\lambda) = I(\lambda) * h(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x)h(\lambda - x)dx \quad (2.34)$$

上式的 Fourier 变换（参看式 2.9）为

$$Y(k) = I(k)H(k) \quad (2.35)$$

其中， $Y(k)$ 、 $I(k)$ 、 $H(k)$ 分别为 $y(\lambda)$ 、 $I(\lambda)$ 、 $h(\lambda)$ 的 Fourier 变换。由此可以方便地求出 $I(k)$ ，时域中繁复的退卷积处理就转化为频域中简单的乘除运算。

2.3.4.2 自适应滤波法

AF (adaptive filter, 自适应滤波器)^[56]将输出 $y(n)$ 与期望信号 $d(n)$ 相比较（如图 2.7），用它们之间的误差信号 $e(n)$ 控制 AF 系数的调节，动态寻优，最终求得最佳解以实现最佳滤波，图中 $x(n)$ 为参考输入。自适应滤波无需预先了解信号与噪声的相关函数，即使信号与噪声的自相关函数在滤波过程中随时间作慢变化，它也能自适应调节直到均方误差最小^[57]。

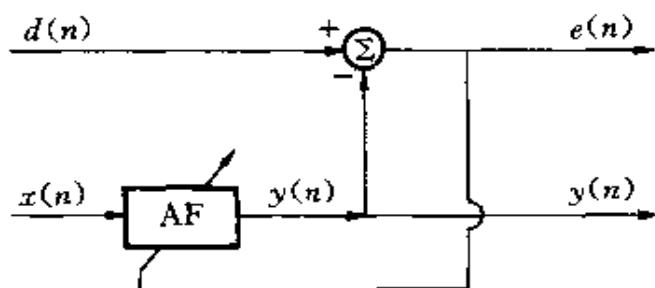


图 2.7 自适应滤波器模型

图 2.8 进一步示出自适应噪声抵消模型。其基本思想是选择与原始输入中噪声部分相关的干扰信号作为参考输入，用自适应滤波的方法抵消原始输入的噪声部分，从而提取出纯净的信号。实际应用中，滤波效果直接取决于原始输入中信号和噪声成分与参考输入的相关程度^[98~103]。

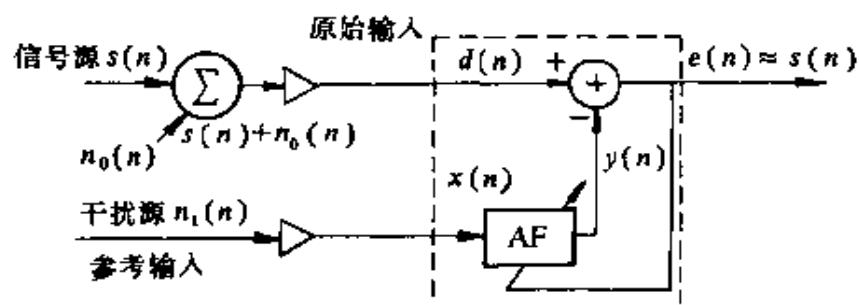


图 2.8 自适应噪声抵消模型

文献[98~103]将自适应滤波的基本概念与方法引入 ICP-AES 分析中，讨论了参考输入的选取方法，提出了背景干扰自适应抵消模型及谱线抽取模型，并对模拟与实测谱图数据进行处理，取得了良好的效果。

针对自适应滤波方法存在的缺点，即背景参考选取无通用方法及对分析线法的依赖，文献 [104] 进一步发展了 ICP-AES 自适应方法。对于组分已知的试样，如果试样的所有组分谱线都有对应的参考谱线，文献 [104] 的方法在分析准确度方面接近 Van Veen 等的 ICP-AES 卡尔曼滤波法。文献 [91, 105] 在提出的“基本仪器函数”概念的基础上，用多通道系统识别方法分离 ICP-AES 光谱重叠峰，进一步发展了自适应滤波法。

文献[106]讨论了在 Raman 光谱分析中采用自适应信号处理技术实现干扰中光谱信号的提取过程，并比较了横截形(transversed) 和格形滤波器在 LMS (least-mean-square，最小

均方误差)与MLS(modified-least-squares,修正的最小方差)准则下的处理结果。研究表明,在相同的信噪比情况下,自适应滤波得到的谱线分辨能力超过了Fourier变换法,其可以处理非平稳信号的特点是其他方法所不及的。

2.3.4.3 卡尔曼滤波法

近年来,数字信号处理中的最佳线性滤波理论已被用于光谱校正。其中利用卡尔曼滤波理论可以进行光谱信号中噪声的去除、重叠谱线的分解、仪器漂移的补偿矩阵及模型的建立等。

E. H. Van Veen 和 M. T. C. de Loos-Vollebregt 将线性递归滤波器——卡尔曼滤波器应用于 ICP-AES 中,在数据压缩、谱峰分离、干扰情况研究等方面进行了一系列富有创新意义的工作^[45~47]。

对 ICP-AES 分析而言,系统的状态方程为

$$C(\lambda_k) = IC(\lambda_{k-1}) \quad (2.36)$$

测量方程为

$$x(\lambda_k) = S^T(\lambda_k)C(\lambda_k) + n(\lambda_k) \quad (2.37)$$

此时将波长轴上的光谱数据视为时间序列。由于分析物的浓度不变,所以有上述状态方程。在状态方程中, I 为单位矩阵, $C(\lambda_k)$ 为一矢量,它的各分量为相应的各个待测元素的浓度。在测量方程中, $x(\lambda_k)$ 是波长为 λ_k 处的谱线表观浓度,也即谱线强度; $S^T(\lambda_k)$ 为 λ_k 处的灵敏度因子, $n(\lambda_k)$ 为在波长 λ_k 处的测量噪声,并假定为零均值的白色噪声。在状态方程与测量方程的基础上,通过对测得的谱图数据进行迭代滤波运算,可求得各待测元素的浓度。

灵敏度因子 $S^T(\lambda_k)$ (又称模型矢量)的确定是卡尔曼滤波法的核心。样品中含有多少种元素,就需要单独做多少次实验,用测得的光谱强度值除以标准溶液的浓度即得 $S^T(\lambda_k)$ 。

Van Veen 等的 ICP-AES 卡尔曼滤波法，其算法公式是在白色测量噪声条件下推导出来的，由于实际试样的复杂性，要搞清其中的所有组分是十分困难的。如果建立的状态方程和测量方程中仅考虑了试样的部分组分，那么未被考虑的组分谱线就会导致测量噪声偏离白噪声，从而引起模型误差。文献 [107~111] 提出了加权增量卡尔曼滤波法，它克服了 Van Veen 等的卡尔曼滤波法在有色噪声条件下的模型误差，因此有更广泛的适用范围，Van Veen 等的卡尔曼滤波法只是其在权函数为零条件下的一个特例。

文献 [112] 提出用并行卡尔曼滤波器网络进行误差校正，即采用一组（40 个或更多个）并行的最佳线性滤波器，对误差进行动态校正。这一方法具有优越的简便性、适用性，只需采集一次数据就可得到结果，这一算法的并行性也适于数字信号处理器（digital signal processor, DSP）并行处理。

2.3.4.4 基于数字化谱的方法

现有的 ICP-AES 分析仪器大多是基于单变量分析（univariate analysis）原理设计的，为克服光谱干扰而提出的各种校正方法也大多是从传统的单变量分析方法出发，只注重考虑一条或几条分析谱线。这样，实际测得的大部分数据信息均未被利用。

与传统方法不同，基于数字化谱的校正方法^[66]，从充分利用样品测量中已获取的大量谱线信息出发，采用多变量分析（multivariate analysis）方法与模式识别技术，探索一种全新的解决 ICP-AES 光谱干扰的方法。

所谓数字化谱，就是对某一给定波长范围内的光谱数据（波长、强度等）取 N 个采样点，用每一采样点所代表的波长对应的光谱发射强度值序列来表征测量结果。将这个 N 维矢量用

N 维超空间 (hyperspace) 中的一个点表示，超空间的坐标轴为各特定波长，光谱点的坐标为沿波长轴的位移，即该波长处的谱线强度。当许多测量光谱在超空间中表示时，就得到超空间中的一系列点，这些点之间的相互关系包含了待分析样品的有用信息。

文献 [113~117] 将多变量分析方法应用于 ICP-AES 分析中，采用模式识别、降维处理、因子分析等技术对模拟与实测谱图数据进行了处理，证明了基于数字化谱校正光谱干扰这一新方法的可行性。

众所周知，在低分辨率光谱和复杂混合物条件下，选取一条没有光谱干扰的分析线十分困难，甚至没有一条清晰的谱线存在。在使用基于数字化谱的多变量方法时，这个问题就不再存在，因为多变量分析从一大段光谱出发，缺少一条谱线和存在这条谱线都一样对分析有用，一种元素谱线的缺乏正提供了强有力的证据，证明在一个检测溶液中该元素不存在。

2.4 讨 论

在 ICP-AES 分析中光谱干扰及其校正的研究虽一直受到人们的重视，但至今仍存在不少问题。

①商品仪器的光谱干扰校正功能近年来无重大进展。对于 ICP 多色仪，通常用元素间干扰系数法与离峰分析法校正干扰。当组分间的干扰比较复杂，或被测组分含量相对低时，这类校正方法极易产生较大误差。

②对稀土元素等多谱线元素的痕量分析，一般采用可灵活选择分析谱线的 ICP 扫描谱仪或大型光栅摄谱仪，但在实际分

析中常常难以选择到完全不受其他谱线干扰的最灵敏的分析谱线。而现有的扫描单色仪及摄谱仪都无法对谱线重叠干扰进行有效的校正。

③一些元素在 ICP 中所激发的新谱线尚未被全部发现，因而不少光谱干扰情况也难以完全查明，这种现象在超高纯稀土元素的 ICP-AES 分析中尤为突出。

④大量基体在分析时导入 ICP 中，不仅会产生光谱干扰，而且会由于物理、化学、电离干扰等因素导致谱线强度发生变化，通常把这种非光谱干扰称为基体效应。由于基体效应在 ICP 分析中作用十分复杂，而且人们对基体效应产生的机理尚欠深入的了解，因此很难对基体效应进行定量的数学描述。

通过改进仪器设计，如采用高色散率和高分辨率的光谱仪器，用全息光栅代替刻线光栅以提高仪器光学质量，可以在一定程度上解决现有仪器中的一些光谱干扰问题，但这样做会使仪器的成本上升，而且也不能从根本上解决 ICP-AES 分析中的光谱干扰问题。

本书作者认为对这一类用传统分析理论与方法难以解决的问题，应更为重视学科间的交叉与渗透，否则难以有根本性的突破。

第3章 谱线拟合法

ICP-AES 分析中的光谱干扰可分为背景干扰及谱线重叠干扰两大类。背景干扰通常可用常量、波长的一次函数和波长的二次函数等表示。由谱线强度的加和性，可知波长相近的两条谱线重叠时，任一波长处的强度值等于两条单独谱线在此的强度值之和。从光谱谱线的加和性出发，可以认为任何实际的光谱干扰波形均是若干成分谱线(Gauss型、Lorentz型或Voigt型)与光谱背景(常量、波长的一次或二次函数)的叠加。光谱干扰的校正问题即可转化为如何根据实际分析情况，迅速而准确地完成波形的分解问题，这实际上是谱线拟合的问题^[54,87,88,90,92-95]。

谱线拟合实质上是一种分辨技术，即用数学方法将重叠的总响应曲线分开成单个组分响应的技术。这类方法首先通过理论或试样实测以确定各组分响应的模型，然后在某种最优准则下由总响应曲线数据按照某种算法来确定各组分响应模型的参数，从而达到分辨的目的。

本章将首先提出光谱干扰的数学模型，然后对谱线拟合最优化方法进行简要的讨论，最后提出一种新的算法^[89,90]。这一算法以非线性最小二乘算法为基础，用加约束条件、加权及绝对值变换等方法，使有约束规划问题转化为等价的无约束规划问题。这一算法具有良好的收敛性和适应性，允许的参数选择范围也比较宽，从而可以在不需要精确地估计谱线参数初值的

情况下，实现对谱峰重叠的光谱干扰校正。

3.1 光谱干扰的数学模型

理论与实际的研究已经指出^[37]，原子发射光谱的谱线波形不能只用单一的数学函数来描述。对于大多数原子或离子发射谱线，其波形是由于不均匀展宽所致，服从 Gauss 函数分布规律，而均匀展宽的谱线轮廓却总具有 Lorentz 曲线的形式。实际上，由于光谱仪器本身的作用，谱线还可近似用 Voigt 轮廓来表达，Voigt 型实际上是 Gauss 型与 Lorentz 型的卷积。为了简化计算便于分析运用，通常用 Pseudo Voigt 函数代替 Voigt 函数。

考虑到光谱谱线的加和性，任何实际的光谱干扰波形均可认为是若干个成分谱线（Gauss 型、Lorentz 型或 Voigt 型）与光谱背景（常量、波长的一次或二次函数）的叠加。如果以 I_0 、 λ_0 、 σ 分别表示谱线的峰值强度、中心波长与半宽度，光谱干扰的数学模型函数可表示为^[39]

$$f(\lambda, \theta) = \sum_{i=1}^M I_i(\lambda, I_{0i}, \lambda_{0i}, \sigma_i) + I_B(\lambda) \quad (3.1)$$

其中，

$$I_i(\lambda, I_{0i}, \lambda_{0i}, \sigma_i) = I_{0i} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\sigma_i} \right)^2 \right] \quad \text{Gauss 型曲线} \quad (3.2)$$

$$I_i(\lambda, I_{0i}, \lambda_{0i}, \sigma_i) = I_{0i} \left[1 - 4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\sigma_i} \right)^2 \right]^{-1} \quad \text{Lorentz 型曲线} \quad (3.3)$$

$$I_i(\lambda, I_{0i}, \lambda_{0i}, \sigma_i) = I_{bi} \left\{ \eta \left[1 + 4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\sigma_i} \right)^2 \right]^{-1} + (1 - \eta) \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\sigma_i} \right)^2 \right] \right\}$$

Pseudo Voigt 型曲线 (3.4)

代表 M 个成分谱线的函数，且式 (3.2) 至式 (3.5) 中， $i=1, 2, \dots, M$.

$$I_b(\lambda) = A + B\lambda + C\lambda^2 (3.5)$$

为光谱的背景干扰，参数 A, B, C 可调。 θ 是一个 $3M+3$ 维的参数矢量， $\theta = \{I_{01}, I_{02}, \dots, I_{0M}, \lambda_{01}, \lambda_{02}, \dots, \lambda_{0M}, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_M, A, B, C\}$ 。

由此，ICP-AES 中光谱干扰的校正问题，即转化为如何根据实际情况完成干扰波形的分解问题。

以误差平方和函数值作为模型函数 $f(\lambda, \theta)$ 对实验曲线的逼近程度的度量准则，则光谱干扰校正算法可归结为：求参数矢量 θ ，使评价函数 $F(\theta) = \sum_{k=1}^N [f(\lambda_k, \theta) - I_k]^2$ 为最小。其中， $(\lambda_k, I_k), k=1, 2, \dots, N$ 为实验曲线上 N 个数据采样点。

3.2 谱线拟合的数学基础

光谱曲线分离的拟合计算，也即光谱曲线的退卷积计算，应首先根据测量所得的光谱曲线，选择适当成分谱线的数学函数表达式，然后调整波长位置和谱线宽度、强度参数，使计算合成的谱线形状尽量与测量所得的谱线形状吻合。判断这类拟合计算效果的优劣，有不同的评价准则，在下一章讨论自适应滤

波时，将讨论最常用的两类评价准则：LMS 准则与 LS 准则。文献 [87, 89] 依据 LS 准则来判断拟合的结果，也即根据测量数据与计算数据之差的平方和最小来判断。

这样，ICP-AES 分析中光谱干扰的谱线分离问题即归结为如何使误差的平方和最小的拟合运算问题，即采用最小二乘拟合运算的最优化的问题。

一般的最优化过程首先要给可调参数一个初值，初值可以通过利用一个模型函数，根据系统以前的行为来估计，或者凭猜测或经验来定。然后可以逐步调整参数使函数值逐渐减小直至达到最优值，但此时效率极低。

效率较高的最优化方法在迭代过程中引入一些线性搜索方法，因而它不只是简单地计算每个参数的修正值，而且还用修正值确定今后的搜索方向，这就保证了每次迭代都使函数值减小，最后收敛到最小值^[93, 129~132]。

显然，作为一个最优化过程的结果得到的谱线拟合参数，既取决于拟合算法，也取决于参数初值的选取。一般来说，相符合的解不是唯一的。光谱曲线退卷积的计算更为复杂，通常有多种可能的拟合，拟合结果与谱线函数的形式、参数初值及拟合算法有关。

选取参数初值，首先要考察实验光谱数据，以便对成分谱线的峰值位置作出很好的估计；但当成分谱线峰值靠得很近，趋于重叠时，估计它们的峰值位置会变得相当困难，这时可以根据函数理论，利用谱线的二阶微商数据，把成分谱线的峰值位置同相应的二阶微商曲线的最小值位置联系起来。可以证明^[93]，当成分谱线距离足够宽以至于可以用计算方法进行分离时，其二阶微商曲线的最小值位置与对应的光谱曲线中成分谱线的峰值位置间的位移量和它与相邻成分谱线的重叠程度有

关，位移的方向和大小取决于成分谱线间的距离和数学函数形式。Geoffrey C. Allen^[93]对重叠的 Gauss 型谱线和重叠的 Lorentz 型谱线分别进行了实验，得到了原始谱线与其二阶微商曲线的对照。实验证明，无论是 Gauss 型函数还是 Lorentz 型函数的曲线，当成分谱线间的距离变大时，上述位移随之减小。

对于由两个不相同的谱线严重重叠构成的不对称双重线，通常能从谱线形状的不对称性推断出有两个成分谱线存在，但这里可能的拟合方案通常会有很大的不确定性。由类似的讨论可知，相同谱线重叠构成的对称双重线同样可能有多种拟合方案。

显然，由若干个成分谱线合成的谱图可分解成任意多的成分谱线，相反，只有当分解的谱线数少于实际存在的谱线数时，才可能得出满意的拟合结果。

3.2.1 Cauchy 法

Cauchy 法已相当成熟。若研究对象是二维函数，则相当于找出平面 $Z=F(x_1, x_2)$ 的最快下降方向。设函数可微，从点 (x_1, x_2) 偏移一小步 (δ_1, δ_2) 处的函数值由 Tailor 级数展开得

$$\begin{aligned} F(x_1 + \delta_1, x_2 + \delta_2) - F(x_1, x_2) \\ \approx \delta_1 \frac{\partial F}{\partial x_1} + \delta_2 \frac{\partial F}{\partial x_2} \\ = (\delta_1^2 + \delta_2^2)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \cos\theta \quad (3.6) \end{aligned}$$

式中， θ 是步积 (δ_1, δ_2) 与梯度矢量 (g_1, g_2) 在点 (x_1, x_2) 处的夹角， $g_1 = \frac{\partial F}{\partial x_1}$, $g_2 = \frac{\partial F}{\partial x_2}$ 。

最快的下降方向应出现在 $\cos\theta = -1$ 处，故得 $(\delta_1, \delta_2) = (-\lambda g_1, -\lambda g_2)$. 这个问题更一般地表示为：求 λ 使 $\Phi(\lambda)$ 最小，其中，

$$\Phi(\lambda) = F(x_1 - \lambda g_1, x_2 - \lambda g_2, \dots, x_n - \lambda g_n) \quad (3.7)$$

求出 λ 值后，再重复以上过程直至达到完全收敛。

可以严格证明，Cauchy 法导致有一个或多个局部最小值的连续函数收敛，但其速度极慢。

3.2.2 直接搜索法

直接搜索法是把初值 (x_1, x_2, \dots, x_n) 用 $(x_1 + \lambda_1, x_2, \dots, x_n)$ 代替，然后再用 $(x_1 + \lambda_1, x_2 + \lambda_2, \dots, x_n)$ 等等一直这样代换下去，直到所有参数均调整好。这个总过程再重复进行，直至修正值 $(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ 足够小。寻找适当的 λ_i 值问题与 Cauchy 法中的使 $\Phi(\lambda)$ 最小时的作法相同。

由于这种搜索过程是使 $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 减小，直到所有的梯度分量 g_i 为零，其中， $i=1, 2, \dots, n$. 此方法的收敛特性与 Cauchy 法相似，但它可用于一阶微商不存在或很难求出的场合。

3.2.3 Newton-Raphson 法

目标函数要有一个极小值，则必须是曲线，即二阶微商应不等于零。Newton-Raphson 法就是考虑了这个性质。在 Taylor 展开式中，它不仅像 Cauchy 法那样保留一阶微商项，还保留二阶微商项，因此展开式变为

$$\begin{aligned} & F(x_1 + \delta_1, x_2 + \delta_2, \dots, x_n + \delta_n) - F(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ & \approx \sum_{i=1}^n \delta_i g_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \delta_i G_{ij} \delta_j \end{aligned} \quad (3.8)$$

其中，已定义

$$G_{ij} = \frac{\partial^2 F(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i \partial x_j} \quad (3.9)$$

可微函数的极小值处，一阶微商为零，假设二阶以上微商可忽略，则式 (3.8) 成立，且有

$$g_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n G_{ij} \delta_j = 0 \quad (3.10)$$

这样，求 δ_i 值的问题就归结为解 n 个线性方程求 n 个未知数。然后以 $x_i + \delta_i$ 代替 x_i 重复上述过程直至函数值达到最小。

若近似式 (3.8) 成立，则 Newton-Raphson 法是精确的。可以证明，当二阶微商矩阵 $G = (G_{ij})_{n \times n}$ 是正定的，且初值 (x_1, x_2, \dots, x_n) 较接近最佳值时，此迭代是平方收敛的，因而算法效率很高。但如果初值选择不当，用此算法往往不能收敛，或者可能收敛到常值点，因为它只是搜索一阶微商为零的点而不能区别它是真正的最小值点还是常值点。

利用修正值 $(\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n)$ 作为搜索方向就可以解决上述问题。采用类似于由式 (3.7) 求 $\Phi(\lambda)$ 最小值的方法可找到因子 λ ，使最小值点附近的二阶微商矩阵正定，但已证明，即使这样在有些场合仍可能不收敛。

3.2.4 单纯形法

n 维空间中的单纯形（也称单体，simplex）是指一个有若干个面和 $n+1$ 个顶点的物体，例如三角形和四面体分别是二维和三维空间中的单纯形。单纯形方法最初由 Spendley 等人^[129] 提出，它用迭代的方法，通过把一些特殊点反射到另一些点形成母平面，而逐步使单纯形逼近最佳参数值位置。当单纯形移至最佳值点附近时，可压缩单纯形，以更精确地定出它的位置。

与前述几种方法相比，这种方法更多地是靠推理，而且受即时地形的影响也较小。

Nelder 和 Mead 发展了单纯形法^[130]，允许在每次迭代中都能进行反射、扩展和压缩，因而发展后的算法对于确定的、可微的目标函数的最小值求取效率很高，但变量数增至 5 个以上时，效率将降低。

3.2.5 广义最小二乘法

研究的主要问题是通过调整参数值使理论计算模型与实际测量结果相符，用公式表示就是求估计值与实测值间方差的最小值。虽然前述方法都可解决这个问题，但寻求一种基于特定目标函数形式以减少需估计的函数值数目的方法将会十分有益，广义最小二乘法就有这个特点^[131]。此方法中目标函数的形式是以 m 个数值点的值表示的，即

$$F(x) = \sum_{k=1}^m [f^{(k)}(x)]^2 \quad m \geq n \quad (3.11)$$

其中， x 即位置 (x_1, x_2, \dots, x_n) ， $f^{(k)}(x)$ 定义为

$$f^{(k)}(x) = f_{\text{估计}}^{(k)}(x) - f_{\text{测量}}^{(k)}(x) \quad (3.12)$$

这里， k 代表第 k 个数据点。

设从最小值的估计位置 ξ 开始迭代，真实最小值在 $\xi + \delta$ 处，对式 (3.11) 求导得

$$\sum_{k=1}^m g_i^{(k)}(\xi + \delta) \cdot F^{(k)}(\xi + \delta) = 0 \quad (3.13)$$

其中， $i=1, 2, \dots, n$ 。上式左边用 Tailor 级数前两项近似，得

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^m \left\{ g_i^{(k)}(\xi) \cdot f^{(k)}(\xi) + \sum_{j=1}^n [G_{ij}^{(k)}(\xi) \cdot f^{(k)}(\xi) \right. \\ & \left. + g_i^{(k)}(\xi) \cdot g_j^{(k)}(\xi)] \delta_j \right\} \approx 0 \end{aligned}$$

$$i = 1, 2, \dots, n \quad (3.14)$$

进一步假设 $G_{ij}^{(k)}(\xi) \cdot f^{(k)}(\xi)$ 的和可忽略，得

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \left\{ \sum_{k=1}^m g_i^{(k)}(\xi) \cdot g_j^{(k)}(\xi) \right\} \delta_j \\ &= - \sum_{k=1}^m g_i^{(k)}(\xi) f^{(k)}(\xi) \\ & \quad i = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (3.15)$$

解此线性方程组可求出修正值 δ .

广义最小二乘法在实际应用时可能会出现振荡或不收敛的情况。本章第 3.4 节将讨论一种考虑 ICP 发射光谱特点而改进的算法。

3.2.6 Davison 法

Davison 法的提出，是基于对 Cauchy 法中搜索方向的研究^[133]，即

$$\delta_i = - \sum_{j=1}^n I_{ij} \cdot g_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.16)$$

其中， I_{ij} 是单位矩阵 I 的元素， g_j 是目标函数梯度的第 j 个分量。Newton-Raphson 方法的搜索方向为

$$\delta_i = - \sum_{j=1}^n (G^{-1})_{ij} \cdot g_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.17)$$

故 Davison 方法中第 k 次迭代的搜索方向为

$$\delta_i^{(k)} = - \sum_{j=1}^n H_{ij}^{(k)} \cdot g_j^{(k)} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.18)$$

这里 $H^{(k)}$ 是正定矩阵，通常初值定为单位阵。 $H^{(k+1)}$ 要通过矢量 $\sigma^{(k)}$ 和 $\gamma^{(k)}$ 计算得到，其中，

$$\begin{aligned} \sigma^{(k)} &= (x_1^{(k+1)}, x_2^{(k+1)}, \dots, x_n^{(k+1)}) - (x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_n^{(k)}) \} \\ \gamma^{(k)} &= (g_1^{(k+1)}, g_2^{(k+1)}, \dots, g_n^{(k+1)}) - (g_1^{(k)}, g_2^{(k)}, \dots, g_n^{(k)}) \} \end{aligned} \quad (3.19)$$

最小二乘的曲线拟合问题.

3.3.1 DFP 法^[37]

DFP 法将非线性问题逐次线性化，从而形成迭代，即预先给定一组参数初值，然后计算对各参数的修正量，并以此决定下一次的搜索方向，使评价函数逐步减小直至达到最小值。具体的迭代过程如下所示。

- ① 给定初始点 $\theta^{(0)}$ 、初始矩阵 $H^{(0)}$ 及 $\epsilon > 0$ 、 $0 \Rightarrow k$ 。
- ② 令 $S^{(k)} = -H^{(k)} \nabla F(\theta^{(k)})$ ， $\theta^{(k+1)} = \theta^{(k)} + \lambda_k S^{(k)}$ 。式中的 λ_k 是使下式成立的 λ 值，即

$$F(\theta^{(k)} + \lambda_k S^{(k)}) = \min_{\lambda \geq 0} F(\theta^{(k)} + \lambda S^{(k)})$$

$$\textcircled{3} g^{(k)} = \nabla F(\theta^{(k)})$$

如果 $\|g^{(k)}\| < \epsilon$ (判别收敛准则)，则令

$$\theta^* = \theta^{(k+1)}$$

迭代终止，否则继续。

- ④ $k+1 \Rightarrow k$ ，求出 $g^{(k)}$ ，按

$$\begin{aligned} H^{(k)} &= H^{(k-1)} + \sigma_k \sigma_k^T / (\sigma_k^T \sigma_k) \\ &- H^{(k-1)} Y_k Y_k^T H^{(k-1)T} / (Y_k^T H^{(k-1)} Y_k) \quad (3.20) \end{aligned}$$

修正 $H^{(k)}$ ，并回到②。式中，

$$\sigma_k = \theta^{(k)} - \theta^{(k-1)}, Y_k = g^{(k)} - g^{(k-1)}$$

上述迭代过程由子程序 DFP 来完成。图 3.1 示出子程序 DFP 的流程图。子程序 DFP 的功能是求出 $F(\theta)$ 达最小值的最佳参数矢量 θ 。

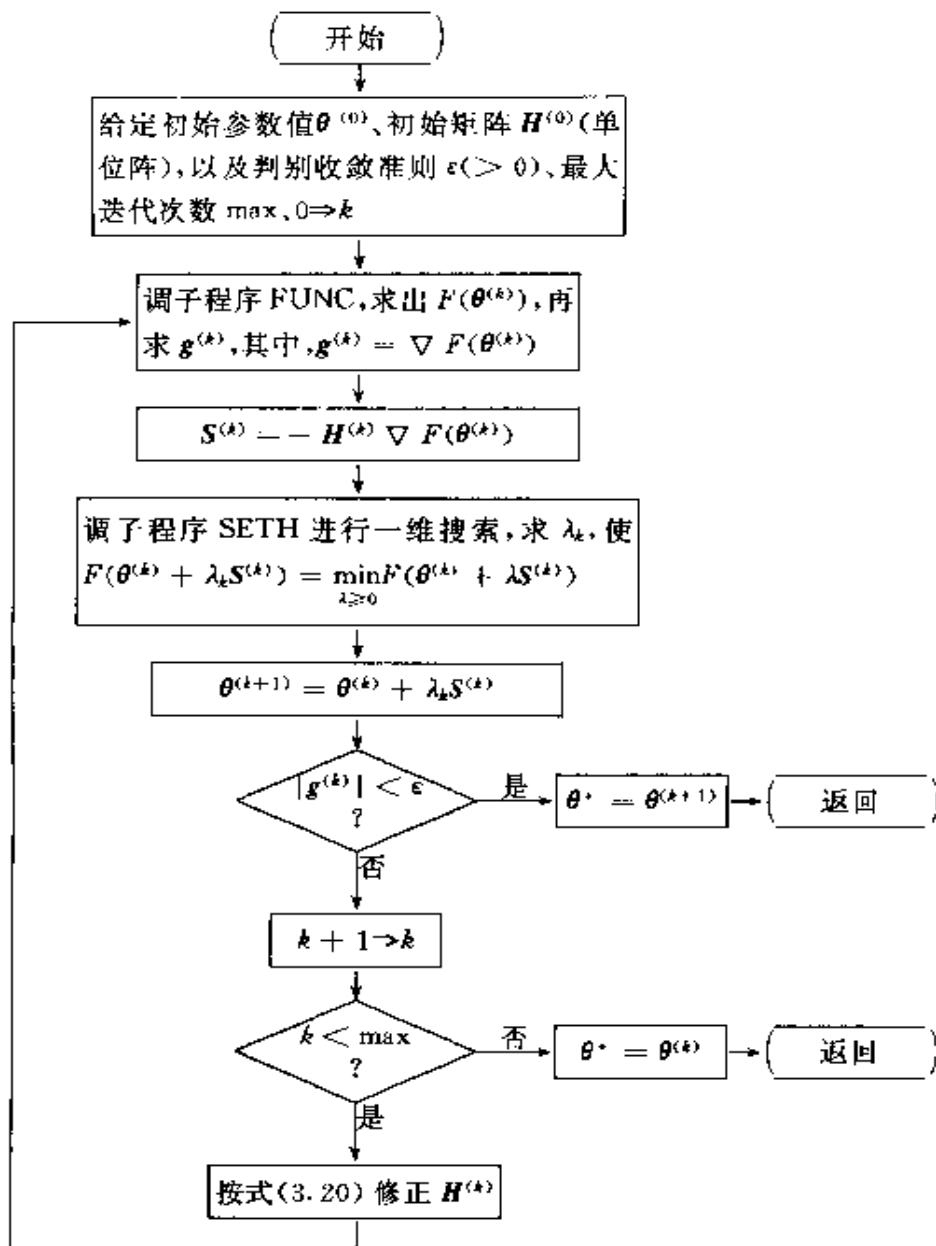


图 3.1 子程序 DFP 的流程图

文献 [87] 就一些干扰元素谱线对分析线的重叠干扰情况进行了模拟实验。模拟数据表明，在参数初值质量较好，即初值距离最佳值点较近时，DFP 法对迭代超线性收敛。图 3.2 为

DFP 法的主程序框图 .

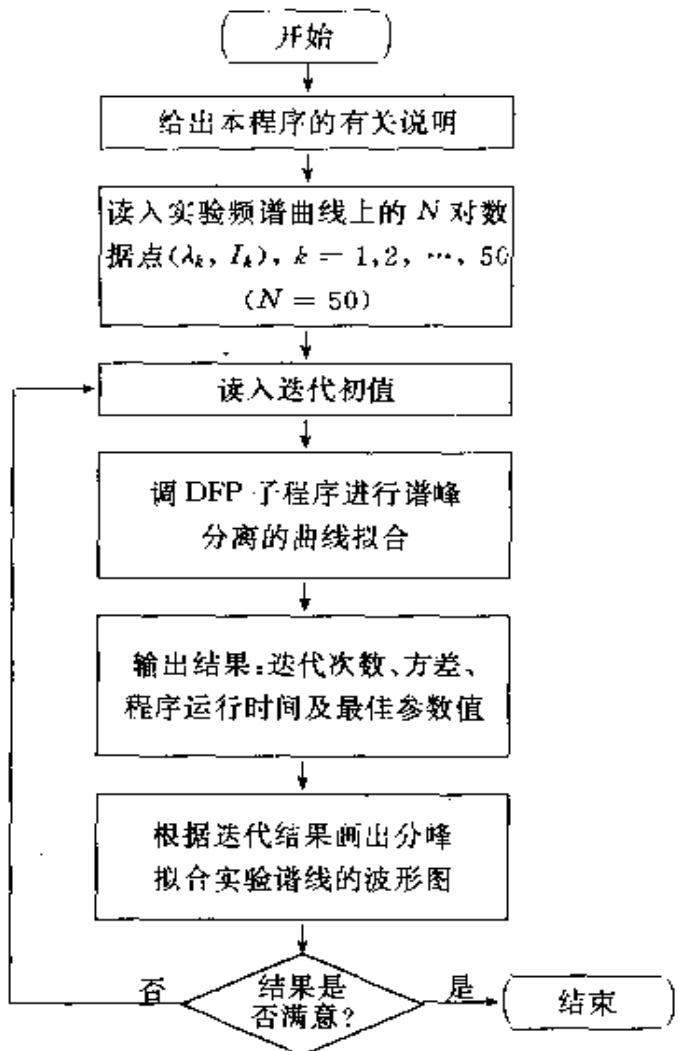


图 3.2 主程序框图

3.3.2 模拟数据

利用图 3.1、图 3.2 程序，文献 [87] 进行了大量模拟谱线的分峰拟合计算，模拟仿真时以 Gauss 曲线模拟光谱波形曲线。表 3.1 示出 Gauss 曲线的强度分布。

表 3.1 Gauss 曲线强度分布

| $(\lambda - \lambda_0) / \sigma$ | 0.0 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| I/I_0 | 1.000 | 0.841 | 0.500 | 0.210 | 0.063 | 0.013 | 0.002 |

表 3.1 中, I 为谱线强度, I_0 为特征谱线峰值强度, σ 为谱线半宽值, λ 为谱线波长变量, λ_0 为谱线峰值处波长, 即中心波长. 由表 3.1 可以发现, 在距峰值位置 2.5σ 以外的波长处, 谱线强度已降到峰值的 1% 以下, 据此可以将两谱线间的干扰情形定量地进行分类 (设 $\Delta = |\lambda_2 - \lambda_1|$ 为谱线间距).

① $\Delta < 2.5 \min(\sigma_1, \sigma_2)$. 此时两峰严重重叠而难以分辨子峰, 既有峰变形又有峰移位, 并严重影响峰值大小. 图 3.3 示出这种类型的光谱曲线及其拟合曲线.

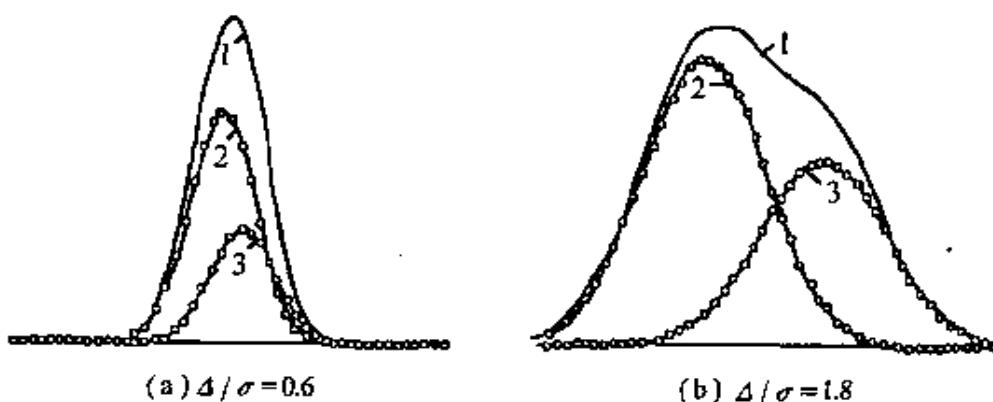


图 3.3 $\Delta / \sigma < 2.5$ 时的严重重叠频谱线及其拟合分峰曲线

1——实验谱线; 2, 3——拟合曲线

② $2.5 \min(\sigma_1, \sigma_2) < \Delta < 5.0 \ min(\sigma_1, \sigma_2)$. 此时两峰部分重叠, 并有峰形变化, 但一般子峰峰值位置可辨. 图 3.4 示出这种类型的光谱曲线及其拟合曲线.

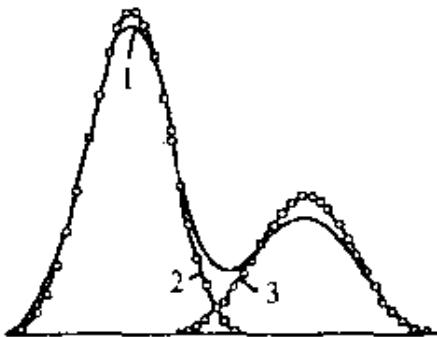


图 3.4 $2.5 < \Delta/\sigma < 5.0$ 时，部分重叠的频谱线及其拟合分峰曲线
1——实验谱线；2、3——拟合分峰曲线

③ $\Delta/\sigma > 5.0$ $\min(\sigma_1, \sigma_2)$. 此时两峰几乎不重叠，干扰很小.
图 3.5 示出这种类型的光谱曲线及其拟合曲线.

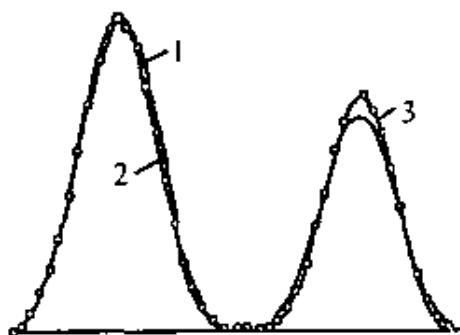


图 3.5 $\Delta/\sigma > 5.0$ 时，几乎不重叠的频谱线及其拟合分峰曲线
1——实验谱线；2、3——拟合分峰曲线

其中， $\min(\sigma_1, \sigma_2)$ 表示 σ_1 与 σ_2 中的较小值.

经过用几百组数据进行实验后发现，程序迭代出的最后结果收敛与否，能否收敛到标准值附近的一个很小区域，在很大程度上取决于参数初值的选取. 具体来说，关于谱线峰值、谱

峰位置以及谱线半宽度的初值大小对迭代结果的影响，分别如表 3.2、表 3.3 及表 3.4 所示。

(1) 谱线的峰值

谱线峰值的大小受多种因素影响，如元素的固有性质、光谱仪条件等。在其他参数保持不变的情况下，变动峰值初值对结果的影响示于表 3.2。

表 3.2 峰值初值对迭代结果的影响

| 谱 线 峰 值 | | 迭 代 结 果 | |
|---------|-----------|---------|---------|
| 标 准 值 | 迭 代 用 初 值 | 总 方 差 | 迭 代 次 数 |
| 7.0 | 7.60 | 0.098 | 10 |
| | 7.85 | 0.069 | 9 |
| | 8.20 | 0.061 | 9 |
| | 8.45 | 0.050 | 13 |
| | 8.70 | 0.066 | 13 |

从表 3.2 所列结果可以看出，本法不要求峰值初值十分准确，在一个较大的初值范围内其迭代结果差别不大，故可用实测的峰值作为初值进行迭代。

(2) 谱峰的位置

谱线峰位的初值选定对迭代结果影响较大。表 3.3 列出了在其他参数保持不变的情况下，变动峰位初值对迭代结果的影响。

表 3.3 峰位初值对迭代结果的影响

| 谱 线 峰 位 /nm | | 迭 代 结 果 | |
|-------------|-----------|---------|---------|
| 标 准 值 | 迭 代 用 初 值 | 总 方 差 | 迭 代 次 数 |
| 10.0 | 9.28 | 0.098 | 9 |
| | 9.35 | 0.182 | 7 |
| | 10.35 | 0.089 | 10 |
| | 11.00 | 0.164 | 11 |

(3) 谱线的半宽度

谱线半宽度的大小决定了峰的形状，表 3.4 所示为在其他参数保持不变的情况下，变动谱线半宽度对迭代结果的影响。

表 3.4 谱线半宽度初值对迭代结果的影响

| 谱线半宽度/nm | | 迭代结果 | |
|----------|-------|-------|-------|
| 标准值 | 迭代用初值 | 总方差 | *迭代次数 |
| 4.0 | 3.55 | 0.050 | 11 |
| | 3.85 | 0.048 | 13 |
| | 4.20 | 0.092 | 10 |
| | 4.45 | 0.105 | 8 |

从表 3.4 可见，谱线半宽度初值的大小对迭代结果影响不太大，大约在标准值的 $\pm 10\%$ 之内的初值均可得出较满意的结果。

谱峰分离拟合问题中的评价函数 $F(\lambda, \theta)$ ，其参数矢量 θ 的维数随子峰的数目的 3 倍增加，因此对多重叠峰的分峰拟合计算是一个高维参数矢量的优化问题。如何迅速、准确地使迭代最后收敛于最佳参数值，对发展拟合分峰方法的意义非常重大。

3.4 基于非线性最小二乘法的光谱干扰校正

前面已经指出广义最小二乘法在实际应用时，可能会出现振荡或不收敛的情况，这就需要根据实际应用情况对广义最小二乘法进行改进。文献 [89, 90, 127] 提出了一种以非线性最小二乘算法为基础的新方法（本节讨论时简称为新方法）。该方

法的参数初值可在较宽的范围内选定，且迭代结果令人满意。这一方法的提出大大拓宽了参数初值的可选范围，免去了通常最优化方法中需先优化参数初值的工作，从而可以实现方便、迅速的谱峰分离。

3.4.1 约束条件的处理

在把谱峰分离拟合问题处理成式(3.1)所示的无约束最小化问题而进行的实验中，发现有时会出现迭代结果峰值强度 I_{oi} 收敛到负值的情况。理论上也证明， θ 在可行域 D_p 之外存在驻点^[135]，很容易因 θ 的初值质量不佳而在 D_p 之外假收敛，尤其在谱线重叠程度较大，初值较难给出理想估计的情况下，若不考虑约束，则难以收敛到最佳值点。

为此加约束条件 $I_{oi} > 0, i=1, 2, \dots, M$ 。即问题转化为：求参数矢量 θ ，使评价函数

$$F(\theta) = \sum_{k=1}^N [f(\lambda_k, \theta) - I_k]^2 \quad (3.21)$$

达最小，且 $I_{oi} > 0, i=1, 2, \dots, M$ 。

但是这种不等式约束下的规划问题较之无约束规划问题和等式约束下的规划问题要复杂得多，通常要用有约束规划的方法求解，这势必将增加运算的复杂性及所需时间。

在这种情况下，考虑用对变量作变换(transformation)而保持目标函数不变的方法来消去约束。对这种 $I_{oi} > 0$ 的正性约束，变换公式可为

$$I_{oi} = y_i^2$$

$$I_{oi} = \exp y_i$$

$$I_{oi} = |y_i|$$

在综合考虑各方面的因素后，令

$$I_{0i} = |y_i| \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (3.22)$$

这样, 对于参数矢量 $\theta_y = \{y_1, y_2, \dots, y_M, \lambda_{01}, \lambda_{02}, \dots, \lambda_{0M}, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_M, A, B, C\}$ 来说, 式 (3.21) 所示的规划问题就转化为无约束的非线性极小化规划问题.

3.4.2 迭代过程

为加速迭代运算的进程, 可在前述广义最小二乘法的基础上作一些改进. 实验结果表明, 加了约束条件以后可避免因 θ 的初值质量不佳而引起假收敛的情况, 谱峰分离拟合的效果较令人满意. 下面给出算法的基本步骤^[135].

①人为指定参数初值 $\theta^{(0)}$, 并记

$$\theta = \theta^{(0)} + \Delta$$

$$\theta = \{\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{3M+3}\}$$

$$= \{y_1, y_2, \dots, y_M, \lambda_{01}, \lambda_{02}, \dots, \lambda_{0M}, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_M, A, B, C\}$$

$$\Delta = \{\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_{3M+3}\}$$

此时将求解 θ 的问题转化为求解 Δ 的问题.

②利用 Tailor 展开, 对评价函数 $F(\theta)$ 在 $\theta^{(0)}$ 处展开, 并略去 Δ 的二次及更高次项, 得到

$$F(\theta) \approx F^{(0)} + \sum_{j=1}^L \frac{\partial F^{(0)}}{\partial \theta_j} \cdot \Delta_j$$

其中, $F^{(0)} = F(\theta^{(0)})$, $\frac{\partial F^{(0)}}{\partial \theta_j} = \left. \frac{\partial F(\theta)}{\partial \theta_j} \right|_{\theta=\theta^{(0)}}$, $j = 1, 2, \dots, L$, L 是

矢量 θ 的秩. 易见, $F^{(0)}$ 和 $\frac{\partial F^{(0)}}{\partial \theta_j}$ 均为已知值.

故评价函数 $F(\theta)$ 可重新近似表示为

$$F(\theta) = \sum_{k=1}^N \left[\left(F^{(0)} + \sum_{j=1}^L \frac{\partial F^{(0)}}{\partial \theta_j} \cdot \Delta_j \right) - I_k \right]^2 \quad (3.23)$$

求使 $F(\theta)$ 达最小的 Δ , 从而得到方程组

$$A\Delta = b \quad (3.24)$$

其中, A 是 $N \times L$ 维矩阵, b 是 N 维矢量, 且

$$\begin{aligned} A &= (a_{ij})_{N \times L} \quad a_{ij} = \sum_{k=1}^N \frac{\partial F_k^{(0)}}{\partial \theta_i} \cdot \frac{\partial F_k^{(0)}}{\partial \theta_j} \\ i &= 1, 2, \dots, N \quad j = 1, 2, \dots, L \\ b &= (b_1, b_2, \dots, b_N) \quad b_i = \sum_{k=1}^N \frac{\partial F_k^{(0)}}{\partial \theta_i} [F_k^{(0)} - I_k] \end{aligned}$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

$F_k^{(0)}$ 和 $\frac{\partial F_k^{(0)}}{\partial \theta_i}$, $k=1, 2, \dots, N$ 分别表示在第 k 个数值点上 $F^{(0)}$ 和 $\frac{\partial F^{(0)}}{\partial \theta_i}$ 的值.

求解方程组 (3.24), 即可得到 Δ 值.

③以 $\theta = \theta^{(0)} + \Delta$ 作新一轮迭代的初始值, 重复步骤①、②, 直到 $|\Delta|$ 小于某一给定值为止.

上述基本算法对参数初值 $\theta^{(0)}$ 的质量要求较严格, 即只有当 $\theta^{(0)}$ 距离最佳值很近时, 才能收敛. 为了拓宽参数初值的可行范围, 增强算法的收敛性能, 求解 Δ 的过程中, 在方程组 (3.24) 中 A 矩阵的对角线元素上加一个因子 d ($d \geq 0$), 即令

$$a_{ii} = a_{ii} + d \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.25)$$

因子 d 的选取原则是: 在保证可以收敛的情况下, 为减少迭代次数, 宜选较小的值; 当不能保证评价函数值 $F(\theta^{(k)})$ 比前一轮迭代时的值 $F(\theta^{(k-1)})$ 小时, 则应选较大的值.

考虑到实验误差的存在,在上述迭代过程中引入权重. Rolllet 指出在最小二乘修正过程中引入权重能带来多种好处,如检测实验数据存在的误差,估计优化参数的精确度,提高算法的收敛能力等.

经过理论研究与实算试验,在谱峰分离拟合过程中,取权重

$$W_k = \frac{1}{I_k} \quad (3.26)$$

因此,可将式 (3.23) 改写为

$$\begin{aligned} F(\theta) &= \sum_{k=1}^N W_k \left[\left(F^{(0)} + \sum_{j=1}^L \frac{\partial F^{(0)}}{\partial \theta_j} \cdot \Delta_j \right) - I_k \right]^2 \\ &= \sum_{k=1}^N \frac{1}{I_k} \left[\left(F^{(0)} + \sum_{j=1}^L \frac{\partial F^{(0)}}{\partial \theta_j} \cdot \Delta_j \right) - I_k \right]^2 \end{aligned} \quad (3.27)$$

3.4.3 模拟数据

模拟仿真结果表明,只要采样点数足够多,即 N 足够大,本节讨论的新方法就可以对4个以上重叠谱峰进行分离.但考虑到这在实际工作中并无多大意义,故此处只列举到四重峰的例子.下面讨论的计算机模拟谱图的采样点均为 $N=100$.

(1) 新方法与 DFP 法的比较

模拟仿真结果表明,当成分谱线重叠程度不大(即 $\Delta\lambda \geq \max\left[\frac{1}{2}\sigma_i, \frac{1}{2}\sigma_j\right]$, $\Delta\lambda$ 为相邻两谱线波长位置间的距离, σ 为谱线半宽)时,DFP 算法常常有较快的收敛速度;但当成分谱线重叠程度较大(即 $\Delta\lambda < \min\left[\frac{1}{2}\sigma_i, \frac{1}{2}\sigma_j\right]$)时,它常因参数初值估计得不理想而在迭代进行到一定程度时收敛效率降低,甚至出

现假收敛或不收敛的情况，而新方法增加了正性约束条件，使谱线分离拟合问题成为有约束最小化规划问题，从而大大减少了出现假收敛的可能性，拓宽了可行参数初值的范围，新方法采用加权和在 A 矩阵对角线元素上加 d 因子等手段，加速了迭代进程，增强了算法的收敛能力，故新方法可以在较大的参数初值范围内使迭代迅速收敛到最佳值。表3.5列出在相同参数初值的情况下分别用 DFP 法和新方法对重叠谱图进行处理的结果比较。表中 e_r (relative error) 为相对误差值。

(2) 初值对新方法收敛性的影响

表3.6以改进后新方法对几种重叠程度大的重叠谱线的分峰拟合计算为例，说明初值对新方法收敛性的影响。

从表3.6所列数据及大量实验结果可看出，峰值位置波长值、峰值光强和谱线半宽度参数的初值估计质量的好坏对拟合结果的影响程度是不一样的。首先，作为背景描述的二次函数参数 A 、 B 、 C 的初值选取，对拟合结果影响不显著，可在很大范围内取值，此处是以实测背景为初值的；其次，峰强和半宽度的初值也可在较宽的范围内取值，而不至于使迭代结果不收敛，但峰值位置波长值则要求初值估计离真值较接近，否则会延缓迭代的收敛，甚至造成不收敛，而这个要求在大部分实际分析中是不难满足的。

(3) 计算机模拟

采用新方法，用计算机模拟仿真处理的典型谱线重叠情形如表3.7所示。峰强与半宽度的初值可取的范围很宽，但峰值波长值则希望初值选取尽量接近真值。表3.7所示初值均是在 CRT 上显示的谱图中读取的，图3.6表明均取得理想的迭代结果。即使对完全重叠的光谱干扰（图3.6 (b)）的校正，新方法也具有较宽的参数初值范围与良好的收敛性。

表 3.5 新方法与 DFP 法分峰拟合结果比较

| 号 | 初 值 估 计 | | | 拟 合 结 果 | | | | 方法 | | | | |
|---|-----------------------|-------|--------------------|--------------------|-----------------------|-------|--------------------|-------|------|-----------------------|----------------------|-------|
| | λ_0/nm | I_c | σ/nm | $F(\theta)$ | λ_0/nm | I_0 | σ/nm | A | B | $F(\theta)$ | e_r | |
| 1 | 10.22 | 320.0 | 0.18 | 9.26×10^5 | 10.20 | 300.0 | 0.15 | 67.84 | 1.80 | 2.82×10^{-5} | 1.4×10^{-6} | 新方法 |
| | 10.26 | 324.0 | 0.14 | | 10.30 | 200.0 | 0.10 | | | | | DFP 法 |
| | 11.11 | 495.0 | 0.21 | 3.32×10^5 | 10.20 | 300.0 | 0.15 | 67.83 | 1.80 | 8.20×10^{-4} | 2.2×10^{-5} | DFP 法 |
| | 11.24 | 236.0 | 0.30 | | 11.10 | 250.0 | 0.15 | 61.20 | 0.00 | 5.22×10^{-6} | 6.6×10^{-7} | 新方法 |
| 2 | 11.35 | 190.0 | 0.55 | 8.26×10^5 | 11.10 | 250.1 | 0.15 | 61.18 | 0.00 | 4.70×10^{-4} | 4.2×10^{-5} | DFP 法 |
| | 12.60 | 290.0 | 1.68 | | 11.15 | 300.0 | 0.42 | | | | | DFP 法 |
| | 13.56 | 100.0 | 2.56 | | 11.49 | 104.0 | 0.36 | | | | | 新方法 |
| | | | | | 12.50 | 247.0 | 1.39 | | | | | DFP 法 |

表 3.6 参数初值对新方法收敛性的影响

| 序号 | 初值估计 | | | 拟合结果 | | | 迭代次数 | |
|----|-----------------------|-------|--------------------|--------------------|-----------------------|-------|--------------------|----|
| | λ_0/nm | I_0 | σ/nm | $F(\theta)$ | λ_0/nm | I_0 | σ/nm | |
| 1 | 10.01 | 224.0 | 0.25 | 1.54×10^5 | 10.00 | 200.0 | 0.22 | 5 |
| | 10.21 | 322.0 | 0.28 | 1.54×10^5 | 10.22 | 300.0 | 0.22 | |
| | 9.98 | 210.0 | 0.40 | 8.03×10^5 | 10.00 | 200.0 | 0.22 | |
| | 10.23 | 310.0 | 0.40 | 8.03×10^5 | 10.22 | 300.0 | 0.22 | 7 |
| | 10.02 | 235.0 | 0.36 | 5.08×10^5 | 10.00 | 200.0 | 0.22 | |
| | 10.19 | 318.0 | 0.29 | 2.33×10^5 | 10.22 | 300.0 | 0.22 | |
| | 9.97 | 195.0 | 0.35 | 9.57×10^5 | 10.00 | 200.0 | 0.22 | 5 |
| 2 | 10.18 | 290.0 | 0.30 | 9.57×10^5 | 10.22 | 300.0 | 0.22 | |
| | 10.21 | 316.0 | 0.20 | 9.57×10^5 | 10.20 | 300.0 | 0.15 | 10 |
| | 10.27 | 320.0 | 0.15 | 9.57×10^5 | 10.30 | 200.0 | 0.10 | |
| | 10.22 | 320.0 | 0.18 | 9.26×10^5 | 10.20 | 300.0 | 0.15 | |
| | 10.26 | 324.0 | 0.14 | 9.26×10^5 | 10.30 | 200.0 | 0.10 | 7 |
| | 10.19 | 310.0 | 0.20 | 1.09×10^6 | 10.20 | 300.0 | 0.15 | |
| | 10.27 | 319.0 | 0.18 | 1.09×10^6 | 10.30 | 200.0 | 0.10 | |
| 3 | 11.11 | 295.0 | 0.21 | 3.31×10^6 | 11.10 | 250.0 | 0.15 | 12 |
| | 11.24 | 236.0 | 0.30 | 3.31×10^6 | 11.15 | 300.0 | 0.40 | |
| | 11.09 | 400.0 | 0.16 | 1.53×10^6 | 11.10 | 250.0 | 0.15 | |
| | 11.18 | 320.0 | 0.28 | 1.53×10^6 | 11.15 | 300.0 | 0.40 | 4 |
| | 11.08 | 460.0 | 0.18 | 2.06×10^6 | 11.10 | 250.0 | 0.15 | |
| | 11.21 | 280.0 | 0.32 | 2.06×10^6 | 11.15 | 300.0 | 0.40 | |
| | 11.03 | 320.0 | 0.25 | 2.06×10^6 | 11.10 | 250.0 | 0.15 | 9 |

表 3.7 算法对重叠谱线的拟合分峰结果

| 序号 | 图号 | 初 值 | | | 结 果 | | | 迭代次数 |
|----|-----|-----------------------|-------|--------------------|--------------------|-----------------------|-------|------|
| | | λ_0/nm | I_0 | σ/nm | $F(\theta)$ | λ_0/nm | I_0 | |
| 1 | (a) | 10.023 | 220.0 | 0.2 | 1.93×10^6 | 10.00 | 200.0 | 0.20 |
| | | 10.190 | 310.0 | 0.2 | | 10.20 | 300.0 | 0.20 |
| 2 | (b) | 11.090 | 300.0 | 0.16 | 1.46×10^6 | 11.10 | 250.0 | 0.15 |
| | | 11.178 | 270.0 | 0.28 | | 11.15 | 300.0 | 0.40 |
| 3 | (c) | 9.99 | 120.0 | 0.20 | | 9.98 | 100.0 | 0.16 |
| | | 10.17 | 350.0 | 0.20 | 6.60×10^4 | 10.17 | 300.0 | 0.16 |
| | | 10.28 | 300.0 | 0.10 | | 10.30 | 200.0 | 0.10 |
| 4 | (d) | 11.57 | 60.0 | 0.45 | | 11.50 | 100.0 | 0.35 |
| | | 12.65 | 320.0 | 1.60 | 5.20×10^4 | 12.50 | 250.0 | 1.38 |
| | | 13.73 | 180.0 | 1.90 | | 13.50 | 200.0 | 2.50 |
| 5 | (e) | 6.011 | 220.0 | 0.46 | | 6.00 | 200.0 | 0.45 |
| | | 6.489 | 270.0 | 0.55 | | 6.50 | 250.0 | 0.40 |
| | | 6.999 | 300.0 | 0.46 | 4.02×10^4 | 7.00 | 300.0 | 0.45 |
| | | 7.988 | 150.0 | 0.55 | | 8.00 | 200.0 | 0.50 |
| 6 | (f) | 8.07 | 210.0 | 1.10 | | 8.00 | 150.0 | 1.00 |
| | | 8.95 | 217.0 | 1.20 | | 9.00 | 200.0 | 0.90 |
| | | 10.04 | 310.0 | 0.72 | 1.67×10^5 | 10.00 | 250.0 | 0.60 |
| | | 11.04 | 95.0 | 1.56 | | 10.80 | 100.0 | 1.80 |

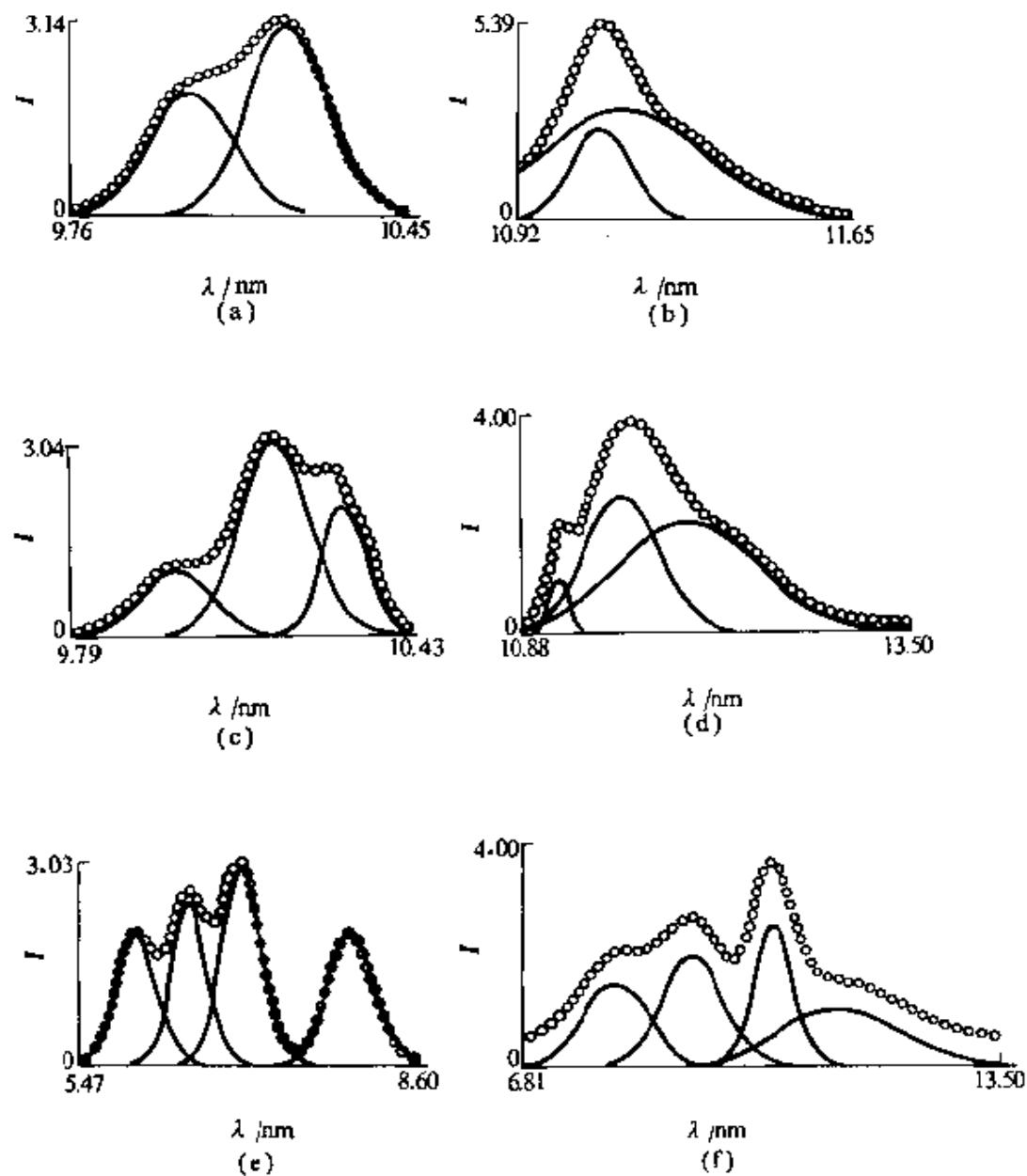


图 3.6 新方法对重叠谱线
的计算机模拟结果

3.4.4 实测谱图分析

作者在 Perkin-Elmer 公司的 ICP/6500 单道扫描发射光谱仪上，对实测干扰谱图进行了校正处理。实测条件是：

等离子体气量：15 L/min；

入射功率：1.0 kW；

雾化气流量：1.05 L/min；

高频反射功率：0；

辅助气流量：0.3 L/min；

观测高度：线圈之上19 mm。

表 3.8 示出相应的校正处理数据。其中数据1系对在 267.595 nm 波长处 Mn 元素对 Au 元素分析线的干扰校正，校正谱图示于图 3.7 (a)。数据2系对在 338.289 nm 波长处 V 元素对 Ag 元素分析线的干扰校正，校正谱图示于图 3.7 (b)。数据3系对在 242.795 nm 波长处的 Mn 元素对 Au 元素分析线的干扰校正，校正谱图示于图 3.7 (c)。

表 3.8 实测干扰谱图的校正处理

| 序号 | 参数初值 | | | 处理结果 | | | 相对误差 /% | 迭代 次数 |
|----|-----------------------|----------|--------------------|-----------------------|----------|--------------------|------------|----------|
| | λ_0/nm | I_0 | σ/nm | λ_0/nm | I_0 | σ/nm | | |
| 1 | 267.551 | 200.0 | 0.030 | 267.553 | 250.0 | 0.019 | 1.1 | 16 |
| | 267.592 | 12 000.0 | 0.030 | 267.595 | 12 345.3 | 0.029 | | |
| 2 | 338.256 | 6 000.0 | 0.025 | 338.253 | 2 963.2 | 0.040 | 0.26 | 6 |
| | 338.292 | 8 020.0 | 0.028 | 338.289 | 9 168.8 | 0.031 | | |
| 3 | 242.785 | 1 358.0 | 0.038 | 242.782 | 1 739.5 | 0.031 | 1.1 | 14 |
| | 242.794 | 11 050.0 | 0.032 | 242.795 | 10 882.7 | 0.030 | | |

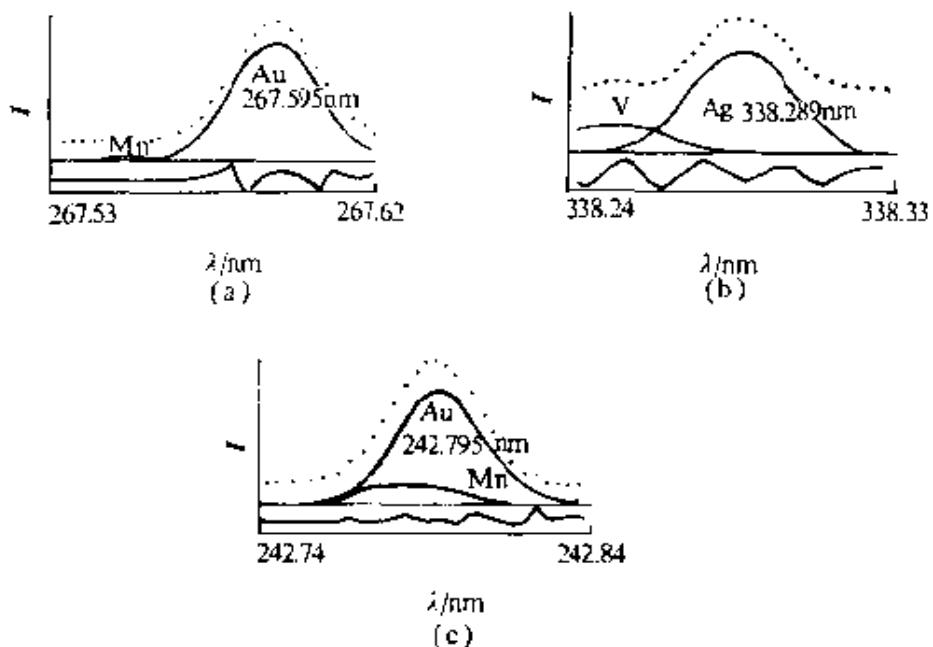


图 3.7 实测干扰谱图的校正处理

3.5 讨 论

曲线拟合法是最重要的一种光谱干扰分峰校正方法，Fourier 退卷积与导数光谱法也均属于分峰校正方法。

理论上原子发射谱线是线状的，但由于各种增宽效应的影响，实际谱线往往因增宽而造成重叠。数学上，谱线增宽可以用系统传递函数与原谱线的卷积来描述（参看上一章关于仪器函数的讨论）。退卷积运算可使谱图中的谱峰因变窄而分开。对于 Fourier 退卷积分峰，关键是系统函数的获得。这通常只能根据仪器和实验条件近似求出。显然，系统函数选择不当，会导

致退卷积分峰的失败.

对于导数光谱分峰，在线性范围内，一阶导数和二阶导数光谱的峰值与待分析物质的含量成正比，据此可进行定量分析。求导运算可以减小重叠谱线的宽度，但求导运算又导致导数光谱信噪比恶化，必须进行平滑处理。过分的平滑处理又会导致信号失真，使光谱的分辨能力降低。实际运用中，很难折中处理。

对于曲线拟合法分峰，在线性范围内，可以认为实测谱图是由各组分谱线与背景的线性叠加。随机噪声的影响可以计入光谱背景中。本章在最小平方误差准则下，对曲线拟合法分峰进行了详尽的讨论，需要指出的是，如果所选的谱线轮廓函数和背景函数与实际情况不符，拟合结果会有较大误差。另外，初始参数的选择是一个重要问题。

分峰法比较直观，校正效果也比传统方法好，但分峰法是与分析线法结合运用的，而且所谓的最优分峰是针对整个谱线轮廓而言，并不能保证峰值点处的误差最小。

第4章 自适应滤波法

从信号与信息处理学科的观点来看，ICP-AES 分析中光谱干扰的校正正是一个从噪声中提取有用信号的问题。从加性噪声中估计信号是数字信号处理中经常要解决的一类问题，为此需要设计具有最佳线性过滤特性的数字滤波器。当信号与噪声同时输入时，这种滤波器能在输出端将信号尽可能精确地重现出来，而使噪声受到最大的抑制。

40年代初，随着数学工具的发展，基于军事上的需要，著

滤波器，关于卡尔曼滤波法在 ICP-AES 分析中的应用，将在第 5 章进行讨论。

卡尔曼滤波器要求所估计的信号是平稳的，但这在一些实际分析中无法满足，这就需要设计一种能随新获取的数据而自动调节其本身的响应特性，以达到最佳滤波效果的滤波器，这就是 AF (adaptive filter, 自适应滤波器)。文献 [98~103] 首次将自适应滤波的基本概念与方法引入 ICP-AES 分析中，提出了背景干扰自适应抵消模型与谱线抽取模型，并对模拟与实测谱图进行了处理，取得了良好的效果。

本章讨论 AF 在 ICP-AES 分析中的应用。首先介绍自适应滤波的基本概念，提出 Widrow 自适应噪声抵消模型，讨论自适应滤波的关键问题：参考输入的选取、背景干扰自适应抵消模型与谱线抽取模型。在这些模型的基础上，进一步介绍自适应滤波算法，这包括 LMS 算法与 LS 算法，以及 RLS (recursive least square, 递推最小平方) 算法。讨论这些算法在 ICP-AES 分析中对背景干扰与重叠干扰的校正，给出模拟仿真数据与实测谱图的处理结果。最后作为自适应滤波方法的发展，介绍一种改进的自适应分析法^[104]，并讨论用多通道系统识别方法来分离光谱重叠峰^[91,105]。

4.1 Widrow 自适应噪声抵消模型

对于单位样本响应为 $h(n)$ 的线性系统(如图 4.1 所示)，当输入一个随机信号 $x(n)$ ，且 $x(n) = s(n) + n(n)$ ，其中， $s(n)$ 表示信号， $n(n)$ 表示噪声时，输出 $y(n)$ 为

$$y(n) = \sum_m h(m)x(n-m) \quad (4.1)$$

在最佳滤波问题中, 将输出 $y(n)$ 视为对 $s(n)$ 的估计值, 用 $\hat{s}(n)$ 表示, 即 $y(n) = \hat{s}(n)$, 则估计误差 $e(n) = s(n) - \hat{s}(n)$, 这样最佳滤波问题就转化为求解线性最佳估计值的问题。如果采用最小均方误差准则作为最佳过滤准则, 则要求估计误差的均方值 $E[e^2(n)] = E[(s(n) - \hat{s}(n))^2]$ 为最小。 $e^2(n)$ 为随时刻 n 而变的平方误差, $E[e^2(n)]$ 为时刻 n 的函数, 定义为 MSE (mean square error, 均方误差)。对于平稳情况, 到稳态时, MSE 不随时刻 n 变化, 通常称为 ϵ 。

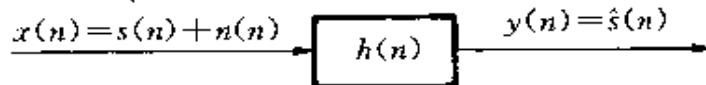


图 4.1 线性估计系统模型

在 Wiener 滤波器设计中, 可以通过下式, 即

$$\Phi_{ss}(k) = \sum_{m=1}^{\infty} h_{\text{opt}}(m)\Phi_{xx}(k-m) \quad k \geq 0 \quad (4.2)$$

的 Wiener-Hopf 方程解出滤波器单位样本响应 $h = h_{\text{opt}}$, 其中,

h_{opt} 为最佳响应;

$\Phi_{xx} = E[x \cdot x]$ 为输入的自相关函数;

$\Phi_{ss} = E[s \cdot s]$ 为输入与输入中信号部分的互相关函数。

系数矢量为 h_{opt} 的 Wiener 滤波器能保证输入中的噪声部分被最大限度地滤除掉, 从而使输出成为输入中的信号部分在均方误差最小意义下的最佳线性估计。由式 (4.2) 可知, h_{opt} 的求解要求输入的自相关函数 Φ_{xx} , 以及输入与信号的互相关函数 Φ_{ss} 存在。也即 Wiener 滤波要求所估计的信号是平稳的, 且信号与噪声的统计特性是先验可知的。但这在许多实际应用中

是无法满足的。为此，要求设计一种能随新数据的获得，自动调节自身的响应特性 $h(n)$ ，以达到最优解的 Wiener 滤波器，这就是 AF，如图 2.7 所示。自适应滤波器将无需预先知道信号和噪声的相关函数。图 2.7 中， $d(n)$ 为 AF 的原始输入， $x(n)$ 为参考输入， $y(n)$ 为 AF 的输出， $e(n)$ 为输出的误差信号。

采用 LMS 准则的 AF 输出的矩阵表达形式为

$$y(n) = \mathbf{X}^T(n)\mathbf{W}(n) = \mathbf{W}^T(n)\mathbf{X}(n) \quad (4.3)$$

式中，“T”表示矩阵的转置， $\mathbf{W}(n)$ 为系数矢量。

误差信号为

$$e(n) = d(n) - y(n) = d(n) - \mathbf{W}^T(n)\mathbf{X}(n) \quad (4.4)$$

误差信号的均方值为

$$\begin{aligned} E[e^2(n)] &= E\{[d(n) - \mathbf{W}^T(n)\mathbf{X}(n)]^2\} \\ &= E[d^2(n)] - 2\Phi_{dx}^T \mathbf{W}(n) + \mathbf{W}^T(n)\Phi_{xx}\mathbf{W}(n) \end{aligned} \quad (4.5)$$

式中， Φ_{dx} 为 AF 的原始输入 $d(n)$ 与参考输入 $X(n)$ 的互相关函数。 Φ_{xx} 为参考输入 $X(n)$ 的自相关函数。显然，式中的 $E[e^2(n)]$ 是自适应滤波器系数矢量 $\mathbf{W}(n)$ 的二次型函数，对于平稳输入情况即相关函数 Φ_{dx}, Φ_{xx} 确定时， $E[e^2(n)]$ 对 $\mathbf{W}(n)$ 的特性曲面是一个凹的超抛物曲面，它具有唯一的极小点。可以用梯度的方法沿着该曲面调节系数矢量的各元素，达到这个均方误差 $E[e^2(n)]$ 的最小点。该最小点处 $E[e^2(n)]$ 的梯度应为零，即

$$\begin{aligned} \nabla &= \left\{ \frac{\partial E[e^2(n)]}{\partial w_1}, \frac{\partial E[e^2(n)]}{\partial w_2}, \dots, \frac{\partial E[e^2(n)]}{\partial w_s} \right\}^T \\ &= -2\Phi_{dx}^T + 2\Phi_{xx}\mathbf{W}(n) = 0 \end{aligned} \quad (4.6)$$

这样，解得自适应滤波器的最佳系数矢量为

$$W_{\text{opt}} = \Phi_{xx}^{-1} \Phi_{dx} \quad (4.7)$$

可见，自适应滤波器是将输出 $y(n)$ 与所希望得到的值 $d(n)$ 比较，用其误差信号去控制滤波器系数，动态寻优，最终得到 Wiener 滤波解，从而实现最佳线性滤波的目的。在自适应滤波器实现最佳过滤的过程中，无须预先知道信号和噪声的相关函数，而且在滤波过程中信号与噪声的自相关函数即使随时间作慢变化，也能自适应，自动调节到满足最小均方误差的要求。正因为具有如此突出的优点，所以自适应滤波被广泛用于对各种实际信号的处理中。Widrow 等人最早引入自适应滤波实现噪声抵消的概念，并提出了 Widrow 模型^[96, 97, 155]，其基本思想就是选择与原始输入中噪声部分相关的干扰信号作为参考输入，用自适应滤波的方法去抵消掉原始输入中的噪声，从而实现最佳滤波。

Widrow 自适应噪声抵消的数学原理如下。

设 $s(n)$ 、 $n_0(n)$ 、 $n_1(n)$ 都是平稳随机过程并具有零均值，则经线性系统输出的 $y(n)$ 也具有同样的统计特性，且 $s(n)$ 与 $n_0(n)$ 及 $n_1(n)$ 均不相关，而 $n_0(n)$ 与 $n_1(n)$ 相关，如图 2.8 所示。其中， $s(n)$ 为输入信号， $n_0(n)$ 为干扰信号的噪声， $d(n) = s(n) + n_0(n)$ 为原始输入， $n_1(n)$ 为干扰噪声，构成滤波器的参考输入 $x(n)$ ， $n_1(n)$ 与原始输入 $d(n)$ 中的噪声部分 $n_0(n)$ 相关。

误差信号为

$$\begin{aligned} e(n) &= d(n) - y(n) \\ &= s(n) + n_0(n) - y(n) \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} e^2(n) &= s^2(n) + [n_0(n) - y(n)]^2 \\ &\quad + 2s(n)[n_0(n) - y(n)] \end{aligned} \quad (4.9)$$

由此误差信号的均方值为

$$\begin{aligned} E[e^2(n)] &= E[s^2(n)] + E\{[n_0(n) - y(n)]^2\} \\ &\quad + 2E\{s(n)[n_0(n) - y(n)]\} \end{aligned} \quad (4.10)$$

由假设统计特性条件知

$$E\{s(n)[n_0(n) - y(n)]\} = 0 \quad (4.11)$$

故误差信号的均方值为

$$E[e^2(n)] = E[s^2(n)] + E\{[n_0(n) - y(n)]^2\} \quad (4.12)$$

自适应滤波作用的过程即是自动调节 $W(n)$ 实现 $E[e^2(n)]$ 最小的过程，式 (4.12) 中第一项为信号功率 $E[s^2(n)]$ ，它是与自适应过程无关的确定量，因此自适应滤波实现 $E[e^2(n)]$ 最小时有

$$E[e^2(n)]_{\min} = E[s^2(n)] + E\{[n_0(n) - y(n)]^2\}_{\min} \quad (4.13)$$

而由式 (4.8) 可得

$$e(n) - s(n) = n_0(n) - y(n) \quad (4.14)$$

因此，当自适应滤波实现 $E[e^2(n)]$ 最小时，也就是实现 $E\{[n_0(n) - y(n)]^2\}$ 最小，同时等价于实现 $E\{[e(n) - s(n)]^2\}$ 最小，即误差信号 $e(n)$ 以最小均方误差趋于输入中的信号部分 $s(n)$ 。

在实现 Widrow 自适应噪声抵消的过程中，只要求信号与噪声之间满足一定的统计相关性，而无需知道信号与噪声的自相关函数等准确的信息。在实际应用过程中，只要能获取到与原始输入中希望除去的噪声部分相关的信号作为参考输入，就能依靠此模型，通过适当的自适应滤波算法的计算处理，实现噪声中信号的最佳提取。

在实际应用中 Widrow 自适应噪声抵消原理的处理效果，直接取决于原始输入中信号和噪声成分与参考输入之间相关程

度的大小。从前面的数学推导过程中可以看到，当信号与噪声之间严格符合统计特性假设要求时，即 $E\{s(n)[n_0(n) - y(n)]\} = 0$ 时，理论上可以证明噪声将能被最大程度抵消，且获得信号几乎不失真的滤波效果。实际上这种理想的统计特性几乎是不存在的，信号与噪声之间往往都存在着一定程度的相关性，这样将导致信号在输出时相关部分被抵消而受到损失，严重时将会使自适应噪声抵消原理不再有效。理论研究表明^[103,156]，当自适应噪声抵消器的原始输入中信号与噪声之间、信号与参考输入之间存在相关性时，都相当于参考输入中混有与信号相关的部分。这时，噪声抵消效果将会受到影响，输出信噪比将降低，信号失真度将变大。然而，当参考输入是与信号完全不相关的噪声时，可以在某种统计意义下实现噪声的完全抵消并保证信号不损失。

4.2 自适应滤波参考输入的选取

在 ICP-AES 分析中，对于确定的数据，自适应噪声抵消的结果取决于参考输入的选取。参考输入应该与自适应滤波器原始输入中的噪声相关性十分大，而与原始输入中的信号相关性比较小^[98,101,103]。

在实际应用中，一般能保证参考输入与原始输入中的噪声相关，而与信号的相关程度保持在原始输入中信号与噪声相关程度的水平上。在计算机模拟仿真时，参考输入可以选取原始输入中噪声经过一个线性系统后的输出响应，则它与原始输入中的噪声具有完全的相关性，且与原始输入中的信号具有相同的相关性。

下面讨论自适应滤波用于校正光谱背景干扰时参考输入的选取。前面已经指出，背景干扰是指由连续发射形成的带状光谱叠加在分析线上而造成的干扰。其来源主要有：电子-离子复合辐射、轫致辐射、分子辐射、杂散光的影响等。实际上背景干扰还应计入基体元素的干扰影响。基体中某些干扰元素谱线距离分析谱线较远时，它们对分析谱线的影响并不构成谱线重叠干扰，而仅在分析谱线位置处叠加上自己的“拖尾”，可以把这些“拖尾”也视为对分析谱线的一种背景干扰。第3章已经指出，光谱谱线轮廓可近似用Gauss、Lorentz或Voigt函数来描述，因此这类“拖尾”也表现为渐增或渐减的Gauss、Lorentz或Voigt型曲线的平缓变化部分。

显然，ICP-AES分析中的光谱干扰可以认为是连续背景与Gauss、Lorentz或Voigt型曲线远离中心峰值的渐近平滑部分的线性叠加之和，其数据变化趋势平稳，波动起伏不大。通常光谱背景可分为均匀背景与非均匀背景两类。非均匀背景在数学上可以用波长的多项式来描述，均匀背景则相当于多项式退化为一个常数的特例。

在ICP-AES分析中，对于特定的实验结果，其数值可以认为是确定的，频谱分析表明其能量主要集中在低频成分。作为分析中讨论的重点——待测元素谱线，其观测数据在讨论的“光谱窗”内表现为以中心波长位置对称的窄峰状的Gauss、Lorentz或Voigt型曲线轮廓，而且在作定量分析时谱线强度的主要信息集中在中心波长附近的陡变窄峰段。可见，谱线信号与背景干扰噪声间相似程度非常小。从光谱的物理机制分析也能看出，连续辐射与光谱谱线成因不同，其相互间可认为是不相关的；各条光谱谱线虽物理成因相同，但其相关函数是以中心波长对称的更加陡峭的窄峰曲线，距离中心较远处的相关函

数值相对很小，因此光谱谱线与干扰“拖尾”间的相关程度也很小。可以认为：谱线信号数据与前面所提过的背景干扰数据之间在所讨论的光谱区域内的相关性非常小。

对于参考输入，可以直接通过实验过程来获取。在 ICP-AES 分析中，当采用自适应滤波方法来扣除光谱背景干扰时，首先对分析光谱窗内的连续辐射背景进行测量，然后对产生“拖尾”干扰的各种基体元素进行测量，这些测量结果共同作为参考输入，其模型框图如图 4.2 所示。这样由实验获取的参考输入输入到自适应滤波器，再通过自适应算法调节，使它在滤波器的输出能“最优”地逼近原始输入中所含有的背景干扰，从而实现背景干扰的准确扣除。

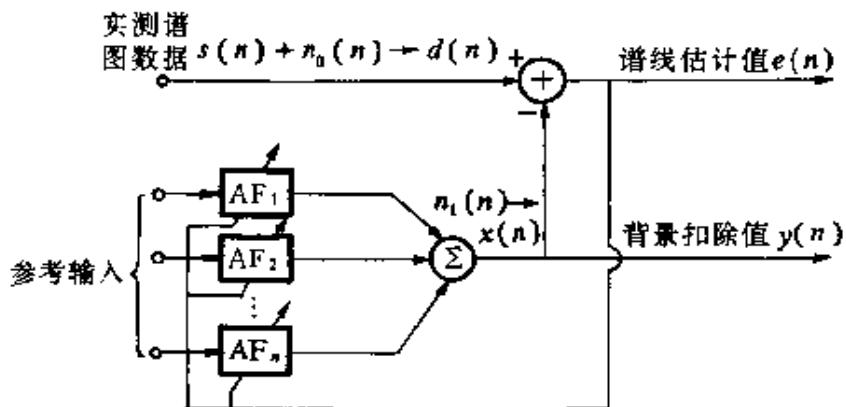


图 4.2 自适应光谱背景扣除模型

上述这种通过实验获取参考输入的方法虽然直接，但过于复杂，这里在对光谱谱图模型数学解析的基础上，可以通过数学模型产生参考输入。

参考输入 = 线性函数 + Gauss、Lorentz 或
Voigt 型函数曲线的“拖尾”部分

$$f_{\text{参考}}(\lambda, \theta) = C_0 + C_1 \lambda + \sum_{i=1}^M I_i(\lambda, I_{0i}, \lambda_{0i}, \sigma_i) \quad (4.15)$$

其中, 由式 (3.2)、(3.3) 和 (3.4) 知,

$$I_i(\lambda, I_{0i}, \lambda_{0i}, \sigma_i) = \begin{cases} I_{0i} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\sigma_i} \right)^2 \right] & \text{Gauss 型曲线} \\ I_{0i} \left[1 + 4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\sigma_i} \right)^2 \right]^{-1} & \text{Lorentz 型曲线} \\ I_{0i} \left\{ \eta \left[1 + 4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\sigma_i} \right)^2 \right]^{-1} \right. \\ \left. + (1 - \eta) \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\sigma_i} \right)^2 \right] \right\} & \text{Pseudo Voigt 型曲线} \\ i = 1, 2, \dots, M \end{cases} \quad (4.16)$$

式 (4.15) 中的 $I_i(\lambda, I_{0i}, \lambda_{0i}, \sigma_i)$ 只指其在 $|\lambda - \lambda_{0i}| > \sigma_i/2$ 的部分.

按数学模型分别模拟产生背景干扰的各组成成分, 并作为参考输入的各个分量进入光谱背景干扰自适应扣除模型进行处理后, 误差信号输出端将输出对谱线的最佳估计值, 从而实现对背景干扰的扣除.

4.3 LMS 算法^[138,96,158~161]

Widrow 自适应噪声抵消原理提出后, 先后被用于消除心电图中工频电流的干扰、检测胎儿心音时抑制母体心音的干扰, 以及通信回路中的回波抵消等方面, 并都取得了良好的效果.

这些经典应用均采用了 Widrow 与 Hoff 二人于 1959 年提出的 LMS 算法。LMS 算法与 LS 算法是最重要的两个自适应滤波算法。

前面已经指出，自适应滤波的过程即是寻求 AF 的最佳系数矢量 \mathbf{W}_{opt} 的过程。虽然按式 (4.7) 可以求得准确的 \mathbf{W}_{opt} ，但由于这要涉及矩阵求逆等运算，因此难以实现快速处理。

自适应滤波算法通过获得有关的可调参数，使以这些参数为变量的代价函数，在一定的准则下为最小。最常用的准则基于估计误差的平方值，然而在不同情况下，它可具有不尽相同的定义，本节讨论 LMS 准则。LMS 算法利用输入数据的统计特性，算法的推导以估计误差的集平均或时平均（即均方误差，MSE）为基础。LMS 算法的代价函数为最小均方误差函数 $E[e^2(n)]$ 。很多有关最小 MSE 滤波（即优化处理）的知识，以及从几何角度分析时引出的 MSE 面（即 ϵ 面）性质，均需要用到线性代数知识，如本征值、本征矢量分析等。

在此从工程实现上，可以认为 LMS 算法是求解自适应滤波器 AF 最佳系数矢量 \mathbf{W}_{opt} 的一个简单而有效的递推方法。算法采用 LMS 准则，不涉及矩阵求逆，运用最优化方法中的最陡下降法 (steepest descent method) 进行动态寻优，最终求得 \mathbf{W}_{opt} 。

由式(4.5)可知， $E[e^2(n)]$ 对 $\mathbf{W}(n)$ 的特性曲面是一个凹的超抛物曲面，它具有唯一的极小点。 $E[e^2(n)]$ 在特性曲面上任一点的梯度矢量方向，即是 $E[e^2(n)]$ 在这一点正向变化最快（即数值增加最多）的方向，沿此方向能较快地搜索到 $E[e^2(n)]$ 的极小值点。在搜索寻优过程中，特性曲面上任一点的梯度矢量为

$$\begin{aligned}\nabla(j) &= \left\{ \frac{\partial E[e^2(j)]}{\partial w_1}, \frac{\partial E[e^2(j)]}{\partial w_2}, \dots, \frac{\partial E[e^2(j)]}{\partial w_n} \right\}^T \\ &= 2E \left\{ e(j) \left[\frac{\partial e(j)}{\partial w_1}, \frac{\partial e(j)}{\partial w_2}, \dots, \frac{\partial e(j)}{\partial w_n} \right] \right\}^T \quad (4.17)\end{aligned}$$

为书写方便, 将变量 j 放在下标表示, 则式 (4.17) 可写为

$$\nabla_j = 2E \left[e_j \left(\frac{\partial e_j}{\partial w_1}, \frac{\partial e_j}{\partial w_2}, \dots, \frac{\partial e_j}{\partial w_n} \right) \right]^T \quad (4.18)$$

同理, 式 (4.4) 可写为 $e_j = d_j - \mathbf{W}_j^T \mathbf{X}_j$, 则有

$$\left(\frac{\partial e_j}{\partial w_1}, \frac{\partial e_j}{\partial w_2}, \dots, \frac{\partial e_j}{\partial w_n} \right)^T = -\mathbf{X}_j \quad (4.19)$$

将式 (4.19) 代入式 (4.18) 得

$$\nabla_j = -2E[e_j \mathbf{X}_j] \quad (4.20)$$

由最陡下降法可知, 下一个系数矢量 \mathbf{W}_{j+1} 等于现在的系数矢量 \mathbf{W}_j 加一个正比于梯度 ∇_j 的负值的变化量, 即

$$\mathbf{W}_{j+1} = \mathbf{W}_j - \mu \nabla_j \quad (4.21)$$

其中, μ 为搜索步长, 是一个控制稳定性和收敛速度的参数.

令 $\nabla_j = 0$, 由式 (4.20) 可知, $E[e_j \mathbf{X}_j] = 0$.

由此可解得特性曲面的最小点. 这一点的 \mathbf{W}_j 即为 \mathbf{W}_{opt} . 显然, 用此法求解 \mathbf{W}_{opt} 是比较简单而有效的, 关键的一步是如何实时地求得 ∇_j .

在实际滤波处理中, 为便于快速实时实现, 一般取单个误差样本的平方 e_j^2 的梯度作为均方误差 $E[e_j^2]$ 梯度的估计, 用 $\hat{\nabla}_j$ 表示 ∇_j 的估计, 则有

$$\hat{\nabla}_j = \left[\frac{\partial e_j^2}{\partial w_1}, \frac{\partial e_j^2}{\partial w_2}, \dots, \frac{\partial e_j^2}{\partial w_n} \right]^T$$

$$= 2e_j \left[\frac{\partial e_j}{\partial w_1}, \frac{\partial e_j}{\partial w_2}, \dots, \frac{\partial e_j}{\partial w_n} \right]^T \\ = -2e_j X_j \quad (4.22)$$

将式 (4.22) 与式 (4.20) 比较, 有

$$E[\hat{\nabla}_j] = \nabla_j = -2E[e_j X_j] \quad (4.23)$$

即 $\hat{\nabla}_j$ 的期望值等于其真值 ∇_j , 这种对 ∇_j 的估计是无偏估计。 ∇_j 的估计值 $\hat{\nabla}_j$ 是用 $e_j X_j$ 的瞬时值代替它的期望值 $E[e_j X_j]$ 得到的。于是, 将 $\hat{\nabla}_j$ 作为 ∇_j 代入式 (4.21), 得

$$W_{j+1} = W_j - \mu \hat{\nabla}_j = W_j + 2\mu e_j X_j \quad (4.24)$$

其中, 由式 (4.4) 可知

$$e_j = d_j - W_j^T X_j$$

式 (4.24) 与式 (4.4) 的这种算法即为 Widrow-Hoff LMS 算法。

由于 LMS 算法中对梯度的估计是用单个样本代替集合平均, 因此计算梯度时引入了梯度噪声 N_j , 使得

$$\hat{\nabla}_j = -2e_j X_j = \nabla_j + N_j \quad (4.25)$$

其中, ∇_j 为梯度真值, N_j 为零均值梯度估计噪声。

梯度噪声的存在, 必然引起 LMS 算法中在梯度方向上进行迭代的系数矢量的噪声, 而系数矢量的噪声将导致代价函数中产生超量的均方误差。LMS 算法在对实际过程进行自适应处理时产生的超量误差, 可分为“自噪声误差”和“滞后误差”两部分, 前者由滤波器系数矢量的随机性引起的失调所致, 而后者由滤波器试图自适应地跟踪环境中非平稳时变部分的不及时所致。

研究表明^[98, 101, 103], LMS 算法中的步长因子 μ 对两部分误

差的影响作用正好相反，较小的 μ 值在减小前者的同时增大了后者，较大的 μ 值又在减小后者的同时增大了前者，图 4.3 反映了这种典型关系。

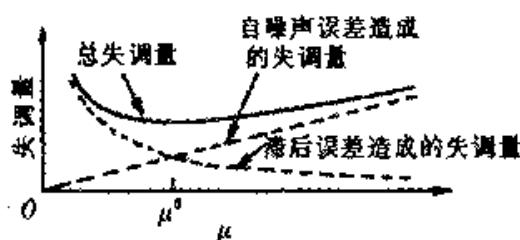


图 4.3 失调量与 LMS 收敛步长因子 μ 的关系

一般地，LMS 算法跟踪非平稳性过程也是一个动态过程，其时间常数要远大于平稳时 LMS 算法收敛的时间常数。

ICP-AES 分析中，光谱谱线轮廓一般都相对较窄，加上光谱仪器色散和接收器件分辨率的限制，在分析中所讨论的“光谱窗”波长范围内能采集到的光谱数据的样本点数较少，即进行数字滤波时输入序列的长度较短，一般仅几十个点。要进行自适应滤波，只有重复使用这同—段数据序列进行“自学习”训练，直至收敛到稳定的最优解。对于分析测量所得的实验数据序列一般可以认为是平稳过程，但在重复使用数据序列时，其两端相邻的数据点间可能会出现跳跃突变。工程上可叙述为在 $t < t_0$ 时有一个平稳环境，而在 $t \geq t_0$ 后又变为一个平稳环境，于是在 t_0 时环境的统计参数将发生突变，从而引入非平稳性。另外，光谱分析有充分的准确度要求，因而表现在自适应滤波处理结果上，就必须保证超量误差足够小，AF 的权矢量系数充分靠近最优解。

采用 LMS 算法实现自适应滤波器对 ICP-AES 光谱的数据

处理时,为了保证较快的收敛速度而选取较大的 μ 值,虽然可以减小非平稳引起的误差,保证能在有限长的数据序列内及时跟踪上非平稳变化,但另一方面却导致梯度噪声引起的误差将显著增大,严重影响分析结果.为了减少梯度误差应选取较小的 μ 值,尤其在权矢量系数 W_j 已经寻到 W_{opt} 附近时, μ 值必须较小才能进一步收敛.但如果选取较小的 μ 值,将会使由非平稳性引起的滞后误差非常大,而且此时收敛的时间常数也较大,而跟踪非平稳性的时间常数将更大,因而要想在有限长的一段实验数据内消除边缘点的非平稳影响是非常困难的,且严重影响分析结果.

综上所述,LMS 算法的收敛速度慢,收敛时所需数据点数较多,以及对非平稳信号适应性差等缺点,均影响了这一算法在 ICP-AES 分析中的应用.

4.4 LS 算法^[138,162,163]

与基于输入数据统计特性的 LMS 算法不同,通常称为最小二乘拟合算法的 LS 算法,在解决自适应滤波稳态时,不涉及滤波器输入统计特性的假设,可以被认为是 Wiener 滤波理论对确定数值序列进行处理的情况.通常将 LS 算法称为精确法,将 LMS 算法称为随机统计法.

LMS 算法是在全部样本集合平均意义上对单个样本集合实现的一种统计最佳滤波,其成立条件是假设输入信号和噪声均是平稳的;而 LS 算法是仅对某一特定的输入数据序列实现的一种最佳滤波,它未作任何近似估计,在理论上对单个实验样本集严格地实现最小二乘意义下的滤波(或估计)处理.最

小二乘法是很古老的一种估值方法，是 200 多年前高斯在研究天文学中定规问题时，首先提出来的。LS 算法采用的准则是，在每时刻对所有已输入信号而言重估的平方误差和最小的准则（即 LS 准则）。从物理概念上可以认为，这是个在现有约束条件下利用了最多可利用信息的准则。

LS 算法下的代价函数定义为

$$\epsilon(n) = \sum_{j=0}^n \lambda^{n-j} e_j^2(n) = \sum_{j=0}^n \lambda^{n-j} [d_j(n) - W^T(n) X_j(n)]^2 \quad (4.26)$$

当算法收敛时， $\epsilon(n)$ 应达到最小，此时有

$$\frac{\partial \epsilon(n)}{\partial W_i(n)} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

求使 $\epsilon(n)$ 最小的滤波器系数矢量 W_{opt} 的问题可转化为求解正则方程的问题，即

$$W_{\text{opt}} = R^{-1}(n)r(n) \quad (4.27)$$

其中， $R(n) = \sum_{j=1}^n \lambda^{n-j} X_j(n) X_j^T(n)$, $r(n) = \sum_{j=1}^n \lambda^{n-j} X_j(n) d_j(n)$, λ 为遗忘因子。遗忘因子 λ 的引入是为了有效地消除重复使用光谱数据序列时，其两端相邻数据点间出现跳跃突变而引起的非平稳性影响。

可以证明^[133, 138]，LS 理论在各态历经条件下与 LMS 理论是等价的，因而对应于 LMS 准则下的 Widrow-Hoff 自适应噪声抵消原理的所有结论都可以移植到 LS 理论下。

LS 理论下进行自适应噪声抵消的过程就是求解正则方程自适应获得 Wiener 解的过程。在实际实现时希望采用递推方法以避免求解正则方程时进行矩阵求逆运算。这种方法就是 RLS 算法，RLS 算法可以认为是卡尔曼滤波理论在确定数值序

列处理情况下的应用。同样，卡尔曼滤波是在集平均意义下实现均方误差最小的递推滤波，而 RLS 算法则是对某一个确定的数值序列实现最小二乘的递推滤波，两者在各态历经意义下统一。

具有 FIR 结构的自适应滤波器采用 RLS 算法，其目的是求解 LS 意义下的最优解，即

$$W_{\text{opt}} = \mathbf{R}^{-1}(n)\mathbf{r}(n) = \mathbf{P}(n)\mathbf{r}(n) \quad (4.28)$$

其中， $\mathbf{P}(n) = \mathbf{R}^{-1}(n)$ 。

可以证明，对于 M 阶 FIR 实现的自适应滤波器，只有输入序列长度 N 满足

$$N - M + 1 \geq M \quad (4.29)$$

时， $\mathbf{W}(n) = \mathbf{R}^{-1}(n)\mathbf{r}(n)$ 才有唯一的解。这个唯一解的求取可以递推进行，即对于其中的自相关阵和互相关阵，可以用递推的方法进行计算。

$$\mathbf{R}(n) = \lambda \mathbf{R}(n-1) + \mathbf{X}(n)\mathbf{X}^T(n) \quad (4.30)$$

$$\mathbf{r}(n) = \lambda \mathbf{r}(n-1) + \mathbf{X}(n)\mathbf{d}(n) \quad (4.31)$$

$$\mathbf{P}(n) = [\lambda \mathbf{P}^{-1}(n-1) + \mathbf{X}(n)\mathbf{X}^T(n)]^{-1} \quad (4.32)$$

利用线性代数中的引理

$$[\mathbf{A} + \mathbf{BCD}]^{-1} = \mathbf{A}^{-1} - \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}(\mathbf{C} + \mathbf{D}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B})^{-1}\mathbf{D}\mathbf{A}^{-1} \quad (4.33)$$

可得递推关系

$$\mathbf{P}(n) = \frac{1}{\lambda} \left[\mathbf{P}(n-1) - \frac{\mathbf{P}(n-1)\mathbf{X}(n)\mathbf{X}^T(n)\mathbf{P}^T(n-1)}{\lambda + \mathbf{X}^T(n)\mathbf{P}(n-1)\mathbf{X}(n)} \right] \quad (4.34)$$

经推导可求得

$$\mathbf{W}(n) = \mathbf{W}(n-1) + \mathbf{K}(n)e(n) \quad (4.35)$$

其中,

$$\mathbf{K}(n) = \mathbf{P}(n-1)\mathbf{X}(n)[\lambda + \mathbf{X}^T(n)\mathbf{P}(n-1)\mathbf{X}(n)]^{-1} \quad (4.36)$$

$$e(n) = d(n) - \mathbf{X}^T(n)\mathbf{W}(n-1) \quad (4.37)$$

式 (4.35) 即为 RLS 算法实现的基本递推公式.

对 RLS 算法收敛性的研究表明: RLS 算法对权矢量系数实现的是渐近无偏估计, 即迭代多次后能保证在 LS 意义下实现最佳滤波, 且按迭代次数的负幂形式下降收敛, 比按指数形

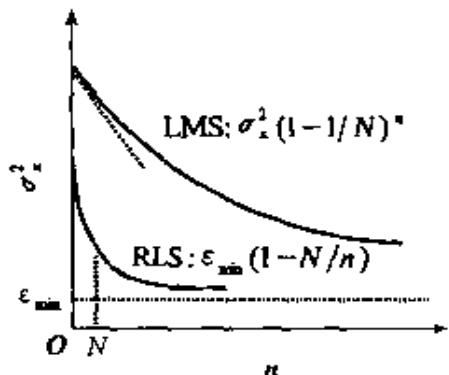


图 4.4 LMS 算法与 RLS 算法学习曲线的对比图

式下降收敛的 LMS 算法, 收敛速度大大加快. 此外, 由于权方差估计的随机波动引起性能函数中的超量误差部分, 也按迭代次数的负幂形式衰减, 与成指数衰减的 LMS 算法相比, 性能的提高是显著的(如图 4.4 所示). 当输入序列无限长时, 超量误差引起的失调量趋于零, 可以实现理想的的最佳滤波. 即使输入序列长度有限, 只要迭代足够多次, 超量误差也会足够小, 可以充分满足光谱分析中高精确度的要求.

RLS 算法进行自适应处理时, 也存在超量误差, 同样也分为“自噪声误差”和“滞后误差”两部分. 此时的自噪声误差是由于输入序列样本要求引入遗忘因子 λ , 从而引起权矢量系数估计的随机波动造成的. 滞后误差仍然是由于跟踪非平稳性不及时所致. 对非平稳性的影响进行讨论可知: 在 RLS 算法中, $1 - \lambda$ 扮演着 LMS 中 μ 的角色, 增大 $1 - \lambda$ 能使滞后误差

减小，但同时却使自噪声误差增大；减小 $1 - \lambda$ 能使自噪声误差减小，但却使滞后误差增大。在采用 RLS 算法处理光谱数据时，引入遗忘因子 λ ，可有效地消除重复适应光谱数据序列时，两端样本点跳变引起的非平稳性影响。但 $1 - \lambda$ 直接决定自噪声误差的大小，所以其取值不能过小。好在 RLS 算法本身收敛较快，而且在进行光谱信号自适应处理时，滤波器阶数 M 一般取得都较小，因而只要 λ 取一个适当的值，就能保证两部分误差都较小。

由以上分析可以得出结论：RLS 算法以其优越的收敛性和较小的超量误差，在对光谱短数据序列进行分析处理时，能够满足收敛速度以及结果准确度的充分要求。显然，RLS 算法的性能要比 LMS 算法好，但计算相对来说也复杂一些。

4.5 自适应滤波法用于背景干扰的校正^[98,101,103]

4.5.1 模拟数据

在模拟实验中，首先产生谱线轮廓的数据和各种背景干扰的数据，其中背景干扰从形状上可分为均匀背景、斜坡背景、谱线拖尾，以及它们的各种组合方式叠加形成的复杂背景等情况，如图 4.5 中，(a) 为均匀背景，(b)、(c) 为斜坡背景，(d)、(e) 为谱线拖尾，(f)、(g)、(h)、(i) 为复杂背景。谱线和背景的叠加形成了光谱模拟谱图数据。然后利用自适应背景扣除模型（如图 4.2）对模拟谱图数据进行处理，以校正背景干扰。实验结果见表 4.1，其中模拟数据序列长度 $N = 67$ ，滤波器阶次 $M = 5$ 。

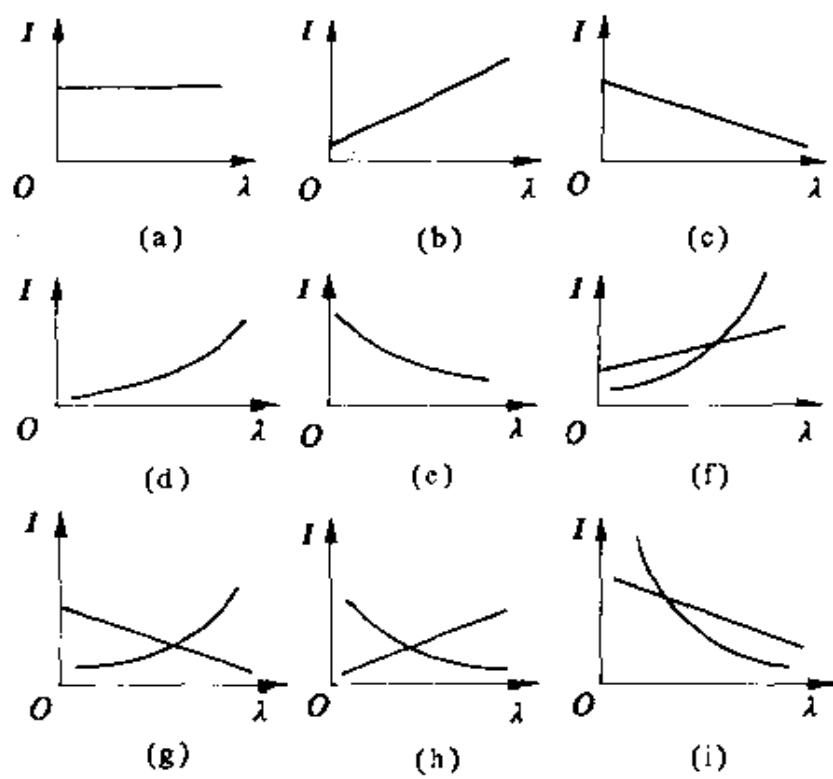


图 4.5 模拟背景情况

表 4.1 模拟实验结果

| 背景类型 | | 谱图信背比 | 输出相对误差/% |
|------|-----|---------|-------------------------|
| 均匀背景 | (a) | 0.293 4 | 1.0798×10^{-3} |
| 斜坡背景 | (b) | 0.270 3 | 0.450 2 |
| | (c) | 0.291 3 | 0.463 9 |
| 谱线拖尾 | (d) | 0.128 1 | 0.828 8 |
| | (e) | 0.165 0 | 0.901 3 |
| 复杂背景 | (f) | 0.088 8 | 0.962 7 |
| | (g) | 0.026 2 | 1.277 3 |
| | (h) | 0.049 2 | 1.588 9 |
| | (i) | 0.016 0 | 1.033 6 |

表 4.1 所示图 4.5 各种情况的信背比直接反映光谱谱图中

谱线信号和背景干扰之间的强弱关系，实验采用的模拟谱图中背景干扰都比较大，信背比都比较低，输出相对误差是衡量分析结果对于真实谱线的失真程度，相对误差越小，分析结果就越接近真实情况。实验结果表明：采用自适应背景扣除模型，对均匀背景干扰能够完全抵消，对斜坡背景、谱线拖尾干扰和复杂背景也能进行有效的校正。

4.5.2 实测谱图分析

自适应滤波法用于背景干扰的实测数据由 Perkin-Elmer 公司的 ICP/6500 单道扫描光谱仪获得。测量条件是：

等离子体气量：15 L/min；

雾化气流量：1.05 L/min；

辅助气流量：0.3 L/min；

高频入射功率：1.0 kW；

反射功率：0；

观测高度：线圈之上 19 mm 处。

通过化学实验手段对谱图中的各种背景成分分别进行测定，现已获得与谱图中背景相关性非常高的参考信号数据。如：Ag 328.069 nm 分析线附近的 V 328.109 nm 干扰线及连续背景（图 4.6(a)）；Au 267.595 nm 分析线附近的 Mn 267.553 nm 干扰线及连续背景（图 4.6(b)）；Ag 338.289 nm 分析线附近的 V 338.254 nm 干扰线及连续背景（图 4.6(c)）；Au 242.795 nm 分析线附近的 Mn 242.780 nm、Sr 242.809 nm 干扰线及连续背景（图 4.6(d)）。

对这些实测谱图数据进行自适应背景抵消处理的结果示于图 4.6，其中曲线 1 为实测谱图，曲线 2 为真实的分析线，曲线 3 为处理后得出的结果。表 4.2 列出了 4 种实测谱图中的信背

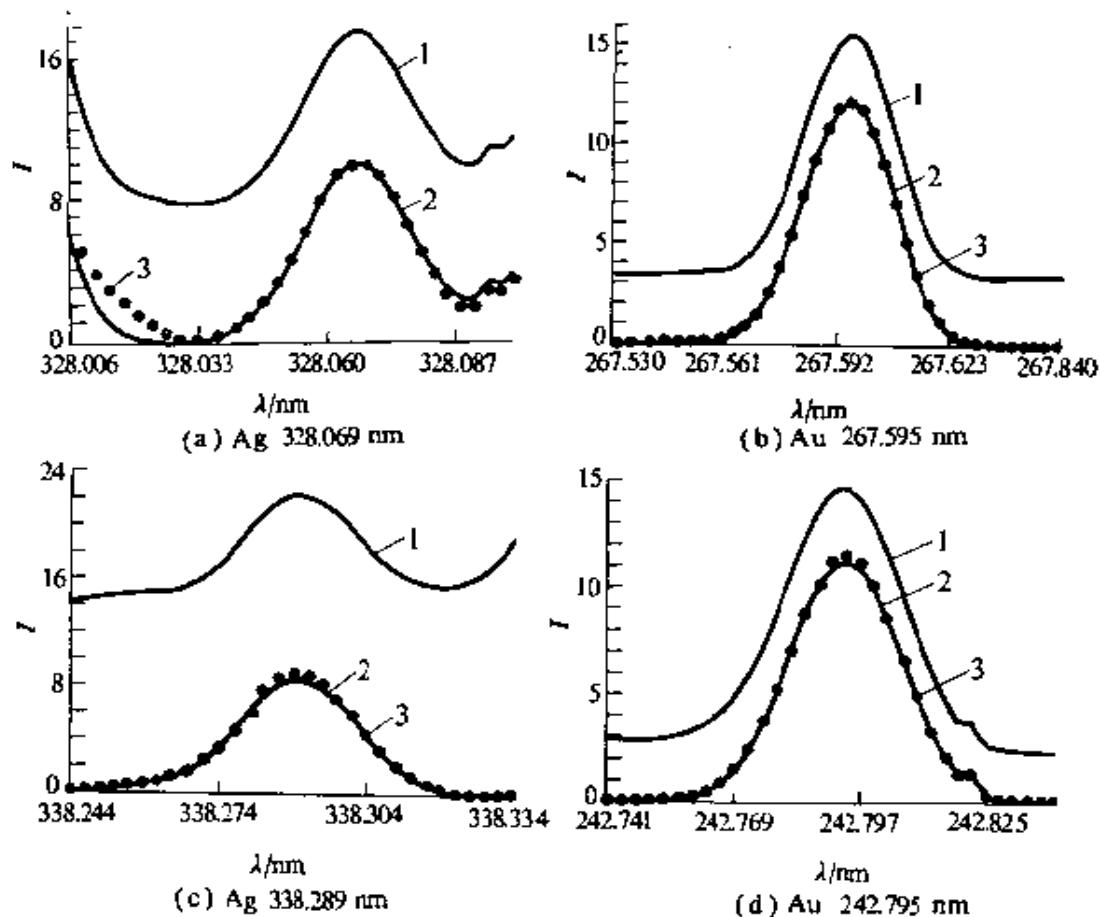


图 4.6 实测数据处理结果

比和相对误差。从表 4.2 可看出, 实测谱图的信背比都比较低, 相对误差都比较小。由表 4.2 的实验结果以及图 4.6 中的曲线 2 和 3 的比较可见, 光谱背景自适应扣除模型对实测谱图也是十分有效的。

表 4.2 实测谱图实验结果

| 图号 | 谱图信背比 | 输出相对误差/% |
|-----|---------|--------------------------|
| (a) | 0.365 1 | 1.702 3 |
| (b) | 0.450 6 | $9.316 4 \times 10^{-3}$ |
| (c) | 0.149 8 | 0.657 1 |
| (d) | 0.515 2 | 0.111 2 |

4.6 自适应滤波法用于谱线重叠干扰的校正^[99,102,103]

4.6.1 自适应谱线抽取模型的提出

在采用自适应背景扣除模型进行 ICP-AES 光谱背景干扰校正的实现中，都是将实测谱图数据作为原始输入，再适当地获取一个与背景干扰相关性非常高的数据序列作为参考输入，这样构成自适应噪声抵消器，从实测光谱谱图中将背景干扰扣除掉，如图 4.7 (a) 所示。

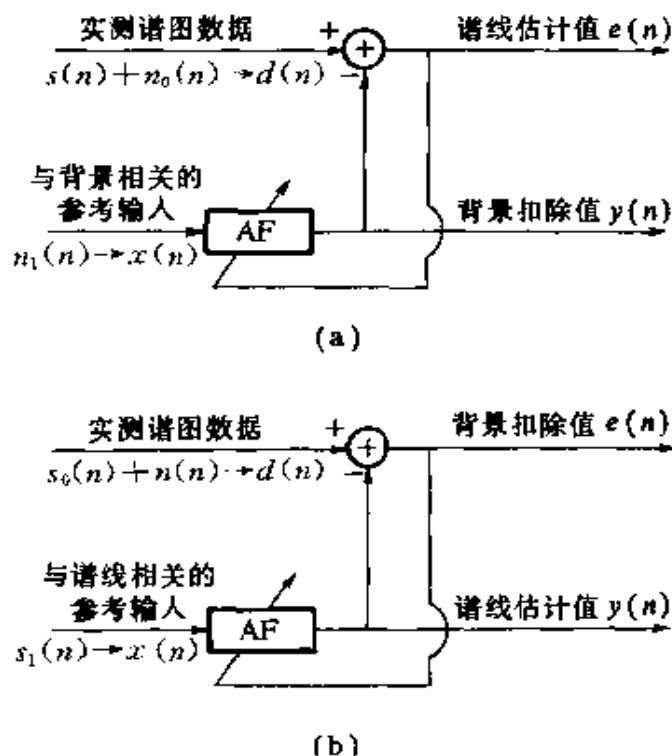


图 4.7 光谱干扰自适应抵消的两种输入/输出结构

在图 4.7 (a) 的自适应背景扣除模型中，为了获得较好的光谱干扰校正效果，必须精心设计一些方法，以得到与背景干扰相关性好的数据序列作为参考输入，否则谱线信号数据中部分信息也会被相关抵消掉，而使谱线轮廓出现失真。恰当地选取参考输入，要求对构成背景干扰的连续辐射光谱和基体干扰元素的情况有所了解。而在对未知样品进行 ICP-AES 光谱分析及干扰校正时，往往事先只对待分析元素本身的情况，如它的分析线的中心波长位置等有所了解，因此希望能在有限的谱线信息条件下构造出一种有效的干扰校正方法。

自适应噪声抵消器实际上是一种去相关器，自适应滤波器的输出是对原始输入中与参考输入相关部分的最佳逼近，而误差信号输出则是原始输入除去与参考输入相关部分后剩余的、与参考输入不相关部分的输出。当选择背景干扰的相关序列作为参考输入时，滤波器输出是对原始输入中背景干扰的最佳逼近；而误差信号输出则是对原始输入中谱线信号的最佳逼近。现在如果将波长位置已知的分析谱线数据作为自适应噪声抵消器中的参考输入，这样抵消器的误差信号为

$$e(n) = d(n) - y(n) = s_0(n) + n(n) - y(n) \quad (4.38)$$

其中， $s_0(n)$ 为原始输入中的信号部分， $n(n)$ 为原始输入中的噪声部分。

$$\begin{aligned} e^2(n) &= n^2(n) + [s_0(n) - y(n)]^2 \\ &\quad + 2n(n)[s_0(n) - y(n)] \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned} E[e^2(n)] &= E[n^2(n)] + E\{[s_0(n) - y(n)]^2\} \\ &\quad + 2E\{n(n)[s_0(n) - y(n)]\} \end{aligned} \quad (4.40)$$

同样存在统计假设条件： $s_0(n), s_1(n), n(n)$ 都是平稳随机

过程并具有零均值，参考输入 $s_1(n)$ 经线性系统输出的 $y(n)$ 也具有如上统计特性，且 $n(n)$ 与 $s_0(n)$ 、 $s_1(n)$ 均不相关，而 $s_0(n)$ 与 $s_1(n)$ 相关，如图 4.7 (b) 所示。图中，实测谱图数据中的信号 $s_0(n)$ 与干扰信号的噪声 $n(n)$ 共同构成原始输入 $d(n)$ 。 $s_1(n)$ 为参考输入信号，构成参考输入 $x(n)$ ，则有

$$E\{n(n)[s_0(n) - y(n)]\} = 0 \quad (4.41)$$

$$E[e^2(n)] = E[n^2(n)] + E\{[s_0(n) - y(n)]^2\} \quad (4.42)$$

在某一特定实验中，背景干扰 $E[n^2(n)]$ 是确定值，因此自适应算法实现 $E[e^2(n)]$ 最小，也即实现 $E\{[s_0(n) - y(n)]^2\}$ 最小。所以，以谱线信号作为参考输入 $s_1(n)$ ，在一定的统计条件下，自适应滤波器的输出和误差信号输出，将分别是对实测谱图数据中谱线信号 $s_0(n)$ 和背景干扰 $n(n)$ 各自的最佳逼近。这种光谱干扰校正模型即为自适应谱线抽取模型，如图 4.7(b) 所示。

在自适应谱线抽取模型中，对参考输入的获取工作将变得非常简单。可以预先对待分析元素的纯试样溶液进行测量，在分析线附近的“光谱窗”内，采样谱线轮廓数据作为参考输入。这样测得的谱线数据可以认为与实测谱图中的谱线信号几乎具有相同的展宽效应和相同的仪器函数影响，因此具有相同的线型，数据间具有完全的线性相关性。如果想避免通过化学实验方法获得参考输入，还可以根据 ICP-AES 光谱谱线的数学模型，产生光谱谱线的模拟数据，并以此作为参考输入。

从第 3 章的讨论可知，ICP-AES 光谱谱线的数学模型可以描述为具有 Gauss 型、Lorentz 型或 Voigt 型函数曲线的轮廓。对式 (3.2)、(3.3)、(3.4) 重列如下：

$$I_i(\lambda, I_{0i}, \lambda_{0i}, \sigma_i) = \begin{cases} I_{0i} \exp\left[-4\ln 2\left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\sigma_i}\right)^2\right] & \text{Gauss 型曲线} \\ I_{0i} \left[1 + 4\ln 2\left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\sigma_i}\right)^2\right]^{-1} & \text{Lorentz型曲线} \\ I_{0i} \left\{ \eta \left[1 + 4\ln 2\left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\sigma_i}\right)^2\right]^{-1} \right. \\ \left. + (1 - \eta) \exp\left[-4\ln 2\left(\frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\sigma_i}\right)^2\right]\right\} & \text{Pseudo Voigt 型曲线} \end{cases}$$

$i = 1, 2, \dots, M$

这些谱峰模型都是由 3 个参数决定的：中心波长 λ_0 、半宽度 σ 和中心波长位置处的峰值强度 I_0 。其中，中心波长 λ_0 也即待分析元素分析线的位置，在实际光谱分析中通常是已知的，半宽度 σ 可根据物理公式及实际条件估算出，峰值强度 I_0 参照输入的实测谱图选取。一般情况下，物理谱线用 Voigt 函数描述；当 η 值远小于 1 时，采用 Gauss 函数；当 η 值近似等于 1 时，采用 Lorentz 函数。

光谱谱线自适应抽取模型只将实测谱图划分为分析谱线和背景干扰两部分，因此，这种模型对于背景干扰是光谱干扰的主要部分的情况，即对于图 4.8 (a) 仅有背景干扰的情况和 (b) 有背景干扰和较弱的谱线干扰的情况，均能进行有效处理。图 4.8 中，曲线 A 为分析线，曲线 B 为背景干扰，曲线 C 为干扰谱线。对于图 4.8 (c) 有背景干扰和较强的谱线干扰的情况和 (d) 有背景干扰且分析谱线淹没在干扰谱线中的情况，如果干扰谱线不能与分析谱线一起被作为谱线信号进行同样处理，那么就不可能将光谱背景干扰与元素谱线完全分开，而实现背

景干扰的扣除，而且，它也无法将分析谱线与干扰谱线区分开，当干扰谱线较强时，甚至无法扣除谱图中的背景干扰。因此，光谱谱线自适应抽取模型在对样本进行定量分析时，只能对背景干扰下的单一待分析元素的分析谱线进行有选择的抽取，而不能实现分析谱线重叠时的多种元素同时分析。

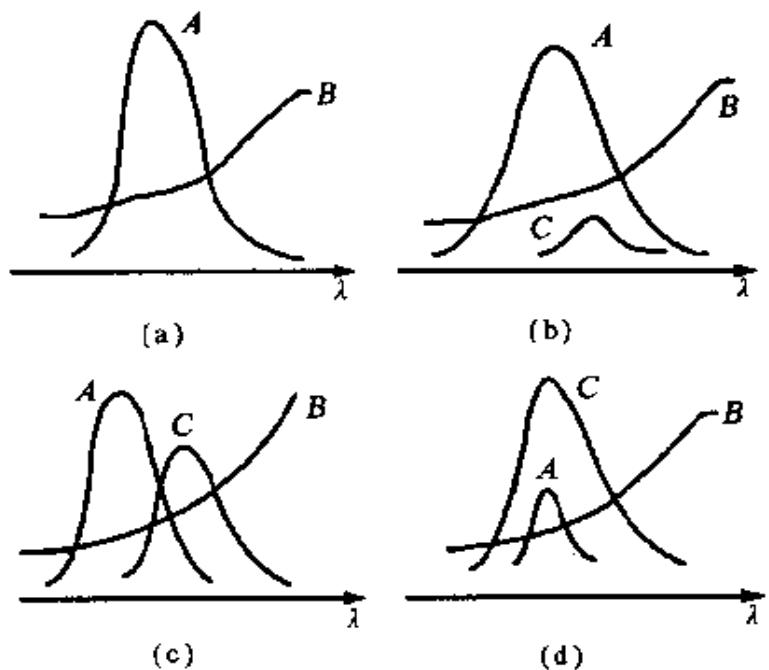


图 4.8 背景干扰自适应抵消模型下的各种典型情况

然而，多元素的同时分析是 ICP AES 分析技术的一大特点，为此应提出一种新的模型结构，以实现对光谱背景干扰和谱线下扰的同时校正，进而实现对多元素的分析。

现将图 4.7 (b) 的谱线抽取模型推广成图 4.9 的情况，为书写方便，将自变量 n 略去，即 $d(n)$ 写成 d 。合成谱图的估计 \hat{d} 等于 m 个元素谱线估计 $\hat{d}_1, \hat{d}_2, \dots, \hat{d}_m$ 的线性叠加。此时，模型的原始输入为各分析元素实测谱图数据 d_1, d_2, \dots, d_m ，参考输入 s_1, s_2, \dots, s_m 分别为相应分析元素的物理谱线。

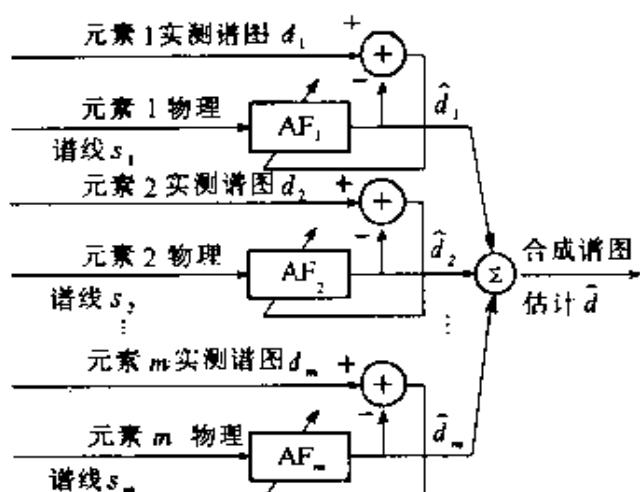


图 4.9 多元素合成谱图的自适应估计

对于含有 m 个不同元素分析谱线的实测谱图，图 4.9 模型采用 m 个自适应滤波器并选择相应的物理谱线作为参考输入，以实现对各元素分析谱线的估计。如果以包含多元素分析谱线的实测谱图 $d = d_1 + d_2 + \dots + d_m$ 为原始输入，选择相应于各元素分析谱线的物理谱线

s_1, s_2, \dots, s_m 作为各个自适应滤波器的参考输入，即可实现对包含多元素分析谱线的合成谱图的自适应估计，如图 4.10 所示。此时各自适应滤波器的输出为对各元素分析谱线的估计，从而实现了谱线分离，达到了谱线重叠干扰校正的目的。图 4.10 称为谱线重叠干扰自适应校正模型。

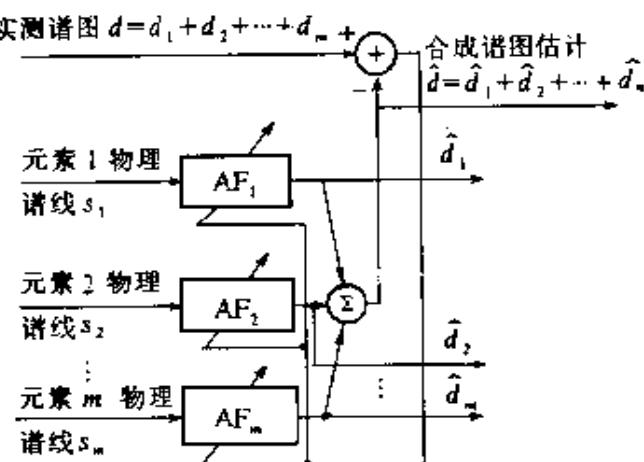


图 4.10 谱线重叠干扰自适应校正模型

4.6.2 模拟数据

图 4.11 为模拟谱图, 模拟分析谱线和模拟干扰谱线的参数见表 4.3. 表中, λ_0 为中心波长, I_0 为峰值强度, σ 为半宽度. 表 4.3 给出了对应于 3 种不同参考输入的自适应校正结果: (a) 参考输入的中心波长和半宽度与对应的元素谱线相同; (b) 参考输入半宽度与对应元素相同, 但中心波长增大 0.03 nm; (c) 参考输入的中心波长与对应元素相同, 但半宽度减小 0.03 nm.

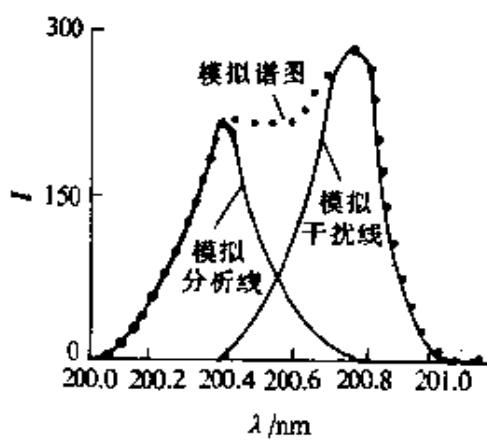


图 4.11 计算机模拟谱线
重叠干扰的自适应校正

表 4.3 计算机模拟谱图处理结果

| 图序 | 模拟分析线 | | | 模拟干扰线 | | |
|-----|-----------------------|-------|--------------------|-----------------------|-------|--------------------|
| | λ_0/nm | I_0 | σ/nm | λ_0/nm | I_0 | σ/nm |
| (a) | 200.40 | 200 | 0.24 | 200.70 | 300 | 0.24 |
| (b) | 200.40 | 200 | 0.24 | 200.70 | 300 | 0.24 |
| (c) | 200.40 | 200 | 0.24 | 200.70 | 300 | 0.24 |

| 自适应校正所得分析线 | | | 相 对 误 差 |
|-----------------------|--------|--------------------|--------------------------|
| λ_0/nm | I_0 | σ/nm | |
| 200.40 | 200.00 | 0.24 | 0.3200×10^{-10} |
| 200.42 | 197.06 | 0.24 | 0.2940×10^{-2} |
| 200.40 | 198.01 | 0.24 | 0.1989×10^{-2} |

从图 4.11 可以看出, 谱线重叠干扰自适应校正模型能有效地从模拟谱图中估计出各元素分析谱线, 实现谱线分离, 从而达到谱线重叠干扰校正的目的.

4.6.3 实测谱图分析

实验仪器采用 Perkin-Elmer 公司的 ICP/6500 单道扫描发射光谱仪. 实验条件为:

等离子体量: 15 L/min;

雾化气流量: 1.05 L/min;

辅助气流量: 0.3 L/min;

高频入射功率: 1.0 kW;

反射功率: 0;

观测高度: 线圈之上 19 mm 处.

图 4.12 (a) 给出了 V 元素 (328.109 nm) 对 Ag 元素 (328.069 nm) 干扰的实测谱图; 图 4.12 (b) 给出了 Mn (242.780 nm) 和 Sr (242.809 nm) 对 Au (242.795 nm) 干扰的实测谱图. 各元素真实谱线和对应参考输入的参数以及自适

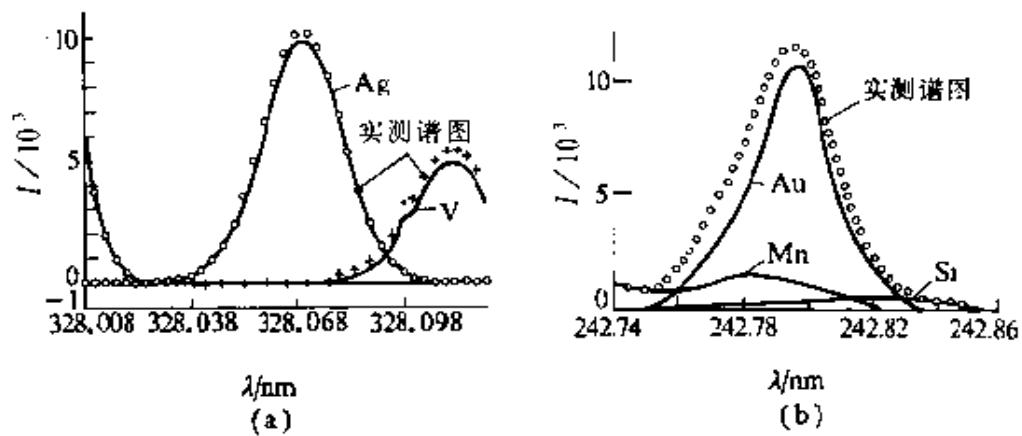


图 4.12 实测谱线重叠干扰的自适应校正

应校正结果见表 4.4. 表中, λ_0 为 中心波长, I_0 为 谱峰强度, σ 为 半宽度.

表 4.4 实测谱图处理结果

| 元素 | 真实谱线参数 | | | 参考输入参数 | | | 谱线估计相对 误差/% |
|----|-----------------------|------------|--------------------|-----------------------|------------|--------------------|--------------------------|
| | λ_0/nm | $I_0/10^3$ | σ/nm | λ_0/nm | $I_0/10^3$ | σ/nm | |
| Ag | 328.069 | 10 | 0.027 | 328.069 | 10 | 0.029 | 0.9212 |
| V | 328.109 | 5 | 0.025 | 328.109 | 5 | 0.028 | |
| Au | 242.795 | 11.1 | 0.029 | 242.795 | 11 | 0.030 | |
| Mn | 242.780 | 1.37 | 0.044 | 242.780 | 1.4 | 0.037 | 0.56839 $\times 10^{-4}$ |
| Sr | 242.809 | 0.165 | 0.032 | 242.809 | 0.2 | 0.031 | |

计算机模拟和实测谱图校正的相对误差根据下式计算得到, 即

$$S_{\text{相对}} = \frac{\sum_{i=1}^N [I_r(i) - I_c(i)]^2}{\sum_{i=1}^N I_r^2(i)} \quad (4.43)$$

式中, $S_{\text{相对}}$ 为 相对误差; I_r 为 真实谱线强度; I_c 为 已校正的谱线强度. 相对误差计算结果表明, 采用自适应滤波可以成功地校正谱线重叠干扰. 但是, 随着干扰谱线数目的增多或分析谱线强度的减弱, 处理结果的误差会增大.

4.7 ICP-AES 自适应分析法

前面几节讨论的用于 ICP-AES 的自适应滤波法存在的主要问题是^[98~103], 背景参考没有一种通用的选取方法, 实际应用

中不得不依靠分析者的知识与经验；自适应谱线分离不能直接求出组分浓度，需要进一步借助分析线法根据已分离组分谱线的峰值数据来确定。事实上，无论是 LMS 准则还是 LS 准则，最优谱线分离均是针对谱线轮廓而言的，并不能保证峰值处的误差最小。文献[104]提出了另一种新的 ICP-AES 光谱干扰校正方法——ICP-AES 自适应分析法。这种方法的背景参考是通用不变的，通过滤波运算能直接求出组分浓度的最优估计值。

4.7.1 算法公式

ICP-AES 自适应分析算法的模型如图 4.13 所示，乍看上去它和自适应背景扣除模型（图 4.2）与谱线重叠干扰校正模型（图 4.10）有点类似，但实际上却采用了完全不同的思路：①背景参考 $(r_0(n), r_1(n), r_2(n))$ 为统一的形式，它不依赖于具体的谱图数据，从而避免了找不到合适背景参考的困难，这样做的依据是有限谱图窗口内的背景可被看作是波长的多项式；②元素谱线的参

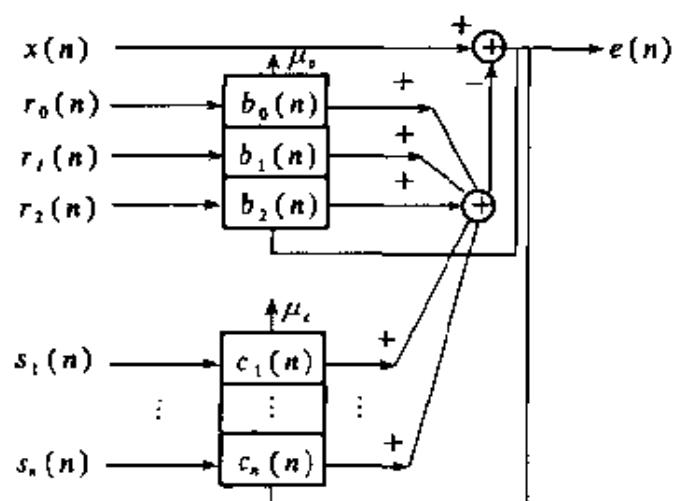


图 4.13 ICP-AES 自适应分析模型

考输入 s_1, s_2, \dots, s_n 由标样溶液在窗口内产生的谱图数据被其浓度所除得到，完成滤波运算后各自适应滤波器的增益将直接给出对应组分浓度的最优估计；③背景校正和组分浓度分析分别选用不同的自适应因子 μ_b, μ_c ，且 $\mu_b > \mu_c$ ，这样做既保证了组分浓度分析的准确度，又能够有效地将背景除去。

自适应滤波的具体算法很多，最常用的是 LMS 算法和 RLS 算法。文献 [98~103] 建议在 ICP-AES 自适应背景扣除与谱线重叠干扰校正中采用 RLS 算法，然而对于本节讨论的 ICP-AES 自适应分析法而言，LMS 算法已能给出足够的分析准确度。表 4.5 给出了具体的 ICP-AES 自适应分析 LMS 算法公式。

表 4.5 ICP-AES 自适应分析 LMS 算法公式

| 名 称 | 方 程 或 符 号 | 序 号 |
|----------|---|--------|
| 误差信号 | $e(n+1) = x(n+1) - \mathbf{C}^T(n)\mathbf{S}(n+1)$ $- \mathbf{B}^T(n)\mathbf{R}(n+1)$ | (4.44) |
| 组分浓度估计修正 | $\mathbf{C}(n+1) = \mathbf{C}(n) + \mu_c \mathbf{S}(n+1)e(n+1)$ | (4.45) |
| 背景估计修正 | $\mathbf{B}(n+1) = \mathbf{B}(n) + \mu_b \mathbf{R}(n+1)e(n+1)$ | (4.46) |
| 自适应因子选择 | $0 < \mu_c \leq \mu_b \leq 2 / (\sum_i E[s_i^2(n)] + \sum_i E[r_i^2(n)])$ | (4.47) |
| 实测谱图数据 | $x(n+1)$ | |
| 组分浓度估计矢量 | $\mathbf{C}(n) = [c_1(n), c_2(n), \dots, c_M(n)]^T$ $\mathbf{C}(0) = [0, 0, \dots, 0]^T$ | |
| 背景估计矢量 | $\mathbf{B}(n) = [b_0(n), b_1(n), b_2(n)]^T$ $\mathbf{B}(0) = [0, 0, 0]^T$ | |

续表

| 名 称 | 方 程 或 符 号 | 序号 |
|-----------|--|----|
| 谱线参考矢量 | $S(n) = [s_1(n), s_2(n), \dots, s_M(n)]^T$ | |
| 背景参考矢量 | $R(n) = [r_0(n), r_1(n), r_2(n)]^T$ | |
| 常量背景参考 | $r_0(n) = 1$ | |
| 一次背景参考 | $r_1(n) = n/N$ | |
| 二次背景参考 | $r_2(n) = (n/N)^2$ | |
| 自适应因子 | p_b, p_c | |
| 待分析元素数 | M | |
| 分析用谱图数据点数 | N | |

自适应滤波器有一个收敛过程，当分析用谱图数据点数较少时需要对同一谱图数据重复执行多次才能得到收敛的结果，每次滤波选用前一次滤波所得到的组分浓度估计结果作为初值。

4.7.2 模拟数据

ICP-AES 自适应分析法对光谱干扰的校正效果与光谱干扰的很多因素有关，如谱线的形状、分离度、半宽度、强度，以及光谱背景的强弱与分布等。下面将分别研究上述各因素对分析结果误差的影响。在本书的讨论中，用到的谱线轮廓用 Gauss、Lorentz 或 Pseudo Voigt 函数来描述，记为 {Gauss 谱线 | I_0, λ_0, σ }，{Lorentz 谱线 | I_0, λ_0, σ }，{Voigt 谱线 | $I_0, \lambda_0, \sigma, \eta$ }，其中， η 为 Lorentz 比，即 Lorentz 分量在 Voigt 函数中所占的比例。表达式中 I_0 为谱线峰值强度， λ_0 为中心波长， σ 为半宽度。谱图窗内的光谱背景用波长多项式来描述，即 $B(\lambda) = b_0 + b_1\lambda + \dots + b_n\lambda^n$ ，一般取到二次项就足够精确，记为 {多项式背景 | b_0, b_1, \dots, b_n }。

4.7.2.1 谱线分离度对分析结果误差的影响

图 4.14 (a) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟干扰谱线 2 为 {Gauss 谱线 | 1 000, λ_0 , 0.012 nm}。保持其他参数不变, 改变谱线 2

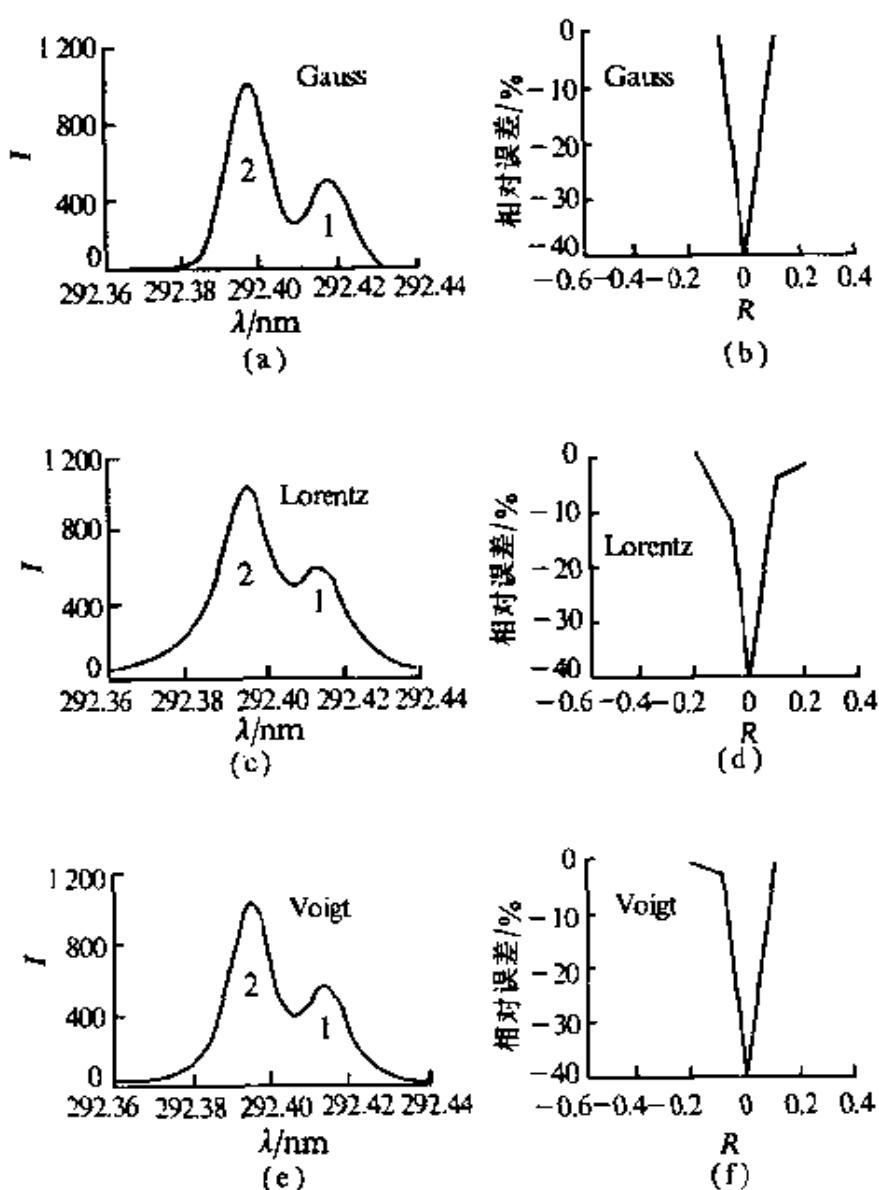


图 4.14 谱线分离度对分析结果误差的影响

的中心波长 λ_0 可得到一系列不同谱线分离度的模拟谱图，分别应用 ICP-AES 自适应分析法进行分析，得到一组分析结果数据。以元素 1 浓度分析结果误差作纵坐标，以谱线 2 与谱线 1 的分离度作横坐标，作出误差曲线，如图 4.14 (b) 所示。从图 4.14 (b) 可以看出，在分离度接近零也就是几乎完全重叠的情况下分析结果的误差较大，随着分离程度加大分析结果的误差迅速减小。对于 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果：图 4.14 (c) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}，模拟干扰谱线 2 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, λ_0 , 0.012 nm}，图 4.14 (d) 给出了相应的误差曲线；图 4.14 (e) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}，模拟干扰谱线 2 为 {Voigt 谱线 | 1 000, λ_0 , 0.012 nm, 0.5}，图 4.14 (f) 给出了相应的误差曲线。

4.7.2.2 谱线半宽度对分析结果误差的影响

在谱线分离度绝对值大于 0.2 时，ICP-AES 自适应分析法分析结果的误差很小，此时谱线半宽度对分析结果的影响也不显著，以下的讨论将针对谱线完全重叠的情况。图 4.15 (a) 所示的模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}，模拟干扰谱线 2 为 {Gauss 谱线 | 1 000, 292.414 nm, σ }，两条谱线完全重叠。保持其他参数不变，改变谱线 2 的半宽度 σ 可得到一系列模拟谱图，分别应用 ICP-AES 自适应分析法进行分析，得到一组分析结果数据。以元素 1 浓度分析结果误差作纵坐标，以谱线 2 与谱线 1 的半宽度之比作横坐标，作出误差曲线，如图 4.15 (b) 所示。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线模拟的结果略有差别：图 4.15 (c) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 500,

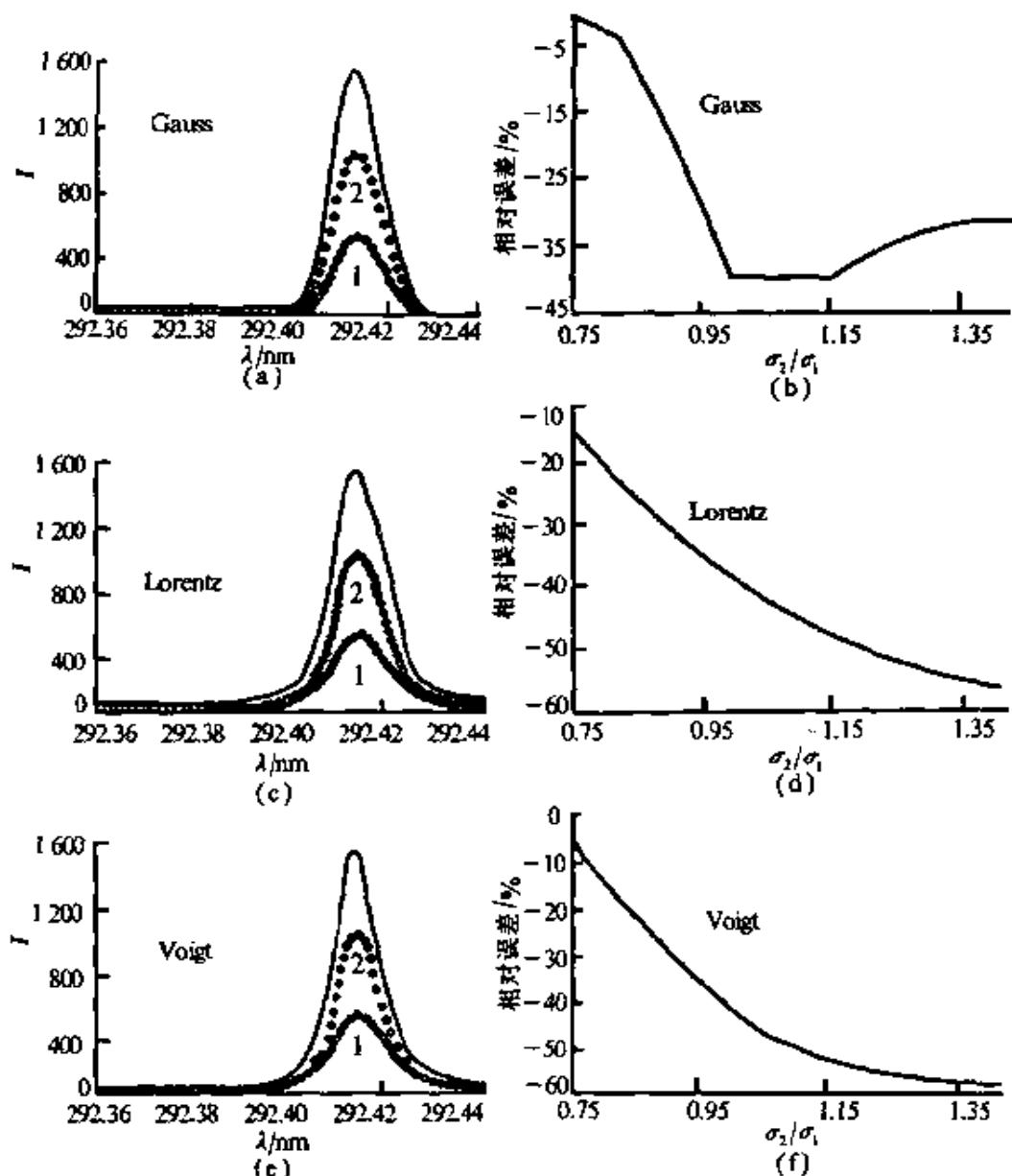


图 4.15 谱线半宽度对分析结果误差的影响

292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟干扰谱线 2 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, 292.414 nm, σ }, 图 4.15 (d) 给出了相应的误差曲线; 图 4.15 (e) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱

线 |500, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟干扰谱线 2 为 {Voigt 谱线 |1 000, 292.414 nm, σ , 0.5}, 图 4.15 (f) 给出了相应的误差曲线.

4.7.2.3 谱线强度对分析结果误差的影响

当谱线分离度绝对值大于 0.2 时, 谱线强度对 ICP-AES 自适应分析法分析结果误差的影响也不显著, 所以这里只考虑两条谱线完全重叠的情况. 图 4.16 (a) 所示的模拟谱图中, 实线为合成谱图, 模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 |500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟干扰谱线 2 为 {Gauss 谱线 | I_0 , 292.414 nm, 0.012 nm}, 两条谱线完全重叠. 保持其他参数不变, 改变谱线 2 的峰值强度 I_0 可得到一系列模拟谱图, 分别应用 ICP-AES 自适应分析法进行分析, 得到一组分析结果数据. 以元素 1 浓度分析结果误差作纵坐标, 以谱线 2 与谱线 1 的峰值强度之比作横坐标, 作出误差曲线, 如图 4.16 (b) 所示. 从图 4.16 (b) 可看出, 分析结果误差在两处为零, 即谱线 2 的峰值强度为零和两谱线的峰值强度相等时. 对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果: 图 4.16 (c) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 |500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟干扰谱线 2 为 {Lorentz 谱线 | I_0 , 292.414 nm, 0.012 nm}, 图 4.16 (d) 给出了相应的误差曲线; 图 4.16 (e) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 |500, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟干扰谱线 2 为 {Voigt 谱线 | I_0 , 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}, 图 4.16 (f) 给出了相应的误差曲线.

4.7.2.4 光谱背景对分析结果误差的影响

图 4.17 (a) 所示模拟谱图中, 实线为合成谱图, 模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 |1 000, 292.412 nm, 0.012 nm}, 模拟光谱背景 2 为 {多项式背景 | $2I_B/3, -I_B/3, I_B/3$ }, 改变背景强

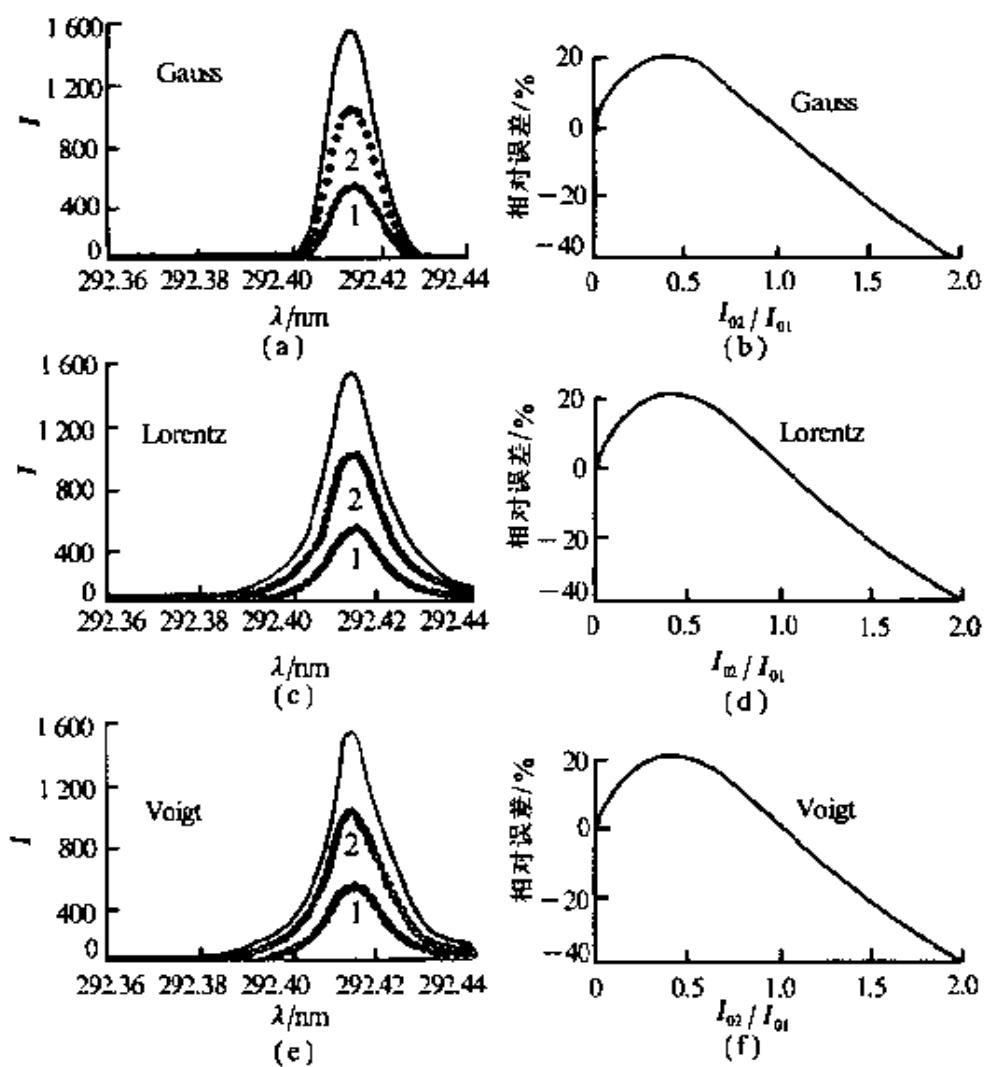


图 4.16 谱线强度对分析结果误差的影响

度 I_B 值的大小可以得到一系列不同光谱背景的模拟谱图，分别应用 ICP-AES 自适应分析法进行分析，得到一组分析结果数据。以元素 1 浓度分析结果误差作纵坐标，以背景强度 I_B 与谱线 1 的峰值强度 I_{01} 之比作横坐标，作出误差曲线，如图 4.17 (b) 所示。从图 4.17 (b) 可看出，分析结果的误差很小。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果：图 4.17 (c) 所

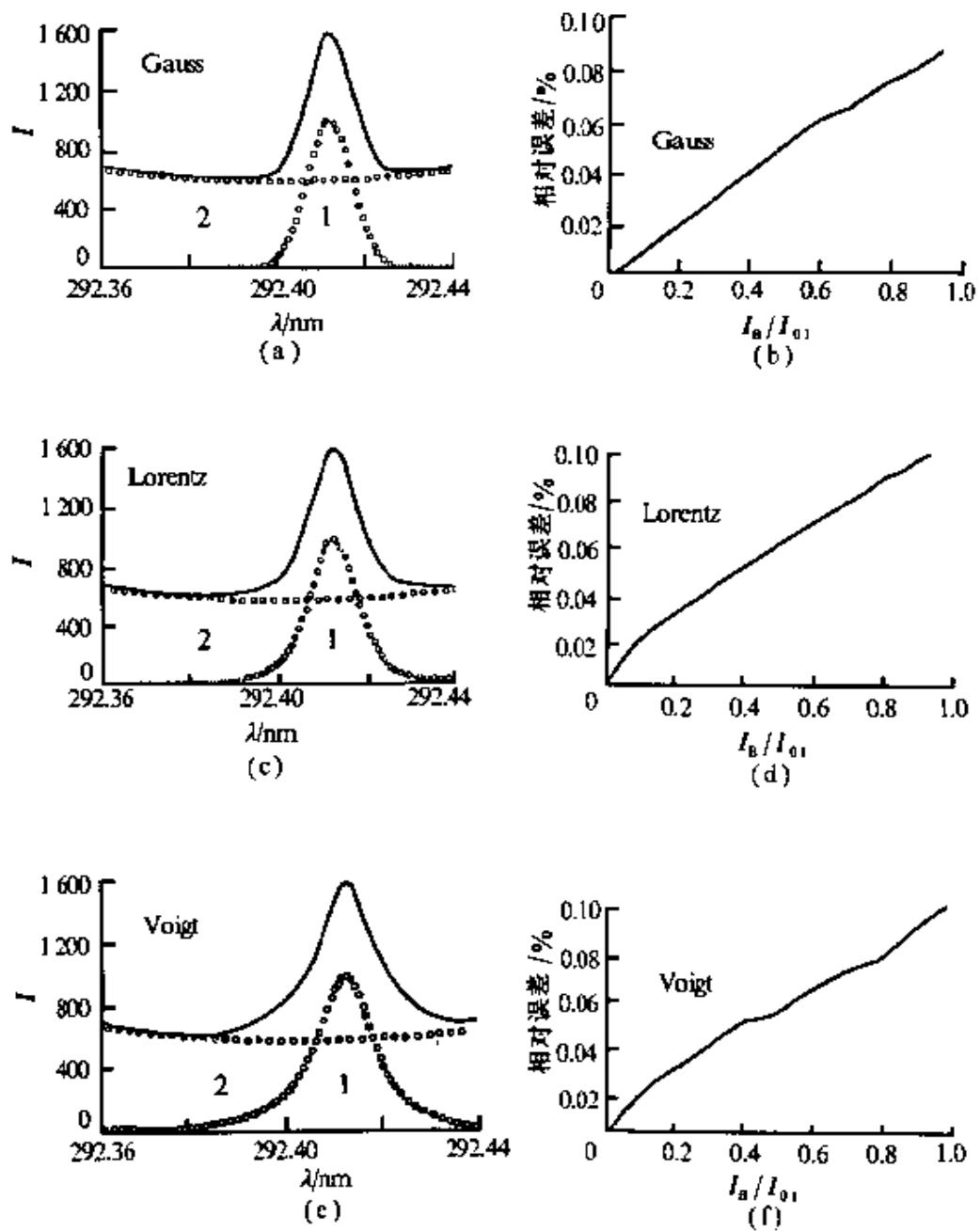


图 4.17 光谱背景对分析结果误差的影响

示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, 292.412 nm, 0.012 nm}, 模拟光谱背景 2 为 {多项式背景

$|2I_B/3, -I_B/3, I_B/3\rangle$, 图 4.17(d) 给出了相应的误差曲线; 图 4.17(e) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 (Voigt 谱线 $|1\ 000, 292.412\text{ nm}, 0.012\text{ nm}, 0.5\rangle$), 模拟光谱背景 2 为 {多项式背景 $|2I_B/3, -I_B/3, I_B/3\rangle$, 图 4.17(f) 给出了相应的误差曲线}.

4.7.3 实测谱图分析

实验使用的仪器是美国 Leeman 公司的 PLASMA SPEC-I 电感耦合等离子体原子发射光谱仪, 实验条件为 12 L/min 的冷却气, 0.2744 MPa 压力的雾化气, 2.0 kW 的功率.

4.7.3.1 单组分样品的实测谱图

图 4.18 所示各实测谱图的具体数据见表 4.6, ICP-AES 自适应分析法得到的分析结果见表 4.7. 对照表 4.7 与表 5.2 可以看出, ICP-AES 自适应分析法的分析结果误差与第 5 章讨论的 Van Veen 卡尔曼滤波法相当.

表 4.6 单组分样品的实测谱图数据(光谱强度)

| 序号 | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) |
|----|-----|-------|-----|-----|-----|-------|
| 1 | 251 | 359 | 280 | 248 | 275 | 537 |
| 2 | 250 | 345 | 278 | 251 | 272 | 521 |
| 3 | 249 | 352 | 275 | 246 | 274 | 534 |
| 4 | 249 | 356 | 266 | 260 | 276 | 562 |
| 5 | 251 | 349 | 270 | 250 | 280 | 573 |
| 6 | 248 | 352 | 270 | 249 | 274 | 572 |
| 7 | 250 | 382 | 280 | 252 | 260 | 573 |
| 8 | 249 | 414 | 274 | 257 | 277 | 584 |
| 9 | 250 | 472 | 276 | 253 | 278 | 611 |
| 10 | 255 | 966 | 280 | 257 | 277 | 685 |
| 11 | 254 | 3 074 | 351 | 273 | 299 | 1 142 |
| 12 | 276 | 8 100 | 702 | 360 | 350 | 2 421 |

续表

| 序号 | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) |
|----|-----|--------|-------|-------|-----|--------|
| 13 | 346 | 15 200 | 1 357 | 702 | 491 | 4 656 |
| 14 | 436 | 22 640 | 2 205 | 1 288 | 675 | 7 248 |
| 15 | 494 | 27 456 | 2 825 | 2 092 | 845 | 9 564 |
| 16 | 494 | 27 440 | 2 852 | 2 441 | 859 | 10 188 |
| 17 | 452 | 24 608 | 2 532 | 2 402 | 791 | 9 288 |
| 18 | 394 | 19 664 | 2 023 | 1 941 | 610 | 6 884 |
| 19 | 328 | 13 832 | 1 336 | 1 329 | 456 | 4 172 |
| 20 | 281 | 8 464 | 853 | 877 | 338 | 2 121 |
| 21 | 259 | 4 048 | 491 | 536 | 297 | 1 065 |
| 22 | 253 | 1 567 | 312 | 365 | 292 | 720 |
| 23 | 250 | 635 | 283 | 307 | 284 | 637 |
| 24 | 251 | 430 | 266 | 289 | 271 | 594 |
| 25 | 250 | 387 | 262 | 268 | 281 | 586 |
| 26 | 252 | 360 | 260 | 269 | 279 | 577 |
| 27 | 251 | 354 | 272 | 260 | 280 | 571 |
| 28 | 249 | 370 | 272 | 266 | 275 | 567 |
| 29 | 248 | 379 | 279 | 252 | 272 | 578 |
| 30 | 251 | 383 | 274 | 256 | 278 | 573 |
| 31 | 247 | 376 | 268 | 246 | 278 | 573 |
| 32 | 249 | 357 | 260 | 256 | 275 | 543 |

表 4.7 单组分样品的分析结果误差

| 实测谱图 | 组分元素 | 浓度/mg·L ⁻¹ | 谱线波长/nm | 分析结果误差/% |
|-----------|------|-----------------------|---------|----------|
| 图 4.18(a) | Cr | 5 | 205.552 | 0.84 |
| 图 4.18(b) | Mn | 20 | 257.610 | 4.03 |
| 图 4.18(c) | Fe | 10 | 238.204 | -0.48 |
| 图 4.18(d) | Cd | 8 | 214.438 | 3.16 |
| 图 4.18(e) | Co | 4 | 228.616 | 3.75 |
| 图 4.18(f) | Cu | 10 | 324.754 | -0.18 |

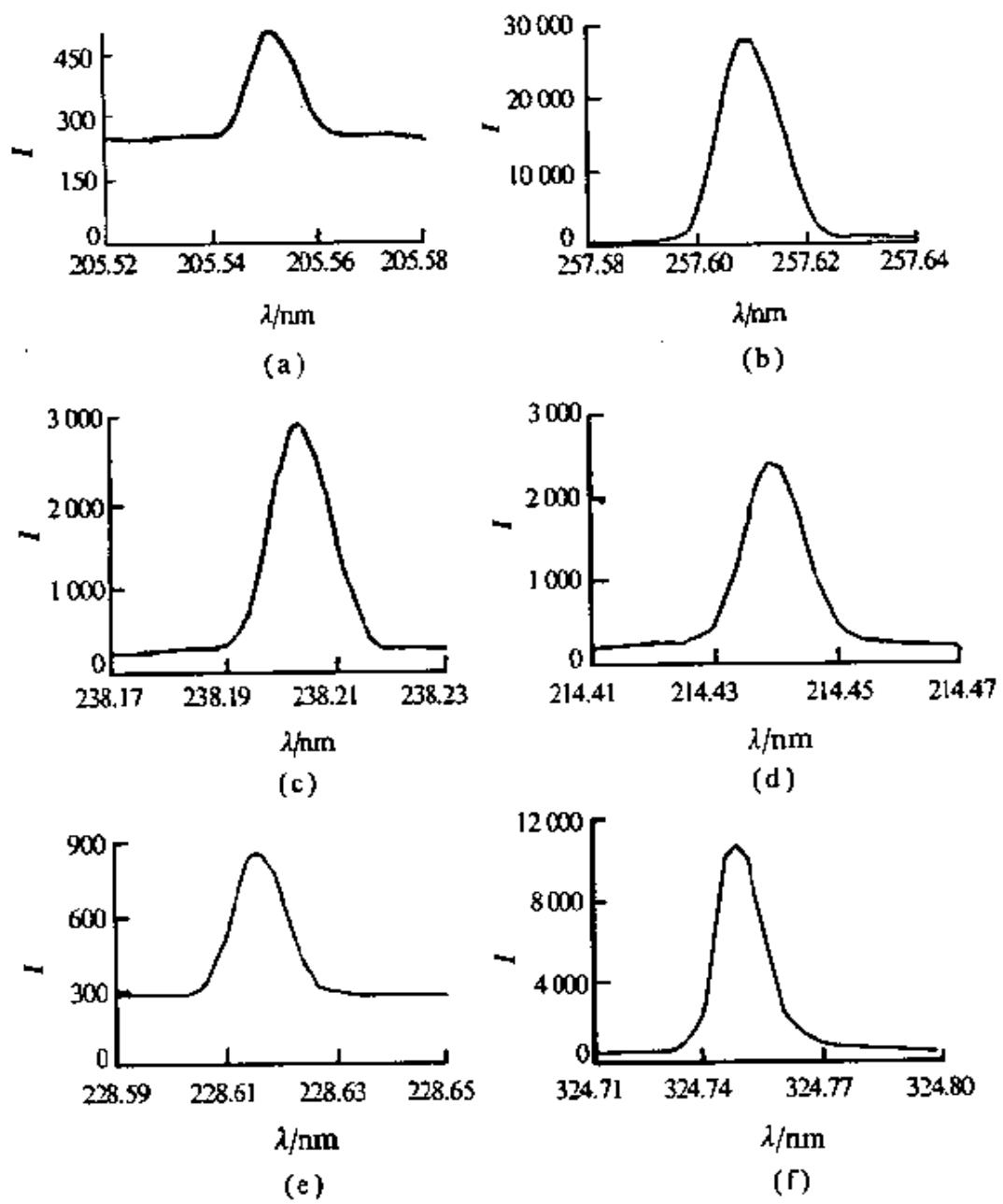


图 4.18 单组分样品的实测谱图

4.7.3.2 2 种组分样品的实测谱图

图 4.19 所示各实测谱图的具体数据见表 4.8, ICP-AES 自

适应分析法得到的分析结果见表 4.9。对照表 4.9 与表 5.3 可以看出，ICP-AES 自适应分析法的分析结果误差与第 5 章讨论的 Van Veen 卡尔曼滤波法相当。表 4.7 和表 4.9 的对比表明，

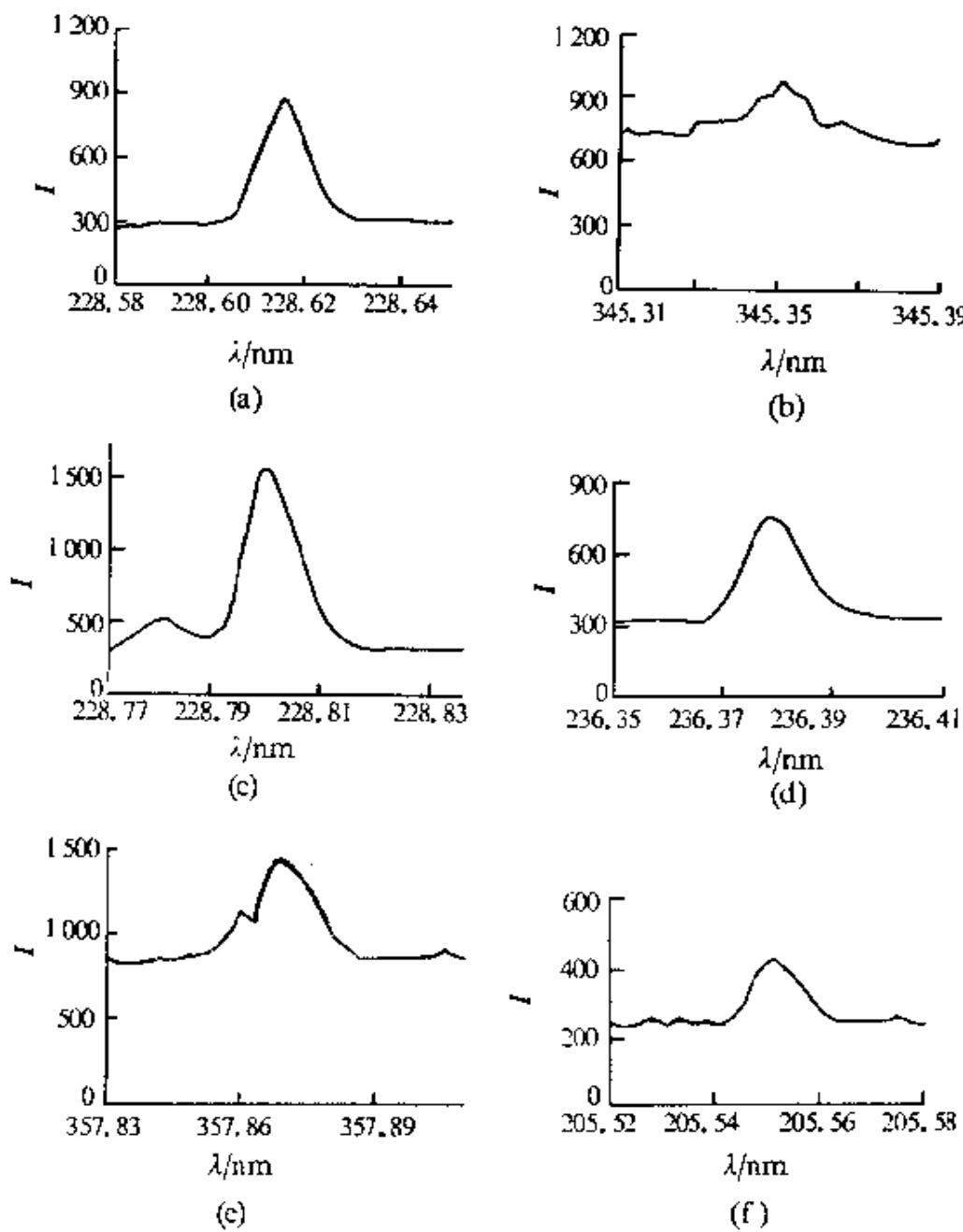


图 4.19 2 种组分样品的实测谱图

组分数增加不会对分析结果准确度产生很大影响。

表 4-8 2 种组分样品的实测谱图数据(光谱强度)

| 序号 | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) |
|----|-----|-----|-------|-----|-------|-----|
| 1 | 276 | 713 | 296 | 325 | 855 | 237 |
| 2 | 288 | 705 | 316 | 329 | 866 | 233 |
| 3 | 280 | 743 | 333 | 317 | 857 | 237 |
| 4 | 297 | 707 | 393 | 318 | 812 | 244 |
| 5 | 293 | 731 | 457 | 329 | 809 | 246 |
| 6 | 296 | 727 | 508 | 322 | 814 | 241 |
| 7 | 288 | 719 | 515 | 326 | 833 | 253 |
| 8 | 293 | 714 | 469 | 322 | 821 | 245 |
| 9 | 291 | 780 | 438 | 322 | 844 | 241 |
| 10 | 287 | 778 | 387 | 317 | 852 | 244 |
| 11 | 292 | 787 | 374 | 336 | 887 | 242 |
| 12 | 369 | 788 | 458 | 385 | 946 | 256 |
| 13 | 488 | 811 | 717 | 484 | 1 114 | 283 |
| 14 | 675 | 894 | 1 151 | 594 | 1 054 | 355 |
| 15 | 811 | 904 | 1 452 | 710 | 1 432 | 402 |
| 16 | 904 | 981 | 1 533 | 744 | 1 436 | 415 |
| 17 | 817 | 914 | 1 386 | 706 | 1 375 | 389 |
| 18 | 640 | 903 | 1 137 | 616 | 1 246 | 355 |
| 19 | 487 | 790 | 906 | 504 | 1 102 | 307 |
| 20 | 380 | 764 | 620 | 429 | 935 | 274 |
| 21 | 309 | 797 | 441 | 401 | 878 | 250 |
| 22 | 298 | 764 | 322 | 358 | 805 | 242 |
| 23 | 287 | 747 | 308 | 354 | 819 | 239 |
| 24 | 291 | 724 | 297 | 339 | 821 | 237 |
| 25 | 286 | 710 | 291 | 328 | 818 | 237 |
| 26 | 298 | 704 | 294 | 326 | 817 | 241 |
| 27 | 291 | 700 | 289 | 323 | 824 | 247 |
| 28 | 289 | 691 | 294 | 322 | 856 | 235 |
| 29 | 289 | 714 | 288 | 331 | 830 | 239 |
| 30 | 290 | 727 | 294 | 334 | 808 | 239 |
| 31 | 286 | 730 | 290 | 328 | 782 | 240 |
| 32 | 291 | 715 | 288 | 302 | 750 | 232 |

表 4.9 2 种组分样品的分析结果误差

| 实测谱图 | 组分元素 | 浓度/mg·L ⁻¹ | 谱线波长/nm | 分析结果误差/% |
|-----------|------|-----------------------|---------|----------|
| 图 4.19(a) | Co | 4 | 228.616 | 4.43 |
| 图 4.19(a) | Ti | 100 | 228.618 | -3.81 |
| 图 4.19(b) | Co | 4 | 345.350 | 4.93 |
| 图 4.19(b) | Cr | 100 | 345.333 | -4.16 |
| 图 4.19(c) | Cd | 10 | 228.802 | -1.93 |
| 图 4.19(c) | Co | 400 | 228.781 | -4.16 |
| 图 4.19(d) | Co | 4 | 236.379 | 3.99 |
| 图 4.19(d) | Fe | 100 | 236.394 | -4.81 |
| 图 4.19(e) | Cr | 4 | 357.869 | -1.32 |
| 图 4.19(e) | Fe | 100 | 357.838 | -2.16 |
| 图 4.19(f) | Cr | 4 | 205.552 | -3.03 |
| 图 4.19(f) | Ni | 100 | 205.546 | -4.96 |

4.7.3.3 3 种组分样品的实测谱图

图 4.20 所示各实测谱图的具体数据见表 4.10, ICP-AES 自适应分析法得到的分析结果见表 4.11。对照表 4.11 与表 5.4

表 4.10 3 种组分样品的实测谱图数据(光谱强度)

| 序号 | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) |
|----|--------|-----|-----|-----|-------|-----|
| 1 | 5 813 | 296 | 369 | 562 | 958 | 267 |
| 2 | 11 246 | 284 | 347 | 557 | 966 | 269 |
| 3 | 17 479 | 279 | 384 | 579 | 1 025 | 272 |
| 4 | 21 805 | 278 | 360 | 644 | 1 052 | 269 |
| 5 | 21 271 | 280 | 376 | 674 | 1 113 | 279 |
| 6 | 17 198 | 270 | 356 | 685 | 1 157 | 265 |
| 7 | 11 313 | 277 | 387 | 684 | 1 219 | 268 |
| 8 | 5 643 | 283 | 363 | 679 | 1 188 | 273 |

续表

| 序号 | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) |
|----|--------|-------|-----|--------|-------|-----|
| 9 | 2 699 | 277 | 372 | 715 | 1 172 | 288 |
| 10 | 1 728 | 282 | 396 | 775 | 1 154 | 283 |
| 11 | 2 708 | 329 | 401 | 1 204 | 1 042 | 288 |
| 12 | 9 352 | 521 | 415 | 2 544 | 1 089 | 300 |
| 13 | 22 534 | 888 | 428 | 4 840 | 1 092 | 313 |
| 14 | 38 856 | 1 350 | 456 | 7 605 | 1 132 | 347 |
| 15 | 53 938 | 1 632 | 485 | 10 022 | 1 242 | 388 |
| 16 | 59 597 | 1 631 | 475 | 10 581 | 1 230 | 388 |
| 17 | 53 482 | 1 435 | 456 | 9 501 | 1 167 | 364 |
| 18 | 39 628 | 1 134 | 418 | 7 112 | 1 126 | 326 |
| 19 | 22 650 | 815 | 415 | 4 409 | 1 054 | 306 |
| 20 | 10 011 | 564 | 413 | 2 286 | 1 009 | 309 |
| 21 | 3 813 | 364 | 396 | 1 190 | 958 | 352 |
| 22 | 1 949 | 302 | 389 | 839 | 968 | 429 |
| 23 | 1 332 | 278 | 379 | 709 | 974 | 484 |
| 24 | 1 062 | 276 | 373 | 654 | 966 | 484 |
| 25 | 914 | 275 | 379 | 690 | 958 | 441 |
| 26 | 830 | 272 | 380 | 648 | 968 | 391 |
| 27 | 722 | 276 | 380 | 665 | 959 | 329 |
| 28 | 765 | 277 | 365 | 674 | 973 | 297 |
| 29 | 696 | 279 | 377 | 627 | 954 | 287 |
| 30 | 691 | 282 | 365 | 631 | 968 | 271 |
| 31 | 686 | 278 | 351 | 623 | 944 | 270 |
| 32 | 691 | 279 | 379 | 638 | 916 | 273 |

可以看出, ICP-AES 自适应分析法的分析结果误差与第 5 章讨论的 Van Veen 卡尔曼滤波法相当。表 4.7、表 4.9 和表 4.11 的对比再一次表明, 组分数增加不会对分析结果准确度产生很大影响。

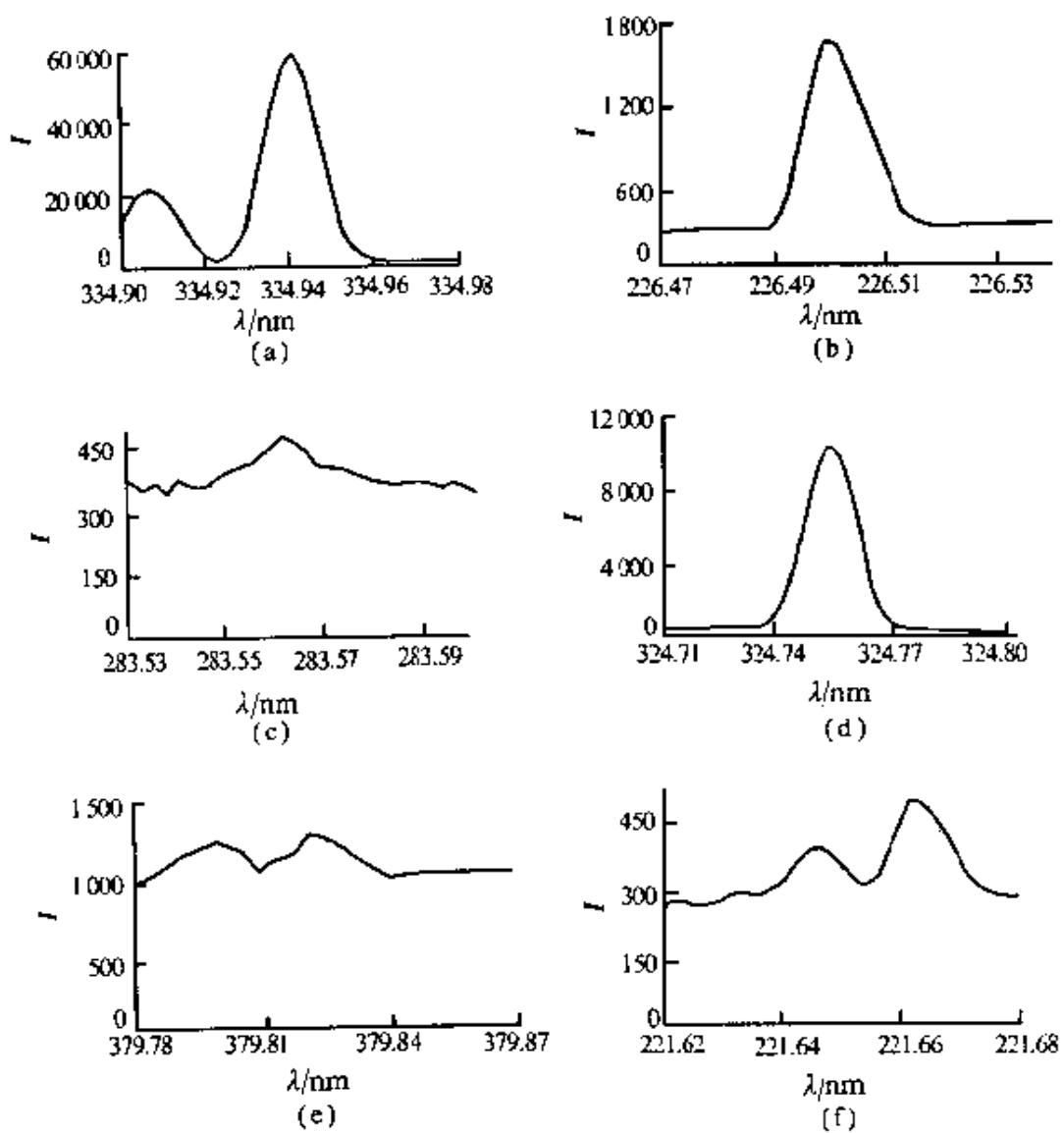


图 4.20 3 种组分样品的实测谱图

表 4.11 3 种组分样品的分析结果误差

| 实测谱图 | 组分元素 | 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 谱线波长/nm | 分析结果误差/% |
|-----------|------|-------------------------------------|---------|----------|
| 图 4.20(a) | Cr | 80 | 334.932 | -2.85 |
| 图 4.20(a) | Ti | 40 | 334.941 | 0.70 |
| 图 4.20(a) | Co | 80 | 334.953 | -3.91 |
| 图 4.20(b) | Cr | 2 400 | 226.492 | -4.97 |
| 图 4.20(b) | Cd | 8 | 226.502 | 0.44 |
| 图 4.20(b) | Fe | 2 400 | 226.505 | -3.11 |
| 图 4.20(c) | Cr | 4 | 283.563 | -4.18 |
| 图 4.20(c) | Fe | 100 | 283.546 | -1.89 |
| 图 4.20(c) | Ti | 100 | 283.564 | -1.70 |
| 图 4.20(d) | Cu | 10 | 324.754 | 2.22 |
| 图 4.20(d) | Fe | 100 | 324.728 | -1.67 |
| 图 4.20(d) | Mo | 100 | 324.762 | -1.58 |
| 图 4.20(e) | Mo | 4 | 379.825 | -3.55 |
| 图 4.20(e) | Ti | 100 | 379.831 | -2.45 |
| 图 4.20(e) | Fe | 100 | 379.851 | -2.28 |
| 图 4.20(f) | Ni | 10 | 221.647 | -0.32 |
| 图 4.20(f) | Co | 100 | 221.648 | -1.46 |
| 图 4.20(f) | Mo | 100 | 221.661 | -3.79 |

4.7.3.4 含有未知组分样品的实测谱图

以上的实测谱图分析，所考虑的都是组分已知的试样，下面对存在未知组分的试样进行分析。仍旧是图 4.20 中的实测谱图，但只有两种组分选取了参考谱线，另一种作为未知组分没有选取参考谱线。这样，在未知组分的干扰下，样品中其他组分浓度的分析结果误差见表 4.12。对照表 4.12 与表 5.5 可以看出，与第 5 章讨论的 Van Veen 卡尔曼滤波法一样，如果用 ICP-AES 自适应分析法分析存在未知组分的试样，所得到的分析结果将带有很大的误差。

表 4.12 含有未知组分样品的分析结果误差

| 实测谱图 | 组分元素 | 浓度/mg·L ⁻¹ | 谱线波长/nm | 分析结果误差/% |
|-----------|------|-----------------------|---------|----------|
| 图 4.20(a) | Cr | 80 | 334.932 | 22.34 |
| 图 4.20(a) | Ti | 40 | 334.941 | -16.02 |
| 图 4.20(a) | Co | 80 | 334.953 | (作未知组分) |
| 图 4.20(b) | Cr | 2 400 | 226.492 | 23.50 |
| 图 4.20(b) | Cd | 8 | 226.502 | -33.89 |
| 图 4.20(b) | Fe | 2 400 | 226.505 | (作未知组分) |
| 图 4.20(c) | Cr | 4 | 283.563 | -37.90 |
| 图 4.20(c) | Fe | 100 | 283.546 | 41.15 |
| 图 4.20(c) | Ti | 100 | 283.564 | (作未知组分) |
| 图 4.20(d) | Cu | 10 | 324.754 | 31.74 |
| 图 4.20(d) | Fe | 100 | 324.728 | 25.24 |
| 图 4.20(d) | Mo | 100 | 324.762 | (作未知组分) |
| 图 4.20(e) | Mo | 4 | 379.825 | -35.59 |
| 图 4.20(e) | Ti | 100 | 379.831 | 14.68 |
| 图 4.20(e) | Fe | 100 | 379.851 | (作未知组分) |
| 图 4.20(f) | Ni | 10 | 221.647 | 33.52 |
| 图 4.20(f) | Co | 100 | 221.648 | 329.27 |
| 图 4.20(f) | Mo | 100 | 221.661 | (作未知组分) |

本节讨论的 ICP-AES 自适应分析法，较好地解决了现有 ICP-AES 自适应滤波法存在的问题：背景参考选择的困难和对分析线法的依赖。计算机模拟和实测谱图分析结果表明，对于组分已知的试样，如果所有组分的谱线都有对应的参考谱线，ICP-AES 自适应分析法在性能上接近 Van Veen 等的 ICP-AES 卡尔曼滤波法。但是，对于存在未知组分的试样，ICP-AES 自适应分析法分析结果的准确度会严重恶化。

4.8 用多通道系统识别方法分离光谱 重叠峰^[91,105]

在第 2 章的讨论中已经指出，理论上原子发射谱线为线状光谱。但是通过光谱仪，观测到的是窄峰状的对称曲线，在相应波长范围内都存在强度值。这种钟型曲线可以用 Gauss 函数、Lorentz 函数或 Voigt 函数来描述。从线状谱到钟型谱，这中间包含了物理展宽效应及光学系统的影响。图 4.21 示出一条线状谱通过光谱仪系统后表现为钟型谱，该系统参数通常由“仪器函数”描述。从信号处理的观点看，仪器函数相当于系统的传递函数，线状谱相当于冲击函数 δ ，而钟型谱就是系统的冲击响应。为以后讨论的方便，假定钟型谱均为 Gauss 型的，而且本节的讨论只限于无背景的多峰重叠情况。



图 4.21 仪器函数

一般认为，仪器函数是随时间和波长变化的。实际上，同一样品在相同实验条件下发射的光谱是相同的，因此可以认为仪器函数是时不变的。但是，不同的谱线形状是有差别的，这说明仪器函数随波长而改变。为了处理问题的方便，把仪器函数按波长分解为一系列“基本仪器函数”的综合，如同线性空间的基点。考虑离散情形，基本仪器函数用单位取样响应描述，

记为 $h_\lambda(m)$, m 表示样本点, λ 对应波长为 λ 的谱线, 每个基本仪器函数都形成一个谱线通道. 在上述条件下, 可以把 ICP-AES 光谱仪描述为一个多通道模型, 如图 4.22 所示.

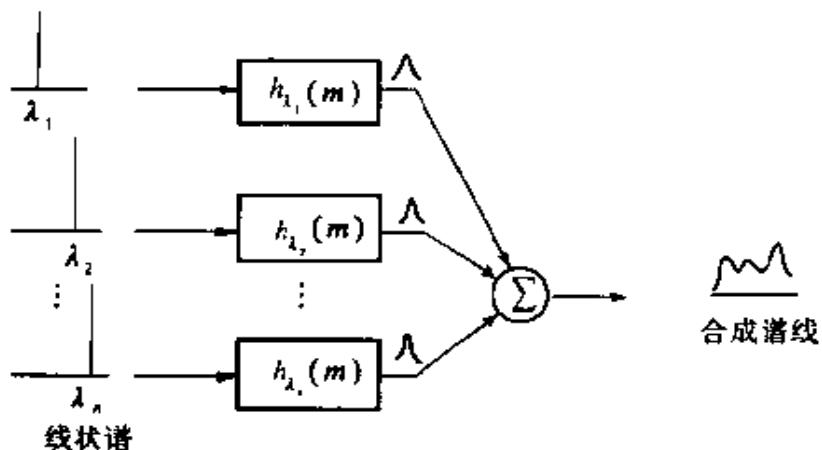


图 4.22 光谱仪的多通道模型

4.8.1 多通道系统识别模型

在自适应信号处理中, 系统识别 (system identification) 是经常遇到的问题, 图 4.23 示出了自适应系统识别的框图. 图中, $x(n)$ 为输入, $d(n)$ 为原始输入, $y(n)$ 为输出, $e(n)$ 为误差输出. 可以看到图 4.23 与图 2.8 的噪声抵消模型是十分相似的, 输入和输出信号是已知的, 未知系统用一个横截型的 FIR 来模

拟, 此外用一定的自适应算法来控制 FIR 的参数. 当算法收敛时, 这个 FIR 就准确地识别了未知系统.

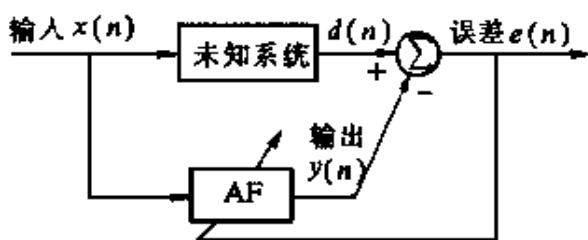


图 4.23 自适应系统识别

考虑到直接采用图 4.22 模型对光谱数据的

要求相当苛刻，可以将一个基本仪器函数表示为两个 FIR 的级联（如图 4.24 所示）。线状谱通过第一个 FIR 即 $h_1(n)$ 后，表现为一条钟型谱 s' ，再通过第二个 FIR 即 $h_2(n)$ 得到光谱仪实际输出的钟型谱线 s 。 s' 与 s 是极其相似的，因此可以认为第二个 FIR 滤波器的阶数不会太高。 s' 称为物理谱线，它可以由计算机模拟产生。现只考虑第二个 FIR 的作用，提出修正的光谱仪多通道模型（如图 4.25 所示）。

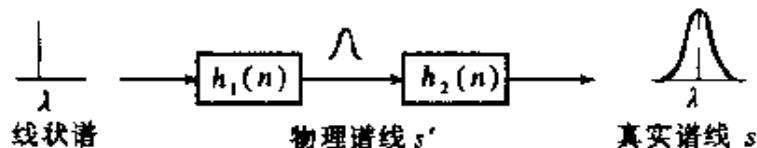


图 4.24 仪器函数的级联形式

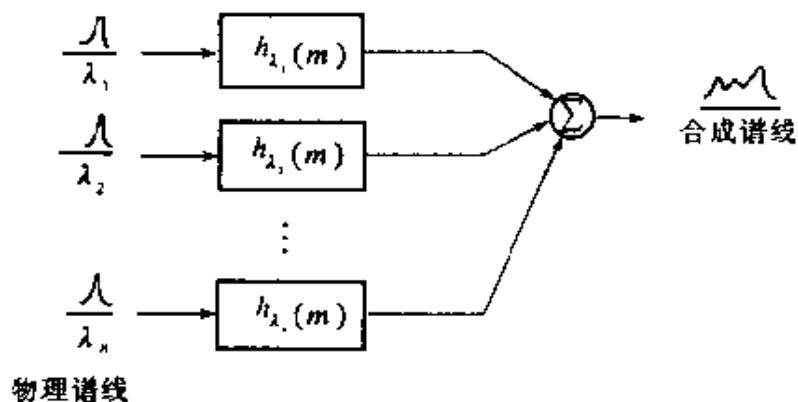


图 4.25 修正的光谱仪多通道模型

用于光谱分析的多通道系统识别模型如图 4.26 所示。以物理谱线（波长不同）作为各通道的参考输入 $x_1(n), x_2(n), \dots, x_n(n)$ ，各个 AF 的输出 $y_1(n), y_2(n), \dots, y_n(n)$ 相加，与观测的光谱数据 $d(n)$ 比较产生误差信号 $e(n)$ ，控制 AF 的参数。因为光谱数据的处理对实时性的要求不高，而且数据长度有限，因

此采用自适应信号处理中的块处理方法 (block processing), 误差准则选用 LS 准则.

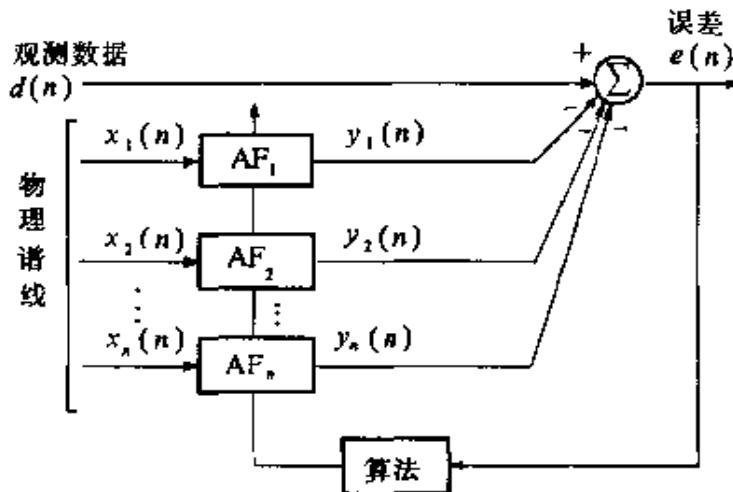


图 4.26 采用自适应滤波器的多通道系统识别模型

4.8.2 识别算法

以 2 个通道为例进行分析 (如图 4.27). 设观测光谱的采样数据为 $d(n)$, $1 \leq n \leq N$, N 为数据长度. $d(n)$ 是由波长 λ_1 和 λ_2 处的 2 条谱线合成而得, 波长信息是可以通过查谱图知道的. 分别对 λ_1 和 λ_2 产生相应的 Gauss 型物理谱线 $x_1(n)$ 和 $x_2(n)$, $1 \leq n \leq N$, 用它们作为参考输入. 加窗处理时, 采样前置窗法 (prewindowing method), 即假设在 $n=1$ 之前数据为零, N 以后的数据不予考虑. 实际上, 对一个 Gauss 型的谱峰, 离中心波长一定距离的强度值都为零值.

用于系统识别的自适应滤波器采用横截型结构, 权长为 M . 在以下分析中, 黑体字母表示矢量.

设 AF 参数为

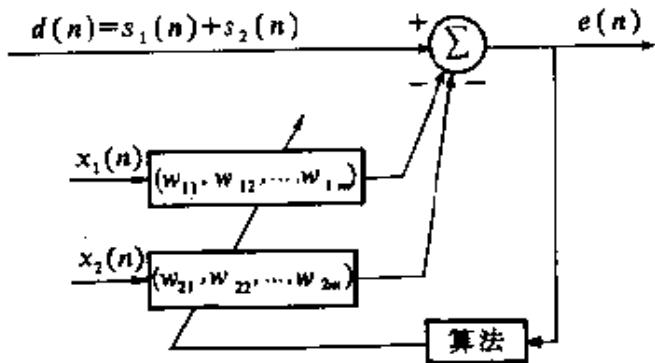


图 4.27 2 个通道的系统识别模型

$$\mathbf{W}_i = [w_{i1}, w_{i2}, \dots, w_{im}]^T \quad (4.48)$$

输入矢量为

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_i(n) &= [x_i(n), x_i(n-1), \dots, x_i(n-M+1)]^T \\ 1 < n < N \quad i &= 1, 2 \end{aligned} \quad (4.49)$$

则 AF 输出为

$$y_i(n) = \mathbf{W}_i^T \mathbf{X}_i(n) = \mathbf{X}_i^T(n) \mathbf{W}_i \quad (4.50)$$

于是误差输出为

$$\begin{aligned} e(n) &= d(n) - y_1(n) - y_2(n) \\ &= d(n) - \mathbf{W}_1^T \mathbf{X}_1(n) - \mathbf{W}_2^T \mathbf{X}_2(n) \\ &= d(n) - \mathbf{W}^T \mathbf{X}(n) \end{aligned} \quad (4.51)$$

其中，

$$\mathbf{W} = [w_{11}, w_{12}, \dots, w_{1m} \quad w_{21}, w_{22}, \dots, w_{2m}]^T \quad (4.52)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{X}(n) &= [x_1(n), x_1(n-1), \dots, x_1(n-M+1) \\ &\quad x_2(n), x_2(n-1), \dots, x_2(n-M+1)]^T \end{aligned} \quad (4.53)$$

定义估计误差矢量为

$$\boldsymbol{\varepsilon} = [e(1), e(2), \dots, e(N)]^T \quad (4.54)$$

期待响应矢量为

$$\boldsymbol{d} = [d(1), d(2), \dots, d(N)]^T \quad (4.55)$$

显然,

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\varepsilon}^T &= \boldsymbol{d}^T - \boldsymbol{W}^T[x(1), x(2), \dots, x(N)] \\ &= \boldsymbol{d}^T - \boldsymbol{W}^T \boldsymbol{A}\end{aligned} \quad (4.56)$$

式中, \boldsymbol{A} 称为数据矩阵, 为 $2M \times N$ 维, 具有如下形式:

$$\boldsymbol{A} = \begin{bmatrix} x_1(1) & x_1(2) & \cdots & x_1(N) \\ 0 & x_1(1) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & x_1(N-M+1) \\ x_2(1) & x_2(2) & \cdots & x_2(N) \\ 0 & x_2(1) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & x_2(N-M+1) \end{bmatrix}_{2M \times N}$$

LS 准则要求误差的平方和为最小, 即

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{W}) &= \boldsymbol{\varepsilon}^T \boldsymbol{\varepsilon} = \sum_{i=1}^N e^2(i) \\ &= \boldsymbol{d}^T \boldsymbol{d} - \boldsymbol{d}^T \boldsymbol{A}^T \boldsymbol{W} - \boldsymbol{W}^T \boldsymbol{A} \boldsymbol{d} + \boldsymbol{W}^T \boldsymbol{A} \boldsymbol{A}^T \boldsymbol{W}\end{aligned} \quad (4.57)$$

取得最小值. 令 $\partial \boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{W}) / \partial \boldsymbol{W} = 0$, 可得到

$$\boldsymbol{A} \boldsymbol{A}^T \boldsymbol{W} = \boldsymbol{A} \boldsymbol{d} \quad (4.58)$$

若 $\boldsymbol{A} \boldsymbol{A}^T$ 存在逆矩阵, 则方程有唯一解, 即

$$\boldsymbol{W} = (\boldsymbol{A} \boldsymbol{A}^T)^{-1} \boldsymbol{A} \boldsymbol{d} \quad (4.59)$$

考虑数据矩阵 \boldsymbol{A} , 它是 $2M \times N$ 维的, 对一般的信号, 不能

保证 A 中有 $2M$ 列是线性无关的。但是光谱数据有其独特之处，它们是中心波长不重合的窄峰线，类似于单脉冲信号。模型中 AF 的阶数一般很小，如果中心波长的差距使得相邻两条谱线的第一个非零数据间隔点数大于 AF 的阶数 M ，则 A 出现下述情形：

$$A = \begin{bmatrix} x & \cdots & x & \cdots & x \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ 0 & & x & \cdots & x \end{bmatrix}_{2M \times N}$$

$\underbrace{\hspace{1cm}}_{2M\text{列}} \quad \underbrace{\hspace{1cm}}_{N-2M\text{列}}$

显然， A 的前 $2M$ 列线性无关，于是 A 的秩为 $2M$ 。根据线性代数中的定理^[159]知， AA^T 为正定矩阵，所以 $(AA^T)^{-1}$ 存在，最优解唯一存在。

把最优解方程换成另一形式，即

$$RW = p \quad (4.60)$$

其中， R 称为自相关矩阵，为 $2M$ 维方阵， p 称为互相关矩阵，为 $2M$ 维矢量。

$$p = Ad = \begin{bmatrix} R_{dx_1}(0) \\ \vdots \\ R_{dx_1}(m-1) \\ R_{dx_2}(0) \\ \vdots \\ R_{dx_2}(m-1) \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}
R = AA^T = & \left[\begin{array}{cccccc}
R_{11}(0) & R_{11}(1) & \cdots & R_{11}(m-1) & R_{12}(0) & \cdots & R_{12}(m-1) \\
R_{11}(1) & R_{11}(0) & \cdots & R_{11}(m-2) & R_{12}(1) & \cdots & R_{12}(m-2) \\
\vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
R_{11}(m-1) & R_{11}(m-2) & \cdots & R_{11}(0) & R_{21}(m-1) & R_{21}(m-2) & \cdots & R_{12}(0) \\
R_{21}(0) & R_{21}(1) & \cdots & R_{21}(m-1) & R_{22}(0) & \cdots & R_{22}(m-1) \\
R_{12}(1) & R_{21}(0) & \cdots & R_{21}(m-2) & R_{22}(1) & \cdots & R_{22}(m-2) \\
\vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
R_{12}(m-1) & R_{12}(m-2) & \cdots & R_{12}(0) & R_{22}(m-1) & R_{22}(m-2) & \cdots & R_{22}(0)
\end{array} \right]
\end{aligned}$$

式中 R_{ij} 表示 $x_i(n)$ 与 $x_j(n)$ 的互相关函数, R_{dx_i} 表示 $d(n)$ 与 $x_i(n)$ 的互相关函数, $i, j=1, 2$. 实际处理时, 先根据观测数据和物理谱线求得 \mathbf{R} 和 \mathbf{p} , 然后解线性方程组得到 \mathbf{W} , 最后将物理谱线通过识别系统, 即得到各个波长的真实谱线, 重叠谱线自然就分开了.

可以看出, 如果直接用线状谱作为参考输入, 就要求滤波器的权长至少等于数据长度, 而且解的唯一性要求矢量谱线的中心波长相距很远, 满足这个条件的矢量谱线已经不存在相互干扰问题了. 因此, 图 4.22 的模型是不现实的.

4.8.3 模拟数据

Gauss 型的谱线形状, 由峰位、峰强、半宽度 3 个参数确定. 模拟产生的谱线记为 $s(\lambda_0, I_0, \sigma)$, λ_0 表示峰位, 即谱线的中心波长, I_0 表示峰强, σ 表示半宽度. 这样的物理谱线与真实谱线相比, 3 个参数或者部分相同, 或者不同. 不妨设最优解是唯一的, 下面分析不同情况下解的形式.

①3 个参数中只有峰强不同. 假设 $x_1(n) = k_1 s_1(n)$, $x_2(n) = k_2 s_2(n)$, $s_1(n)$ 和 $s_2(n)$ 为两条真实的谱线, k_1, k_2 为正常数, 则

$$\mathbf{p} = \begin{bmatrix} R_{dx_1}(0) \\ \vdots \\ R_{dx_1}(m-1) \\ R_{dx_2}(0) \\ \vdots \\ R_{dx_2}(m-1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{k_1} R_{11}(0) + \frac{1}{k_2} R_{12}(0) \\ \vdots \\ \frac{1}{k_1} R_{11}(m-1) + \frac{1}{k_2} R_{12}(m-1) \\ \frac{1}{k_1} R_{21}(0) + \frac{1}{k_2} R_{22}(0) \\ \vdots \\ \frac{1}{k_1} R_{21}(m-1) + \frac{1}{k_2} R_{22}(m-1) \end{bmatrix}$$

结合 R 的表达式可以看出最优解为

$$\mathbf{W} = \left[\frac{1}{k_1}, 0, \dots, 0 \quad \frac{1}{k_2}, 0, \dots, 0 \right]^T \quad (4.61)$$

此时, AF 的权长为 1, 就可将谱线分离.

②3 个参数中只有峰位不同. 假设物理谱线相对于真实谱线向左偏移一个数据点, 即有 $x_1(n) = s_1(n+1)$, $x_2(n) = s_2(n+1)$, 则

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} R_{11}(1) + R_{12}(1) \\ \vdots \\ R_{11}(m-2) + R_{12}(m-2) \\ R_{21}(1) + R_{22}(1) \\ \vdots \\ R_{12}(m-2) + R_{22}(m-2) \end{bmatrix}$$

同样可以看出

$$\mathbf{W} = [0, 1, 0, \dots, 0 \quad 0, 1, 0, \dots, 0]^T \quad (4.62)$$

显然, 若物理谱线左移 m 个点, 在 AF 的权长至少为 $m+1$.

③3 个参数都不相同 (或者只有半宽度不同). 假设

$$s_1(n) = x_1(n) * h_1(n) = \sum_{i=0}^{k-1} h_1(i)x_1(n-i) \quad (4.63)$$

$$s_2(n) = x_2(n) * h_2(n) = \sum_{i=0}^{k-1} h_2(i)x_2(n-i) \quad (4.64)$$

则

$$\mathbf{p} = \begin{bmatrix} \sum_{i=0}^{k-1} h_1(i) R_{11}(i) + \sum_{i=0}^{k-1} h_2(i) R_{12}(i) \\ \sum_{i=0}^{k-1} h_1(i) R_{11}(i-1) + \sum_{i=0}^{k-1} h_2(i) R_{12}(i-1) \\ \vdots \\ \sum_{i=0}^{k-1} h_1(i) R_{21}(i) + \sum_{i=0}^{k-1} h_2(i) R_{22}(i) \\ \sum_{i=0}^{k-1} h_1(i) R_{21}(i-1) + \sum_{i=0}^{k-1} h_2(i) R_{22}(i-1) \end{bmatrix}$$

如果权长 $m=k$, 则

$$\mathbf{W} = [h_1(0), h_1(1), \dots, h_1(k-1) \quad h_2(0), h_2(1), \dots, h_2(k-1)]^T \quad (4.65)$$

如果 $m>k$, 则

$$\mathbf{W} = [h_1(0), \dots, h_1(k-1), 0, \dots, 0 \quad h_2(0), \dots, h_2(k-1), 0, \dots, 0]^T \quad (4.66)$$

如果 $m<k$, 则得到的解是近似的. 实验证明, 采用一个通道, 用半宽度不同的物理谱线作为参考输入, AF 的权长从 3 阶到 8 阶变化, 均能得到满意的结果. 因此, 对 M 的选择具有很大自由度, 只要满足唯一解的条件, 总能得到最优解.

针对上述情形, 模拟产生了谱线重叠干扰较为严重的光谱数据 (实际情况只会比这简单), 用多通道系统识别法分离出元素分析线 (如图 4.28 至图 4.31). 实验中假设波段区间为 $[0, 8]$, 数据长度为 32, 滤波器权长为 2.

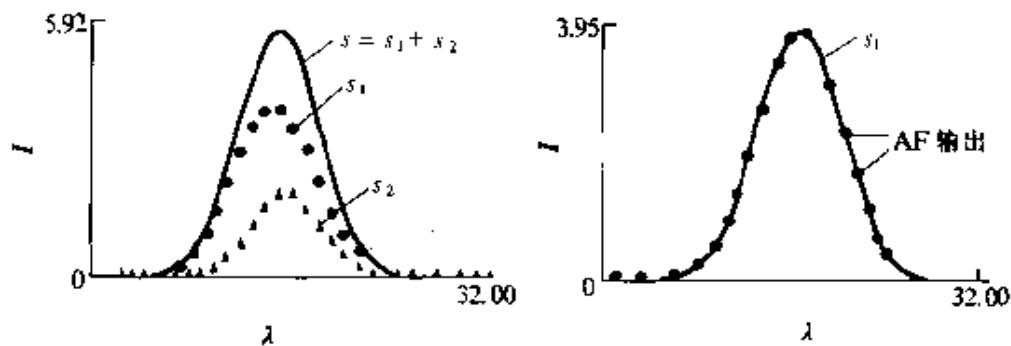


图 4.28 峰强不同的多通道系统识别法模拟图
 真实谱线 $s_1(4.0, 400, 2)$ 和 $s_2(4.25, 200, 1.5)$ 构成观测数据
 $s = s_1 + s_2$, 物理谱线分别为 $x_1(4.0, 300, 2)$ 和 $x_2(4.25, 300, 1.5)$. 以 s_1 为分析线, s_2 为干扰线

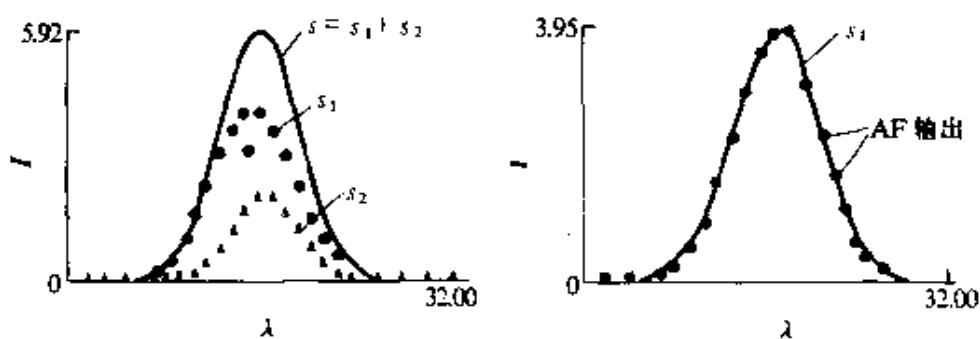


图 4.29 峰位不同的多通道系统识别法模拟图
 真实谱线同图 4.28, 以 s_1 为分析线, s_2 为干扰线, 物理谱线
 分别为 $x_1(3.75, 400, 2)$ 和 $x_2(4.0, 200, 1.5)$

实验证明, 如果物理谱线与真实谱线只存在峰强的差异, 只要相邻谱线的峰位错开一个数据点, 便能将它们分离; 如果物理谱线与真实谱线相比只是峰位左移, 也能分离; 如果物理谱线与真实谱线的半宽度不同或 3 个参数都不同, 分离的误差会

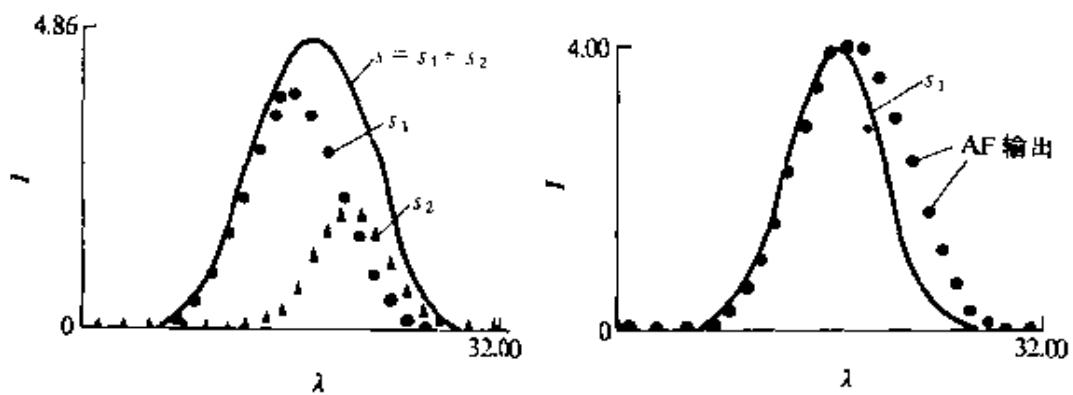


图 4.30 半宽度不同的多通道系统识别法模拟图
 真实谱线分别为 $s_1(4.0, 400, 2)$ 和 $s_2(5.0, 200, 1.5)$, 物理谱线
 分别为 $x_1(4.0, 400, 2.25)$ 和 $x_2(5.0, 200, 1.75)$,
 以 s_1 为分析线, s_2 为干扰线

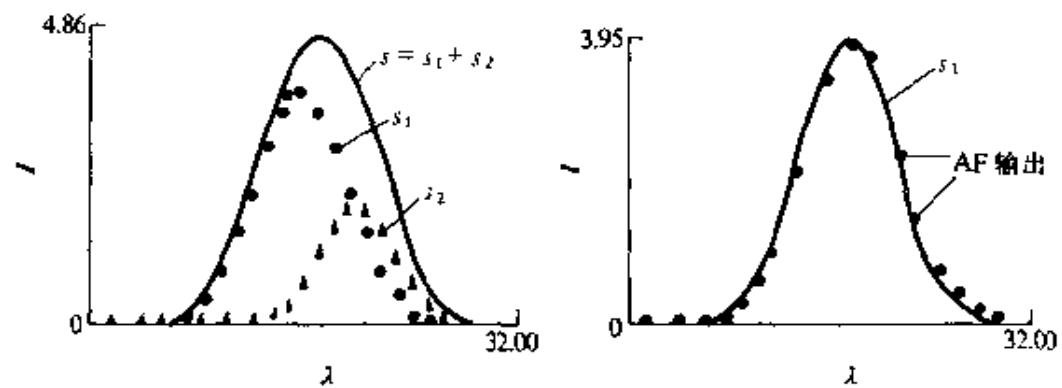


图 4.31 3 个参数都不同的多通道系统识别法模拟图
 真实谱线同图 4.30, 以 s_1 为分析线, 物理谱线分别为 $x_1(3.5, 300,$
 $2.125)$ 和 $x_2(4.75, 300, 1.625)$

大一些, 结果会受相邻谱线的间距影响.

由 2 个通道的情形不难推广至多通道的情形, 结果是类似的. 此外, 算法也可选用迭代的自适应算法, 如 RLS, 如果满足解的唯一性要求, 算法一定收敛. 实测数据的干扰程度多数

比模拟实验的情形小，采用本节的校正方法，结果令人满意。

4.9 讨 论

在信号处理过程中，常常需要解决从噪声中提取有用信号的问题。利用带噪声（加性噪声）的观测数据进行随机信号本身取值的估计，也常叫作波形估计。典型的波形估计分为平滑、预测、滤波及滤波加预测等几种。波形估计所采用的基本方法是线性最小均方估计，实现这一估计的滤波器是 Wiener 滤波器和卡尔曼滤波器。

Wiener 滤波器参数是固定的，适用于平稳随机信号。卡尔曼滤波器参数是时变的，适用于非平稳随机信号。然而，只有在信号和噪声统计特性已知的情况下，这 2 种滤波器才能获得最优滤波。遗憾的是，在实际应用中，常常无法得到这些统计特性的先验知识，或者统计特性本身是随时间变化的。因此，在一些场合用 Wiener 或卡尔曼滤波实现不了最优滤波。在这种情况下，自适应滤波往往能够提供良好的滤波性能。

所谓自适应滤波，就是利用前一时刻已获得的滤波器参数等结果，自动地调节现时刻的滤波器参数，以适应信号和噪声未知的或随时间变化的统计特性，从而实现最优滤波。

本章的讨论充分说明自适应滤波对 ICP-AES 分析技术的重要性。在 ICP-AES 分析中，自适应滤波的概念与方法有着广阔的应用前景。

第5章 卡尔曼滤波算法

卡尔曼滤波器是一种线性递归滤波器，当信号与噪声同时输入时，卡尔曼滤波器能在输出端将信号部分尽可能精确地重现出来，而使噪声受到最大的抑制。E. H. Van Veen 与 M. T. C. deloos-Vollebregt 于 1990 年首次将卡尔曼滤波用于 ICP-AES 的多组分分析^[45~48]，做了一系列有创新意义的工作。在强背景、谱线重叠严重的情况下，得到了很好的分析结果；无论背景形状如何，都不需要预先扣除背景，通过对测得的谱图数据进行滤波运算就可以求出各组分的含量。分析线的选择不再需要考虑基体的组成，并且有比传统分析线法在纯组分试样条件下更低的检出限。这一方法既可用于单元素体系，又适用于多元素体系。著名光谱学家 Boumans 对此给予了很高的评价，认为卡尔曼滤波有可能为 ICP-AES 中光谱干扰问题的解决带来重大突破。

Van Veen 等所用的算法公式是在白色测量噪声条件下推导出来的，若在有色测量噪声条件下使用，会产生模型误差，分析结果的准确度将恶化。本章将首先对 Van Veen 的卡尔曼滤波算法的特点和存在的问题作深入的探讨，然后在此基础上提出一种可应用在有色测量噪声条件下的加权增量卡尔曼滤波法^[107~111]。

5.1 Van Veen 的卡尔曼滤波算法

5.1.1 算法公式

Van Veen 等的卡尔曼滤波算法基于两个基本方程, 即状态方程和测量方程.

状态方程为

$$\mathbf{C}(k) = \mathbf{I}\mathbf{C}(k-1) \quad (5.1)$$

测量方程为

$$x(k) = \mathbf{S}^T(k)\mathbf{C}(k) + n(k) \quad (5.2)$$

式中, \mathbf{I} 为单位阵, $\mathbf{C}(k)$ 为分析试样中组分浓度矢量, 标量 $x(k)$ 为在波长 λ_k 处测得的谱线强度, $\mathbf{S}^T(k)$ 为灵敏度系数矢量, 而 $n(k)$ 为在波长 λ_k 处的测量噪声, 并假定为零均值的白噪声.

表 5.1 列出 Van Veen 等所给的 ICP-AES 卡尔曼滤波法算法公式^[45~48].

表 5.1 Van Veen 等的卡尔曼滤波算法

| 名 称 | 方 程 或 符 号 | 序号 |
|----------|--|-------|
| 状态方程 | $\mathbf{C}(k) = \mathbf{I}\mathbf{C}(k-1)$ | (5.1) |
| 测量方程 | $x(k) = \mathbf{S}^T(k)\mathbf{C}(k) + n(k)$ | (5.2) |
| 状态预测估计 | $\hat{\mathbf{C}}(k, k-1) = \mathbf{C}(k-1, k-1)$ | (5.3) |
| 协方差阵预测估计 | $\hat{\mathbf{P}}(k, k-1) = \mathbf{P}(k-1, k-1)$ | (5.4) |
| 增益矢量 | $\mathbf{G}(k) = \mathbf{P}(k, k-1)\mathbf{S}(k)/[\mathbf{S}^T(k)\mathbf{P}(k, k-1)\mathbf{S}(k) + q]$ | (5.5) |
| 状态修正 | $\mathbf{C}(k, k) = \mathbf{C}(k, k-1) + \mathbf{G}(k)[x(k) - \mathbf{S}^T(k)\mathbf{C}(k, k-1)]$ | (5.6) |

续表

| 名 称 | 方 程 或 符 号 | 序号 |
|---------|-------------------------------------|--------|
| 协方差阵修正 | $P(k,k) = [I - G(k)S^T(k)]P(k,k-1)$ | (5.7) |
| 噪声方差假设 | $q=1$ | (5.8) |
| 初始条件 | $C(0,0) = [0, 0, \dots, 0]^T$ | (5.9) |
| | $P(0,0) = 10\ 000I$ | (5.10) |
| 新息序列 | $i(k) = x(k) - S^T(k)C(k,k-1)$ | (5.11) |
| 新息数 | $N_i = 1/n \sum_{k=1}^n i^2(k)$ | (5.12) |
| 组分浓度矢量 | $C(k)$ | |
| 实测谱图数据 | $x(k)$ | |
| 灵敏度系数矢量 | $S^T(k)$ | |
| 单位阵 | I | |
| 测量噪声 | $n(k)$ | |

式(5.1)为Van Veen卡尔曼滤波算法的状态方程,它描述了试样中各组分的浓度随波长的变化情况。在这里,状态方程的形式非常简单,因为对某个具体的试样来说,其中各组分的浓度是一定的,不会随着波长位置的改变而改变。在多组分情况下, $C(k)$ 是由各组分浓度构成的矢量, I 为单位阵。式(5.2)为Van Veen卡尔曼滤波算法的测量方程,它通过灵敏度系数矢量 $S^T(k)$ 将实测谱图的标量数据 $x(k)$ 与组分浓度矢量 $C(k)$ 联系起来, $S(k)$ 是一个列矢量,T表示转置。 $n(k)$ 是一个标量,它为实测谱图数据 $x(k)$ 中的白色测量噪声。

式(5.3)至式(5.7)是根据最小均方误差准则由两个基本方程(5.1)和(5.2)推导出来的具体递归算法公式。式

(5.3) 和式 (5.4) 分别给出组分浓度矢量与协方差阵在进行 $x(k)$ 测量前的最佳验前估计, 测得 $x(k)$ 后再由式 (5.5) 至式 (5.7) 计算组分浓度矢量与协方差阵的最佳验后估计, 式中的 q 为测量噪声的方差。值得指出的是卡尔曼滤波增益矢量 $\mathbf{G}(k)$ 的计算不需要进行矩阵求逆运算, 只是被一个标量除, 这与大多数多组分分析方法因灵敏度矩阵的求逆而耗费大量时间形成了鲜明的对照。

递归运算需要一个初值启动, 式 (5.8) 至式 (5.10) 给出了初值选择的建议。为了保证无偏估计, 协方差阵初值 $\mathbf{P}(0,0)$ 对角线上的方差值与测量噪声方差 q 的比值必须足够大。不同的仪器略有不同, 通常在测量噪声的 100 倍以上。由于影响偏差大小的是二者的比值, 并非绝对数值, 因此可以将噪声方差 q 置 1, 进一步确定出 $\mathbf{P}(0,0)=10\ 000\mathbf{I}$ 。

式 (5.11) 和式 (5.12) 分别给出了新息序列与新息数, 它们可被用来评价滤波结果的好坏。当卡尔曼滤波处于最优状态时, 新息序列 $i(k)$ 表现出自噪声特性, 相应地由式 (5.12) 得到的新息数为最小。卡尔曼滤波过程就是根据新息对过去所作估计不断进行修正的过程, 当新息序列为白噪声时已无新息可言, 滤波结果也就无法得到进一步的改善了。

在前面的讨论中提到过灵敏度系数矢量 $\mathbf{S}^T(k)$, 它直接影响着测量方程的质量。灵敏度矩阵 \mathbf{S} 由 $\{\mathbf{S}^T(k) | k=1, \dots, n\}$ 构成, 其每一列为对应组分在分析谱图窗内的灵敏度矢量, 可以通过实验来确定: 对试样中所含的每一种组分, 分别用一标样溶液进行测量, 将分析窗口内测得的谱图数据被其浓度除。实测谱图通常总会受到光谱背景的干扰, 文献 [46, 47] 建议用增加状态变量的办法来消除其影响, 具体作法如下:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cdots & 1 & 1 & 1^2 \\ \cdots & 1 & 2 & 2^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & 1 & n & n^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} + n \quad (5.13)$$

这里将分析窗口内的光谱背景用波长的多项式描述，通常是由二次多项式， b_0 、 b_1 、 b_2 分别为增加的常量、一次背景状态变量、二次背景状态变量。实际应用表明，该方法能有效地校正光谱背景干扰，因此不必像其他一些多组分分析方法那样，在分析运算前对实测谱图进行光谱背景扣除。

实际应用卡尔曼滤波法时，要使分析结果具有较高的准确度必须重视以下几个方面：

- ① 谱线的形状和强度在足够长的测量时间内保持稳定；
- ② 建立方程所用的各组分标样溶液实测谱图的波长轴与分析样品实测谱图的波长轴应很好地重合，要求波长定位误差在 0.1 pm 数量级；
- ③ 测量噪声应具有白噪声性质。

上述各项中，第①条只要实验时严格按操作规程进行，大多数光谱仪是能够保证的，但对于第②条显然目前扫描式光谱仪无法满足，需要采取一些补偿措施。新息序列和新息数可被用来减小波长定位误差的影响^[136,137]，其作法是按照新息数最小的准则对实测谱图进行移位和插值预处理。第③条要求是因为 ICP-AES 中卡尔曼滤波算法公式是在白色测量噪声条件下推导出来的。ICP-AES 的实测谱图一般可认为由谱线、光谱背

景和随机噪声的线性叠加构成。对于组分已知的试样，如果状态方程和测量方程考虑了试样中所有的组分及对应产生的谱线，并且用增加状态变量的办法考虑光谱背景，那么测量噪声是比较接近白噪声的。然而，对于存在未知组分的试样，状态方程和测量方程无法考虑试样中所有的组分及对应产生的谱线，未被考虑的谱线将成为测量噪声的一部分，从而使得测量噪声变成有色的^[120]。有色噪声是随机信号中的一个基本概念，它泛指一切不具有白噪声特性的随机干扰信号。ICP-AES 中的光谱背景在谱图窗内为波长的多项式，谱线轮廓则为 Gauss、Lorentz 或 Voigt 函数型，显然都不是白噪声。在有色测量噪声条件下，卡尔曼滤波法得到的分析结果会带有很大的误差，其原因是测量方程中的白色测量噪声假设与实际的有色测量噪声不符，因此会引起模型误差。目前对此只能依据新息序列的性质来判断，若不满足白色测量噪声条件，一般则认为卡尔曼滤波法失效。有关 Van Veen 卡尔曼滤波模型误差问题，第 5.2 节中将作进一步的讨论。

5.1.2 模拟数据

Van Veen 的卡尔曼滤波对光谱干扰的校正效果与光谱干扰的很多因素有关，如谱线的形状、分离度、半宽度、强度，以及光谱背景的强弱与分布等。下面将分别研究上述各因素对分析结果误差的影响。

5.1.2.1 谱线分离度对分析结果误差的影响

图 5.1 (a) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}，模拟干扰谱线 2 为 {Gauss 谱线 | 1 000, λ_0 , 0.012 nm}。保持其他参数不变，改变谱线 2 的中心波长 λ_0 可得到一系列不同谱线分离度的模拟谱图。分别

应用卡尔曼滤波法进行分析，得到一组分析结果数据。以元素 1 浓度分析结果误差作纵坐标，以谱线 2 与谱线 1 的分离度作横坐标，作出误差曲线，如图 5.1 (b) 所示。从图 5.1 (b) 可以看出，在分离度接近零也就是几乎完全重叠的情况下，分析结果的误差较大；随着分离度程度的加大，分析结果的误差迅

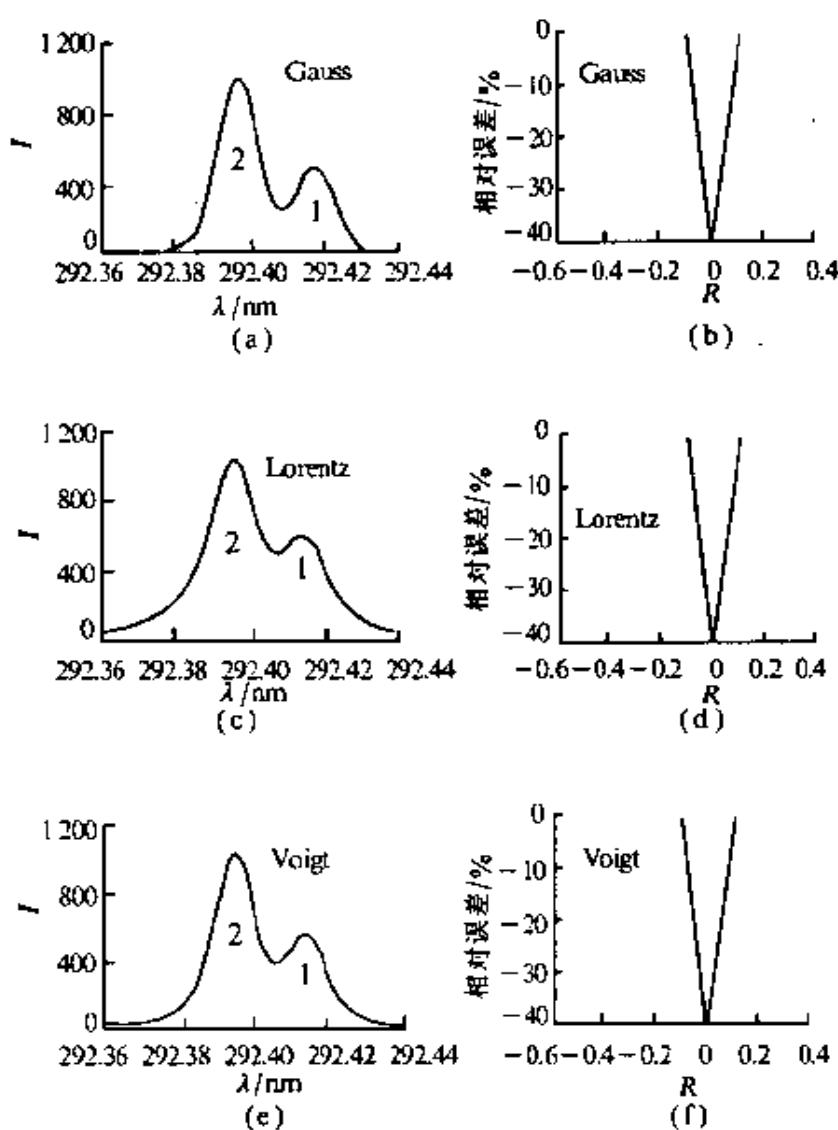


图 5.1 谱线分离度对分析结果误差的影响

速减小。相对误差的负值表明，分析谱线的一部分被作为干扰谱线处理了。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果：图 5.1 (c) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟干扰谱线 2 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, λ_0 , 0.012 nm}, 图 5.1 (d) 给出了相应的误差曲线；图 5.1 (e) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟干扰谱线 2 为 {Voigt 谱线 | 1 000, λ_0 , 0.012 nm, 0.5}, 图 5.1 (f) 给出了相应的误差曲线。

5.1.2.2 谱线半宽度对分析结果误差的影响

在谱线分离度绝对值大于 0.1 的情况下，卡尔曼滤波法分析结果的误差很小，此时谱线半宽度对分析结果的影响也不显著，以下的讨论将针对谱线完全重叠的情况。图 5.2 (a) 所示的模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟干扰谱线 2 为 {Gauss 谱线 | 1 000, 292.414 nm, σ }, 两条谱线完全重叠。保持其他参数不变，改变谱线 2 的半宽度 σ 可得到一系列模拟谱图，分别应用卡尔曼滤波法进行分析，得到一组分析结果数据。以元素 1 浓度分析结果误差作纵坐标，以谱线 2 与谱线 1 的半宽度之比作横坐标，作出误差曲线，如图 5.2 (b) 所示。从图 5.2 (b) 可看出，两谱线的半宽度相等（半宽比为 1）时误差最大，随着半宽度差异的加大误差迅速减小。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果：图 5.2 (c) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟干扰谱线 2 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, 292.414 nm, σ }, 图 5.2 (d) 给出了相应的误差曲线；图 5.2 (e) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟干扰谱线 2 为 {Voigt 谱线 | 1 000, 292.414 nm, 0.5}, 图 5.2 (f) 给出了相应的误差曲线。

nm, 0.5}, 模拟干扰谱线 2 为 {Voigt 谱线 | 1 000, 292.414 nm, σ , 0.5}, 图 5.2 (f) 给出了相应的误差曲线.

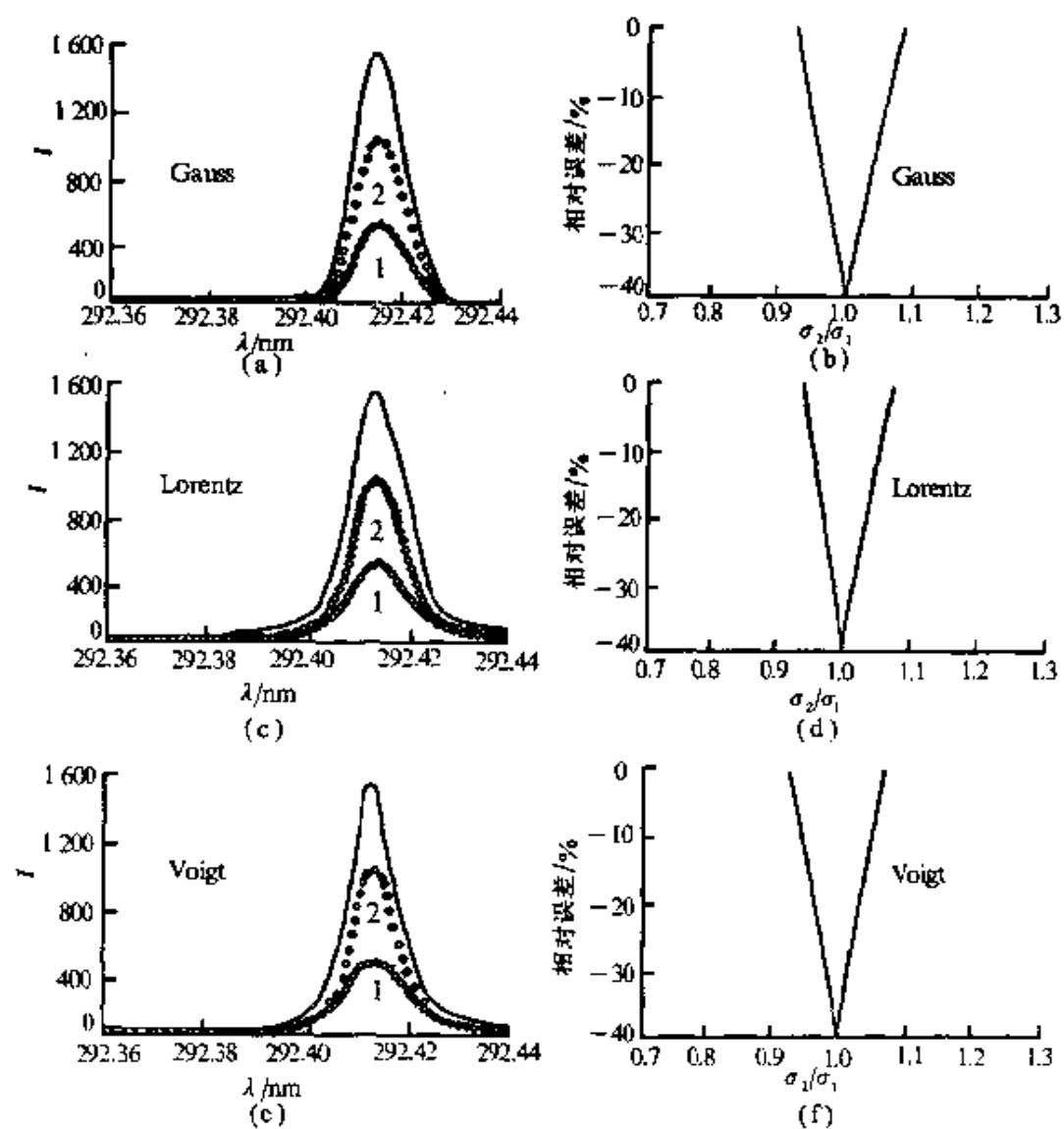


图 5.2 谱线半宽度对分析结果误差的影响

5.1.2.3 谱线强度对分析结果误差的影响

当谱线分离度绝对值大于 0.1 时, 谱线强度对卡尔曼滤波

法分析结果误差的影响也不显著，所以这里只考虑两条谱线完全重叠的情况。图 5.3·(a) 所示的模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm }，模拟干扰谱线 2 为 {Gauss 谱线 | I_0 , 292.414 nm, 0.012 nm }，两条谱线完全重叠。保持其他参数不变，改变谱线 2 的峰

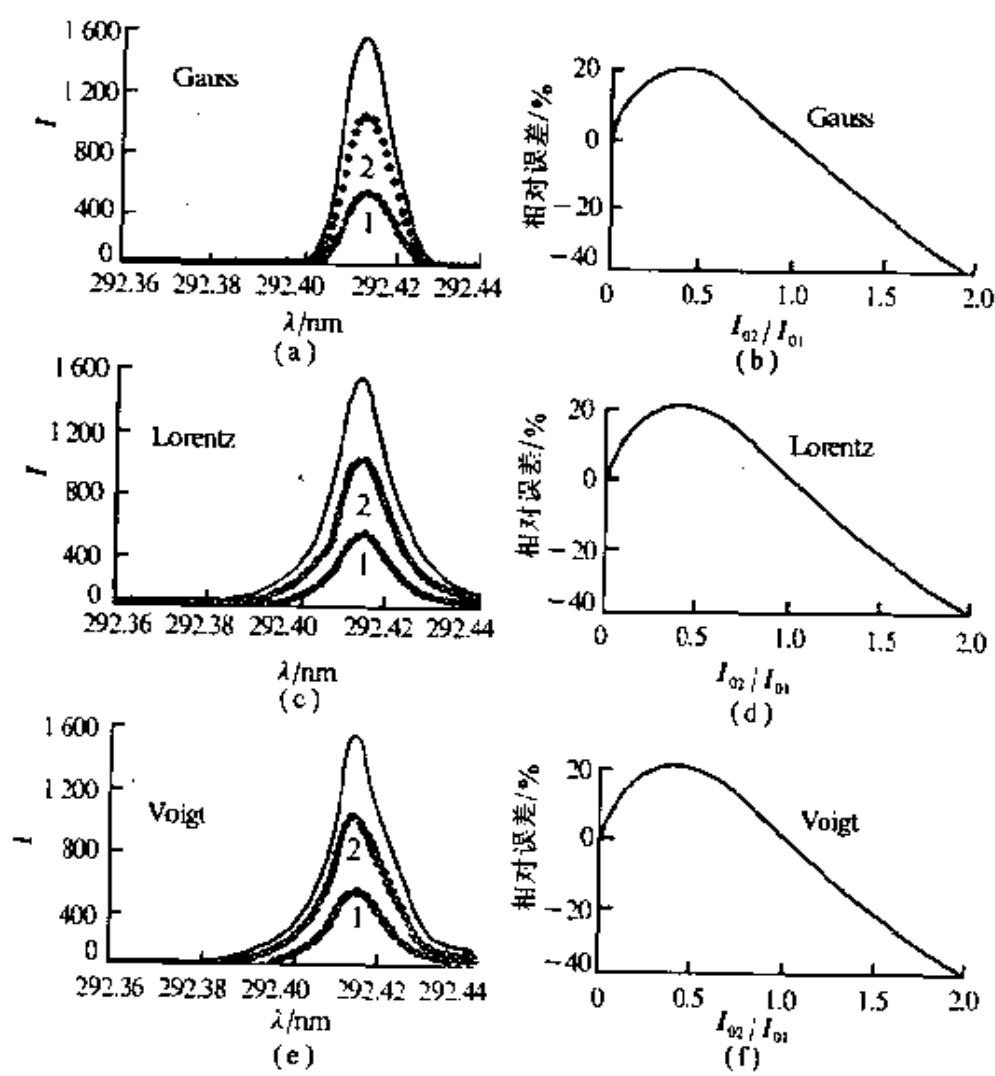


图 5.3 谱线强度对分析结果误差的影响

值强度 I_0 可得到一系列模拟谱图，分别应用卡尔曼滤波法进行分析，得到一组分析结果数据。以元素 1 浓度分析结果误差作纵坐标，以谱线 2 与谱线 1 的峰值强度之比作横坐标，作出误差曲线如图 5.3 (b) 所示。从图 5.3 (b) 可看出，分析结果误差在两处为零，即谱线 2 的峰值强度为零和两谱线的峰值强度相等时。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果：图 5.3 (c) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}，模拟干扰谱线 2 为 {Lorentz 谱线 | I_0 , 292.414 nm, 0.012 nm}，图 5.3 (d) 给出了相应的误差曲线；图 5.3 (e) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}，模拟干扰谱线 2 为 {Voigt 谱线 | I_0 , 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}，图 5.3 (f) 给出了相应的误差曲线。

5.1.2.4 光谱背景对分析结果误差的影响

光谱背景会使卡尔曼滤波法的分析结果产生误差，用增加状态变量的办法可以有效地减小这种误差。图 5.4 (a) 所示模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 1 000, 292.412 nm, 0.012 nm}，模拟光谱背景 2 为 {多项式背景 | $2I_B/3, -I_B/3, I_B/3$ }。改变背景强度 I_B 值的大小可以得到一系列不同光谱背景的模拟谱图，用增加状态变量法校正光谱背景，分别用卡尔曼滤波法进行分析，得到一组分析结果数据。以元素 1 浓度分析结果误差作纵坐标，以背景强度 I_B 与谱线 1 的峰值强度 I_{01} 之比作横坐标，作出误差曲线，如图 5.4 (b) 所示。从图 5.4 (b) 可看出，分析结果的相对误差都小于 0.1%，可见用增加状态变量校正光谱背景是非常有效的。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果：图 5.4 (c) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, 292.412 nm,

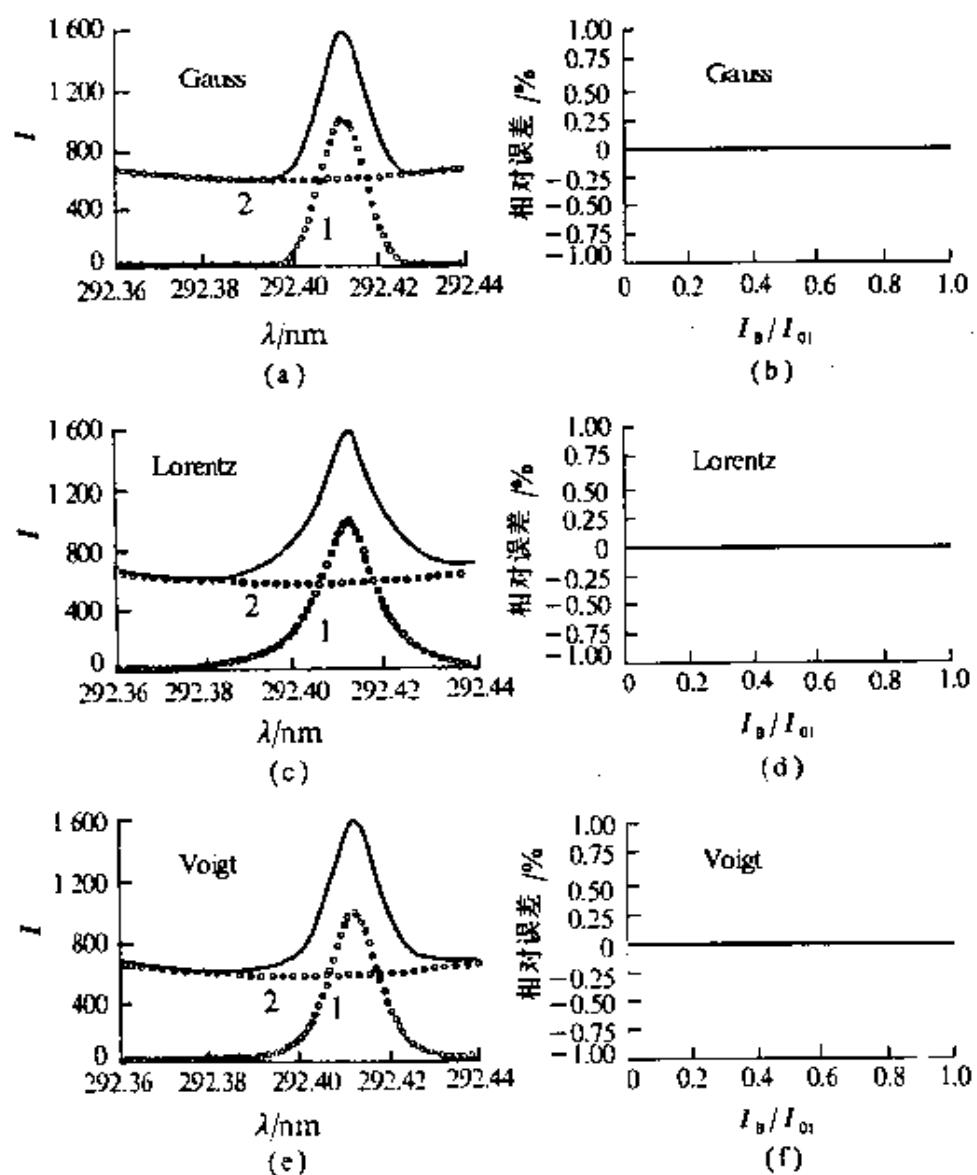


图 5.4 光谱背景对分析结果误差的影响

0.012 nm }，模拟光谱背景2为{多项式背景 $|2I_B/3, -I_B/3, I_B/3|$ }，图 5.4 (d) 给出了相应的误差曲线；图 5.4 (e) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线1为{Voigt 谱线 $|1\ 000, 292.412 \text{ nm},$

0.012 nm, 0.5}, 模拟光谱背景 2 为 {多项式背景 | $2I_B/3$, $-I_B/3$, $I_B/3$ }, 图 5.4 (f) 给出了相应的误差曲线.

5.1.3 实测谱图分析

实验使用的仪器是美国 Leeman 公司生产的 PLASMA SPEC-I 电感耦合等离子体原子发射光谱仪. 实验条件为 12 L/min 的冷却气, 0.2744 MPa 压力的雾化气, 2.0 kW 的功率.

5.1.3.1 单组分样品的实测谱图分析

各实测谱图及具体数据见图 4.20 和表 4.6, 分别用 Van Veen 的卡尔曼滤波法分析, 同时用增加状态变量法校正光谱背景, 最后对应得到表 5.2 的分析结果. 表 5.2 单组分样品实测谱图的分析结果表明, 增加状态变量能有效地校正光谱背景. 如果分析谱线仅受到强背景干扰, 则 Van Veen 的卡尔曼滤波法的分析结果有较高的准确度.

表 5.2 单组分样品的分析结果误差

| 实测谱图 | 组分元素 | 浓度/mg·L ⁻¹ | 谱线波长/nm | 分析结果误差/% |
|-----------|------|-----------------------|---------|----------|
| 图 4.20(a) | Cr | 5 | 205.552 | 0.16 |
| 图 4.20(b) | Mn | 20 | 257.610 | -2.61 |
| 图 4.20(c) | Fe | 10 | 238.204 | -0.50 |
| 图 4.20(d) | Cd | 8 | 214.438 | 3.77 |
| 图 4.20(e) | Co | 4 | 228.616 | 3.76 |
| 图 4.20(f) | Cu | 10 | 324.754 | -1.41 |

5.1.3.2 2 种组分样品的实测谱图

各实测谱图及具体数据见图 4.21 和表 4.8, 分别用 Van Veen 的卡尔曼滤波法分析, 同时用增加状态变量法校正光谱背

景, 最后对应得到表 5.3 的分析结果。表 5.3 2 种组分样品实测谱图的分析结果表明, Van Veen 的卡尔曼滤波法即使在 2 条谱线严重重叠的情况下, 分析结果仍有较高的准确度。

表 5.3 2 种组分样品的分析结果误差

| 实测谱图 | 组分元素 | 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 谱线波长/nm | 分析结果误差/% |
|-----------|------|-------------------------------------|---------|----------|
| 图 4.21(a) | Co | 4 | 228.616 | 0.79 |
| 图 4.21(a) | Ti | 100 | 228.618 | -1.87 |
| 图 4.21(b) | Co | 4 | 345.350 | -0.29 |
| 图 4.21(b) | Cr | 100 | 345.333 | -1.20 |
| 图 4.21(c) | Cd | 10 | 228.802 | -0.01 |
| 图 4.21(c) | Co | 400 | 228.781 | -0.38 |
| 图 4.21(d) | Co | 4 | 236.379 | 0.01 |
| 图 4.21(d) | Fe | 100 | 236.394 | -0.20 |
| 图 4.21(e) | Cr | 4 | 357.869 | 0.45 |
| 图 4.21(e) | Fe | 100 | 357.838 | -0.28 |
| 图 4.21(f) | Cr | 4 | 205.552 | 0.10 |
| 图 4.21(f) | Ni | 100 | 205.546 | -5.22 |

5.1.3.3 3 种组分样品的实测谱图

各实测谱图及具体数据见图 4.22 和表 4.10, 分别用 Van Veen 的卡尔曼滤波法分析, 同时用增加状态变量法校正光谱背景, 最后对应得到表 5.4 的分析结果。表 5.4 3 种组分样品实测谱图的分析结果表明, Van Veen 的卡尔曼滤波法分析结果的准确度没有因为增加组分而变差。

表 5.4 3 种组分样品的分析结果误差

| 实测谱图 | 组分元素 | 浓度/mg·L ⁻¹ | 谱线波长/nm | 分析结果误差/% |
|------------|------|-----------------------|---------|----------|
| 图 4.22 (a) | Cr | 80 | 334.932 | -4.15 |
| 图 4.22 (a) | Ti | 40 | 334.941 | 0.70 |
| 图 4.22 (a) | Co | 80 | 334.953 | -0.71 |
| 图 4.22 (b) | Cr | 2 400 | 226.492 | -0.20 |
| 图 4.22 (b) | Cd | 8 | 226.502 | -0.14 |
| 图 4.22 (b) | Fe | 2 400 | 226.505 | 2.81 |
| 图 4.22 (c) | Cr | 4 | 283.563 | -0.19 |
| 图 4.22 (c) | Fe | 100 | 283.546 | -1.14 |
| 图 4.22 (c) | Ti | 100 | 283.564 | -1.74 |
| 图 4.22 (d) | Cu | 10 | 324.754 | 0.07 |
| 图 4.22 (d) | Fe | 100 | 324.728 | -3.19 |
| 图 4.22 (d) | Mo | 100 | 324.762 | -4.01 |
| 图 4.22 (e) | Mo | 4 | 379.825 | -0.42 |
| 图 4.22 (e) | Ti | 100 | 379.831 | -2.76 |
| 图 4.22 (e) | Fe | 100 | 379.851 | -3.54 |
| 图 4.22 (f) | Ni | 10 | 221.647 | 0.19 |
| 图 4.22 (f) | Co | 100 | 221.648 | -2.11 |
| 图 4.22 (f) | Mo | 100 | 221.661 | 0.40 |

5.1.3.4 含有未知组分样品的实测谱图

以上所有实测谱图分析都认为试样的组分是已知的，下面应用 Van Veen 的卡尔曼滤波法对存在未知组分的试样进行分析。仍旧是图 4.22 中的实测谱图，但只从 3 种组分中选出 2 种建立状态方程和测量方程，另一种组分被看作未知组分，其产生的谱线将成为测量噪声的一部分，因此分析是在有色测量噪声条件下进行的。表 5.5 含有未知组分样品的分析结果表明，对于存在未知组分的试样，Van Veen 的卡尔曼滤波法分析结果的准确度严重恶化。

表 5.5 含有未知组分样品的分析结果误差

| 实测谱图 | 组分元素 | 浓度/mg·L ⁻¹ | 谱线波长/nm | 分析结果误差/% |
|------------|------|-----------------------|---------|----------|
| 图 4.22 (a) | Cr | 80 | 334.932 | 32.06 |
| 图 4.22 (a) | Ti | 40 | 334.941 | -16.02 |
| 图 4.22 (a) | Co | 80 | 334.953 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (b) | Cr | 2 400 | 226.492 | 23.22 |
| 图 4.22 (b) | Cd | 8 | 226.502 | 11.03 |
| 图 4.22 (b) | Fe | 2 400 | 226.505 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (c) | Cr | 4 | 283.563 | -12.61 |
| 图 4.22 (c) | Fe | 100 | 283.546 | 26.03 |
| 图 4.22 (c) | Ti | 100 | 283.564 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (d) | Cu | 10 | 324.754 | 10.15 |
| 图 4.22 (d) | Fe | 100 | 324.728 | 48.15 |
| 图 4.22 (d) | Mo | 100 | 324.762 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (e) | Mo | 4 | 379.825 | -16.77 |
| 图 4.22 (e) | Ti | 100 | 379.831 | 17.31 |
| 图 4.22 (e) | Fe | 100 | 379.851 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (f) | Ni | 10 | 221.647 | -56.75 |
| 图 4.22 (f) | Co | 100 | 221.648 | 358.95 |
| 图 4.22 (f) | Mo | 100 | 221.661 | (作未知组分) |

综上所述, Van Veen 等的 ICP-AES 卡尔曼滤波法算法公式是在白色测量噪声条件下推导出来的, 对于组分已知的试样, 如果状态方程和测量方程中考虑了试样中的所有组分及对应产生的谱线, 并用增加状态变量的办法考虑了光谱背景, 那么一般测量噪声比较接近白噪声, 分析结果有很高的准确度。但是, 对于存在未知组分的试样, 无法在状态方程和测量方程中考虑试样中的所有组分及对应产生的谱线, 未被考虑的谱线将成为测量噪声的一部分, 使之成为有色噪声。推导公式时对测量方程中白色测量噪声的假设与实际有色测量噪声的不符将引起模型误差, 从而导致分析结果准确度的严重恶化。

5.2 Van Veen 的卡尔曼滤波算法的模型误差

5.2.1 未知谱线干扰引起的模型误差

本节主要是探讨未知谱线干扰与 Van Veen 的卡尔曼滤波算法模型误差的关系，为避免与光谱背景的影响产生混淆，所有模拟谱图中均未加入背景，并且在建立 Van Veen 卡尔曼滤波方程时也不增加背景状态变量。

5.2.1.1 谱线分离度对模型误差的影响

图 5.5 (a) 所示的模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 1 000, 292.40 nm, 0.012 nm}，模拟未知谱线 2 为 {Gauss 谱线 | 1 000, λ_0 , 0.012 nm}。保持其他条件不变，通过改变谱线 2 的中心波长 λ_0 得到一系列模拟谱图。分别对各个模拟谱图中的谱线 1 建立状态方程和测量方程，用卡尔曼滤波法求出相应的元素 1 浓度。这里模型误差是影响分析准确度的主要原因，在数值上未知谱线 2 所引起的模型误差就近似等于元素 1 浓度的分析结果误差。以模拟未知谱线 2 与模拟分析谱线 1 的分离度 R 作横坐标，以未知谱线 2 所引起的模型误差作纵坐标得到图 5.5 (b) 所示的曲线。由图 5.5 (b) 的曲线可看出，当分离度 $R \in [-1, 1]$ 时模型误差很大，只有在未知谱线与分析谱线几乎完全分开的情况下才可以忽略不计。对照图 5.1 (b) 可以看出，未知谱线干扰使得卡尔曼滤波法分析结果准确度严重恶化。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线的模拟也得到了类似的结果：图 5.5 (c) 所示的模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, 292.40

nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线2为{Lorentz 谱线|1 000, λ_0 , 0.012 nm}, 图 5.5 (d) 为相应得到的模型误差曲线; 图 5.5 (e) 所示的模拟谱图中, 实线为合成谱图, 模拟分析谱线1为{Voigt 谱线|1 000, 292.40 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟未知谱线2为{Voigt 谱线|1 000, λ_0 , 0.012 nm, 0.5}, 图 5.5 (f) 为相应得到的模型误差曲线.

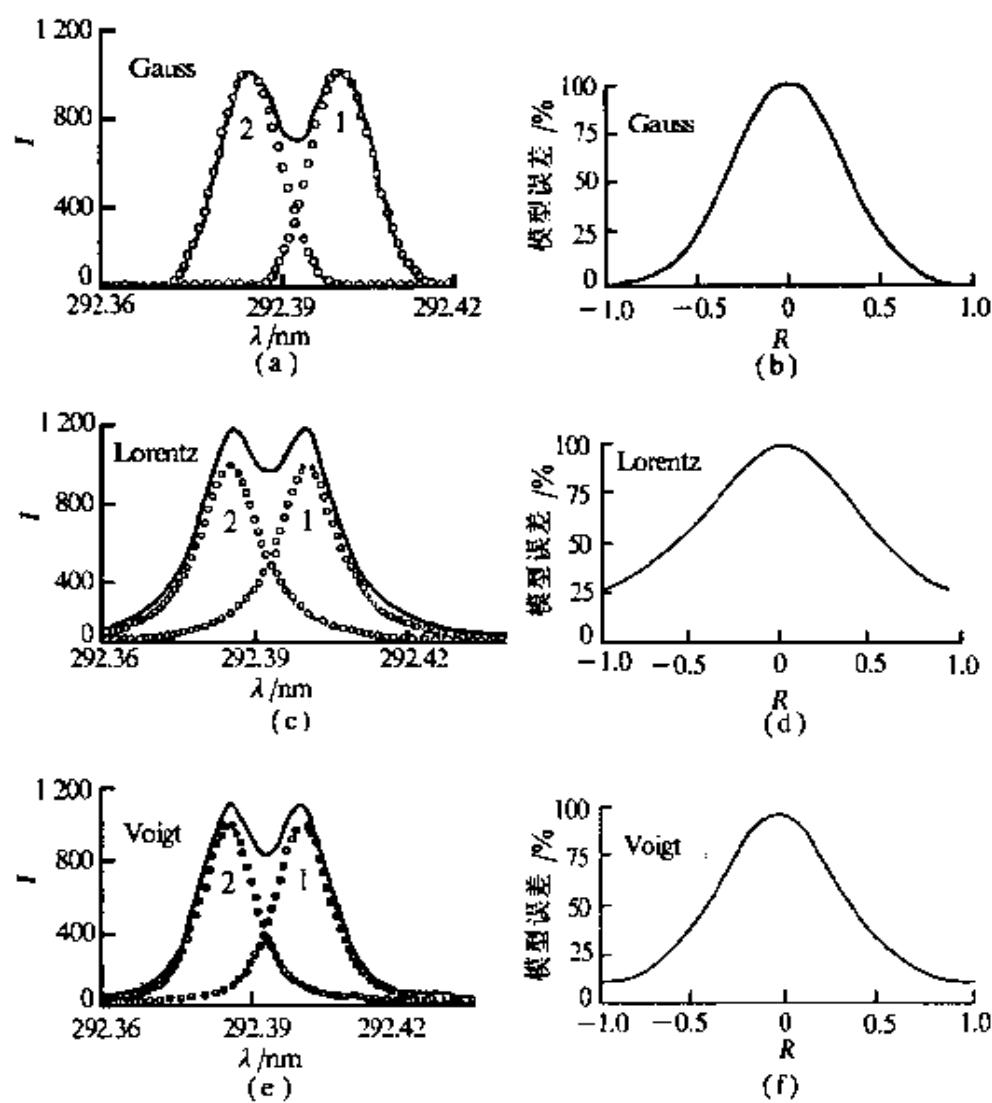


图 5.5 谱线分离度对模型误差的影响

5.2.1.2 未知谱线半宽度对模型误差的影响

图 5.6 (a) 所示的模拟谱图中, 实线为合成谱图, 模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 1 000, 292.40 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Gauss 谱线 | 1 000, 292.40 nm, σ }, 两条谱

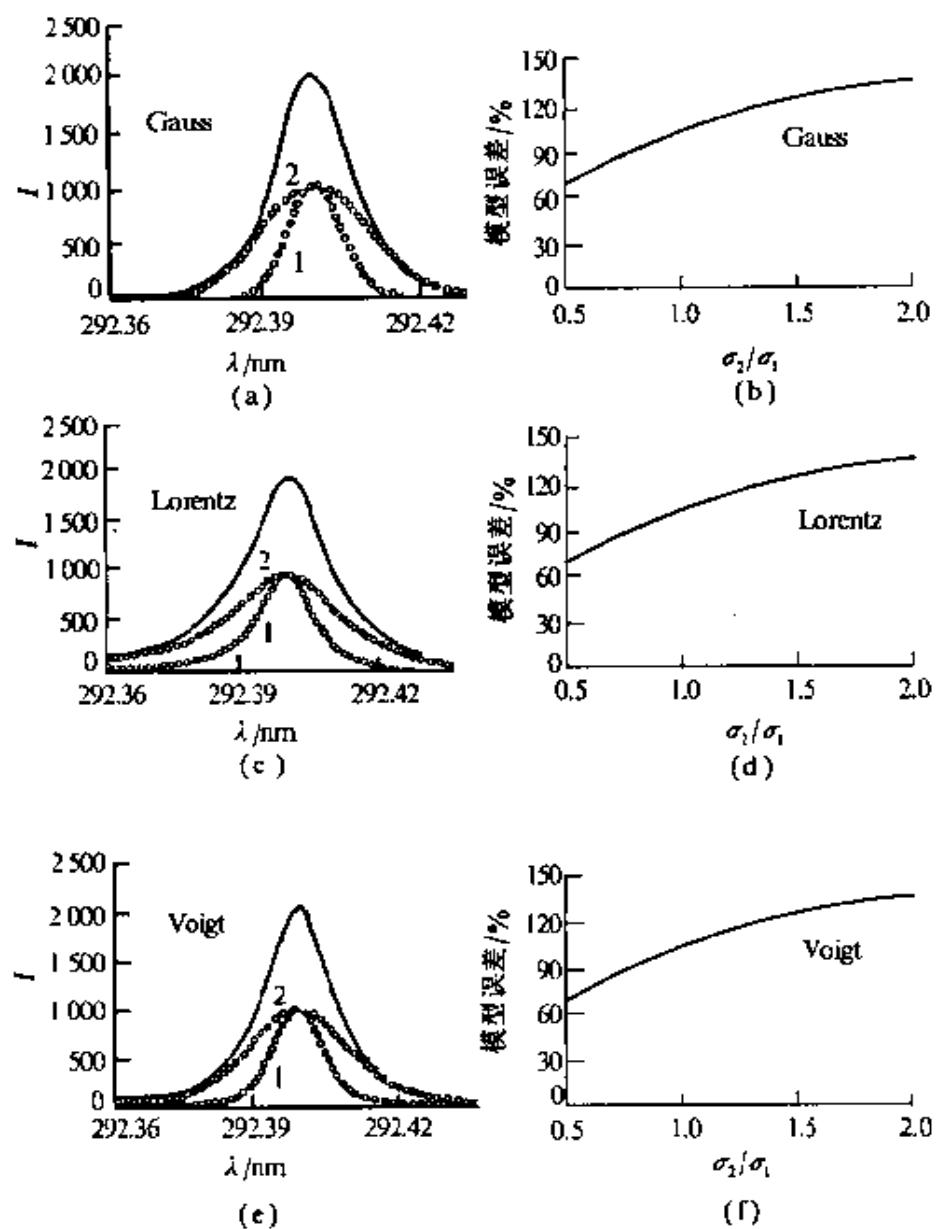


图 5.6 未知谱线半宽度对模型误差的影响

线的分离度为零，也就是完全重叠。保持其他条件不变，通过改变谱线 2 的半宽度 σ 得到一系列模拟谱图。分别对各个模拟谱图建立谱线 1 的状态方程和测量方程，用卡尔曼滤波法求出相应的元素 1 浓度。以模拟未知谱线 2 与模拟分析谱线 1 的半宽比 σ_2/σ_1 为横坐标，以未知谱线 2 所引起的模型误差作纵坐标得到图 5.6 (b) 所示的曲线。由图 5.6 (b) 的曲线可看出，模型误差随着半宽比的增加而加大。对照图 5.2 (b) 可以看出，未知谱线干扰使得卡尔曼滤波法分析结果准确度恶化了。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线的模拟也得到了类似的结果：图 5.6 (c) 所示的模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, 292.40 nm, 0.012 nm}，模拟未知谱线 2 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, 292.40 nm, σ }，图 5.6 (d) 为相应得到的模型误差曲线；图 5.6 (e) 所示的模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 | 1 000, 292.40 nm, 0.012 nm, 0.5}，模拟未知谱线 2 为 {Voigt 谱线 | 1 000, 292.40 nm, σ , 0.5}，图 5.6 (f) 为相应得到的模型误差曲线。

5.2.1.3 未知谱线峰值强度对模型误差的影响

图 5.7 (a) 所示的模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 500, 292.40 nm, 0.012 nm}，模拟未知谱线 2 为 {Gauss 谱线 | I_0 , 292.40 nm, 0.012 nm}，两条谱线的分离度为零，也就是完全重叠。保持其他条件不变，通过改变谱线 2 的峰值强度 I_0 得到一系列模拟谱图。分别对各个模拟谱图建立谱线 1 的状态方程和测量方程，用卡尔曼滤波法求出相应的元素 1 浓度。以模拟未知谱线 2 与模拟分析谱线 1 的峰值强度比 I_{02}/I_{01} 为横坐标，以未知谱线 2 所引起的模型误差作纵坐标得到图 5.7 (b) 所示的曲线。由图 5.7 (b) 的曲线可看出，模型误差随着峰值强度比的增加而加大。与图 4.18

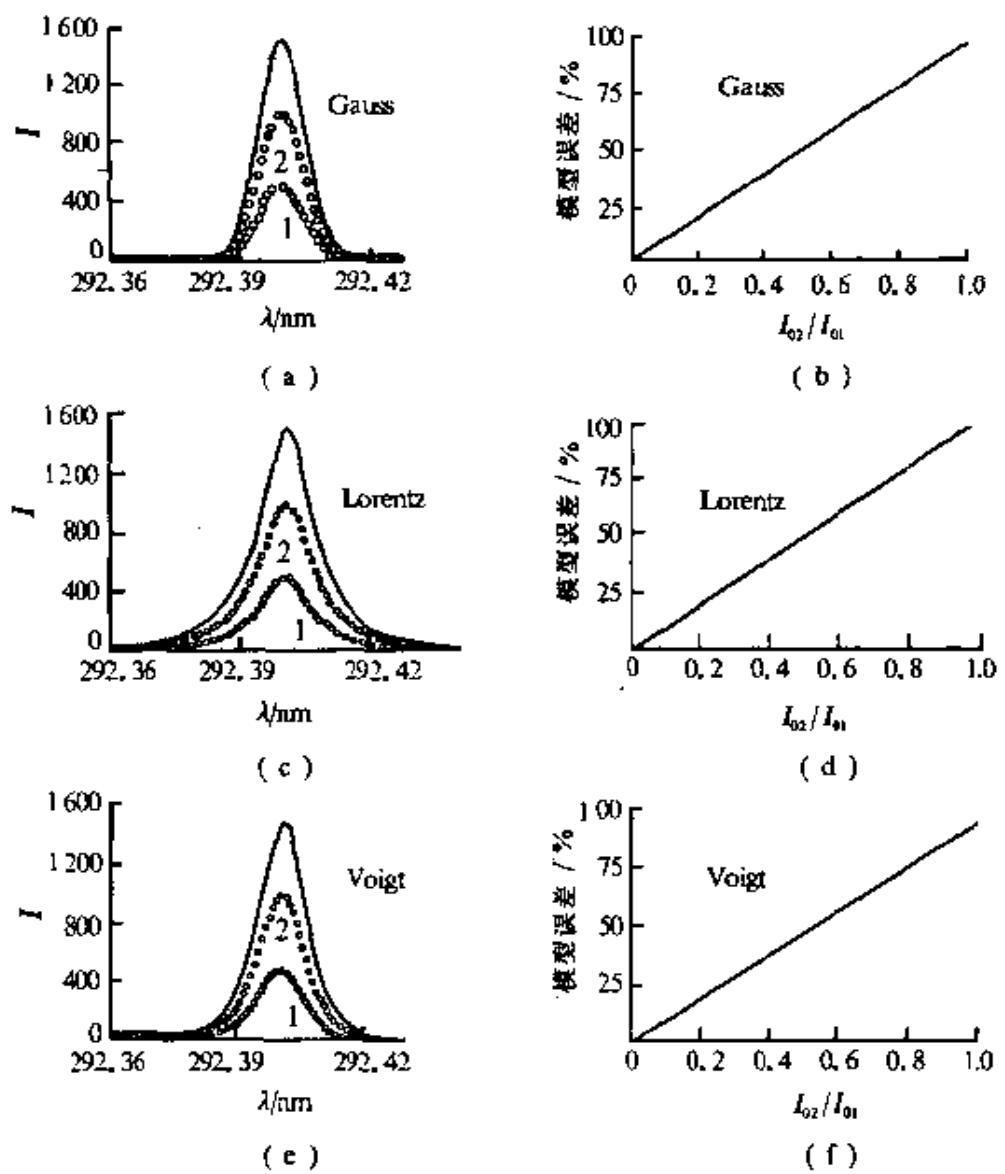


图 5.7 未知谱线峰值强度对模型误差的影响

(b) 对照可以看出, 两种情况下的误差都很大. 对 Lorentz 和 Voigt 型谱线的模拟也得到了类似的结果: 图 5.7 (c) 所示的模拟谱图中, 实线为合成谱图, 模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 500, 292.40 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Lorentz 谱线 | I_0 , 292.40 nm, 0.012 nm}, 图 5.7 (d) 为相应得到的模型

误差曲线；图 5.7 (e) 所示的模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 | 500, 292.40 nm, 0.012 nm, 0.5}，模拟未知谱线 2 为 {Voigt 谱线 | I_0 , 292.40 nm, 0.012 nm, 0.5}，图 5.7 (f) 为相应得到的模型误差曲线。

5.2.2 光谱背景引起的模型误差

本节讨论光谱背景与 Van Veen 的卡尔曼滤波算法模型误差的关系。

5.2.2.1 不增加状态变量校正背景

图 5.8 (a) 所示的模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 1 000, 292.414 nm, 0.012 nm}，模拟光谱背景 2 为 {多项式背景 | $2I_B/3, -I_B/3, I_B/3$ }。保持其他条件不变，通过改变光谱背景 2 的强度 I_B 得到一系列模拟谱图。分别对各个模拟谱图建立谱线 1 的状态方程和测量方程，用卡尔曼滤波法求出相应的元素 1 浓度。以模拟光谱背景 2 的强度 I_B 与模拟分析谱线 1 的峰值强度 I_{01} 之比作横坐标，以模拟光谱背景 2 所引起的模型误差作纵坐标得到图 5.8 (b) 所示的曲线。由图 5.8 (b) 的曲线可看出，模型误差随着 I_B/I_{01} 的增加而加大。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线的模拟也得到了类似的结果：图 5.8 (c) 所示的模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, 292.414 nm, 0.012 nm}，模拟光谱背景 2 为 {多项式背景 | $2I_B/3, -I_B/3, I_B/3$ }，图 5.8 (d) 为相应得到的模型误差曲线；图 5.8 (e) 所示的模拟谱图中，实线为合成谱图，模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 | 1 000, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}，模拟光谱背景 2 为 {多项式背景 | $2I_B/3, -I_B/3, I_B/3$ }，图 5.8 (f) 为相应得到的模型误差曲线。

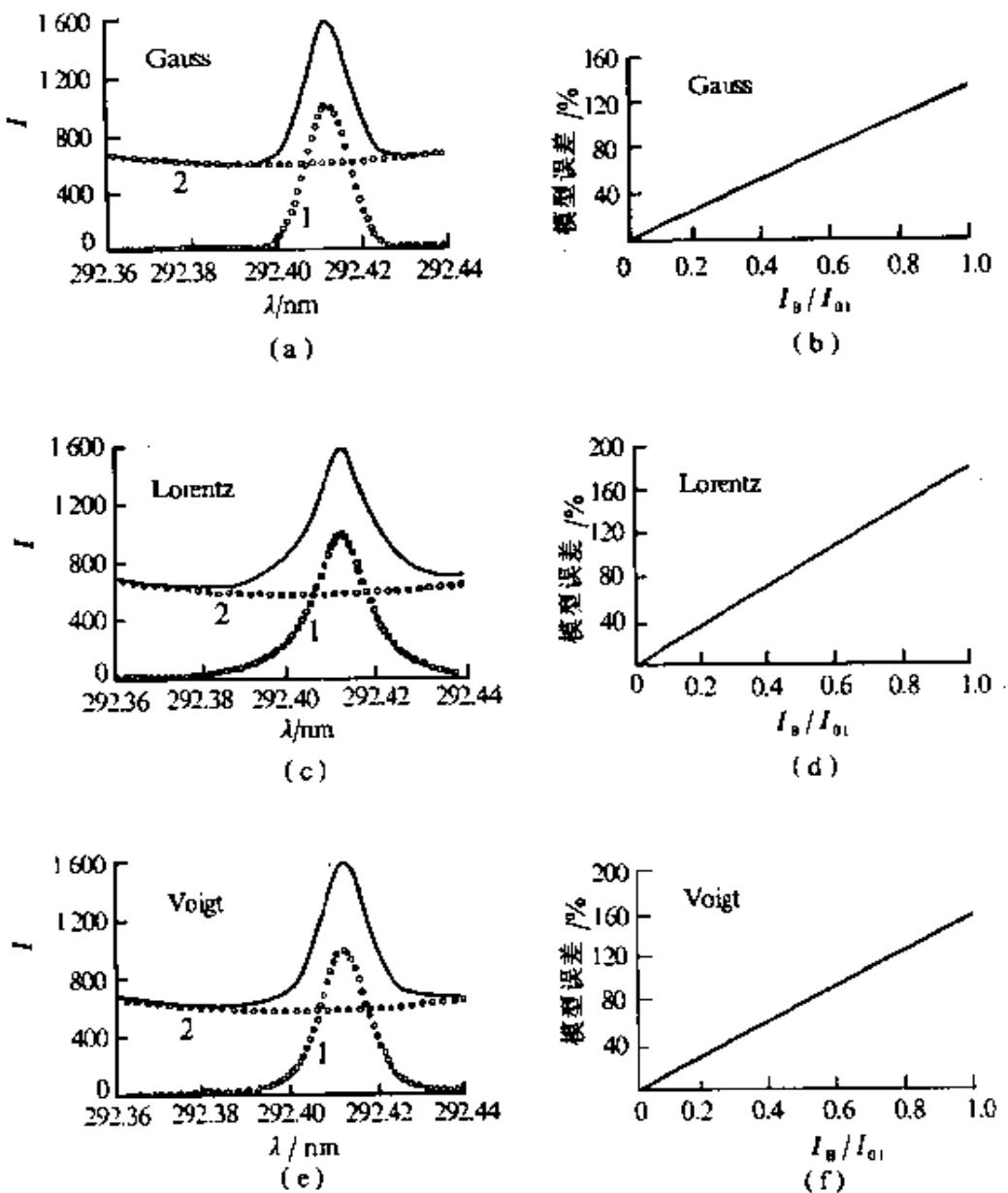


图 5.8 光谱背景引起的模型误差

5.2.2.2 增加状态变量校正背景

图 5.9 (a) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 1 000, 292.425 nm, 0.012 nm}, 模拟背景 2 为 {多项式

背景 $|1\ 000, 0, 0\rangle$. 卡尔曼滤波法的分析结果是, 未增加背景状态变量时的模型误差为 141.22%, 增加背景状态变量后的模型误差为 0.0002%. 由此可见, 如果仅有光谱背景引起的模型误差, 增加背景状态变量能有效地予以消除. 对 Lorentz 和 Voigt 型谱线的模拟也得到了类似的结果: 图 5.9 (b) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 $|1\ 000, 292.425\text{ nm}, 0.012\text{ nm}\rangle$, 模拟背景 2 为 {多项式背景 $|1\ 000, 0, 0\rangle$, 未增加背景状态变量时的模型误差为 167.83%, 增加背景状态变量后的模型误差为 0.0001%; 图 5.9 (c) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 $|1\ 000, 292.425\text{ nm}, 0.012\text{ nm}\rangle$,

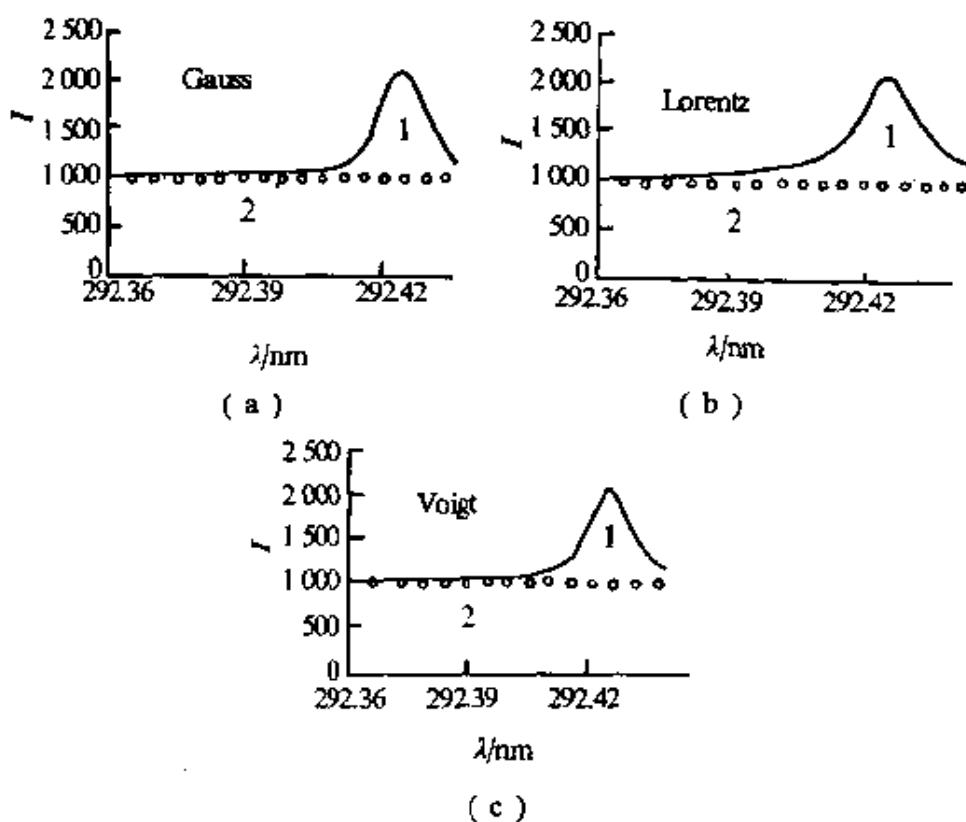


图 5.9 强光谱背景的模拟谱图

0.5}, 模拟背景2为{多项式背景|1 000, 0, 0}, 未增加背景状态变量时的模型误差为159.03%, 增加背景状态变量后的模型误差为0.0001%.

5.2.3 未知谱线和光谱背景并存时的模型误差

本节进一步讨论未知谱线和光谱背景并存时, Van Veen 卡尔曼滤波算法的模型误差.

图 5.10 (a) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线1为{Gauss 谱线|1 000, 292.425 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线2为{Gauss 谱线, 1 000, 292.375 nm, 0.012 nm}, 模拟背景3为

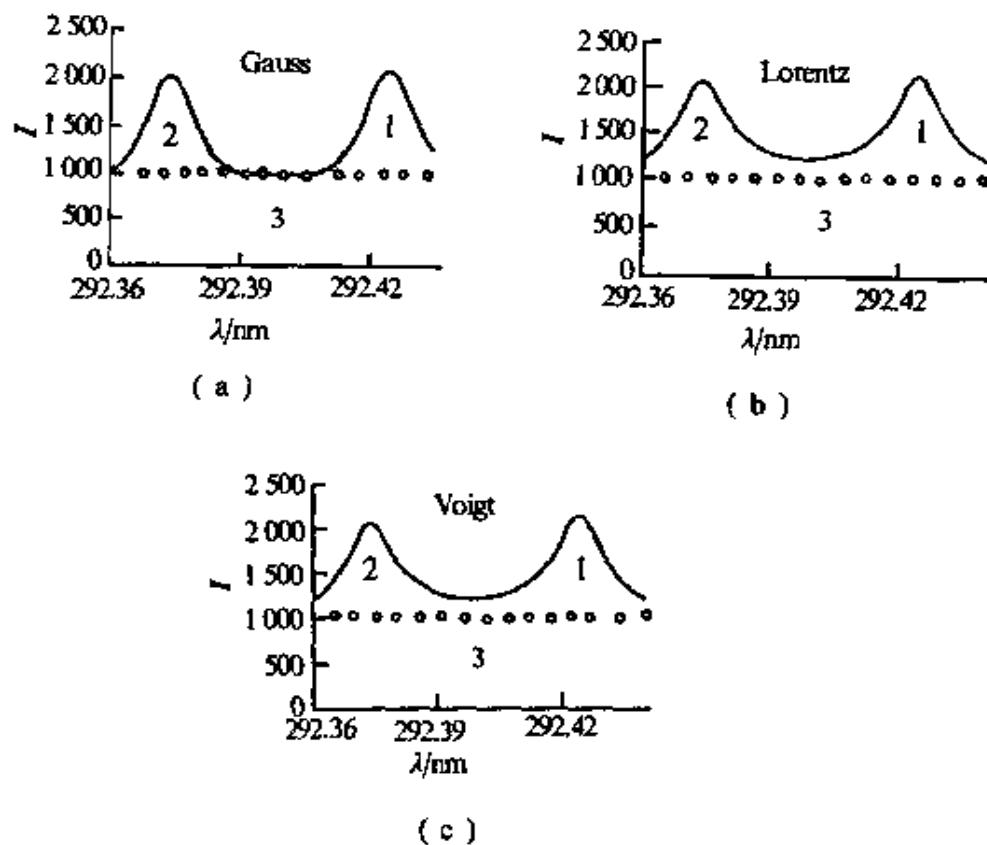


图 5.10 未知谱线和光谱背景并存时的模拟谱图

{多项式背景|1 000, 0, 0}. 卡尔曼滤波法的分析结果是, 未增加背景状态变量时的模型误差为 141.22%, 增加背景状态变量后的模型误差为 -28.87%. 由此可见, 无论是否增加光谱背景状态变量都不能保证得到准确的分析结果. 对 Lorentz 和 Voigt 型谱线的模拟也得到了类似的结果: 图 5.10 (b) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线|1 000, 292.425 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Lorentz 谱线|1 000, 292.375 nm, 0.012 nm}, 模拟背景 3 为 {多项式背景|1 000, 0, 0}, 未增加背景状态变量时的模型误差为 175.24%, 增加背景状态变量后的模型误差为 -51.63%; 图 5.10 (c) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线|1 000, 292.425 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟未知谱线 2 为 {Voigt 谱线|1 000, 292.375 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟背景 3 为 {多项式背景|1 000, 0, 0}, 未增加背景状态变量时的模型误差为 162.47%, 增加背景状态变量后的模型误差为 -40.09%.

5.2.4 背景校正引起的模型误差

图 5.11 (a) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线|1 000, 292.425 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Gauss 谱线|1 000, 292.375 nm, 0.012 nm}. 卡尔曼滤波法的分析结果是, 未增加背景状态变量时的模型误差为 0.0001%, 增加背景状态变量后的模型误差为 -28.87%. 由此可见, 当存在未知谱线干扰时, 增加背景状态变量反而引起新的模型误差. 对 Lorentz 和 Voigt 型谱线的模拟也得到了类似的结果: 图 5.11 (b) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线|1 000, 292.425 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Lorentz 谱线|1 000, 292.375 nm, 0.012 nm}, 未增加背

景状态变量时的模型误差为 7.41%，增加光谱背景状态变量后的模型误差为 -51.63%；图 5.11 (c) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 | 1 000, 292.425 nm, 0.012 nm, 0.5}，模拟未知谱线 2 为 {Voigt 谱线 | 1 000, 292.375 nm, 0.012 nm, 0.5}，未增加背景状态变量时的模型误差为 3.44%，增加光谱背景状态变量后的模型误差为 -40.09%.

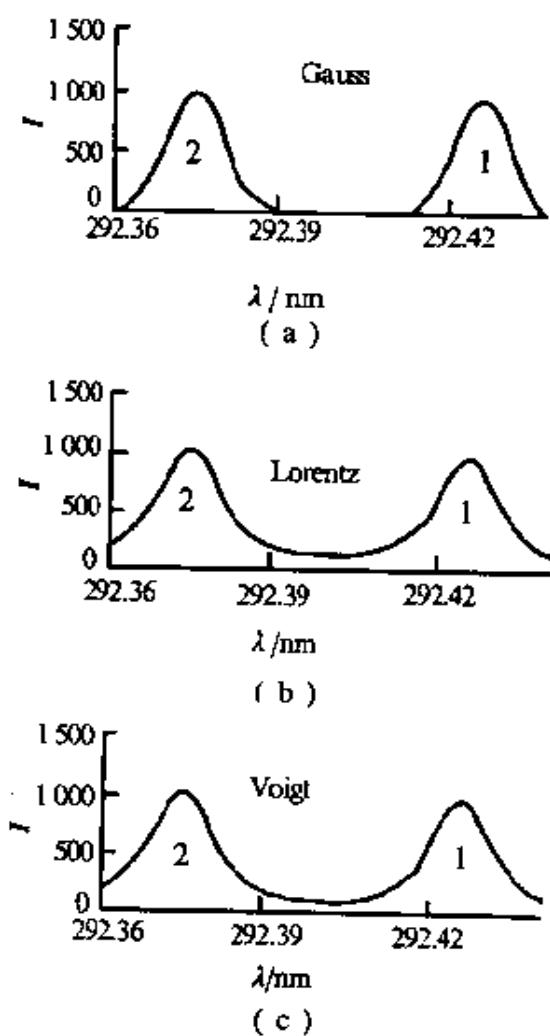


图 5.11 未知谱线远离分析谱线的模拟谱图

5.2.5 实测谱图分析结果中的模型误差

实验使用的仪器是美国 Leeman 公司生产的 PLASMA SPEC -I 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。实验条件为 12 L/min 的冷却气, 0.274 4 MPa 压力的雾化气, 2.0 kW 的功率。

各实测谱图及具体数据见图 4.21 和表 4.8, 卡尔曼滤波法分析结果见表 5.6。将表 5.6 与表 5.3 对比可发现, 未知组分对 Van Veen 卡尔曼滤波算法分析结果准确度的影响是严重的。

表 5.6 含有未知组分样品的实测谱图分析结果

| 实测谱图 | 分析元素 | 浓度/mg·L ⁻¹ | 谱线波长/nm | 分析结果误差/% |
|------------|------|-----------------------|---------|----------|
| 图 4.21 (a) | Co | 4 | 228.616 | 16.17 |
| 图 4.21 (a) | Ti | 100 | 228.618 | (作未知组分) |
| 图 4.21 (b) | Co | 4 | 345.350 | -21.16 |
| 图 4.21 (b) | Cr | 100 | 345.333 | (作未知组分) |
| 图 4.21 (c) | Cd | 10 | 228.802 | -29.13 |
| 图 4.21 (c) | Co | 400 | 228.781 | (作未知组分) |
| 图 4.21 (d) | Co | 4 | 236.379 | 18.12 |
| 图 4.21 (d) | Fe | 100 | 236.394 | (作未知组分) |
| 图 4.21 (e) | Cr | 4 | 357.869 | 13.71 |
| 图 4.21 (e) | Fe | 100 | 357.838 | (作未知组分) |
| 图 4.21 (f) | Cr | 4 | 205.552 | 11.96 |
| 图 4.21 (f) | Ni | 100 | 205.546 | (作未知组分) |

综上所述, 光谱背景和未知谱线干扰成为测量噪声的一部分是引起 Van Veen 卡尔曼滤波算法模型误差的主要原因。从本节的讨论中可以得出如下几点结论:

①如果仅有光谱背景引起的模型误差, 则可以用增加状态

变量的方法消除；

②当未知谱线与分析谱线重叠时，将引起较大的模型误差；

③当未知谱线与分析谱线不重叠（分离度的绝对值大于1）时，如果不用增加状态变量法校正光谱背景，引起的模型误差较小，如果用增加状态变量法校正光谱背景反而会引起新的模型误差；

④当光谱背景与未知谱线并存时，无论是否用增加状态变量法校正光谱背景都将引起很大的模型误差。

5.3 ICP-AES 加权增量卡尔曼滤波算法

5.3.1 算法公式

Van Veen 的卡尔曼滤波算法的状态方程和测量方程分别为

$$\begin{aligned}\mathbf{C}(k) &= \mathbf{IC}(k-1) \\ \mathbf{x}(k) &= \mathbf{S}^T(k)\mathbf{C}(k) + \mathbf{n}(k)\end{aligned}$$

式中， $\mathbf{C}(k)$ 为分析试样的组分浓度矢量， $\mathbf{S}^T(k)$ 为灵敏度系数矢量，标量 $\mathbf{x}(k)$ 为实测谱图数据，标量 $\mathbf{n}(k)$ 为测量噪声， \mathbf{I} 为单位阵， k 为序列号。当测量噪声序列 $\mathbf{n}(k)$ 中包含了有色成分时，在信号理论中可将其看成是由白噪声激励成形滤波器所产生的。白噪声序列具有极宽的频谱，包含了各种频率成分，成形滤波器通过抑制和去除一些成分，加强和保留另一些成分，最后得到给定形状的有色噪声^[120]。它的原理有点类似于日光经过不同滤色镜就可得到红光、蓝光等。如果用数学式表示，对于广义马尔可夫过程则有

$$n(k) = \Psi(k, k-1)n(k-1) + w(k) \quad (5.14)$$

$\Psi(k, k-1)$ 为成形滤波器系数, 在此, 称它为权函数。如果能获得有色测量噪声序列 $n(k)$, 权函数 $\Psi(k, k-1)$ 可用下面方法求出^[138, 139], 即

$$\begin{aligned} E[n(k)n(k-1)] &= E[\Psi(k, k-1)n(k-1)n(k-1) \\ &\quad + w(k)n(k-1)] \\ &= \Psi(k, k-1)E[n(k-1)n(k-1)] \\ &\quad + E[w(k)n(k-1)] \end{aligned} \quad (5.15)$$

由于 $w(k)$ 为白噪声序列, 所以 $E[w(k)n(k-1)] = 0$ 。当 $E[w(k-1)n(k-1)] \neq 0$ 时, 有

$$\Psi(k, k-1) = \frac{E[n(k)n(k-1)]}{E[n(k-1)n(k-1)]} \quad (5.16)$$

由 Van Veen 卡尔曼滤波法的测量方程式 (5.2) 可得

$$\begin{aligned} x(k) &= S^T(k)C(k) + n(k) \\ &= S^T(k)C(k) + \Psi(k, k-1)n(k-1) + w(k) \end{aligned} \quad (5.17)$$

这样, $n(k)$ 中的有色成分可以由两相邻谱图数据的加权差消除, 即

$$\begin{aligned} x(k) - \Psi(k, k-1)x(k-1) &= S^T(k)C(k) - \Psi(k, k-1)S^T(k-1)C(k) + w(k) \\ &= [S^T(k) - \Psi(k, k-1)S^T(k-1)]C(k) + w(k) \\ &= M^T(k)C(k) + w(k) \end{aligned} \quad (5.18)$$

式中, $M^T(k)$ 为新的灵敏度系数矢量。由上式可见, 如果以两相邻谱图数据的加权差值 $x(k) - \Psi(k, k-1)x(k-1)$ 作为观测数据建立测量方程, 则等式右边新的测量噪声 $w(k)$ 为白噪声。这样, 利用白色测量噪声条件下的 Van Veen 的卡尔曼滤波算法公式, 不难得到加权增量卡尔曼滤波法的算法公式: 将状态方程式 (5.1) 和新的测量方程式 (5.18) 中的有关参数对应代入

Van Veen 的卡尔曼滤波算法公式中(见表 5.1), 最后得到表 5.7 所示的 ICP-AES 加权增量卡尔曼滤波法的算法公式. 作为一种特殊情况, 如果取 $\Psi(k, k-1) = 0$, 则加权增量卡尔曼滤波算法便退化为 Van Veen 的卡尔曼滤波算法.

表 5.7 ICP-AES 中的加权增量卡尔曼滤波算法

| 名称 | 方程或符号 | 序号 |
|----------|--|--------|
| 状态方程 | $C(k) = IC(k-1)$ | (5.1) |
| 测量方程 | $x(k) - \Psi(k, k-1)x(k-1)$ $= [S^T(k) - \Psi(k, k-1)S^T(k-1)]C(k) + w(k)$ $= M^T(k)C(k) + w(k)$ | (5.18) |
| 状态预测估计 | $C(k, k-1) = C(k-1, k-1)$ | (5.3) |
| 协方差阵预测估计 | $P(k, k-1) = P(k-1, k-1)$ | (5.4) |
| 增益矢量 | $G(k) = \frac{P(k, k-1)M(k)}{M^T(k)P(k, k-1)M(k) + q}$ | (5.19) |
| 状态修正 | $C(k, k) = C(k, k-1) + G(k)[x(k) - \Psi(k, k-1)$ $x(k-1) - M^T(k)C(k, k-1)]$ | (5.20) |
| 误差阵修正 | $P(k, k) = [I - G(k)M^T(k)]P(k, k-1)$ | (5.21) |
| 新息序列 | $i(k) = x(k) - \Psi(k, k-1)x(k-1)$ $- M^T(k)C(k, k-1)$ | (5.22) |
| 新息数 | $N_i = 1/n \cdot \sum_{k=1}^n i^2(k)$ | (5.12) |
| 噪声方差假设 | $q = 1$ | |
| 初始条件 | $C(0, 0) = [0, 0, \dots, 0]^T$ $P(0, 0) = 10\ 000I$ | |
| 组分浓度矢量 | $C(k)$ | |
| 灵敏度系数矢量 | $S^T(k), M^T(k)$ | |
| 单位阵 | I | |
| 权函数 | $\Psi(k, k-1)$ | |
| 实测谱图 | $x(k)$ | |
| 测量噪声 | $w(k)$ | |

5.3.2 模拟数据

在 ICP-AES 的实际分析中, 测量噪声偏离白噪声的主要原因是光谱干扰(包括光谱背景和重叠谱线). 下面将通过计算机模拟的方法研究未知谱线与分析谱线分离度、未知谱线半宽度、未知谱线峰值强度以及光谱背景的强弱与分布等对加权增量卡尔曼滤波法分析性能的影响.

5.3.2.1 谱线分离度对分析结果误差的影响

图 5.12 (a) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Gauss 谱线 | 1 000, λ_0 , 0.012 nm}. 保持其他参数不变, 改变谱线 2 的中心波长 λ_0 可得到一系列不同谱线分离度的模拟谱图. 分别应用加权增量卡尔曼滤波法进行分析, 得到一组分析结果数据. 以元素 1 浓度分析结果误差作纵坐标, 以谱线 2 与谱线 1 的分离度作横坐标, 作出误差曲线, 如图 5.12 (b) 中的实线所示. 图 5.12 (b) 还以小圆圈显示了同样条件下用 Van Veen 卡尔曼滤波法得到的结果. 把两者进行比较可以看出, 加权增量卡尔曼滤波法分析结果要准确得多. 在分离度为零时, 误差出现了负值, 说明分析谱线的一部分被作为干扰给处理了. 对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果: 图 5.12 (c) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, λ_0 , 0.012 nm}, 图 5.12 (d) 给出了相应的误差曲线; 图 5.12 (e) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟未知谱线 2 为 {Voigt 谱线 | 1 000, λ_0 , 0.012 nm, 0.5}, 图 5.12 (f) 给出了相应的误差曲线.

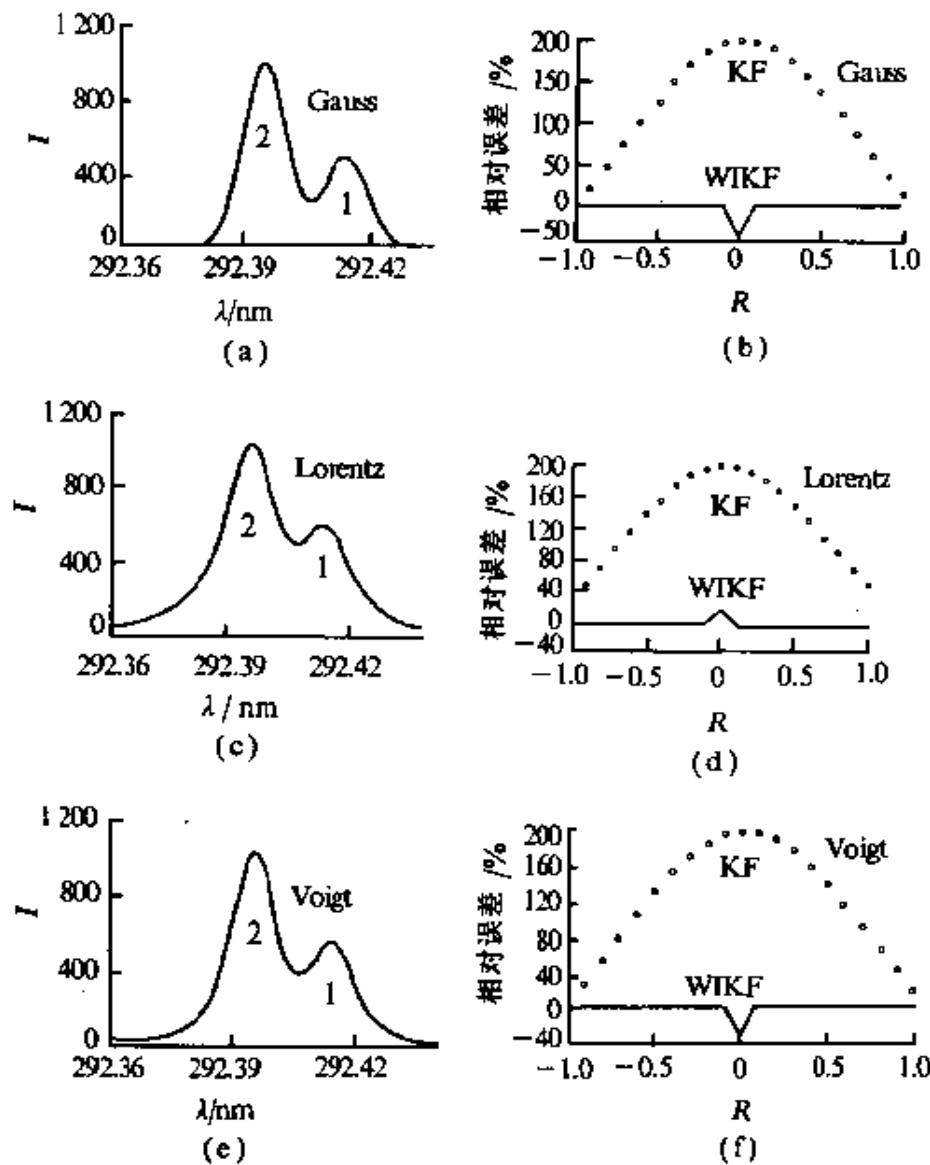


图 5.12 谱线分离度对分析结果误差的影响

5.3.2.2 谱线半宽度对分析结果误差的影响

图 5.13 (a) 所示的模拟谱图中, 实线为合成谱图, 模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Gauss 谱线 | 1 000, 292.414 nm, σ }, 两条谱线

完全重叠，保持其他参数不变，改变谱线 2 的半宽度 σ 可得到一系列模拟谱图，分别应用加权增量卡尔曼滤波法进行分析，得到一组分析结果数据。以元素 1 浓度分析结果误差作纵坐标，以谱线 2 与谱线 1 的半宽度之比 σ_2/σ_1 作横坐标，作出误差曲线如图 5.13 (b) 中的实线所示。图 5.13 (b) 还以小圆圈显示了同样条件下用 Van Veen 卡尔曼滤波法得到的结果。两者比较可

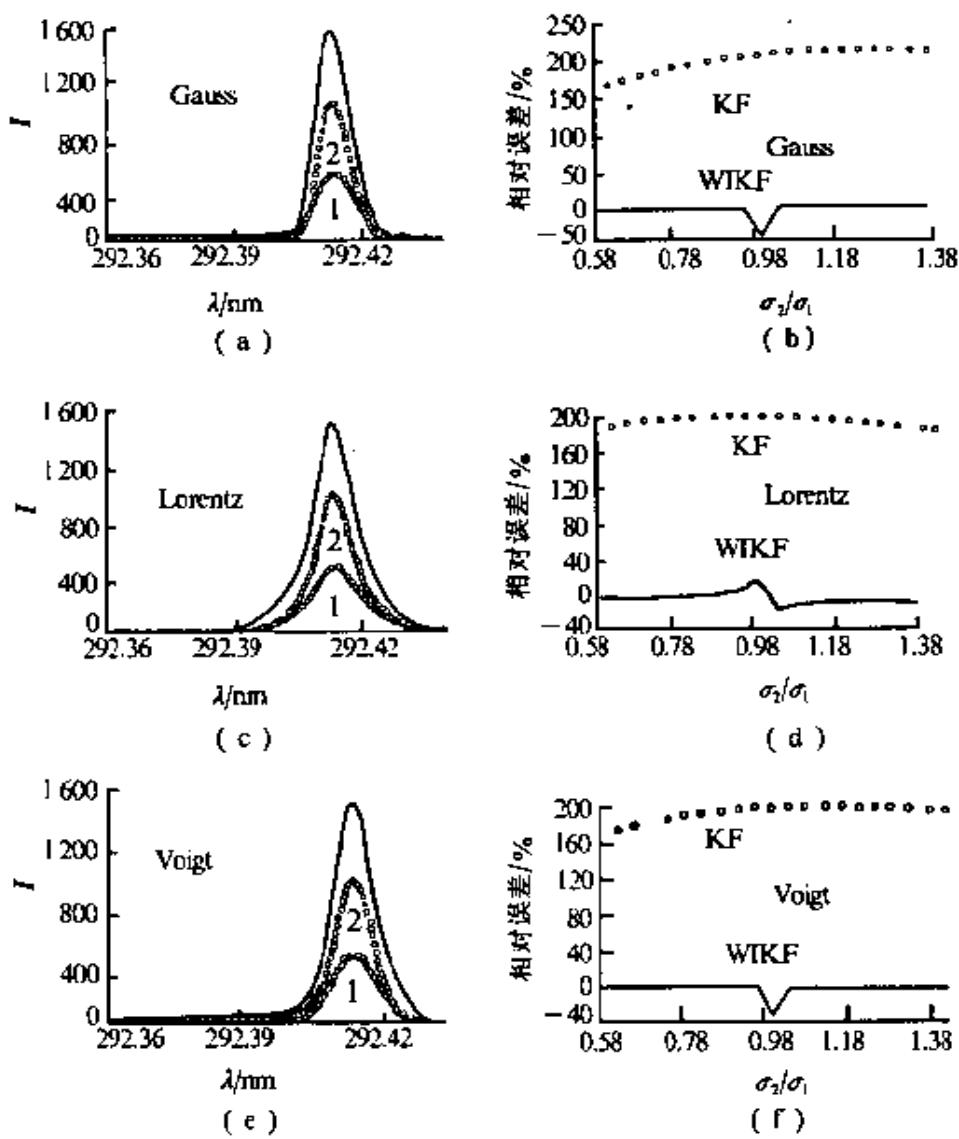


图 5.13 谱线半宽度对分析结果误差的影响

以看出, 加权增量卡尔曼滤波法分析结果要准确得多。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果: 图 5.13 (c) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, 292.414 nm, σ }, 图 5.13 (d) 给出了相应的误差曲线; 图 5.13 (e) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟未知谱线 2 为 {Voigt 谱线 | 1 000, 292.414 nm, σ , 0.5}, 图 5.13 (f) 给出了相应的误差曲线。

5.3.2.3 谱线强度对分析结果误差的影响

图 5.14 (a) 所示的模拟谱图中, 实线为合成谱图, 模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Gauss 谱线 | I_0 , 292.414 nm, 0.012 nm}, 两条谱线完全重叠。保持其他参数不变, 改变谱线 2 的峰值强度 I_0 可得到一系列模拟谱图, 分别应用加权增量卡尔曼滤波法进行分析, 得到一组分析结果数据。以元素 1 浓度分析结果误差作纵坐标, 以谱线 2 与谱线 1 的峰值强度之比 I_{02}/I_{01} 作横坐标, 作出误差曲线如图 5.14 (b) 中的实线所示。图 5.14 (b) 还以小圆圈的形式给出了同样条件下用 Van Veen 卡尔曼滤波法得到的结果。从图 5.14 (b) 可看出, 未知谱线 2 的形状比其强度对加权增量卡尔曼滤波法的分析结果影响更大。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果: 图 5.14 (c) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Lorentz 谱线 | I_0 , 292.414 nm, 0.012 nm}, 图 5.14 (d) 给出了相应的误差曲线; 图 5.14 (e) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟未知谱线 2 为 {Voigt 谱

线 $|I_0, 292.414 \text{ nm}, 0.012 \text{ nm}, 0.5\rangle$, 图 5.14 (f) 给出了相应的误差曲线.

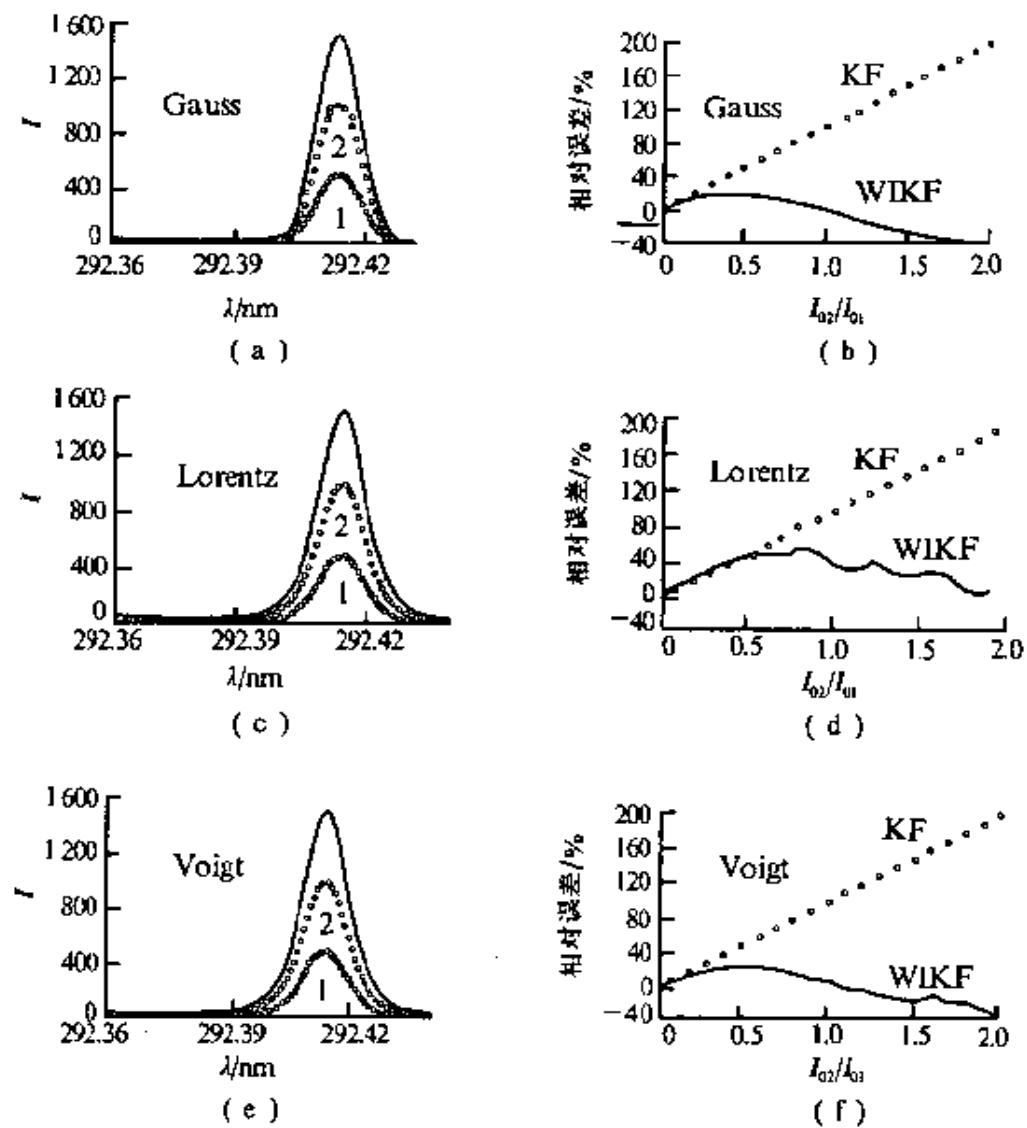


图 5.14 谱线强度对分析结果误差的影响

5.3.2.4 光谱背景对分析结果误差的影响

图 5.15 (a) 所示模拟谱图中, 实线为合成谱图, 模拟分析谱线 1 为 (Gauss 谱线 $|500, 292.412 \text{ nm}, 0.012 \text{ nm}\rangle$), 模拟光

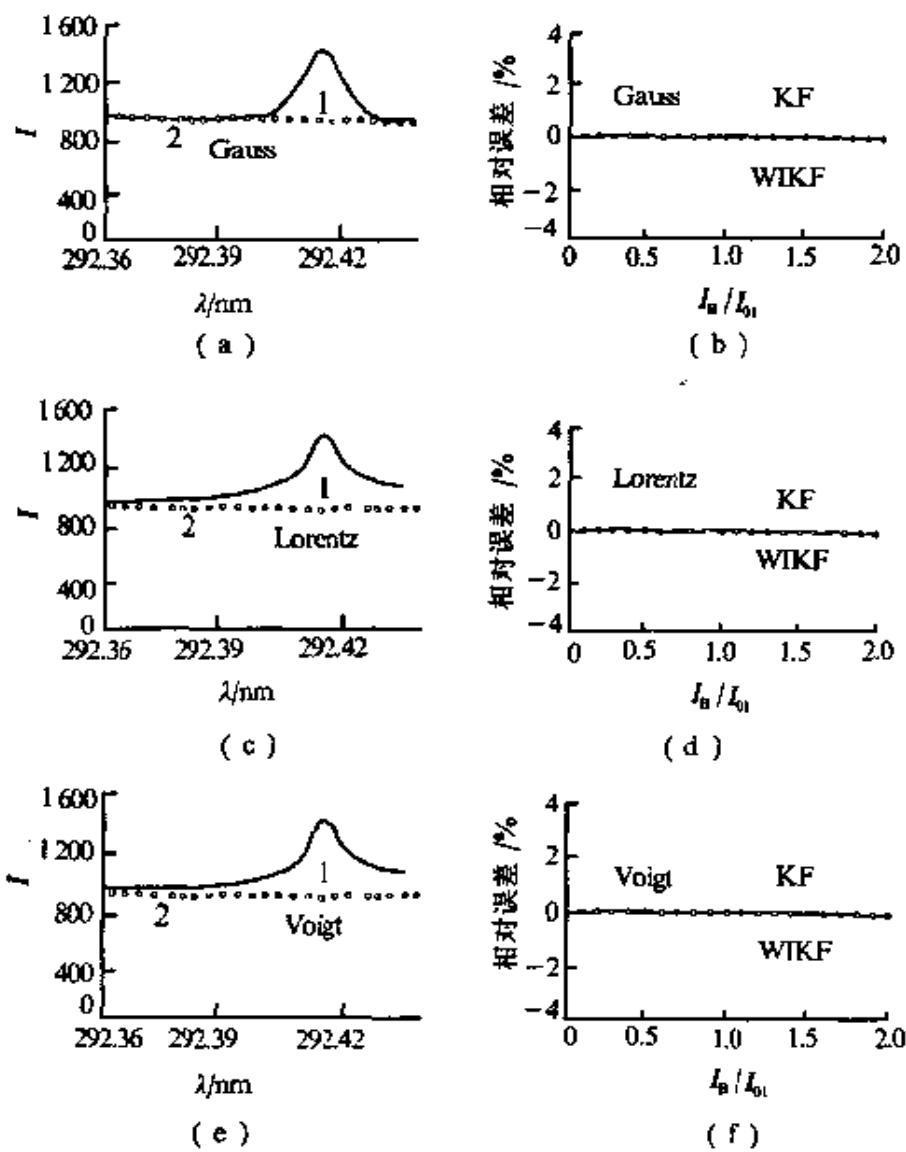


图 5.15 光谱背景对分析结果误差的影响

谱背景 2 为 {多项式背景 $|I_B, 0, 0\rangle$ }, 改变背景强度 I_B 值的大小可以得到一系列不同光谱背景的模拟谱图, 分别应用加权增量卡尔曼滤波法进行分析, 得到一组分析结果数据. 以元素 1 浓度分析结果误差作纵坐标, 以背景强度 I_B 与谱线 1 的峰值强度 I_{01} 之比作横坐标, 作出误差曲线如图 5.15 (b) 中的实线所示.

图 5.15 (b), 还以小圆圈的形式给出了同样条件下用 Van Veen 卡尔曼滤波法得到的结果。从图 5.15 (b) 可看出, 加权增量卡尔曼滤波法和 Van Veen 卡尔曼滤波法的分析结果误差都很小。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果: 图 5.15 (c) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 500, 292.412 nm, 0.012 nm}, 模拟光谱背景 2 为 {多项式背景 | I_B , 0, 0}, 图 5.15 (d) 给出了相应的误差曲线; 图 5.15 (e) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线 | 500, 292.412 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟光谱背景 2 为 {多项式背景 | I_B , 0, 0}, 图 5.15 (f) 给出了相应的误差曲线。

5.3.3 权函数的获取

在 ICP-AES 的分析中, 权函数的获取是应用加权增量卡尔曼滤波法的一个关键问题。当存在未知谱线干扰时, 很难直接得到准确的权函数。但从加权增量卡尔曼滤波法的新息数定义式可看出, 新息数是权函数的一个泛函。在理想权函数条件下, 加权增量卡尔曼滤波法处于最优状态, 新息序列将具有白噪声特征, 相应的新息数为最小。从数学角度看, 如果以 x 表示波长, $y(x)$ 表示权函数, $J[y]$ 表示新息数泛函, 则最优权函数的获取就成了求泛函

$$J[y] = \int_{x_2}^{x_1} F(x, y) dx \quad (5.23)$$

的极值函数问题。式中的边界条件为 $y(x_1) = \alpha$, $y(x_2) = \beta$, 这里 α 、 β 是给定的。

传统求解方法是通过欧拉方程将泛函 (5.23) 转换为微分方程的边值问题。这里, 新息数与权函数之间的联系是通过递归运算实现的, 很难将其转换为微分方程的边值问题, 但用直

接方法求解则较为方便。求泛函极值的直接方法很多，这里采用了瑞利里兹法（简称里兹法）^[140~142]。瑞利里兹法可以将求最优权函数这一泛函极值问题转化为求 n 维欧氏空间中的极值问题^[143]，求出最优参数后反过来就可得到最优权函数。具体求解步骤如下。

①取定一组坐标函数 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ ，这组坐标函数应具有如下性质：

- a. 每个 ω_i 都在泛函的积分域 D 内有定义；
- b. 任意有限多个函数都是线性无关的；
- c. 对于任一可取函数 Ψ 连同它的某阶导数（多元函数则为偏导数）及正数 ϵ ，恒可找到坐标函数的某个线性组合，即

$$\Psi_* = C_1\omega_1 + C_2\omega_2 + \dots + C_n\omega_n \quad (5.24)$$

使在定义域内不等式

$$\|\Psi - \Psi_*\| < \epsilon \quad (5.25)$$

$$\|\Psi' - \Psi'_*\| < \epsilon \quad (5.26)$$

成立，这一性质称为坐标函数组的相对完备性。

②将含有 k 个待定系数的试验函数

$$\Psi_k = \omega_0 + \sum_{j=1}^k C_j \omega_j \quad k = 1, 2, \dots \quad (5.27)$$

代入泛函 $J[y]$ ，则 $J[\Psi_k]$ 成为含 k 个变量的函数，即

$$J[\Psi_k] = I(C_1, C_2, \dots, C_k) \quad (5.28)$$

③为使 $I(C_1, C_2, \dots, C_k)$ 取极值，令

$$\frac{\partial I}{\partial C_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (5.29)$$

解出 C_1, C_2, \dots, C_k 代回到 (5.27)，即得极值函数的近似式，

同时还可算出相应的泛函值 $J[\Psi_k] = d_k$.

④再将试验函数取为

$$\Psi_{k+1} = \omega_0 + \sum_{j=1}^{k+1} C_j \omega_j \quad (5.30)$$

其中 $C_1, C_2, \dots, C_k, C_{k+1}$ 是待定的，重复以上②、③两步，又可得出极值函数的另一近似式和新的泛函值，即 $J[\Psi_{k+1}] = d_{k+1}$. 如果泛函在 Ψ 上取得极小值 d ，则由 Ψ 的近似式 Ψ_k 得出的泛函值 $d_k \geq d$. 而且由于 Ψ_{k+1} 比 Ψ_k 多一个待定系数，故得出的泛函值 d_{k+1} 一定小于（至多等于） d_k . 于是对应于一系列试验函数 $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_k, \dots$ 可以得出一系列泛函值 $d_1 \geq d_2 \geq \dots \geq d_k \geq \dots \geq d$. 通常把这样定出来的一系列试验函数叫做泛函 $J[y]$ 的一个极小化序列.

假设 Ψ 是泛函 $J[y]$ 的极值函数，并使 J 取得极小值，即 $J[\Psi] = d$ ，则 $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n, \dots$ 是泛函 J 的一个极小化序列. 现在有两个问题：

- 应具备什么条件来保证 $\lim_{n \rightarrow \infty} J[\Psi_n] = d$ ；
- 应具备什么条件来保证 Ψ_n 在某种极限意义下收敛到 Ψ .

第一个问题的答案是：如果坐标函数族 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n, \dots$ 是相对完备的，则极限

$$\lim_{n \rightarrow \infty} J[\Psi_n] = d$$

第二个问题比较复杂，即使两个积分值相等也不能肯定被积函数相等. 因此，不可能从极限

$$\lim_{n \rightarrow \infty} J[\Psi_n] = J[\Psi]$$

反推出

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Psi_n = \Psi$$

这意味着求出的极值函数不是唯一的。对于 ICP-AES 实测谱图而言，通常可以求出一组候选的最优权函数，因此必须建立一个选择条件才能确定所需的最优权函数。对每一个候选最优权函数，用加权增量卡尔曼滤波法分析得到对应的 $C(k)$ 后，便可根据

$$n(k) = x(k) - S^T(k)C(k) \quad (5.31)$$

进一步计算出序列 $n(k)$ 。如果仅考虑消除有色测量噪声的影响，从式 (5.16) 就可得到最优权函数的选择条件：

$$\sum \Psi(k, k-1) - \frac{E[n(k)n(k-1)]}{E[n(k-1)n(k-1)]^2} = \min \quad (5.32)$$

但是，对实测谱图中相邻谱图数据进行加权差值处理后，信噪比会下降。当信噪比随着权函数值的增加下降过多时，随机噪声会使得分析结果准确度显著下降。从提高信噪比的角度考虑，又希望权函数满足

$$\sum \Psi^2(k, k-1) = \min \quad (5.33)$$

综合考虑式 (5.32) 和式 (5.33)，最后得到一个折中的选择条件，即

$$\begin{aligned} & \sum \Psi^2(k, k-1) + \sum \Psi(k, k-1) \\ & - \frac{E[n(k)n(k-1)]}{E[n(k-1)n(k-1)]^2} = \min \end{aligned} \quad (5.34)$$

下面给出几例典型模拟谱图最优权函数的求解结果。

图 5.16 (a) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Gauss 谱线 | 1 000, 292.410 nm, 0.012 nm}, 模拟背景 3 为 {多项式背景 | 1 000, 0, 0}。相应的最优权函数如图 5.16 (b) 中的实线所示。图 5.16 (b) 还以小圆圈给出了实际的权函数，两者基

本上重合在一起。对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果：图 5.16 (c) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线 | 500, 292.414 nm, 0.012 nm}，模拟未知谱线 2 为 {Lorentz 谱线 | 1 000, 292.410 nm, 0.012 nm}，模拟背景 3 为 {多项式背景 | 1 000, 0, 0}，图 5.16 (d) 给出了相应的最优权函数；图 5.16 (e) 所示的模拟谱图中，模拟分析谱线 1 为

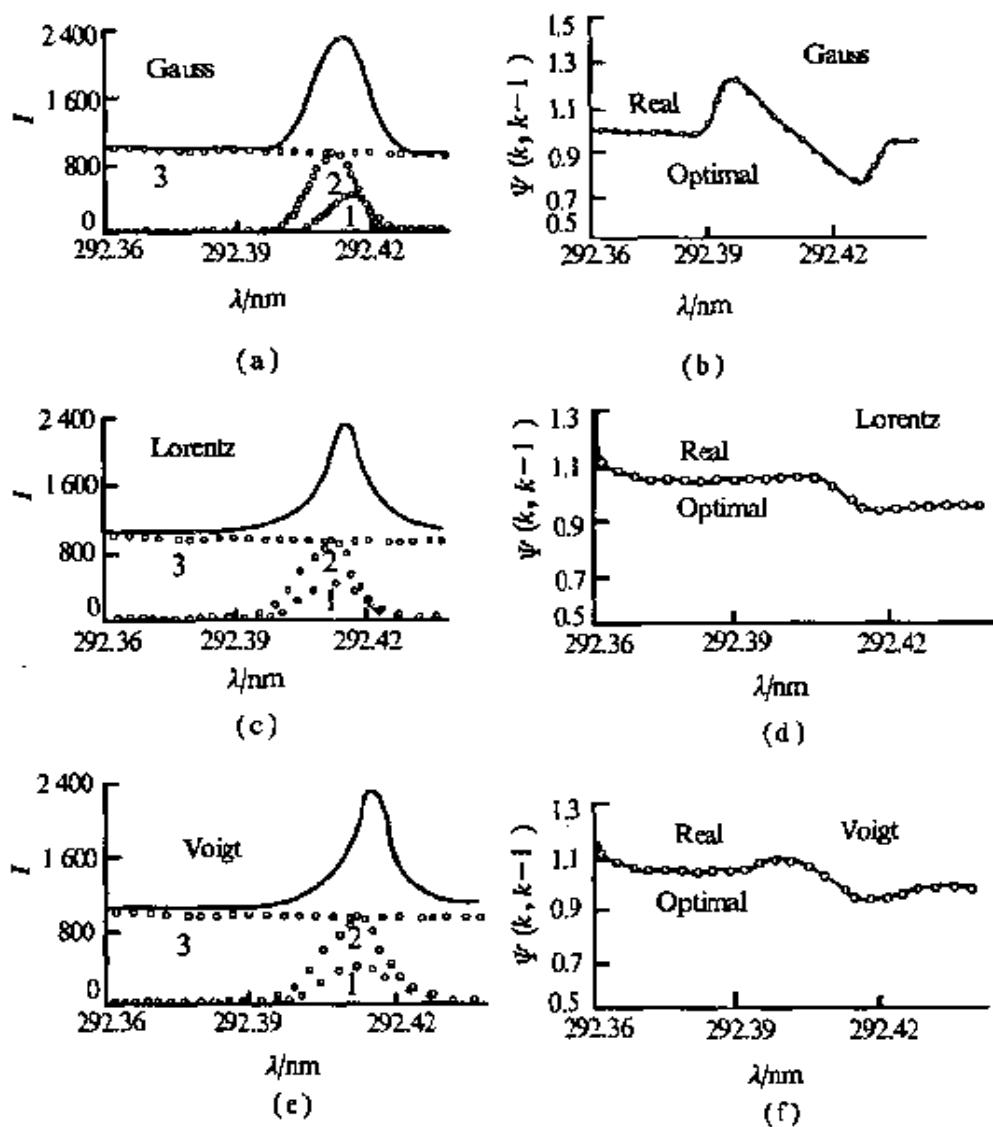


图 5.16 未知谱线在分析谱线左侧时的最优权函数

{Voigt 谱线|500, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟未知谱线2为{Voigt 谱线|1 000, 292.410 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟背景3为{多项式背景|1 000, 0, 0}, 图 5.16 (f) 给出了相应的最优权函数.

图 5.17 (a) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线1为{Gauss

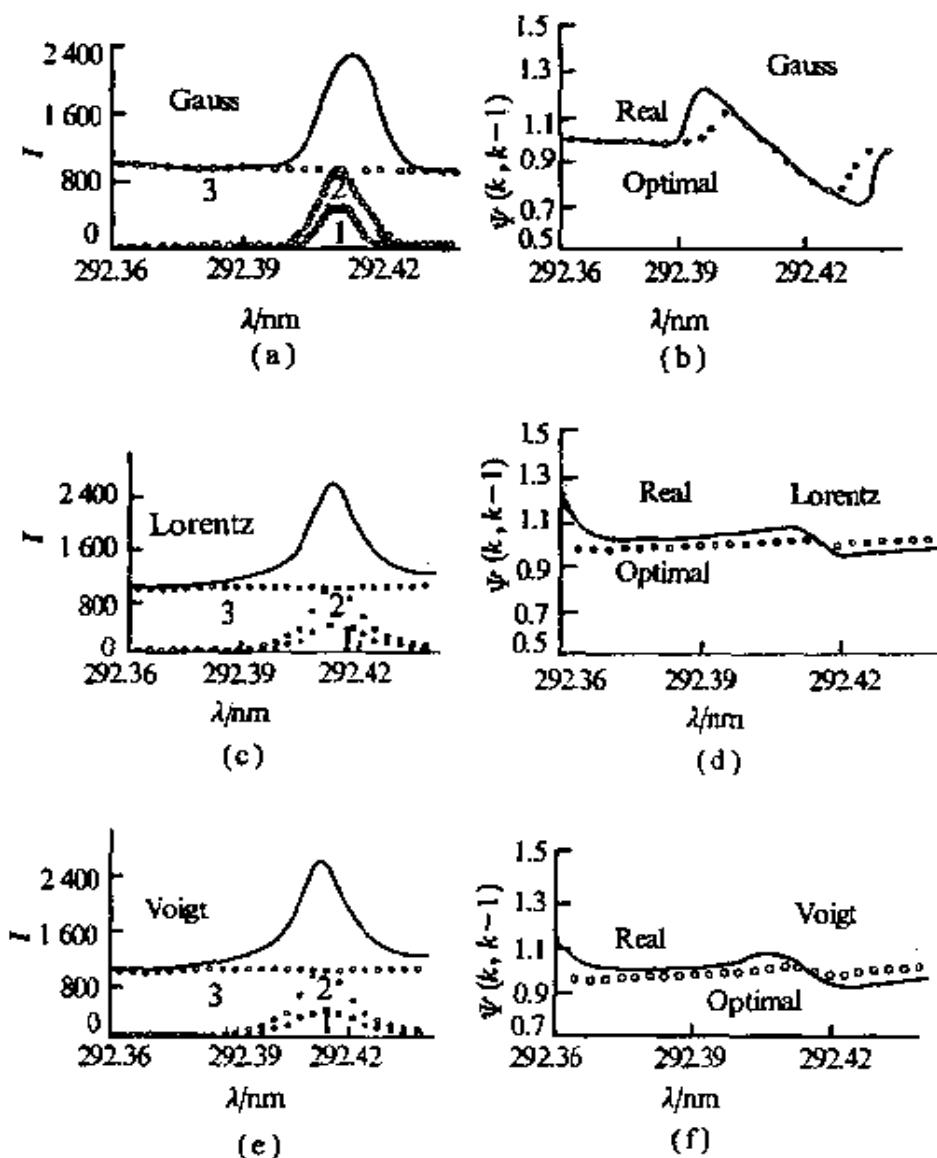


图 5.17 未知谱线与分析谱线完全重叠时的最优权函数

谱线|500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Gauss 谱线|1 000, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟背景 3 为 {多项式背景|1 000, 0, 0}, 未知谱线与分析谱线完全重叠. 相应的最优权函数如图 5.17 (b) 中的实线所示. 图 5.17 (b) 还以小圆圈给出了实际的权函数, 两者有较大差异. 对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果: 图 5.17 (c) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线|500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Lorentz 谱线|1 000, 292.410 nm, 0.012 nm}, 模拟背景 3 为 {多项式背景|1 000, 0, 0}, 图 5.17 (d) 给出了相应的最优权函数; 图 5.17 (e) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线|500, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟未知谱线 2 为 {Voigt 谱线|1 000, 292.410 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟背景 3 为 {多项式背景|1 000, 0, 0}, 图 5.17 (f) 给出了相应的最优权函数.

图 5.18 (a) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Gauss 谱线|500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Gauss 谱线|1 000, 292.418 nm, 0.012 nm}, 模拟背景 3 为 {多项式背景|1 000, 0, 0}. 相应的最优权函数如图 5.18 (b) 中的实线所示. 图 5.18 (b) 还以小圆圈给出了实际的权函数, 两者基本上重合在一起. 对 Lorentz 和 Voigt 型谱线也可得到类似的结果: 图 5.18 (c) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Lorentz 谱线|500, 292.414 nm, 0.012 nm}, 模拟未知谱线 2 为 {Lorentz 谱线|1 000, 292.418 nm, 0.012 nm}, 模拟背景 3 为 {多项式背景|1 000, 0, 0}, 图 5.18 (d) 给出了相应的最优权函数; 图 5.18 (e) 所示的模拟谱图中, 模拟分析谱线 1 为 {Voigt 谱线|500, 292.414 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模拟未知谱线 2 为 {Voigt 谱线|1 000, 292.418 nm, 0.012 nm, 0.5}, 模

拟背景 3 为 (多项式背景 | 1 000, 0, 0)，图 5.18 (f) 给出了相应的最优权函数。

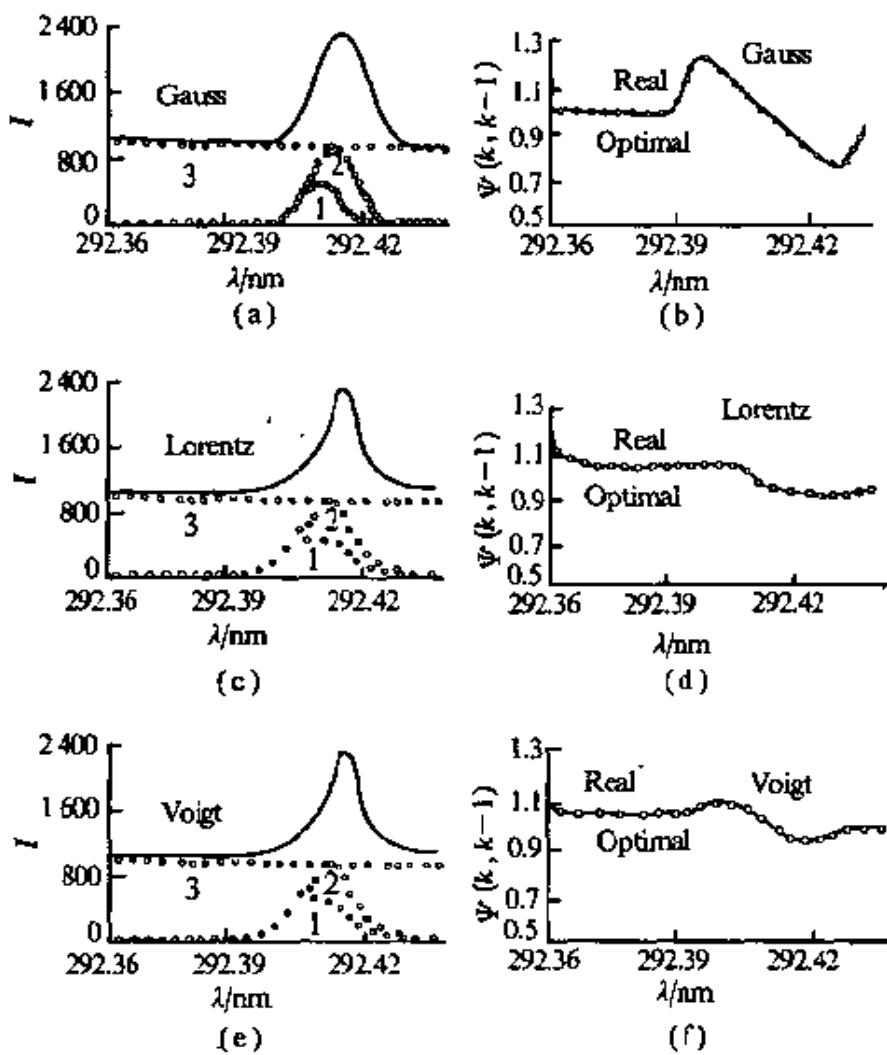


图 5.18 未知谱线在分析谱线右侧时的最优权函数

5.3.4 实测谱图分析

实验使用的仪器是美国 Leeman 公司生产的 PLASMA SPEC-I 电感耦合等离子体原子发射光谱仪，实验条件为 12 L /

min 的冷却气, 0.274 4 MPa 压力的雾化气, 2.0 kW 的功率.

5.3.4.1 单未知组分样品

各实测谱图及具体数据见图 4.21 和表 4.8, 加权增量卡尔曼滤波法的分析结果见表 5.8. 将表 5.8 与表 5.6 对照可以看出, 加权增量卡尔曼滤波法有效地减少了 Van Veen 卡尔曼滤波法的模型误差.

表 5.8 单未知组分样品的分析结果误差

| 实测谱图 | 组分元素 | 浓度/mg·L ⁻¹ | 谱线波长/nm | 分析结果误差/% |
|------------|------|-----------------------|---------|----------|
| 图 4.21 (a) | Co | 4 | 228.616 | -1.73 |
| 图 4.21 (a) | Ti | 100 | 228.618 | (作未知组分) |
| 图 4.21 (b) | Co | 4 | 345.350 | -3.76 |
| 图 4.21 (b) | Cr | 100 | 345.333 | (作未知组分) |
| 图 4.21 (c) | Cd | 10 | 228.802 | 1.65 |
| 图 4.21 (c) | Co | 100 | 228.781 | (作未知组分) |
| 图 4.21 (d) | Co | 4 | 236.379 | -1.28 |
| 图 4.21 (d) | Fe | 100 | 236.394 | (作未知组分) |
| 图 4.21 (e) | Cr | 4 | 357.869 | 3.44 |
| 图 4.21 (e) | Fe | 100 | 357.838 | (作未知组分) |
| 图 4.21 (f) | Cr | 4 | 205.552 | -4.52 |
| 图 4.21 (f) | Ni | 100 | 205.546 | (作未知组分) |

5.3.4.2 2 种未知组分的样品

各实测谱图及具体数据见图 4.22 和表 4.10, 加权增量卡尔曼滤波法的分析结果见表 5.9. 将表 5.9 与表 5.8 对照可以看出, 增加未知组分数对加权增量卡尔曼滤波法分析结果的准确度没有产生很大的影响. 将表 5.9 与表 5.5 对照, 则可看出, 加权增量卡尔曼滤波法有效地减少了 Van Veen 卡尔曼滤波法的模型误差.

表 5.9 2 种未知组分样品的分析结果误差

| 实测谱图 | 组分元素 | 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 谱线波长/nm | 分析结果误差/% |
|------------|------|-------------------------------------|---------|----------|
| 图 4.22 (a) | Cr | 80 | 334.932 | -4.81 |
| 图 4.22 (a) | Ti | 40 | 334.941 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (a) | Co | 80 | 334.953 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (b) | Cr | 2 400 | 226.492 | -5.18 |
| 图 4.22 (b) | Cd | 8 | 226.502 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (b) | Fe | 2 400 | 226.505 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (c) | Cr | 4 | 283.563 | 3.77 |
| 图 4.22 (c) | Fe | 100 | 283.546 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (c) | Ti | 100 | 283.564 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (d) | Cu | 10 | 324.754 | 1.28 |
| 图 4.22 (d) | Fe | 100 | 324.728 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (d) | Mo | 100 | 324.762 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (e) | Mo | 4 | 379.825 | 1.79 |
| 图 4.22 (e) | Ti | 100 | 379.831 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (e) | Fe | 100 | 379.851 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (f) | Ni | 10 | 221.647 | 3.21 |
| 图 4.22 (f) | Co | 100 | 221.648 | (作未知组分) |
| 图 4.22 (f) | Mo | 100 | 221.661 | (作未知组分) |

综上所述, ICP-AES 加权增量卡尔曼滤波的算法公式是在有色测量噪声条件下得到的, Van Veen 等所给的 ICP-AES 卡尔曼滤波算法公式只是其在权函数为零情况下的一个特例。ICP-AES 加权增量卡尔曼滤波法克服了 ICP-AES 卡尔曼滤波法在有色测量噪声条件下存在的模型误差问题。实际应用中, 如何获得权函数是一个关键问题。当权函数无法直接得到时, 可以通过求泛函极值函数的方法来得到一个最优权函数。研究表明, 即使是存在未知组分的试样, ICP-AES 加权增量卡尔曼滤

波法也能得到较准确的分析结果，这一点 Van Veen 的卡尔曼滤波法是无法相比的。

5.4 讨 论

卡尔曼滤波法，实际上就是一种从受噪声干扰的观测信号中，对被观测系统的状态进行统计估值的方法^[147]。这种估值是以线性、无偏、最小方差为准则的递推估值。

Van Veen 的卡尔曼滤波算法用于 ICP-AES 分析中，不需要预先扣除背景，通过对测得的谱图数据的滤波运算即可以求出各组分含量，具有比传统分析线法在纯组分条件下更低的检出限。

Van Veen 的卡尔曼滤波法的算法公式是在白色测量噪声条件下推导的，对组分已知的试样，如果建立的状态方程和测量方程考虑了试样中的所有组分及其对应谱线，并用增加状态变量的办法考虑了光谱背景，那么 Van Veen 算法的分析结果有很好的准确度；但对于存在未知组分的试样，建立状态方程和测量方程时无法考虑试样中的所有组分及其对应的谱线，未被考虑的谱线将成为测量噪声的一部分而使其变成有色噪声。有色测量噪声引起的模型误差将导致 Van Veen 卡尔曼滤波算法分析结果准确度的严重恶化。

ICP-AES 的实测谱图一般认为由试样中各组分的谱线、光谱背景和随机噪声的线性叠加构成，光谱背景和未知组分谱线的存在是 Van Veen 卡尔曼滤波算法产生模型误差的主要原因。如果仅有光谱背景引起的模型误差，则可以用增加背景状态变量的方法校正。未知组分谱线引起的模型误差，无论是否

增加背景状态变量都不能去除。当光谱背景与未知组分谱线并存时，增加背景状态变量反而会引入新的模型误差。

ICP-AES 加权增量卡尔曼滤波算法克服了 Van Veen 卡尔曼滤波算法在有色测量噪声条件下存在的模型误差问题。ICP-AES 加权增量卡尔曼滤波法的算法公式是在有色测量噪声条件下建立的，Van Veen 的卡尔曼滤波法的算法公式只是它在权函数为零情况下的一个特例。ICP-AES 加权增量卡尔曼滤波不仅适用于组分已知试样的分析，还可用于存在未知组分试样的分析，实际应用的关键是如何获取权函数。当权函数无法直接得到时，可建立新息数与权函数之间的泛函关系，应用求泛函极值函数的方法求出一个最优权函数。

第6章 基于数字化谱的方法

现代测试技术不仅需要获取有关的测量数据，更需要解决如何从大量数据中提取有用信息的问题。在 ICP-AES 分析中，即使对最简单的样品进行扫描测量，也可以获得成百条的谱线，如何从中提取有用信息呢？

现有的 ICP-AES 分析仪器大多是基于单变量分析 (univariate analysis) 原理设计的，现有的各种光谱干扰校正方法也多是从传统单变量分析出发，注重考虑一条或几条分析谱线。这样，实际测试获取的绝大部分谱线，以及它们所包含的信息均未被利用。

由于 ICP-AES 中光源激发能量高，激发情况复杂，光谱干扰十分严重，事实上，几乎每条谱线均程度不同地受到其他谱线的干扰。当元素的最灵敏线受到干扰时，只能选择灵敏度虽较差，但受干扰影响较小的分析线。如果待分析样品的组成成分未知，依靠单变量分析选择一条不受干扰的分析线就更为困难。

与单变量分析方法不同，多变量分析 (multivariate analysis)^[148] 已经广泛应用于很多领域。不同的领域对此使用了不同的术语，最常用的多变量分析术语有“模式识别”“因子分析”等。多变量分析通常采用两种方法来研究光谱信息：在第一种方法中，用通常的方法（每种成分一条谱线，每条谱线单独测量）采集数据，然后将这些数据进一步应用于多变量分析

中；在第二种方法中，直接采集感兴趣的一段光谱数据，并对每个波长给出一个离散的强度测定。

本章讨论的基于数字化谱的方法^[66]，既可以用第一种方法也可以用第二种方法来采集数据，但显然采用第二种方法采集数据，不仅直观而且方便。

基于数字化谱的多变量分析方法，从充分利用样品测量中已获取的大量谱线信息出发，将模式识别与因子分析技术应用于 ICP-AES 分析，从而有效地克服了传统单变量方法的缺点。对于基于数字化谱的方法，缺少一条谱线和存在这条谱线均对分析有用，一种元素谱线的缺少正好提供了强有力的证据，说明在检测溶液中该元素并不存在。

本章首先介绍数字化谱的定义与获取，然后再进一步讨论模式识别、降维处理、因子分析等多变量方法在 ICP-AES 分析中的应用，给出模拟数据与实测谱图的分析结果^[113~117]。

6.1 数字化谱的获取

6.1.1 数字化谱的定义

所谓数字化谱 (digitized spectra)，就是对某一给定波长范围内的光谱数据（波长、强度等）取 N 个采样点，用每一采样点所代表的波长对应的光谱强度值序列来表征测量结果。连续光谱信号经数字化处理后，再经过压缩、自标定等预处理，每条光谱就可用一个 N 维矢量表示。

将这个 N 维矢量用 N 维超空间 (hyperspace) 中的一个点表示，超空间的坐标轴为各特定波长，光谱点的坐标为沿各波

长轴的位移，即该波长处的谱线强度。当许多测量光谱在超空间表示时，就得到超空间中的一系列点，这些点之间的相互关系包含了关于待分析样品的有用信息。

6. 1. 2 ICP-AES 的数字化谱

在 ICP-AES 分析中，采用 PE 公司的 ICP/6500 单道谱仪测量光谱，最小步长为 0.003 nm。设采样步长为 0.013 nm，可以保证任一根谱线有不少于 4 个采样点，波长范围为 430.603 ~ 437.500 nm，这样，每条光谱可由一个 540 维的数据矢量表示。

为减小数据矢量的维数，须进行压缩。即将相邻的 10 个点的数据平均值作为压缩后新矢量的一个分量，使数据维数降为原来的 1/10。

为使各光谱数据矢量的相应分量具有相等的权重，还须对光谱数据集进行定标 (scaling) 处理，即使对应于特定波长处的所有光谱测量值的均值为 0，方差为 1。

设共测量了 M 条光谱，则得到 N 维空间中的 M 个点，即

$$X_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iN}) \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (6.1)$$

采用自定标 (autoscaling) 方法，即将第 i 个矢量的第 k 个分量变换为

$$y_{ik} = \frac{(x_{ik} - \bar{x}_k)}{\sigma_k} \quad i = 1, \dots, M \quad k = 1, \dots, N \quad (6.2)$$

其中，

$$\bar{x}_k = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M x_{ik} \quad (6.3)$$

$$\sigma_k^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M (x_{ik} - \bar{x}_k)^2 \quad (6.4)$$

由此可得一组新的数据矢量，即

$$Y_i = (y_{i1}, y_{i2}, \dots, y_{iN}) \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (6.5)$$

在后面的分析中，将 $Y_i, i=1, 2, \dots, M$ 作为输入的数字化谱进行处理。

文献 [66] 中使用了一个 Schoeffel-Meperson Model 270 单色仪来获取数字化谱。Model 270 是一个 0.35 nm 的单色仪，该装置在单色仪出口焦平面上的 1 024 单元的光电二极管阵列，可直接测取整个 50 nm 谱图的 ICP 发射光谱。

6.2 模式识别用于光谱分类与识别

6.2.1 概述

模式识别 (pattern recognition) 是 60 年代初迅速发展起来的一门学科，它借助计算机实现对各种事物或现象的分析、描述、判断和识别。模式识别又可称为模式分类，即把样本分成若干类，然后判别给出的事物属于哪一类。

模式识别的方法可归纳为两类，即统计 (statistical) 或决策理论 (decision-theoretic) 模式识别和句法 (syntactic) 或结构 (structural) 模式识别方法。其中，统计模式识别方法从输入模式中提取一组表征其特性的测量值，即特征 (feature)，然后在特征空间 (feature space) 中根据一定的准则，划分出一些区域，在这些区域内的各点都属于同一模式类；而句法模式识别方法则是用一些比较简单的子模式组成多级结构来描述一个复杂模式，它体现了模式的结构和语言的句法之间的类似性质。

图 6.1 给出一个模式识别系统的框图。由图可见，模式识别过程包括两个相互关联的阶段，即分析阶段和实现阶段，其中特征的选择和提取是模式识别的关键。分析阶段的第一步是进行特征选择，即选取对完成分类要求来说最可能达到目的的特征集，尽可能使属于同一类的模式“相似”，而使属于不同类的模式“相异”。特征选择环节决定了实现阶段中应该提取的特征集，但特征提取环节并不是简单地重复选择的结果，通常还要对特征空间进行变换。分析阶段的学习环节是用来对样本集找到一个有效的分类规律。学习可以采取两种方式：有监督学习（supervised learning）和无监督学习（unsupervised learning）。



图 6.1 模式识别系统框图

在有监督学习中，假设有一组已知类别数目的模式，称为“训练集 (training set)”，据此应用某些分类规则预测未知集 (unknown set) 中的模式属于哪一类。分类规则的形成过程称为“训练 (training)”。在训练时，已知集被分为两个子集：训练集和预测集 (prediction set)，通过已知训练集的分类来预测预测集的分类，在此基础上形成并逐步改善分类规则。当最终求得满意的分类规则后，即可依据该规则对未知集中的模式进行分类。

在无监督学习中，样本的类别数未知，学习环节旨在 N 维空间中确定模式的“群聚 (cluster)”，这种群聚反映了各样本间

可能存在的相互关系，即对样本集有一个聚类 (clustering) 的过程。在无监督学习中，没有训练集。

分析及实验表明，在超空间中，同一元素的光谱之间的相似度明显大于不同元素光谱间的相似度，因此可采用聚类分析来对光谱数据进行分类。聚类分析 (cluster analysis) 为无监督学习提供了在高维空间中确定数据群聚的有效途径。

聚类分析是指对一组数据的群聚结构 (group structure) 无任何先验知识时，根据样本间的距离或其相似的程度自动地将样本分类^[149~151]。聚类分析包括以下 3 个基本内容：

① 样本间相似性 (similarity) 或不相似性 (dissimilarity) 的度量；

② 形成簇 (cluster) 的技术或算法；

③ 聚类准则 (clustering criteria) 的确定。

在各种空间中，只要定义一种距离度量，就可以用这种距离度量的非增函数作为相似性度量。在研究中采用最常用的两点间距离度量定义，即 Euclidean 距离， X_i 与 X_j 间距离为

$$d(X_i, X_j) = \sqrt{\sum_{k=1}^N (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad (6.6)$$

或更一般地，定义距离为 Mahalanobis 形式，即

$$d(X_i, X_j) = \sqrt[p]{\sum_{k=1}^N (x_{ik} - x_{jk})^p} \quad (6.7)$$

其中， p 为正整数。

有了模式间距离 $d_{ij}=d(X_i, X_j)$ 的定义后，再定义相似性度量即相似度为

$$S_{ij} = S(X_i, X_j) = 1 - \frac{d_{ij}^2}{d_{\max}^2} \quad (6.8)$$

其中, $d_{\max} = \max \{d_{ij}, i, j=1, \dots, M\}$ 为所有模式对间距离的最大值。这样, 相似度 S_{ij} 在 $[0, 1]$ 范围内取值, 且当 $S_{ij}=0$ 时, 模式 X_i 与 X_j 最不相似; 而当 $S_{ij}=1$, 即 $d_{ij}=0$ 时, 任一模式与本身的相似度最大; S_{ij} 值越大, 模式 X_i 与 X_j 间的相似性越大。

聚类分析中形成簇的技巧或算法及聚类准则的确定有多种途径, 这就产生了多种聚类算法, 如等级聚类法 (hierarchical clustering)、最小跨度树法 (minimal spanning tree)、基于二进制树的启发式推理算法 (binary tree-based heuristics) 和基于“连接损失 (link loss)”的聚类形成算法等。目前也有一些聚类分析软件^[152], 如 DAISY、CLARA 等。

本节将在考察了预处理后的 ICP-AES 光谱数据矩阵后, 分别以等级聚类法、基于二进制树的启发式推理算法和基于“连接损失”的聚类形成算法等对光谱数据进行处理, 并比较其结果, 还对模糊聚类以及人工神经网络技术在光谱数据分类与识别中应用的可行性进行探讨。

6.2.2 等级聚类法

等级聚类法是最经典和最常用的聚类分析算法, 它通过建立所有可能样本点对间的相似度矩阵, 产生一个关联树图 (connection dendrogram), 即一个由点间相似度所决定的点的层级体系, 如图 6.2 所示为 30 条光谱数据等级聚类结果。

设数据矩阵有 M 个样本, 等级聚类算法如下:

- ①假定 M 个样本各成一类, 记为 G_1, G_2, \dots, G_M 。
- ②作相似度矩阵 $S(0)$, $S(0)$ 是 $M \times M$ 阶矩阵, 其中第 i 行第 j 列元素 S_{ij} 即为样本 X_i 与 X_j 的相似度。由于 $S(0)$ 是对称矩阵, 所以只需计算下三角部分。

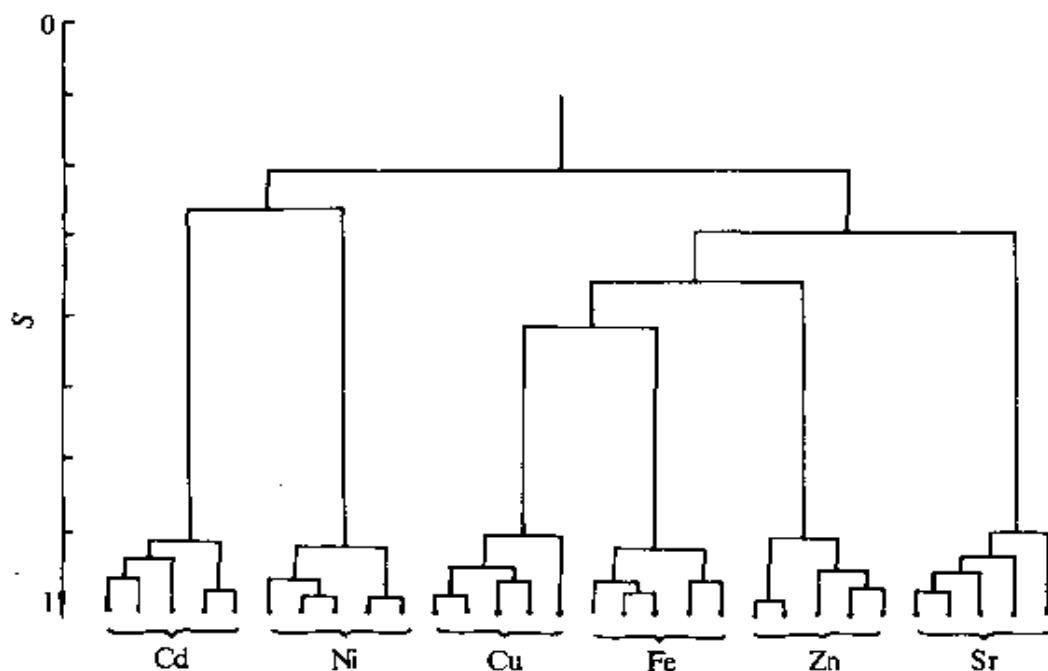


图 6.2 等级聚类的关联树图

③求 $\mathbf{S}(0)$ 中的最大元素为 $S_{kl} = \max\{S_{ij}\}, i, j = 1, \dots, M$, 满足此条件时, G_k 与 G_l 是当前最近的两类, 将它们的编号 k, l 存入数组.

④将 G_k 与 G_l 合并为一新的类, 并以它们的重心代替该类. 重新计算现有各类间的相似度.

⑤作下一相似度矩阵 $\mathbf{S}(1)$, 它应为 $(M-1) \times (M-1)$ 阶矩阵.

⑥若 $\mathbf{S}(1)$ 只有 1 行 1 列则结束. 否则转向③, 将 $\mathbf{S}(1)$ 替代 $\mathbf{S}(0)$, 重复上述步骤. 在重复计算时, 得到的下一相似度矩阵应为 $\mathbf{S}(2)$, 并以此类推.

文献 [113] 对类间距离是以两类样本点的质点 (centroid) 间的距离来计算的, 称平均连接法 (average linkage method). 有些等级聚类法则用两类样本点中最近的或最远的样本对间的

距离作为类间距离，即最近邻法 (nearest neighbor method) 或最远邻法 (furthest neighbor method)。由于在 ICP-AES 分析中，不同元素的光谱之间的相似度比同一元素的光谱间的相似度要小得多，因此上述 3 种方法结果相似，从简便算法的目的出发，可以选择平均连接法。

从图 6.2 可见，每种元素的光谱组成了一个清晰的簇，而不同元素的光谱之间相似度明显降低，这种大的相似度的跃迁成为簇与簇之间的分界标志。

等级聚类算法从距离、相似度概念直接推出，明白易懂，缺点是算法的实现需大量时间和计算机内存，一般与 M^2 (M 为样本数) 成正比。

6.2.3 基于二进制树的启发式推理算法

基于二进制树的启发式推理算法 (binary tree-based heuristics) 目的是建立 M 个样本 $\mathbf{X}_i = (x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{Ni})$, $i = 1, 2, \dots, M$ 的一个二进制树图，如图 6.3 所示，该图中的顶点 \mathbf{A} 表示由 K 个样本组成的一簇(子树)。第 n 级的第 j 个顶点坐标可由该子树中各样本坐标的平均值给出，即

$$\mathbf{A}(j, n) = [1/r] \left(\sum_{i=1}^r x_{1i}, \sum_{i=1}^r x_{2i}, \dots, \sum_{i=1}^r x_{Ni} \right) \quad (6.9)$$

在形成二进制树的过程中，一个新的样本 \mathbf{X} 应归于哪个顶点下，由以下距离值决定，定义

$$d_1 = d(\mathbf{X}, \mathbf{A}(2j-1, n+1)) \quad (6.10)$$

$$d_2 = d(\mathbf{X}, \mathbf{A}(2j, n+1)) \quad (6.11)$$

若 $d_1 < d_2$ ，则 \mathbf{X} 应属于 $\mathbf{A}(2j-1, n+1)$ 顶点下，反之则属于 $\mathbf{A}(2j, n+1)$ 顶点下，重复该过程直至到达树的底部。

在算法中再定义一个两顶点间的距离，即

$$d_3 = d(A(2j-1, n+1), A(2j, n+1)) \quad (6.12)$$

如果有 $d_3 = \min(d_1, d_2, d_3)$ ，则算法在顶点 $A(j, n)$ 处停止，并在该顶点上产生一新的“枝 (branch)”，这样做的结果导致一个新枝可以在树的中部任意处而不是在树的底部加入整个二进制树，因此随着样本的增加，该二进制树也随之增长，很适合于大批量数据的处理。

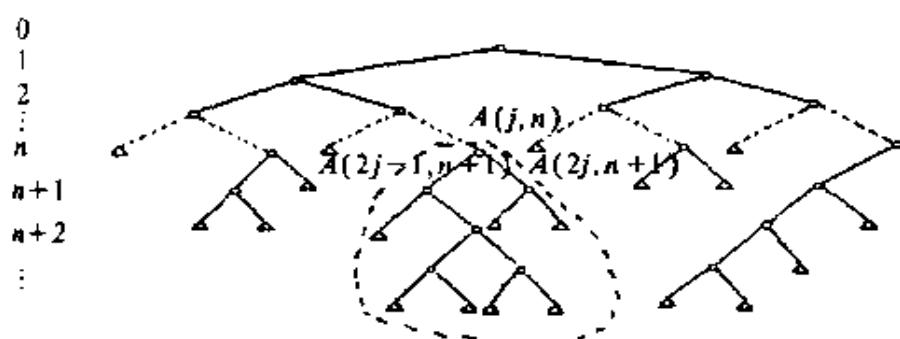


图 6.3 二进制树图
△——样本；○——顶点

与等级聚类算法相比，基于二进制树的启发式推理算法所需运算时间和计算机内存大大减少，与 $M \lg M$ (M 为样本数目) 成正比。该算法的最大特点是适于处理大的数据集，但由于每个样本只被考虑一次，因此不是一种完备的搜索算法，聚类结果与样本输入的先后次序有较大关系。应用该算法进行聚类分析的前提是必须存在这样一种样本输入序列，使按此顺序输入矢量的处理结果与应用等级聚类法的结果相同，这就限制了它在 ICP-AES 数据处理中的应用。

6.2.4 基于“连接损失”的聚类形成算法

对于无任何关于分类的先验知识的数据集，基于“连接损失”的聚类形成算法是一种较好的处理方法，它可区分形状不同、样本数不同的类别，即使这些类别的数据是线性不可分的。

该算法的最大特点是引入了“连接损失”的概念。连接损失函数不仅反映超空间中两点间距离的远近，而且反映它们所在区域的点密度。为说明“连接损失”的概念，首先定义“相邻函数 (neighborhood function)”。

考虑 N 维数据空间中的两点 i 和 j (i 和 j 分别为点的序号)，设点 j 是距离点 i 第 k 个最近的点，则点 j 对点 i 的相邻贡献 (neighborhood contribution) $n_c(i, j)$ 为 k ；点 i 对其本身的相邻贡献 $n_c(i, i)$ 为 0。同样，若点 i 是距离点 j 第 m 个最近的点，则点 i 对点 j 的相邻贡献 $n_c(j, i)$ 为 m 。定义点 i 与点 j 间的相邻函数 $n_f(i, j)$ 为

$$n_f(i, j) = \begin{cases} n_c(i, j) + n_c(j, i) - 2 & i \neq j \\ 2M & i = j \end{cases} \quad (6.13)$$

其中， M 是整个数据集所包含的样本数。由式 (6.13) 的定义可得

$$n_f(i, j) = n_f(j, i) \quad (6.14)$$

根据相邻函数的定义可知：①若点 i 与点 j 都是距彼此最近的点，那么它们间的相邻函数值最小，为 0；②点 i 与其本身的相邻函数比它与任何其他点间的相邻函数值都大，为 $2M$ 。

聚类的形成是通过建立数据点间的“连接 (links)”实现的，只有当一个点与某一类中的至少一点间有连接时，这个点才属于该类。对这种连接定义一种“连接损失”函数，即点 i 与点 j 间的连接损失为

$$L(i, j) = \begin{cases} n_i(i, j) & \text{若点 } i \text{ 与点 } j \text{ 间有一连接} \\ 0 & \text{其他} \end{cases} \quad (6.15)$$

显然，在一个数据点与其本身间建立一个连接会产生最大的连接损失，为 $2M$ ；而在不同的点间建立连接，也要产生不同的连接损失，但值小于 $2M$ 。

连接损失函数不仅反映两点间距离的远近，而且反映它们所在区域的点密度。设有一个点密度很高的区域，在该区域内点间的连接损失函数值将随着两连接点间的距离增加而快速增大；相反，在一个点密度低的区域，点间连接损失函数值随两连接点间距离增加而增大的斜率将小得多。连接损失函数可视为一种罚函数，若要将某一数据点归入一个高密度区域而不是另一个低密度区域，那么它与前者中的点的连接损失函数值必须比与后者中的更小。

定义了连接损失函数后，就可确定一性能指标，通过使该性能指标取最小值达到类内距离最小，同时类间距离最大的目的，形成合理的聚类。为此先定义“类内损失 (intracluster loss)”和“类间损失 (intercluster loss)”。

设某一簇 P 中包含各点： i_1, i_2, \dots, i_p ，则该簇内所有连接损失的总和为

$$S_P = \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^p L(i_j, i_k) \quad (6.16)$$

将此概念扩展，定义纯类内损失 (net intracluster loss) 为

$$I_n = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M L(i, j) \quad (6.17)$$

由此可见，使 I_n 最小导致连接损失小的点间建立连接。

假设在簇 P 内的一点与簇 Q 内的一点之间建立连接，可能得到的最小连接损失为 v_{pq} ，那么，定义簇 P 的类间分离为

$$v_P = \min\{v_{pq}\} \quad p \neq q \quad (6.18)$$

进一步，设 u_P 是簇 P 内最大的连接损失， u_K 是簇 K 内最大的连接损失，定义簇 P 对整个系统的纯类间损失 (net inter-cluster loss) 为

$$w_P = \begin{cases} -[(v_P - u_P) + (v_P - u_K)] & v_P > u_P \quad v_P > u_K \\ v_P + u_P & v_P \leq u_P \quad v_P > u_K \\ v_P + u_K & v_P > u_P \quad v_P \leq u_K \\ v_P + u_P + u_K & v_P \leq u_P \quad v_P \leq u_K \end{cases}$$
(6.19)

因此，定义总的类间损失为

$$I_r = \sum_{i=1}^M w_i \quad (6.20)$$

由定义可知，使 I_r 最小产生的聚类结果导致较大的 v_P 值，即类间距离较大。

从上面的分析可知，要达到分类后类内连接最紧，类间分离最大的目的，性能指标 J 可作如下选择，即

$$J_{\min} = I_s = I_r \quad (6.21)$$

由此对于 N 维空间中的 M 个数据点，基于“连接损失”的聚类形成算法的计算步骤如下：

- ①建立距离矩阵 D ，矩阵元素 d_{ij} 为点 i 与点 j 间的距离。
- ②建立位置矩阵 E ，矩阵元素 e_{ij} 为点 j 与对点 i 的相邻贡献值（整数）。
- ③建立连接损失矩阵 F ，矩阵元素 $f_{ij} = e_{ij} + e_{ji} - 2$ ，当 $i \neq j$ 时，给定对角线元素值 $f_{ii} = 2M$ 。
- ④在连接损失值最小的点间建立连接，形成最初的各簇。
- ⑤对第④步建立的任意一簇 P ，计算 v_P ，并将它与 v_P 所及

点所在的簇 K 中最大的连接损失 u_K 比较. 若有 $v_P < u_P$ 或 $v_P < u_K$, 则通过建立形成 v_P 的两点间的连接而将簇 P 与簇 K 合并成一簇.

同样考查其他各簇, 确定是否将其中的一些簇合并, 如果没有任何两簇可以合并, 则转下一步; 否则, 重复第④步.

⑥给出聚类结果, 即分成几类; 各类中所包含的点的序号.

从算法步骤可看出, 基于“连接损失”的聚类形成算法运算简单、迅速, 不需要很多次循环就可达到收敛. 由于使性能指标达最小等价于使类内距离最小而使类间距离最大, 故可产生合理的聚类结果, 而不论这些类别在超空间中的形状、密度是否相同, 是否线性可分的.

6.2.5 模糊聚类法

自从1965年美国控制论专家 L. A. Zadeh 首次提出“模糊集 (fuzzy set)”概念以来, 诞生了一门研究事物模糊性的新兴学科——模糊数学. 它用隶属函数将不确定性在形式上转化为确定性, 即将模糊性数量化, 从而可用传统的数学方法分析和处理数据.

20多年来模糊数学的理论与应用发展迅速, 已进入系统工程、生物科学、社会科学及医学等领域. 将模糊集理论应用于模式识别, 便形成了模糊聚类分析 (fuzzy cluster analysis)^[153,154].

模糊聚类分析是基于模糊等价关系将样本进行分类的, 因此应首先讨论模糊等价关系等有关概念.

6.2.5.1 模糊子集的基本概念及运算

定义: 论域 $X = \{x\}$ 上的模糊集合 \tilde{A} 由隶属函数 $\mu_{\tilde{A}}(x)$ 来

表征，其中 $\mu_{\tilde{A}}(x)$ 在实轴的闭区间 $[0, 1]$ 中取值， $\mu_{\tilde{A}}(x)$ 的大小反映 x 对模糊集合 \tilde{A} 的隶属程度： $\mu_{\tilde{A}}(x_i)$ 值越大，表示 x_i 对 \tilde{A} 的隶属度越高； $\mu_{\tilde{A}}(x_i)=1$ 时，表示 x_i 肯定属于 \tilde{A} ； $\mu_{\tilde{A}}(x_i)=0$ 时，表示 x_i 肯定不属于 \tilde{A} 。当一个子集的隶属函数值只取 0 或 1 时，该子集即退化成普通子集。

设 $\tilde{A}、\tilde{B}、\tilde{C}、\tilde{D}$ 为论域 X 上的 4 个模糊子集，则定义模糊子集的运算规则如下：

- ①相等：若 $\tilde{A}=\tilde{B}$ ，则对一切 $x \in X$ ，有 $\mu_{\tilde{A}}(x)=\mu_{\tilde{B}}(x)$ 。
- ②包含：若 $\tilde{A} \supset \tilde{B}$ ，则对一切 $x \in X$ ，有 $\mu_{\tilde{A}}(x) \geq \mu_{\tilde{B}}(x)$ 。
- ③余集（补集）：若 \tilde{A} 与 \tilde{B} 互为余集，则对一切 $x \in X$ ，有 $\mu_{\tilde{A}}(x)=1-\mu_{\tilde{B}}(x)$ 。
- ④并集：若 $\tilde{C}=\tilde{A} \cup \tilde{B}$ ，则对一切 $x \in X$ ，有 $\mu_{\tilde{C}}(x)=\max\{\mu_{\tilde{A}}(x), \mu_{\tilde{B}}(x)\}$ 。
- ⑤交集：若 $\tilde{D}=\tilde{A} \cap \tilde{B}$ ，则对一切 $x \in X$ ，有 $\mu_{\tilde{D}}(x)=\min\{\mu_{\tilde{A}}(x), \mu_{\tilde{B}}(x)\}$ 。

定义：设 \tilde{A} 为 $X=\{x\}$ 中的模糊集，集合 $A_\lambda=\{x|\mu_{\tilde{A}}(x) \geq \lambda\}$ 称为模糊集 \tilde{A} 的 λ 水平集，或 \tilde{A} 的 λ 截集。

6.2.5.2 模糊关系与模糊相似关系

定义：直积空间 $X \times Y=\{(x, y) | x \in X, y \in Y\}$ 中的模糊关系 \tilde{R} ，是 $X \times Y$ 中的模糊集 \tilde{R} ， \tilde{R} 的隶属函数用 $\mu_{\tilde{R}}(x, y)$ 表示。 $X \times Y$ 中的模糊关系也可称为 X 上的模糊关系。

模糊关系描述元素之间的关联程度，它具有以下性质。

(1) 自反性和反自反性

\tilde{R} 是 X 中的模糊关系，对任意 $x \in X$ ，若有

$$\mu_{\tilde{R}}(x, y) = 1$$

则称 \tilde{R} 满足自反性。

若有

$$\mu_{\tilde{R}}(x, x) = 0$$

则称 \tilde{R} 满足反自反性。

(2) 对称性和反对称性

\tilde{R} 是 X 中的模糊关系，对任意 $x, y \in X \times X$ ，若有

$$\mu_{\tilde{R}}(x, y) = \mu_{\tilde{R}}(y, x)$$

则称 \tilde{R} 具有对称性。

若有

$$\mu_{\tilde{R}}(x, y) = \mu_{\tilde{R}}(y, x) = 0$$

则称 \tilde{R} 满足反对称性。

(3) 传递性

\tilde{R} 是 X 中的模糊关系，对任意 $(x, y), (y, z), (x, z) \in X \times X$ ，若均有

$$\mu_{\tilde{R}}(x, z) \geq \vee_y [\mu_{\tilde{R}}(x, y) \wedge \mu_{\tilde{R}}(y, z)]$$

则称 \tilde{R} 满足传递性。

所谓模糊选择关系 P ，是指这样一个映射，即

$$P: A \times A \rightarrow [0, 1] \quad A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$$

且 P 满足下述条件：

$$\textcircled{1} P(a_i, a_i) = 0; \tag{6.22}$$

$$\textcircled{2} P(a_i, a_j) + P(a_j, a_i) = 1. \tag{6.23}$$

模糊选择关系 P 也是 A 中的一个模糊关系, 但它既不满足自反性、对称性, 也不满足传递性.

模糊选择关系 P 可以用矩阵 (也记为 P) 来直观明确地表示, 通常用它的某一个 α 水平集来表示比较关系, P 的 α 水平关系是这样一个普通关系, 即

$$P_\alpha(a_{ij}) = \begin{cases} 0 & P(a_{ij}) < \alpha \\ 1 & P(a_{ij}) \geq \alpha \end{cases} \quad (6.24)$$

6.2.5.3 模糊相似选择

设有一组选择对象 $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$, 模糊相似选择即从 A 中选出一个 a_i , 使 a_i 相对说来是 A 中最优的.

模糊相似选择的算法步骤可分如下三步:

- ①建立 A 的模糊选择关系 P ;
- ②写出 P 的各 α 水平关系 P_α ;
- ③让 α 由大至小, 逐个检查 P_α , 若 P_α 中第 i 行除了对角线元素以外其余元素全为 1, 则 a_i 即为该 α 水平上的最优元素.

ICP-AES 谱图识别即将某未知谱图与标准库中的各谱图比较, 通过选择与之最相似的谱图来判定未知元素. 采用模糊相似选择进行谱图识别的关键是建立适当的模糊选择关系.

6.2.6 人工神经网络法

人工神经网络 (artificial neural network) 是近年来重新兴起的一个研究热点, 被应用于许多科研领域, 它在光谱分析中的应用也开始引起人们的注意.

人工神经网络源于人们对人脑思维机制的认识和模拟. 从神经生理学和神经解剖学的观点看, 人脑是由大约 $10^{10} \sim 10^{12}$ 个神经元构成的, 神经元中心有一团点, 称为细胞体, 它负责完

成信息的处理任务。细胞体周围的纤维分成两类，一类是接收信息的，称为树突；另一类是发出信息的，称为轴突。树突与轴突一一对接，使神经元之间互相通信联系。众多的神经元便构成一个神经网络。神经网络中神经元之间通信的速度是 ms 级的，这远远低于现代计算机的运行速度，但对于实际问题的解决，尤其是对于复杂模式的识别，人脑的速度却又是现代计算机不能企及的。由此可见，人脑中信息的处理机制不是传统的 Von Neumann 机那样的顺序执行机制；另一方面，人脑在信息处理过程中有极强的容错性和适应能力，对局部的信息残缺和模糊能够迅速地复原和修正。总之，一个典型的神经网络具有如下特点：

- 处理单元简单
- 神经元间很强的联系
- 并行处理机制
- 非线性变换
- 反馈路径
- 非运算性的处理
- 自适应性（自学习）
- 自组织
- 容错性
- 从模糊输入中提取有用的输出信息
- 通用性
- 潜在的高速度

基于以上认识，人们提出了“人工神经网络”，它也是一种大规模的并行连接机制系统，由类似于神经元的基本处理单元（称为网络的节点）构成。每个节点有若干个输入端和一个输出端，其输入是前一层节点的输出，而输出则作为下一层节点的

输入，每个节点是一个非线性处理单元，各输入值的加权和再进行非线性变换作为输出。大量这样的节点互相稠密地连接以后，具有完成复杂的非线性变换的能力，必然形成一种聚类特性，从而使神经网络可以完成复杂的模式识别，对物理特性相同的输入信号，某些节点表现出相同的敏感或出现相同的激活状态，会有相同的输出，最后达到模式识别的目的。

图6.4给出一个人工神经网络中的基本处理单元示意图。其中， x_0, x_1, \dots, x_{N-1} 是输入节点，接收输入信息（数据）； y 是输出节点； W_0, W_1, \dots, W_{N-1} 是权，通过权值的大小来模拟神经元兴奋程度的强弱。

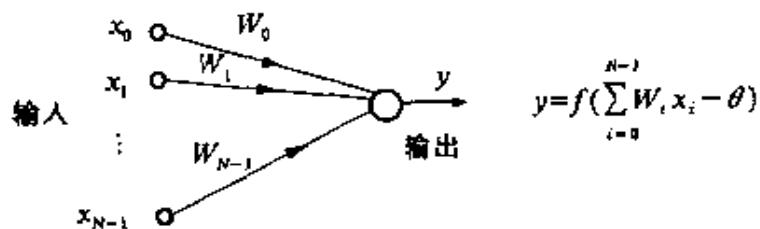


图 6.4 人工神经网络中的基本处理单元

f 是一个非线性作用函数，图6.5给出常用的3种非线性函数：中心限幅、门限逻辑、S形函数。一个节点的特征由其门限值 θ 、非线性函数的类型所决定，而整个人工神经网络则由网络拓扑、节点特征及使用的训练或学习规则所确定。权系数反映了节点之间传递信息时互连的相对强度，对神经网络的处理功能是至关重要的。

尽管单个处理单元的结构和功能都十分简单，但由大量神经元构成的网络模型却可以实现各种各样复杂的功能。这是由于非线性的存在，使得总体的性质并不等于单元的简单相加，而且人工神经网络有大量的运算节点，每个节点又由权系数与大

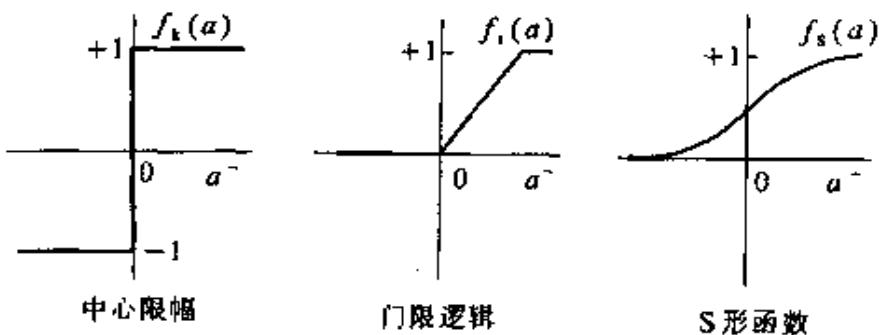


图 6.5 f 函数的几种常用形式

量的其他节点相连接,信息是以分布式方式存储于权函数上,当少数节点或节点间的连接损坏时,不至于对整个网络的性能造成灾难性的影响.人工神经网络还具有自组织性和自学习能力,自组织和自学习规则使网络能在学习或训练过程中,自适应地发现并总结信号的本征特性、信号的规律性等,从而使系统能够发展知识,进而超过原有的知识.同时,这一自学习的能力还使人工神经网络对所处理的信号过程的分布形态几乎无需作任何假设,因此对非线性过程或非高斯过程也适用.

(1) 单层感知器

感知器 (perceptron) 是 50 年代末由 Rosenblatt 提出的一种人工神经网络,它的典型应用是作线性分类器.

如图 6.6 所示, x_0, x_1, \dots, x_{N-1} 是输入单元, x_i 可为连续值或二进制编码.另有 M 个计算单元,形成输出

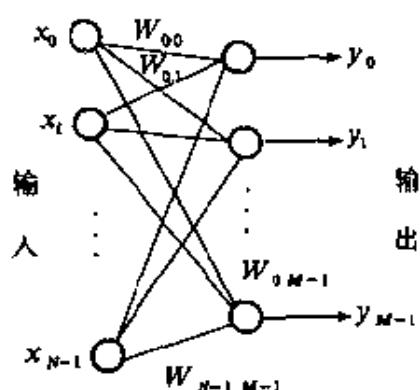


图 6.6 单层感知器模型

矢量 y_0, y_1, \dots, y_{M-1} . 若输入单元 i 与输出单元 j 之间的权重是 W_{ij} , 输出单元的阈值是 θ_j , 则输出单元 j 的输出为

$$y_j = f\left(\sum_{i=0}^{N-1} W_{ij}x_i - \theta_j\right) \quad (6.25)$$

首先用一种学习方法对网络进行训练. 从一个由若干个已知类别的输入模式构成的训练组中取输入模式, 依次加到网络, 根据当前的实际输出和应有的目标输出不断调整权重, 直到所有权重已稳定到一组确定的数值, 便认为学习算法收敛, 即训练结束. 这时固定各权重, 一个线性分类器便形成. 此后, 加上任何输入模式, 只要它的类别在 M 种类别之内, 网络就能计算出正确指示其类别的输出矢量, 即与该类别对应的元素为1, 其余为-1或0.

单层感知器只能解决用超平面可以分界的分类问题, 对于更为复杂的模式分布情况就必须采用更为复杂的人工神经网络结构——多层次感知器.

(2) 多层感知器

多层次感知器是一种目前较为广泛应用的人工神经网络模型, 它在输入与输出之间引入若干层隐蔽的内部节点, 图6.7是一个具有2层隐含层的感知器网络, 理论上已证明, 它可以形成输入的任意连续的非线性函数, 因而可对任意复杂的特征空间分布进行分类.

多层次感知器的训练也就是自学习过程, 目前较多采用反向传播 (back propagation, BP) 法, 反向传播算法使用梯度搜索技术, 按代价函数最小的准则递归地求解网络的权系数和各节点的阈值, 代价函数为实际网络的输出和所期待输出的均方误差. 在这个方法中, 误差从输出节点反向传到较低的节点层, 逐渐实现网络的自适应最优化.

采用反传学习算法的反向传播网络构成的分类器，不仅可对输入模式进行分类和识别，而且允许输入模式中有一定程度的噪声和污染。图6.7示出一个多层次感知器模型^[128]。可以预料，人工神经网络的应用不仅对ICP-AES分析，而且对仪器仪表智能化的进程有重要作用。

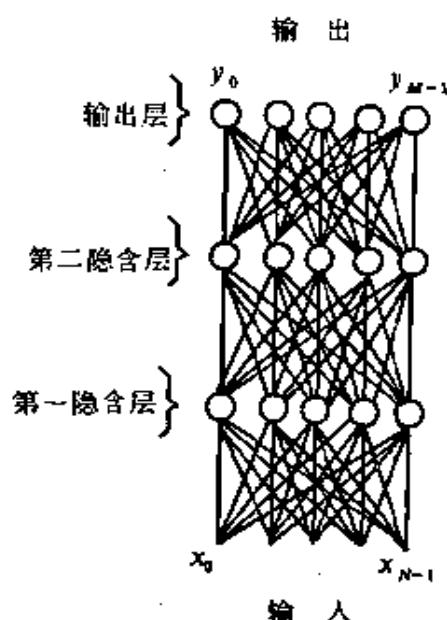


图 6.7 多层感知器模型

6.2.7 实验数据

实验采用PE公司生产的ICP/6500单道扫描光谱仪。仪器测量条件为：

高频入射功率：0.8 kW；

反射功率：0；

等离子体气量：14 L/min；

雾化气流量：1.05 L/min；

辅助气流量：0.3 L/min；

观测高度：线圈以上17 mm.

实测数据分为3组，均在430.603~437.500 nm 波长范围内取得。第一组为8种元素 Sr、Cr、Ni、Fe、Cu、Zn、Cd、Mg 的标准纯溶液的测量，各溶液浓度均为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在上述波长范围内对各溶液的发射光谱每隔0.013 nm 或0.012 nm 读取一个发射强度值，即每次测量结果得到一个由540个强度值组成的序列。每种溶液测量8次，这样总共就得到64条标准纯溶液光谱数据，它们分别由一个540维矢量表示。

第二组实测数据是对上述元素的混合溶液光谱进行测量得到的，这些混合溶液为：

- ① $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu} + 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ni}$
- ② $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe} + 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ni}$
- ③ $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Sr} + 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cr} + 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ni} + 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn} + 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mg}$

采用与第一组数据同样的方式对每种溶液测量6次，这样共产生18个由540个发射强度值构成的序列，即18条混合溶液光谱数据矢量。

以上第二组实际测量中混合溶液均由相同浓度的元素混合而成，而第三组实际测量则选用不同浓度的元素形成混合溶液并测量其发射光谱，以研究当成分元素浓度相差悬殊时系统处理的结果。这些混合溶液为：

- ① $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu} + 125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ni}$
- ② $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu} + 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ni}$
- ③ $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu} + 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ni}$

上列溶液中两成分元素浓度之比分别为2:1、5:1和10:1。每种溶液按与上面两组同样的方式测量6次，这样共产生18个由540个发射强度值构成的序列，即18条混合溶液光谱数据

矢量.

(1) 数据预处理

实验时，首先对原始输入数据进行预处理，即数字化和标定。其中数字化过程对采样数据进行10点一组平均，将光谱数据的维数压缩为原来的1/10；自标定处理则使各组数据在同一波长轴上的均值为零，方差为1。图6.8给出几种溶液光谱的原始测量谱图，图6.9为预处理后的数字化谱图。显然，预处理后的数据仍保持原光谱的结构特征，但冗余度已大为减少，有利于后面的进一步处理。

(2) 特征提取

尽管预处理环节已对原始光谱数据进行了初步压缩，但数据各分量间的相关性仍很大，因此在采用模式识别技术对光谱进行聚类分析之前，需对数据空间进行降维变换，从中提取出最能表征数据特性的最小维数的特征集，以提高数据处理的效率和质量。

K-L 变换的一个非常重要的性质是它的展开系数彼此线性无关。通过施行 K-L 变换，可消除数据矢量各分量间的相关性，从而有可能去掉那些包含较少信息的坐标轴，达到降低特征空间维数的目的。对第一组实测数据进行 K-L 变换的结果表明，该数据集的特征集为8维。

(3) 光谱的分类

对经过特征提取的谱图数据，首先采用等级聚类法进行光谱分类。图6.10给出第一组实测数据的聚类结果。从这个关联树图可见，各种元素的光谱构成的簇与簇之间相似度的跃迁是明显的，每种元素的光谱形成一个清晰的簇。

图6.10和图6.11分别对第一组实测数据给出不同的输入序列的基于二进制树的聚类结果。从图6.10与图6.11可以看出，

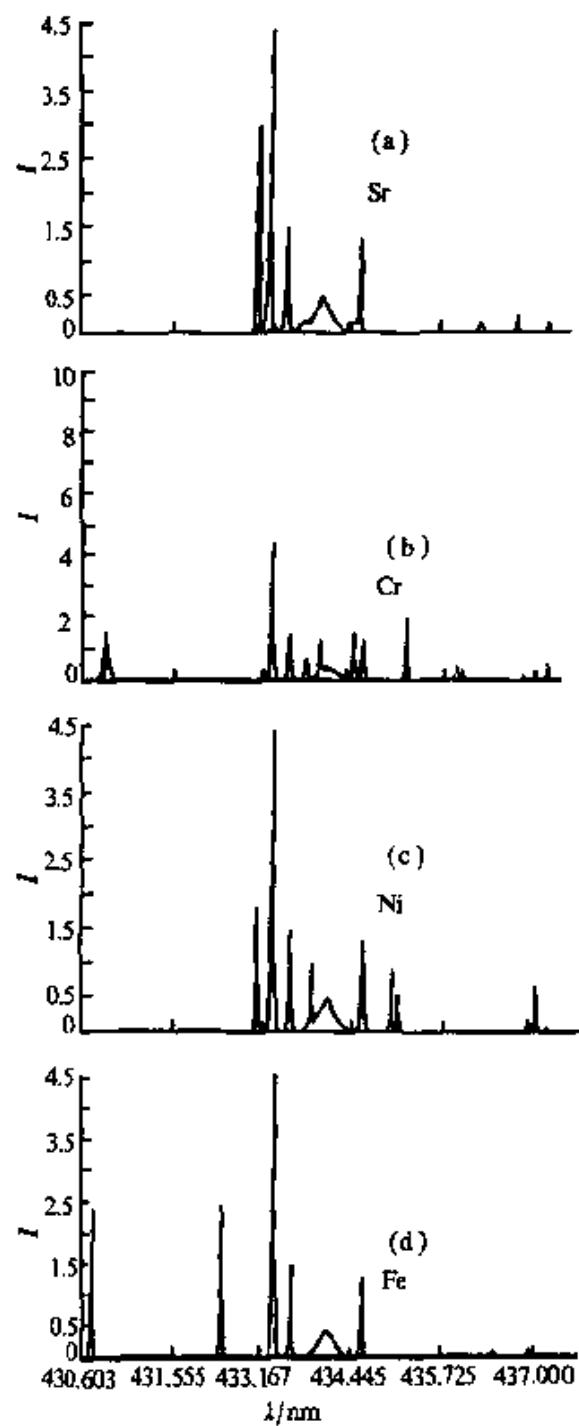


图 6.8 原始测量谱图 (1)

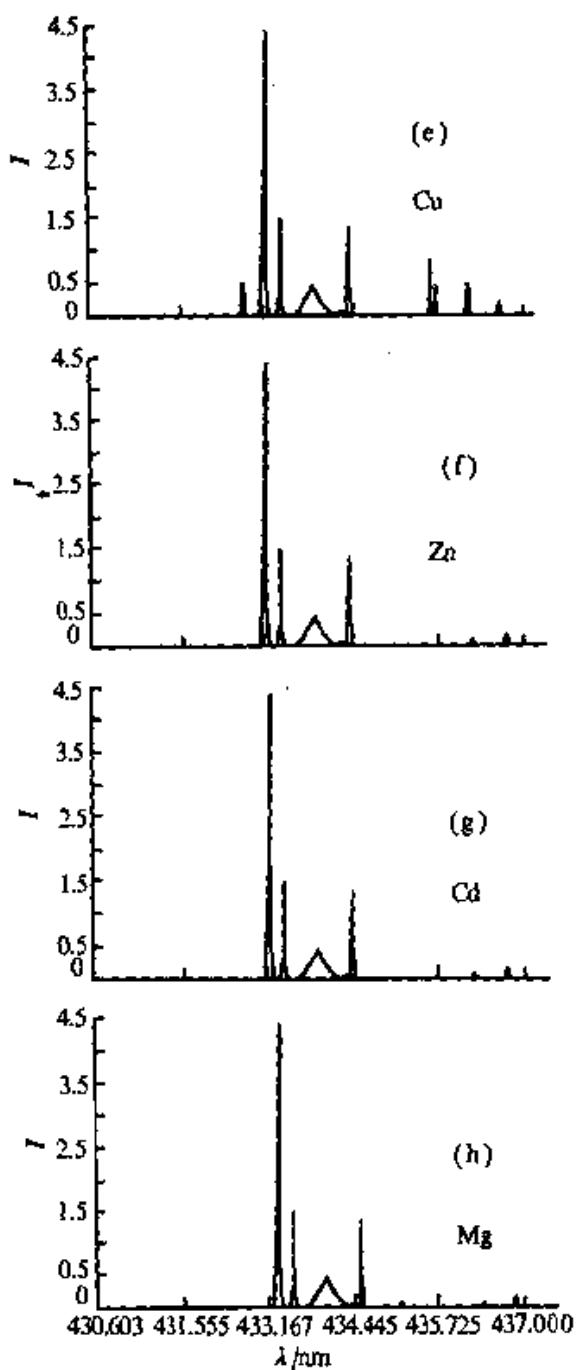


图 6.8 原始测量谱图 (I)

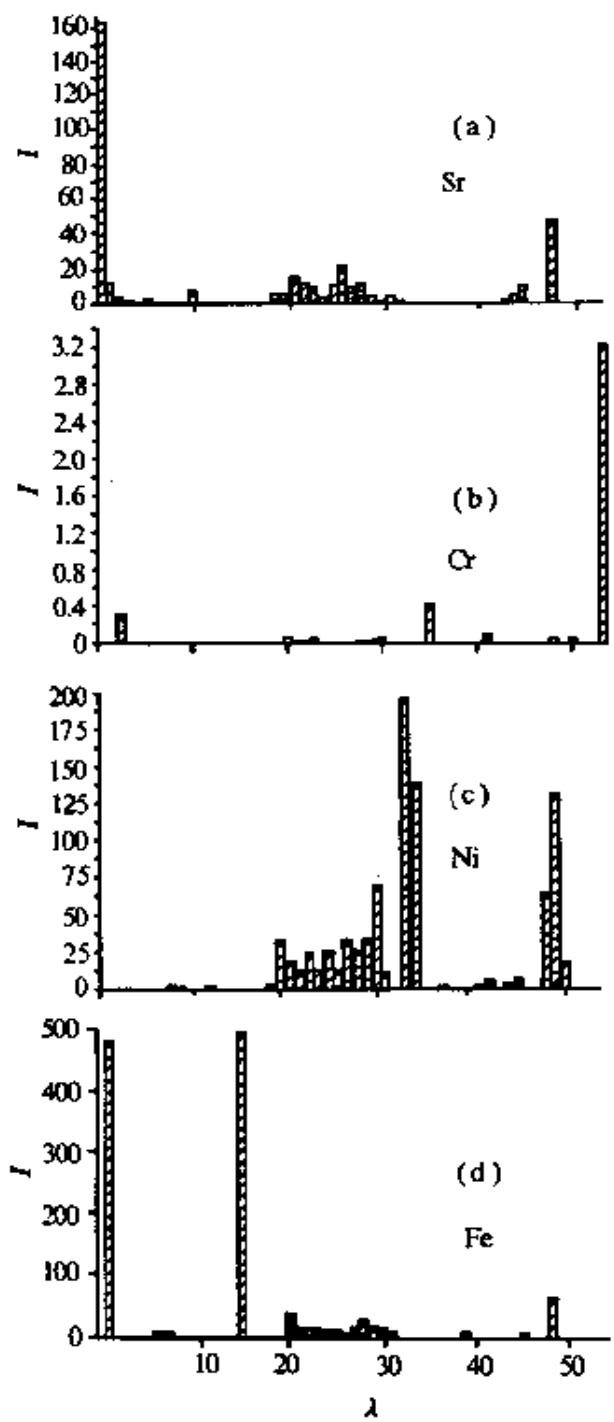


图 6.9 数字化谱图 (1)

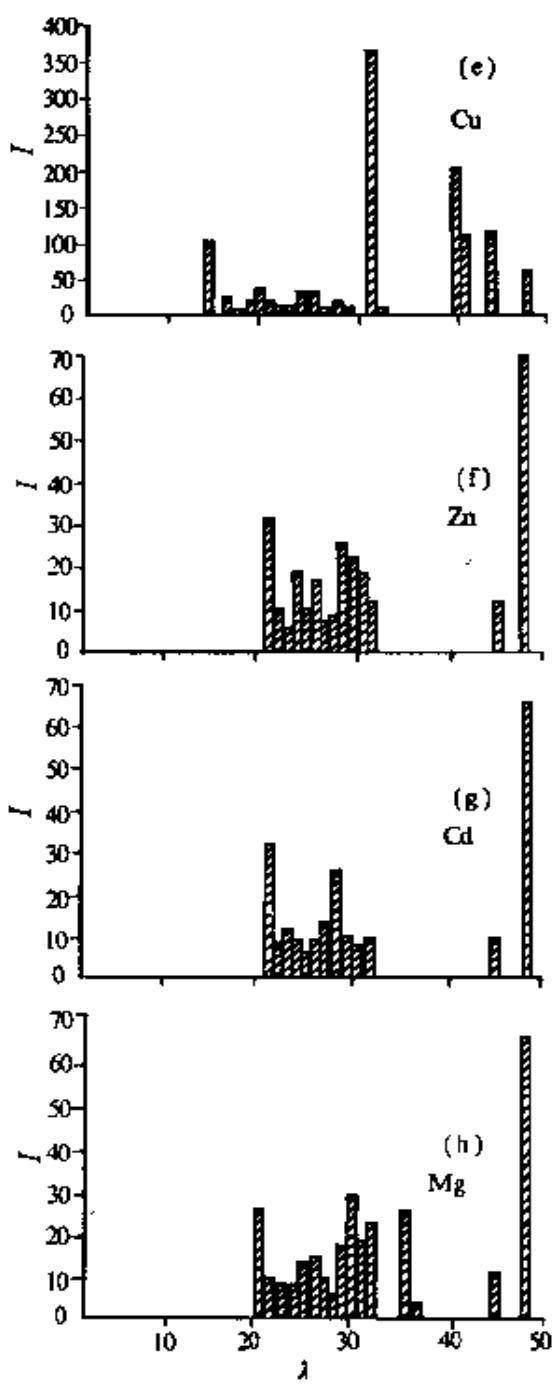


图 6.9 数字化谱图 (Ⅱ)

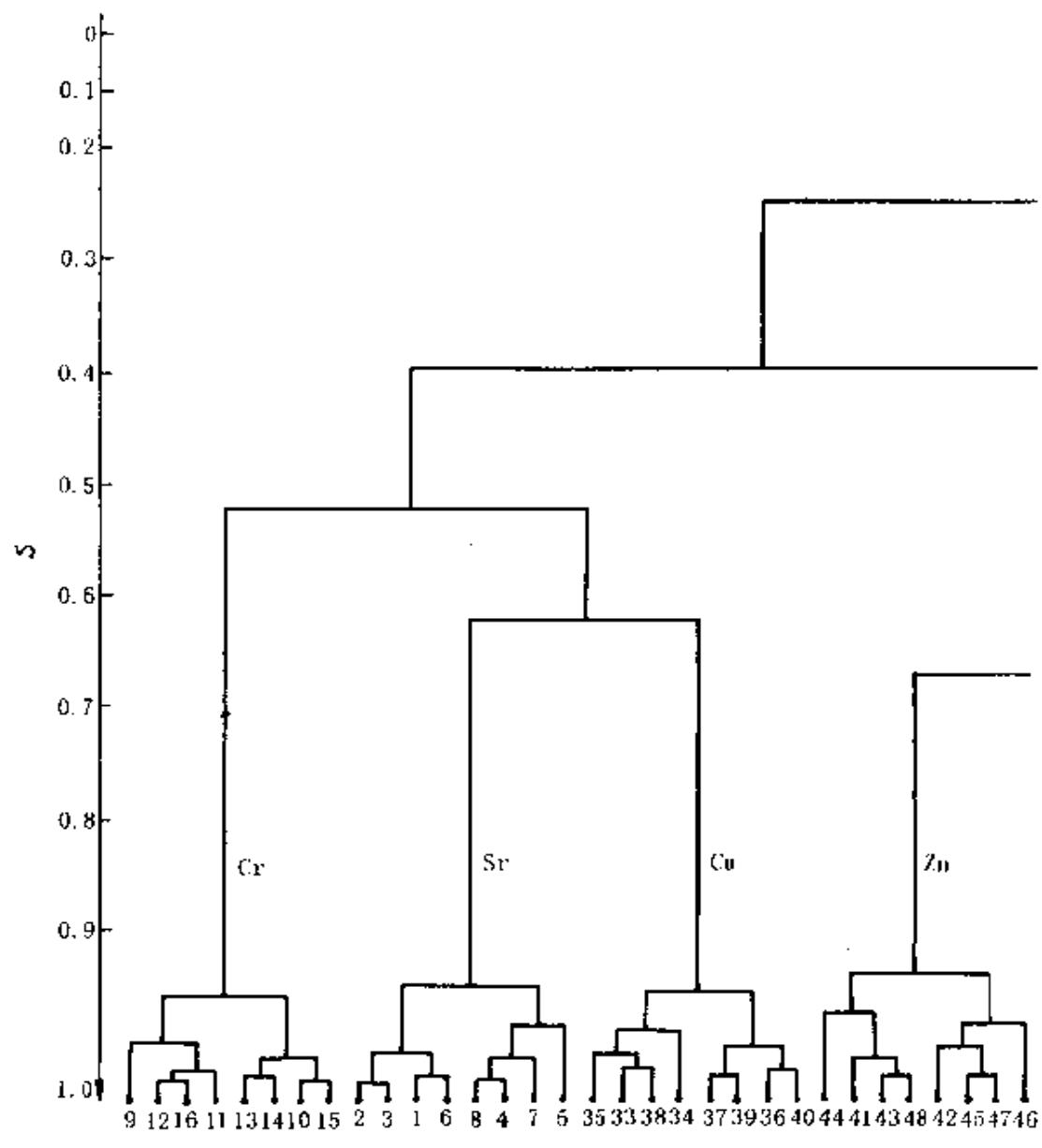
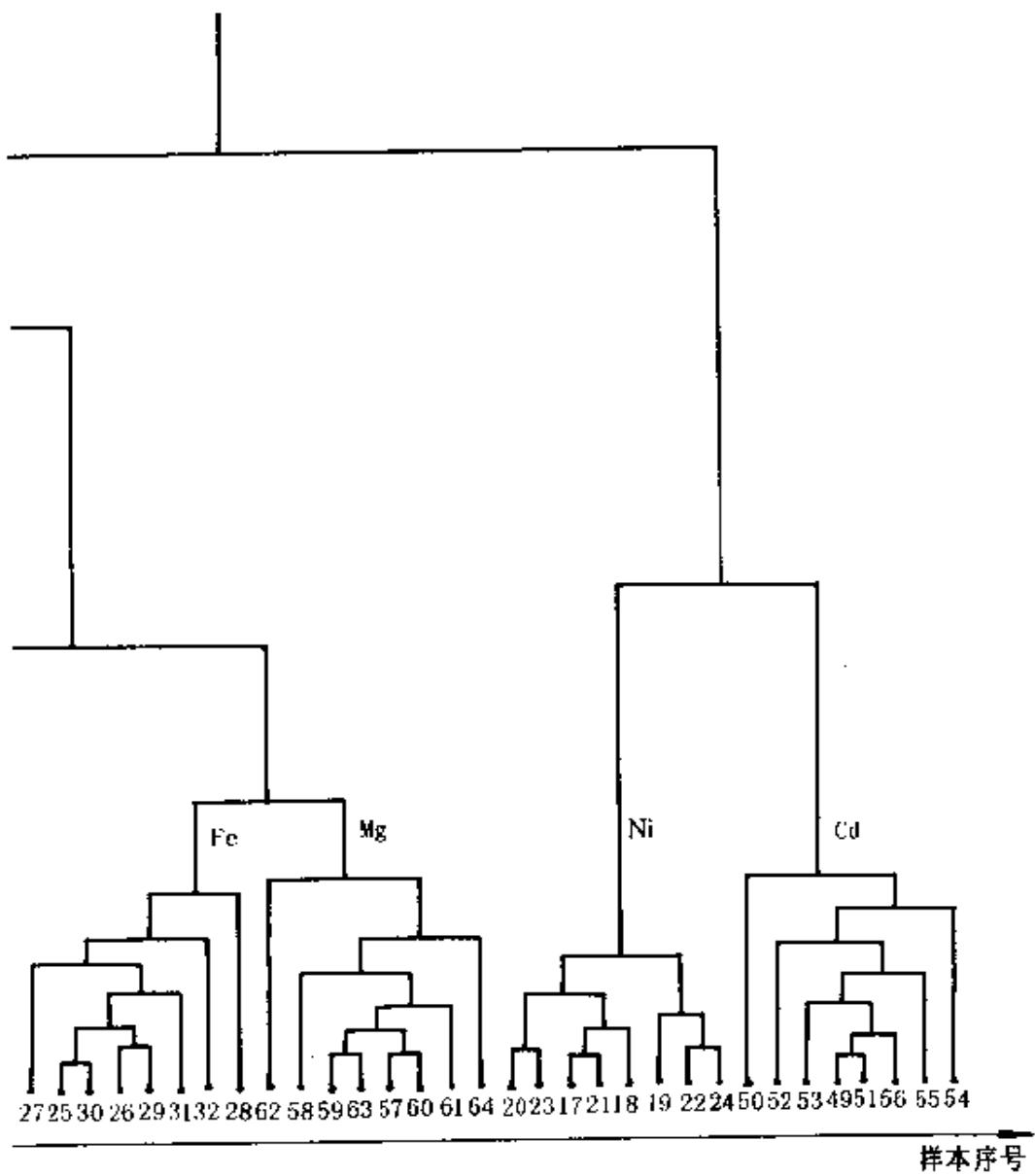


图 6.10 第一组实测数据的基于



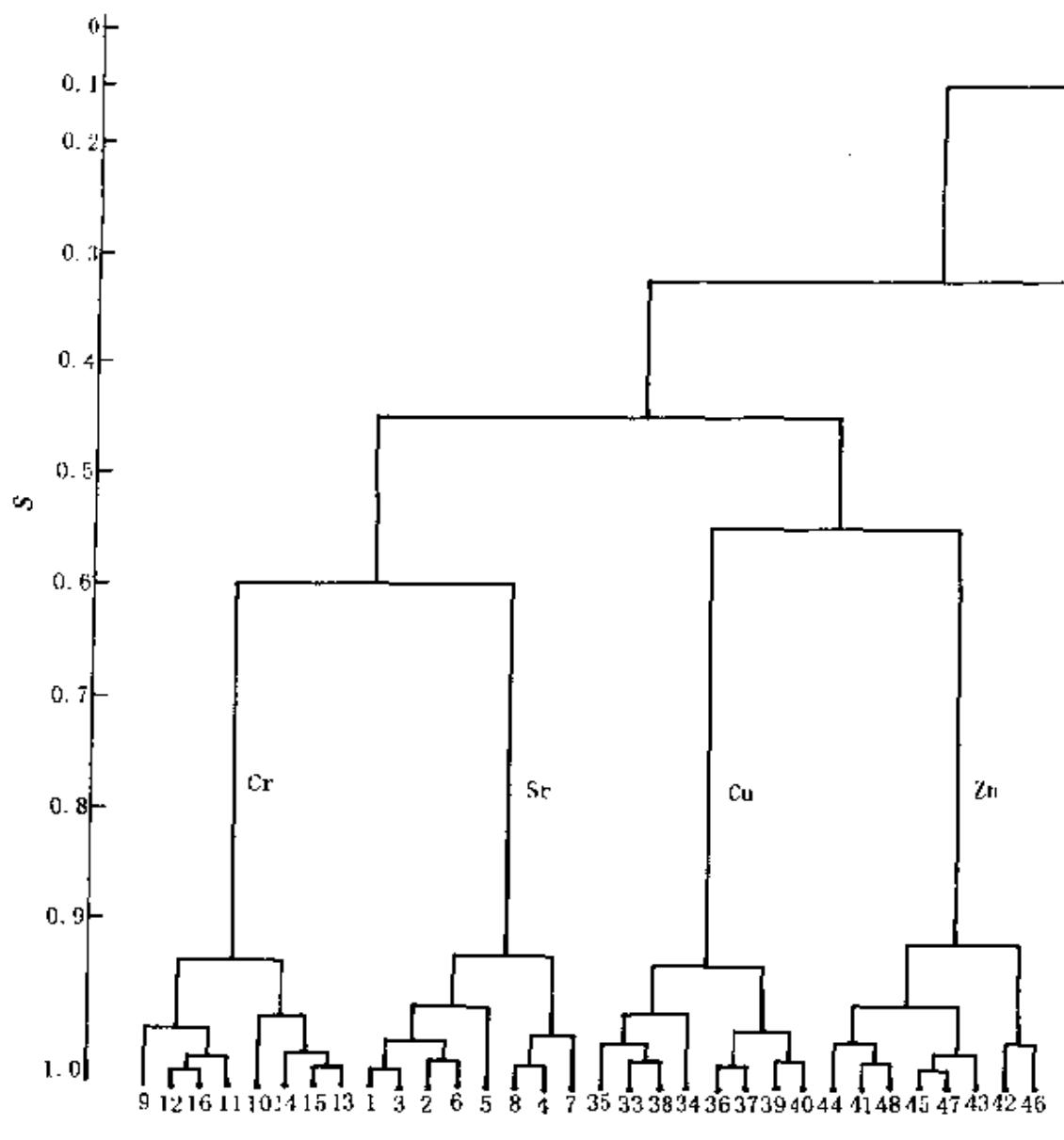
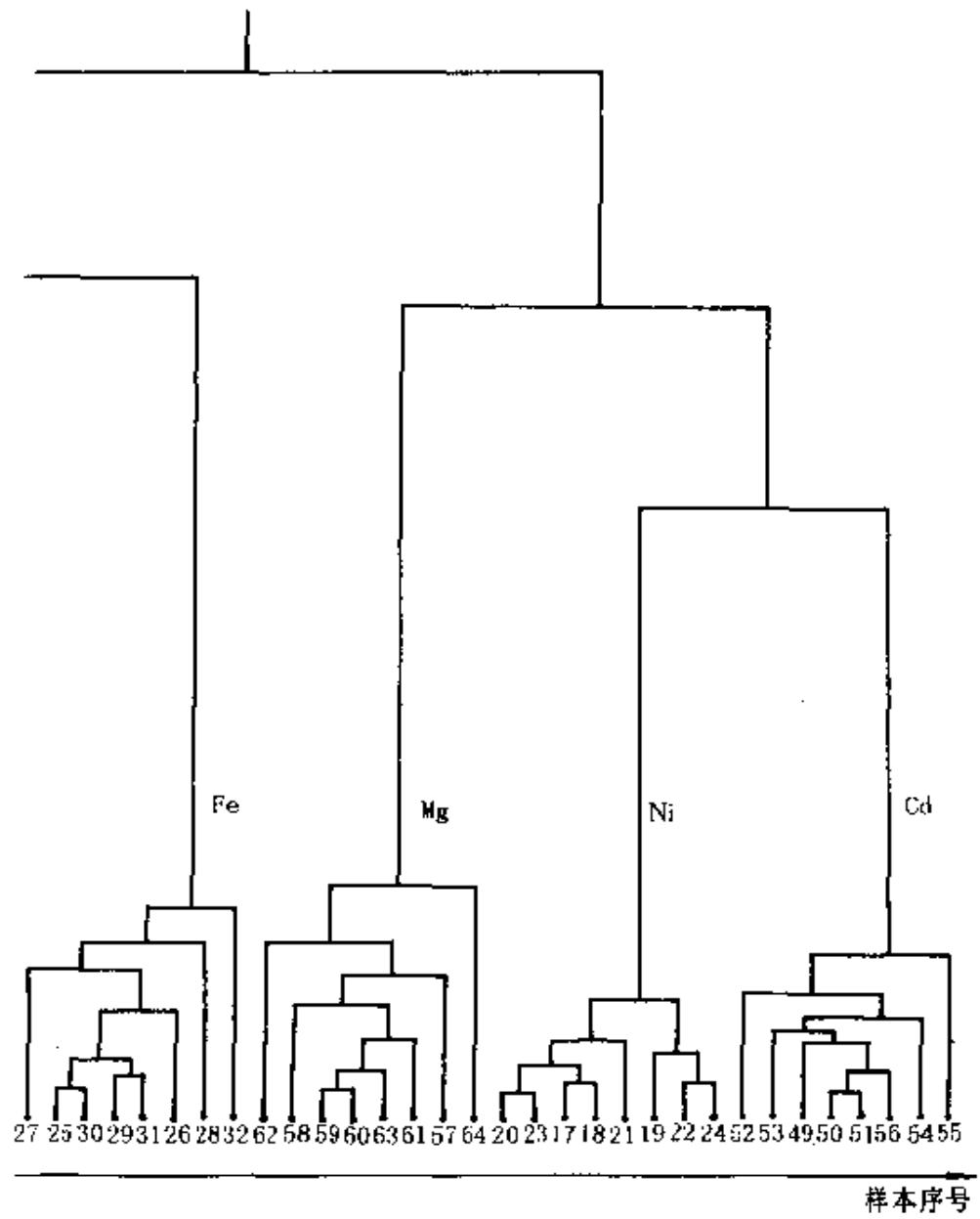


图 6.11 第一组实测数据的基于



二进制树的聚类结果 (Ⅱ)

两种不同输入序列下聚类结果基本一致，但某些“树枝”不尽相同。这是因为基于二进制树的启发式推理算法不是一种全搜索聚类算法，它的聚类结果与样本输入的先后次序有关。这样，在某些光谱数据处理中，会造成结果不唯一。

B. M. Umesh 提出的基于“连接损失”的聚类算法兼有上述两种算法的优点，是一种较好的聚类算法。表 6.1 是基于“连接损失”的聚类算法对第一组实测数据的处理结果、数据集的分类及各类中所包含的样本序号。表 6.2 为改变输入样本集数目与顺序后的聚类结果。

表 6.1 采用基于“连接损失”的聚类算法
处理第一组实测数据的结果

| 输入样本序号 | 类别号 | 包含的样本序号 | Σ |
|---|--|---|--|
| 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64 | (a) Sr (b) Cr (c) Ni (d) Fe (e) Cu (f) Zn (g) Cd (h) Mg | 1, 5, 2, 7, 8, 6, 3, 4 11, 9, 13, 16, 10, 12, 14, 15 21, 23, 19, 20, 18, 22, 24, 17 27, 30, 25, 26, 29, 31, 32, 28 38, 39, 33, 36, 34, 37, 35, 40 42, 46, 41, 43, 47, 48, 44, 45 50, 56, 54, 51, 52, 53, 55, 49 57, 59, 60, 61, 58, 63, 64, 62 | 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 |

表 6.2 对第一组实测数据改变输入样本集数目
和顺序后基于“连接损失”的聚类结果

| 输入样本序号 | 类别号 | 包含的样本序号 | Σ |
|--|-----------|---------------------------|----------|
| | (a) Sr | 1, 5, 3, 6, 7, 8 | 6 |
| 1, 3, 5, 7, 6, 9, 12, 15, 8, 16, 20, 22, 21, 23, 27, 25, 29, 30, 33, 36, 43, 44, 35, 26, 57, 48, 39, 60, 61, 52, 53, 64, 55, 46, 37, 48, 40, 50, 10, 45 | (b) Cr | 12, 9, 15, 16, 10 | 5 |
| | (c) Ni | 21, 22, 23, 20 | 4 |
| | (d) Fe | 25, 30, 27, 29, 26 | 5 |
| | (e) Cu | 33, 36, 35, 40, 39, 37 | 6 |
| | (f) Zn | 42, 46, 45, 43, 48, 44 | 6 |
| | (g) Cd | 50, 52, 53, 55 | 4 |
| | (h) Mg | 60, 61, 57, 64 | 4 |

基于“连接损失”的聚类算法简单、迅速，不需要很多次循环即可以达到收敛，且聚类结果合理。这一算法适用于数据集中，各类数据在特征空间中的形状、密度不相同，且不要求样本线性可分的情形。

(4) 光谱的识别

对于已经获取的未知元素的光谱数据，如何确定它是哪个元素的光谱，这是光谱的识别问题。可以应用模糊相似选择方法来评定未知实测谱图与已知谱图的相似程度。表 6.3 列出模糊聚类程序的输入数据，其具体的算法步骤如下：

表 6.3 模糊聚类程序的输入数据

| 谱图 序号 | K-L 变换系数数 | | | | | | | |
|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| | V1 | V2 | V3 | V4 | V5 | V6 | V7 | V8 |
| (a)Sr | -0.755 | -2.307 | -13.981 | 24.497 | 136.452 | 34.291 | 159.462 | 31.526 |
| (b)Cr | 3.220.487 | -187.765 | 3.302.165 | -245.453 | 3.333.983 | -235.063 | 3.356.943 | -238.712 |
| (c)Ni | -0.465 | 28.178 | 34.195 | -263.661 | 80.788 | -254.108 | 103.695 | -256.866 |
| (d)Fe | -42.143 | -686.396 | 30.028 | -749.244 | 61.402 | -739.934 | 84.524 | -744.965 |
| (e)Cu | 1.769 | -32.614 | 458.392 | -71.622 | 495.892 | -62.344 | 518.727 | -65.105 |
| (f)Zn | 0.884 | 1.009 | 14.605 | -9.957 | 0.185 | -7.924 | 33.225 | -10.629 |
| (g)Cd | 0.559 | -0.009 | 7.081 | -8.854 | -7.059 | -15.365 | 8.058 | -18.135 |
| (h)Mg | 4.927 | 1.199 | 18.732 | -8.718 | 3.108 | 24.297 | 23.931 | 21.500 |
| (i)Y | -36.652 | -625.534 | 21.704 | -739.108 | 68.489 | -729.307 | 79.296 | -739.795 |

①建立模糊优化比矩阵 R ;

②写出 R 的各 α 水平关系 R_α ;

③确定 α 水平上各元素相似程度顺序号.

设未知光谱为 $Y = (y_1, y_2, \dots, y_n)$, 已知的样本光谱为 $\{X_j | X_j = X_{j1}, X_{j2}, \dots, X_{jn}\}$, 则 X_j 与 Y 在第 k 维坐标轴上的距离为 $D_j = |X_{jk} - y_k|$.

$$\text{定义} \quad r_{ij}^{(k)} = \begin{cases} 0 & i = j \\ \frac{D_j}{D_i + D_j} & i \neq j \end{cases} \quad (6.26)$$

$$r_{ji}^{(k)} = 1 - r_{ij}^{(k)} = \frac{D_i}{D_i + D_j} \quad i \neq j \quad (6.27)$$

则可得出第 k 维坐标的模糊优先比矩阵 $R^{(k)} = [r_{ij}^{(k)}]$.

进一步由 $R^{(k)}$ 的 α 水平关系 $R_\alpha^{(k)}$ 求出相应的未知光谱 Y 与各已知样本光谱 X_j 的相似程度顺序号. 表 6.4 给出了一未知光谱与几种已知样本光谱在 $\alpha=0.5$ 条件下的相似程度顺序号. Σ 为对各维坐标所求出的顺序号之和, 反映了未知光谱与该样本光谱的总相似程度. 从表 6.4 中数据看, (d)Fe 的 Σ 值最小, 经实验证, Y 正是 Fe 元素的溶液光谱.

表 6.4 光谱图相似程度序号表

| 谱图序号 | U1 | U2 | U3 | U4 | U5 | U6 | U7 | U8 | Σ |
|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----------|
| (a)Sr | 6 | 4 | 2 | 6 | 3 | 5 | 1 | 5 | 32 |
| (b)Cr | 5 | 3 | 6 | 7 | 1 | 4 | 5 | 6 | 37 |
| (c)Ni | 1 | 2 | 7 | 5 | 2 | 2 | 3 | 2 | 24 |
| (d)Fe | 2 | 1 | 1 | 6 | 1 | 2 | 1 | 1 | 15 |
| (e)Cu | 1 | 7 | 4 | 3 | 5 | 3 | 4 | 2 | 29 |
| (f)Zn | 4 | 5 | 3 | 1 | 4 | 6 | 7 | 4 | 34 |
| (g)Cd | 2 | 6 | 5 | 2 | 6 | 3 | 6 | 5 | 35 |
| (h)Mg | 3 | 4 | 5 | 4 | 2 | 7 | 3 | 4 | 32 |

也可以采用人工神经网络进行光谱的分类与识别。具体的方法是：从第一组实验数据中选出 3 类元素 (Sr、Cd 和 Ni) 光谱共 24 条，将经过预处理和特征提取后的数据直接输入采用反传学习算法的反向传播网络，由网络对它们自动分类。这里采用 3 层反向传播网络。

输入层：与所取的 K-L 系数的数目相同，为 8；

中间层：可变隐单元数，实验选择；

输出层：3 个单元，即 100 表示 Sr，010 表示 Cd，001 表示 Ni。

分别从 3 类光谱数据中随机取出 5 条光谱构成训练集，初始权重选 $[-0.2, 0.2]$ 区间内均匀分布的随机数，步长 η 取 2.0，只要实际输入与目标输出间的误差在 0.5 以上，误差便回传。用反传法训练网络，改变中间层的隐单元数，比较在训练集相同的情况下网络的收敛速度，同时，在每种隐单元数情况下，在网络训练完成后，将训练集以外的 9 条光谱数据构成测试集加到网络上，计算输出矢量，确定它们的类别，以此测试网络分类的正确率，表 6.5 给出网络测试结果。

表 6.5 反向传播网络性能测试结果

| 隐单元数 | 训练次数 | 正确分类率/% |
|------|------|---------|
| 0 | 500 | 41.5 |
| 3 | 478 | 53.7 |
| 6 | 446 | 67.8 |
| 9 | 361 | 88.2 |
| 12 | 312 | 96.7 |
| 15 | 276 | 96.9 |
| 18 | 289 | 97.0 |
| 21 | 293 | 96.9 |

续表

| 隐单元数 | 训练次数 | 正确分类率/% |
|------|------|---------|
| 24 | 265 | 97.1 |
| 27 | 254 | 97.3 |
| 30 | 247 | 97.3 |

由实验结果知，随着隐单元数的增加，网络正确分类率呈提高的趋势，但当隐单元数超过 12 后，提高不明显。综合考虑隐单元数和训练次数，当隐单元数为 15，训练为 276 次时，网络的正确分类率已达到 96.9%，由此可确定最佳网络结构。

事实上，可以证明反向传播算法实际上是 LMS 算法的一种广义形式，它使用梯度搜索技术使代价函数最小，而代价函数由目标输出与网络实际输出之间的均方差表示。虽然反向传播算法的计算非常简单，但经过该算法训练确定的网络不仅可以以很高的正确分类率对输入的光谱模式进行分类和识别，而且允许输入的光谱数据中含有一定程度的噪声或污染，这个特点是其他类型的模式分类器所不能比拟的。这是因为神经网络的结构决定了它具有很高的顽健 (robust) 性和容错能力，信息与规则是以分布式方式存储于网络中的。此外，神经网络的自组织和自学习能力，使系统可以发展并超过原有知识。

6.3 高维数据的降维处理

基于多变量技术的 ICP-AES 分析将大量涉及高维数据的处理，但人类习惯的是观察二维平面。如果能将 ICP-AES 光谱数据显示在二维平面上，那么它所包含的信息不仅直观，而且可以帮助人们发现测量数据与事物特性间的内在联系。

高维数据的降维显示问题归结为寻找一个变换，实现数据点从测量空间（measurement space）到特性空间（property space）的映射^[97,117]。这种映射通常可分为线性与非线性两类，即变换结果的二维平面的坐标轴分别为原始 N 个测量轴的线性和非线性组合。

线性投影方法包括变量逐一作图（variable by variable plotting）法和特征矢量投影（eigenvector projection）法。其中，变量逐一作图法是将 N 维超空间中的点投影到 $N(N-1)/2$ 个由 N 个坐标轴中的任意两个轴组成的二维平面。特征矢量投影法利用 K-L 变换把高维空间数据映射到以数据的特征矢量为坐标轴的二维平面，且这两个特征矢量对应于最大的两个特征值。

特征矢量投影法在最小均方误差的意义上是最优的，但投影后数据集结构发生畸变；而非线性映射法的计算准则就是使映射前后数据集中任意两点间距离保持不变，故映射后的平面图仍能正确反映超空间中的数据结构，从而保证了模式分类结果的正确性。

6.3.1 线性投影方法

变量逐一作图法是一种直观的线性投影法，它没有投影误差，也不带来信息损失，但每张投影图只能反映两个测量项的变化情况。实际工作中常采用特征矢量投影法。特征矢量投影法是利用 K-L 变换把高维空间数据投影到坐标轴为数据集的特征矢量的二维平面，且这对作为坐标轴的特征矢量对应于最大的两个特征值。

特征矢量投影法首先对数据矩阵 $X = [X_1 \ X_2 \cdots X_M]$ 进行 K-L 变换，由于经过预处理后的光谱数据对应于每个坐标轴的均

值为 0, 方差为 1, 故数据集的协方差矩阵为 $C = XX^T$, 其中矩阵元素为

$$c_{ij} = \sum_{t=1}^M x_{it}x_{jt} \quad (6.28)$$

由此可得特征方程

$$C\mu_k = \lambda_k \mu_k \quad k = 1, 2, \dots \quad (6.29)$$

式中, λ_k 为特征值, μ_k 为相应的特征矢量.

解此方程组, 按从大到小的顺序求出特征值及相应的特征矢量, 设为 $\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2, \dots$, 其中, $\mu = [\mu_1 \mu_2 \dots \mu_N]^T$.

作一个变换矩阵 $R = [\mu_1 \mu_2]$, 对数据矩阵 X 作用, 得

$$XR = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1N} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{M1} & x_{M2} & \cdots & x_{MN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{21} \\ \mu_{12} & \mu_{22} \\ \vdots & \vdots \\ \mu_{1N} & \mu_{2N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{r1} \\ X_{r2} \\ \vdots \\ X_{rM} \end{bmatrix} \quad (6.30)$$

那么, $X_{r1}, X_{r2}, \dots, X_{rM}$ 就是数据点 X_1, X_2, \dots, X_M 在以最大的特征值 λ_1, λ_2 对应的特征矢量 μ_1, μ_2 作为坐标轴的二维平面上的投影结果. 由前面的讨论可知, 特征矢量 μ_1, μ_2 为原始变量的线性组合, 它们包含了数据集最大的方差, 且以后特征矢量也都包含当前最大的方差, 这样就可以通过截掉最后的方差接近于 0 的变量而去除数据冗余度. 由此可见, 特征矢量投影法属线性投影, 且它在保持方差的意义上是最优的.

由于特征值的大小与沿相应的特征矢量方向的方差成正比, 故可用经特征矢量投影后保持的方差百分比 V 来作为投影的可靠性的度量, 这里,

$$V = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)}{\sum_i \lambda_i} \times 100\% \quad (6.31)$$

虽然特征矢量投影法是一种比较理想的线性投影法，但其投影结果往往会导致数据集结构出现畸变，这一缺点妨碍了它在 ICP-AES 分析中的应用。

6.3.2 非线性映射法

非线性映射 (nonlinear mapping, NLM) 法的计算准则是：保持映射前后任意两样本点间距离不变，亦即使数据集的数据结构保持不变。

首先将经预处理过的光谱数据按上述特征矢量投影法投影到二维平面上，设各投影点坐标为 $Y_i = (y_{i1}, y_{i2})$, $i=1, 2, \dots, M$ ，则可计算出各投影点间的距离为

$$d_{ij} = \sqrt{(y_{i1} - y_{j1})^2 + (y_{i2} - y_{j2})^2} \quad (6.32)$$

并以此作为非线性映射的点间距离初值。而各数据点在超维空间中彼此距离为

$$d'_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^N (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad (6.33)$$

这样，映射前后点间距离的误差即为 $|d'_{ij} - d_{ij}|$, $i, j=1, 2, \dots, M$ 。

数学上将非线性映射法归结为一个最优化问题：迭代调整 (y_{i1}, y_{i2}) , $i=1, 2, \dots, M$ ，这 $2M$ 个变量的值，使误差函数 E 达最小，其中

$$E = \sum_{i < j} \frac{(d'_{ij} - d_{ij})^2}{(d'_{ij})^2} \quad (6.34)$$

在这个误差函数中， d'_{ij} 为定值，而 d_{ij} 则由上述 $2M$ 个可变参数决定。综上所述，非线性映射法最后归结到使距离误差的平方函数取最小值，即解一个非线性规划问题。将数据集经特

特征矢量投影的结果作为非线性映射迭代的初值，采用共轭梯度法，可很快达到收敛，取得较好的效果。

6.3.3 高维光谱数据的降维显示

6.3.3.1 采用特征矢量投影的显示

采用特征矢量投影法对数据集进行 K-L 变换，首先选择对应于最大的和次最大的特征值 λ_1 和 λ_2 的特征矢量 V_1 和 V_2 作为坐标轴，计算所有光谱样本点在该轴方向的位移，即可得图 6.12 所示的特征矢量投影结果。

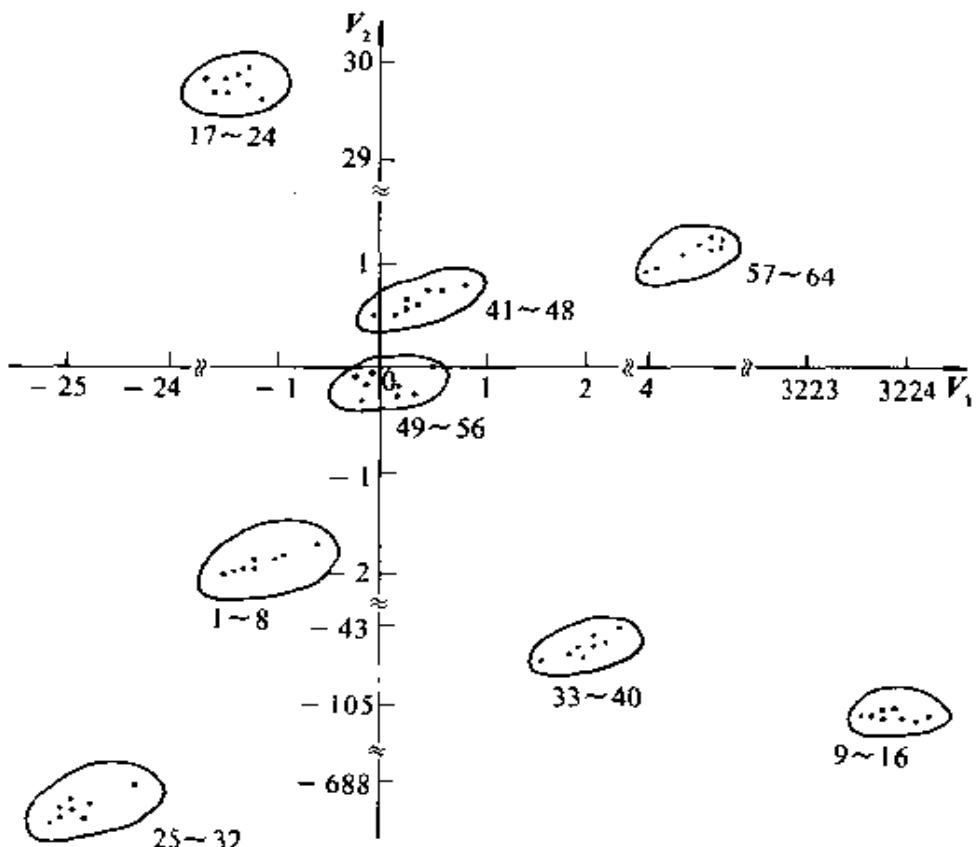


图 6.12 第一组实测数据的特征矢量投影显示

分别继续对 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的各元素标准纯溶液光谱数据进行特征矢量投影，可得如图 6.13 所示的各元素工

作曲线投影图。由于 ICP-AES 分析在工作曲线的线性范围内进行，而特征矢量投影又是一种线性投影法，因此超空间中的各元素工作曲线投影到二维平面后仍是线性的，且各元素的工作曲线分别取特定方向，它们实际上定义了超空间中的各元素轴，沿各个轴方向的位移直接与该轴所代表的元素浓度成正比。

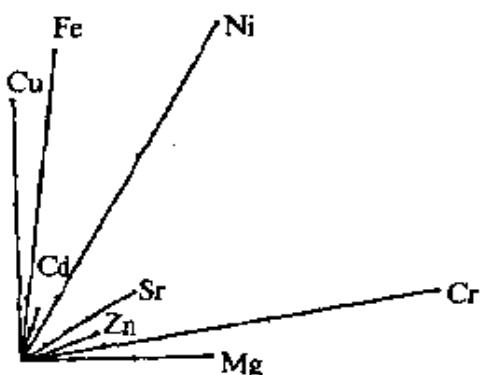


图 6.13 各元素工作曲线的特征矢量投影

尽管在实际分析中每个元素具有很多特征谱线，且其中一部分谱线与其他元素谱线有重叠，但是，至少存在一条清晰的谱线不与任何其他元素谱线混叠，它将该元素光谱与其他元素光谱严格区分开，因此，在超空间中各元素光谱的数据矢量具有唯一的、独特的方向，大量实际测量也可以证明这一点。

虽然在超空间中各元素轴彼此很好地分开，但在特征矢量投影图中可见有些元素轴之间相当接近，如 Sr 与 Zn，这就影响了光谱分类的正确性。造成这种结果的原因主要是特征矢量投影实际上只考虑了两个因子，其投影可靠性为 $(\lambda_1 + \lambda_2) / \sum_i \lambda_i$ ，本实验中投影的可靠性为 83.63%。当数据集的第三大及以后的特征值并不足够小时，可靠性值将降低。实验表明，尽管特征矢量投影法在保持数据集方差意义上是最优的，但投影后数据集结构的畸变直接影响最后处理结果的正确性。

6.3.3.2 采用非线性映射法投影的显示

将上面特征矢量投影的结果作为非线性映射的初值，采用共轭梯度法使距离误差函数值达最小，从而实现了第一组实测光谱数据集及各元素工作曲线到二维平面的非线性映射，结果示于图 6.14 和图 6.15.

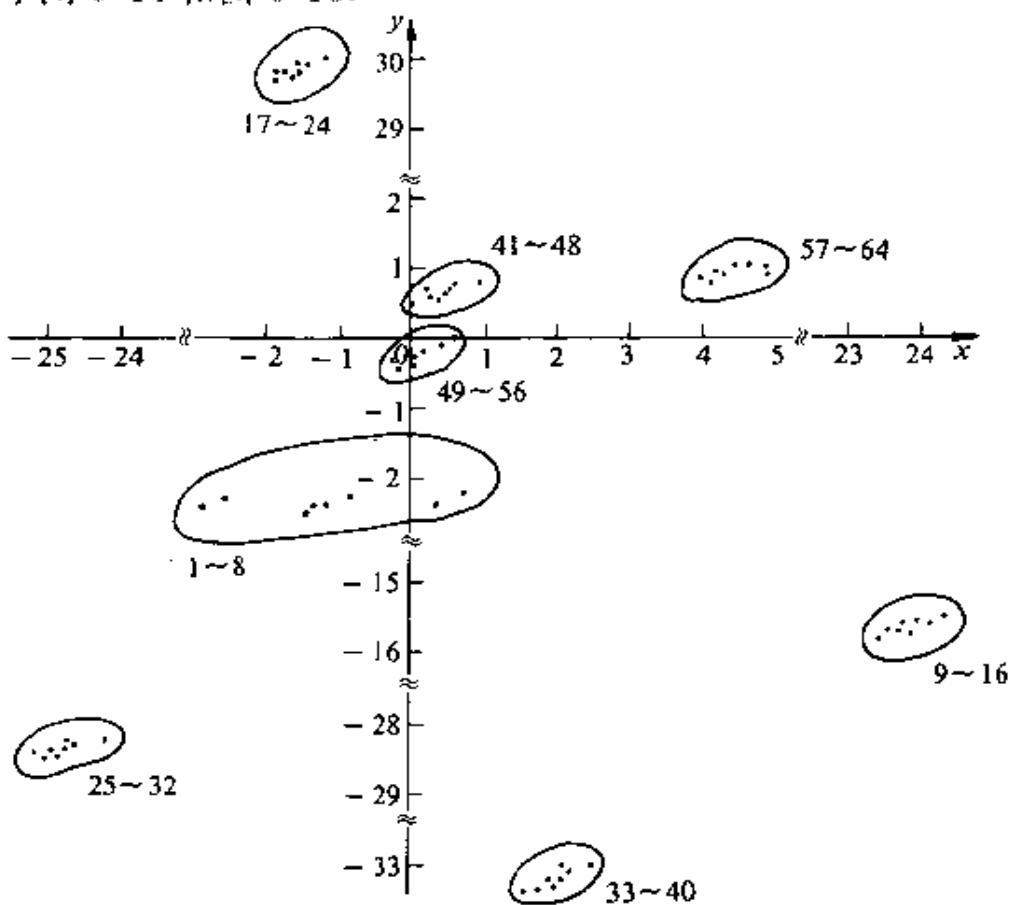


图 6.14 第一组实测光谱数据集的非线性映射结果

非线性映射的计算准则是使映射前后数据点间距离失真最小，故该映射保持了数据集的结构不发生畸变，如图 6.15 中，各元素工作曲线彼此很好地分开。由此可得出结论：与特征矢量投影法相比，非线性映射法更适用于 ICP-AES 数字化谱的处理。

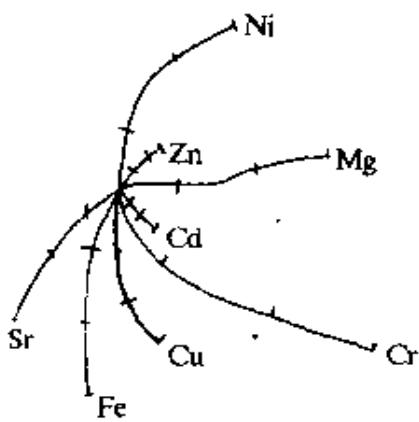


图 6.15 各元素工作曲线的
非线性映射结果

应该指出的是，虽然特征矢量投影法在保持方差的意义上是最优的，但在光谱分析中，数据集的群聚结构及样本间的相互关系信息更为重要。

将高维光谱数据映射到二维平面，不仅可对数据集有一个直观的认识并验证光谱分类的结果，另一方面也有利于下一节将讨论的因子分析处理。

6.4 因子分析处理数字化谱

6.4.1 概述

因子分析 (factor analysis) 是一种多元统计分析方法，利用因子分析技术对原始数据矩阵进行分解、复原、旋转等操作，可获得很多有用信息。因子分析的模型最早是由 J. Pearson 和 C. Spearman 提出并用于心理学研究的，由于这种方法取得了较好的研究成果，因此引起了许多专家的注意。

Wallace^[164]首次用矩阵求秩法研究混合物的吸收光谱数据，以确定体系中存在的吸光物种数，这一应用奠定了因子分析在测试技术中的应用基础。

Kankare^[165]在 1970 年首次用抽象因子分析法处理络合物的吸光度数据，以确定吸光物的种数。由于抽象因子分析的结果是纯数学结论，没有明确的物理意义，因此要进一步了解数据的

本质,需对抽象因子进行旋转变换. Malinowski^[156~169]等为此提出了一种称为目标变换的因子分析方法,用于处理质谱数据.

因子分析的基本原理如图 6.16 流程示意图所示.

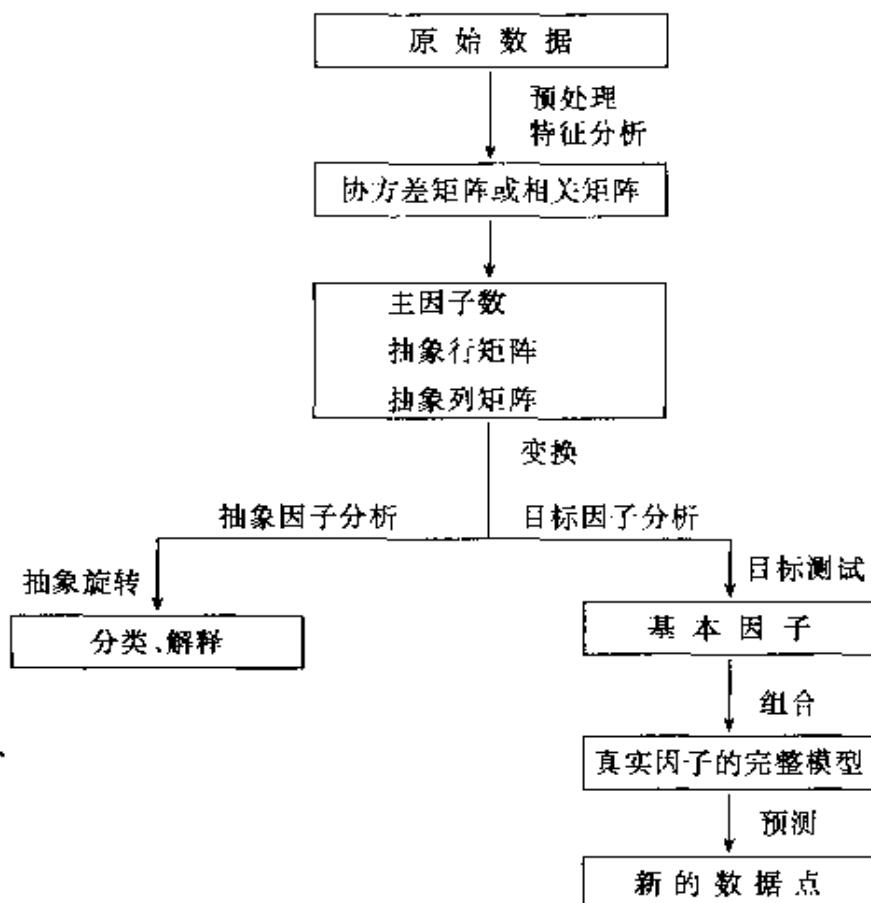


图 6.16 因子分析流程示意图

设有一数据矩阵 X , 它由 m 行 n 列元素组成, 即

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{m1} & x_{m2} & \cdots & x_{mn} \end{bmatrix} \quad (6.35)$$

其中, x_{ik} 是位于第 i 行、第 k 列的元素.

因子分析的首要任务是为矩阵 X 中的每个元素 x_{ik} 建立一个抽象的数学模型, 即把每个元素表示为乘积项的线性组合, 如下式所示:

$$x_{ik} = \sum_j r_{ij} c_{jk} \quad (6.36)$$

其中, r_{ij} 和 c_{jk} 称为公因子. 对于加和项的第 j 个因子来说, 行公因子 r_{ij} 对应于数据矩阵中的第 i 行, 相应的列公因子 c_{jk} 与矩阵中第 k 列相对应. 符合式 (6.36) 的矩阵 X 可分解为两个矩阵的乘积, 即

$$X = R' C' = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1F} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2F} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ r_{m1} & r_{m2} & \cdots & r_{mF} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{F1} & c_{F2} & \cdots & c_{Fn} \end{bmatrix} \quad (6.37)$$

其中, F 为公因子数.

上述分析结果是纯数学结论, 没有具体的物理意义, 故称抽象因子分析, 矩阵 R' 和 C' 分别称为抽象行矩阵 (abstract row matrix) 和抽象列矩阵 (abstract column matrix). R' 中的列矢量 R_j , $j=1, 2, \dots, F$ 称为抽象因子 (abstract factors), 且它们彼此线性无关.

为使行、列矩阵具有明确的物理意义, 需寻求一个适当的变换矩阵 T 对 R' 和 C' 进行变换, 从而使抽象因子转换为真实因子 (real factors), 即实现因子分析的最主要目的: 为数据集建立一个完整的有物理意义的模型.

设变换矩阵为 T , 由式 (6.37) 有

$$X = (R'T)(T^{-1}C') = RC \quad (6.38)$$

如果变换结果得到的 $R=R'T$, $C=T^{-1}C'$ 有物理意义, 就实现了从抽象因子空间向真实因子空间的变换, 从而可求得问题

的真正答案。

因子分析是一种多元统计分析方法。首先，因子分析通过对数据进行解析，可得到影响数据集的因子数目；其次，通过适当的变换，可用有物理意义的参数来表达因子的本质。将因子分析引入光谱分析中，可处理许多过去无法解决的多变量问题。概括而言，因子分析有如下几个特点。

①可用于研究很复杂的体系问题。因子分析作为一种多变量分析方法，能处理许多因素相互影响的复杂体系，这一点对光谱分析尤其重要。

②能同时处理大批量数据。借助电子计算机，编制因子分析程序，能快速分析大批光谱数据。

③能解决多种类型的问题。不论是对分析数据先验知识了解甚少，还是对数据本质一无所知，都可用因子分析方法进行研究。把因子分析和有关理论模型相结合，还可以得到一些很有价值的经验估计。

④可压缩数据，提高数据的质量。通过进行因子分析，可将一个很大的数据矩阵用最少的因子来表示，并且还可发掘出它的某些隐性的规律。

⑤可获得对数据有意义的解释。通过因子分析可对样品或变量进行分类；能够为体系建立完整的有物理意义的模型；可预测新的数据点；通过目标检验，还可进一步作定量研究。

还应强调指出的是，因子分析用于处理 ICP-AES 光谱数据是基于以下理论：在 ICP-AES 仪器分析中，观测到的混合物溶液的发射光谱强度等于各成分元素谱线强度之和。设数据矩阵 X 为 n 个样品在 m 个采样点处的光谱强度， x_{ik} 为在第 i 个采样波长处测得的第 k 个样品的谱线强度，则有

$$x_{ik} = \sum_j S_{ij} c_{jk} \quad (6.39)$$

其中, c_{jk} 为元素 j 在样品 k 中的浓度, S_{ij} 是元素 j 在第 i 个采样波长处的发光灵敏度。式 (6.39) 可用矩阵形式表示为

$$X = SC \quad (6.40)$$

根据式(6.40), 对光谱数据矩阵 X 进行因子分析, 可求出各样品的组成, 进而求出各组成成分的浓度。完整的因子分析方法应包括以下几个主要步骤: 数据预处理、数据复原、目标

矩阵 \mathbf{X} 进行了预处理，预处理结果为数据矩阵 \mathbf{D} ，因子分析处理将对 \mathbf{D} 进行。

6.4.2 抽象因子分析

为导出抽象因子 (abstract factor) 解，首先求 \mathbf{D} 的协方差矩阵 \mathbf{Z} ：

$$\begin{aligned}\mathbf{Z} &= \mathbf{D}^T \mathbf{D} = (\mathbf{R}' \mathbf{C}')^T (\mathbf{R}' \mathbf{C}') \\ &= [\mathbf{C}']^T [\mathbf{R}']^T \mathbf{R}' \mathbf{C}'\end{aligned}\quad (6.41)$$

由于 \mathbf{R}' 的列矢量单位正交，即 $[\mathbf{R}']^T \mathbf{R}' = \mathbf{I}_{F \times F}$ (\mathbf{I} 是单位矩阵)，故有

$$\mathbf{Z} = [\mathbf{C}']^T \mathbf{C}' \quad (6.42)$$

上列方程中， \mathbf{Z} 为已知，但方程的解不确定。设 \mathbf{Q} 是任一 $F \times F$ 维正交矩阵，则有

$$\begin{aligned}[\mathbf{Q} \mathbf{C}']^T [\mathbf{Q} \mathbf{C}'] &= [\mathbf{C}']^T \mathbf{Q}^T \mathbf{Q} \mathbf{C}' \\ &= [\mathbf{C}']^T \mathbf{C}'\end{aligned}\quad (6.43)$$

就是说，若 \mathbf{C}' 为式 (6.42) 的解，那么 $[\mathbf{Q} \mathbf{C}']$ 也必定是它的解。

为得到式 (6.42) 的唯一解，现按下列附加条件求出主因子解。该方法称为主因子分析 (principal factor analysis)，即首先选取因子 \mathbf{R}_1 ，使它对应的方差贡献 s_1^2 在所有可能的因子中为最大；然后选取与 \mathbf{R}_1 不相关的因子 \mathbf{R}_2 ，使它对应的方差贡献 s_2^2 在与 \mathbf{R}_1 不相关的所有可能的因子中为最大；依此类推，直到选取的因子的方差贡献总和等于测量数据集的总方差为止。

可以证明^[166]，主因子轴的方向就是协方差矩阵 \mathbf{Z} 的特征矢量的方向，主因子的方差贡献等于 \mathbf{Z} 的相应的特征值，因此，

求主因子的过程实际上就是求协方差矩阵 Z 的特征值和特征矢量的过程.

具体计算特征值与特征矢量，可应用剩余误差的概念，也就是说，用最小二乘法计算每一步的特征值时，都使其剩余误差最小。如以 $d_{ik}^{(m)}$ 表示考虑了 m 个因子后的第 i 行第 k 列的数据点，即

$$d_{ik}^{(m)} = \sum_{j=1}^m r_{ij} c_{jk} \quad (6.44)$$

则剩余误差 $e_{ik}^{(m)}$ 可表示为

$$e_{ik}^{(m)} = d_{ik} - d_{ik}^{(m)} \quad (6.45)$$

使 $e_{ik}^{(m)}$ 达最小可求出一系列特征值，且这样求出的特征值是按降序排列的，其大小说明了相应的特征矢量的重要性。从数学上讲，这组特征矢量组成一个最优的正交坐标系，具有最大特征值的最重要特征矢量在因子空间的取向说明了原始数据最大可能的变化，该矢量通过原始数据点的最密集区域，故成为说明数据的一个最好的因子。依此类推，具有第二大特征值的特征矢量垂直于第一个特征矢量，是一个次好的因子。这样，最后一个具有最小特征值的特征矢量最不重要，仅能表示误差。可见，在决定因子数目时，特征值的大小起着重要作用。

理论上，若协方差矩阵 Z 的秩为 p ，则仅有 p 个非零特征值，但由于实验误差的存在，对 Z 进行特征分析的结果得到的非零特征值数目大于 p ，而实际上只有前 p 个较大的特征值所对应的特征矢量是重构 D 矩阵所需要的。如何选择主因子数 F 成为因子分析的首要任务。

选择主因子数 F 的原则是既要保存与研究目的有关的主要信息，又要使研究的问题尽量简化。通常的方法带有经验性，

一般要求选定数目的因子能够保证在误差所允许的范围内能重现原始数据矩阵。概括起来，主要有两大类方法：①根据已知的分析误差来选定 F ；②由因子分析的误差理论推导出一些经验判据来选定因子数目。其中前一类的计算路线可简述为：逐个增加考虑的因子数，直到预测矩阵与实验数据矩阵相差在实验误差范围内为止。

首先仅考虑具有最大特征值的特征矢量 C_1 及相应的 R_1 ，计算预测矩阵 D_1 ：

$$D_1 = R_1 C_1^T$$

这里，特征值 $\lambda_1 = R_1^T R_1 = \sum_{i=1}^n r_{1i}^2$

若 D_1 与 D 相差较大，则计算 D_2 ：

$$D_2 = [R_1 \quad R_2] \begin{bmatrix} C'_1 \\ C'_2 \end{bmatrix}$$

若 D_2 与 D 相差仍大于实验误差范围，则可继续考虑下一个本征矢量，直到符合要求为止，即

$$\begin{aligned} D_F &= [R_1 \quad R_2 \quad \cdots \quad R_F] \begin{bmatrix} C'_1 \\ C'_2 \\ \vdots \\ C'_F \end{bmatrix} \\ &= R' C' = D' \approx D \end{aligned} \tag{6.46}$$

这样就求出了合适的因子数 F 。

采用这类方法需要花费很多时间，且需要了解实验结果的标准偏差，故下面考虑不需了解实验误差而从因子分析的一般

模型出发推导一些误差判据来确定因子数.

设数据矩阵 $D^{(0)}$ 不包含实验误差, 即

$$d_{ik}^{(0)} = \sum_{j=1}^F r_{ij}^{(0)} c_{jk}^{(0)} \quad (6.47)$$

而由于实验误差的存在, 测量数据矩阵 D 应为纯数据矩阵 $D^{(0)}$ 与误差矩阵 E 之和, 即

$$d_{ik} = d_{ik}^{(0)} + e_{ik} \quad (6.48)$$

且有

$$d_{ik} = \sum_{j=1}^m r_{ij} c_{jk} \quad (6.49)$$

这里, $m > F$.

假定原始数据的协方差矩阵有 m 个特征值, 但在实验误差范围内, 只需要 F 个因子就能构成数据空间, m 个基轴当然也可以描述误差空间, 因此, 对应于数据 d_{ik} 的误差 e_{ik} 可表示为

$$e_{ik} = \sum_{j=1}^F \sigma_{ij} c_{jk} + \sum_{j=F+1}^m \sigma_{ij} c_{jk} \quad (6.50)$$

即把误差分成两部分之和, 第一部分与重要特征值 (significant eigenvalues) 有关; 第二部分则与剩余特征值 (residual eigenvalues) 对应, 它由纯误差产生.

将式 (6.47) 与式 (6.50) 代入式 (6.48), 得

$$d_{ik} = \sum_{j=1}^F (r_{ij}^{(0)} c_{jk}^{(0)} + \sigma_{ij} c_{jk}) + \sum_{j=F+1}^m \sigma_{ij} c_{jk} \quad (6.51)$$

这里, 定义 $d_{ik}^* = \sum_{j=1}^F (r_{ij}^{(0)} c_{jk}^{(0)} + \sigma_{ij} c_{jk})$ 为再生数据, 则有

$$d_{ik} = d_{ik}^* + \sum_{j=F+1}^m \sigma_{ij} c_{jk} \quad (6.52)$$

嵌入误差 (imbedded error) e_{ik}^* 定义为再生数据与纯数据之差, 即

$$e_{ik}^* = d_{ik}^* - d_{ik}^{(0)} \quad (6.53)$$

在 ICP-AES 数字化谱分析中, 重要特征矢量数表示样品中的元素数目, 而剩余特征矢量数则表示随机噪声, 去掉这部分矢量将可使数据维数降低, 同时减少噪声, 但在 F 个重要特征矢量中仍包含某种噪声, 此即嵌入误差. 下面列举几种选择重要特征矢量数即主因子数 F 的非参数统计方法.

一种最简单的方法是计算由每个特征值代表的方差百分比, 即计算

$$\tau_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{i=1}^m \lambda_i} = \frac{\lambda_i}{\text{tr}(\lambda)} \quad (6.54)$$

其中, i 是某一指定的标号, m 是非零特征值数, tr 是协方差矩阵 Z 的迹, 它解释整个数据集, 也就是说, 协方差矩阵的迹可以百分之百代表数据集, 而 τ_i 只是由第 i 个特征值所解释的数据集的一部分. 将 τ_i 累加可得出更有用的参数 T_i , 即

$$T_i = \sum_{i=1}^p \tau_i \quad (6.55)$$

其中, p 为已被保留的特征值数, $p < F$.

这种方法虽然简单, 但并不经常成功, 因为它是建立在一个理想假设上, 即不被保留的特征值所代表的数据在数量上与测量时的实验误差相对应, 但显而易见, 这种选择方法相当主观.

Malinowski^[166]等人基于指示函数 IND 提出另一种方法。IND 是一个实验函数，定义为

$$IND = \frac{e_R}{(r-p)^2} \quad (6.56)$$

其中，

$$e_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=p+1}^r \lambda_i}{c(r-p)}} \quad (6.57)$$

e_R 称为真实误差，它表示再生数据 d_R^* 与原始数据 d_R 间的差； r 和 c 分别为原始数据矩阵的行数和列数； p 是被保留的非零特征值数目； λ_i 是第 i 个特征值。

将此指示函数 IND 相对于被保留的非零特征值数 p 作图，在函数最小值处对应的 p 即为主因子数 F 。通常 IND 指示函数测试相当有效，但如果 $IND \sim p$ 曲线在最小值附近很平坦，那么选择适当的主因子数将因加入人为的因素而不准确。

Wirsz^[66]等人提出将相继的特征值之比作为选取主因子数 F 的数据，定义为

$$R_e = \frac{\lambda_p}{\lambda_{p+1}} \quad (6.58)$$

R_e 随特征值数目 p 的变化而变化，而最后一个极大值点所对应的 p 值即为主因子数 F 。

Serge Alex^[157]等人提出把一种新判据 $f(p)$ 作为选定主因子数的准则， $f(p)$ 可表示为

$$f(p) = \frac{\sqrt{\tau_p} - \sqrt{\tau_{p+1}}}{\sqrt{\tau_{p+1}} - \sqrt{\tau_{p+2}}} \quad (6.59)$$

其中, τ_p 如式 (6.54) 定义.

函数 $f(p)$ 值随 p 的变化而变化, 并在 p 等于主因子数 F 处取最大值. 该函数的特点是在对应于主因子数 F 处曲线尖锐, 从而避免了 IND 函数的不足.

在实际光谱数据处理中, 由于各种噪声及误差的存在, 因此仅用唯一的某种判据可能会作出错误的判断, 只有使用多种判据同时判断主因子数 F , 得出一致的结论, 才会使处理结果更为可靠.

一旦主因子数 F 确定后, 取前 F 个较大的特征值对应的特征矢量 C_1, C_2, \dots, C_F 组成抽象列矩阵 $C' = [C_1 \ C_2 \ \dots \ C_F]^T$, 而抽象行矩阵 R' 可由下式求出:

$$R' = D [C_1 \ C_2 \ \dots \ C_F] \quad (6.60)$$

即抽象行矩阵等于原始数据矩阵右乘特征矢量矩阵, 抽象列矩阵等于特征矢量矩阵的转置.

这样, 易求得数据复原矩阵为

$$D' = R' C' \quad (6.61)$$

至此, 主因子数 F 、抽象行矩阵、抽象列矩阵均已求出, 实质上是完成了从测量数据空间到抽象因子空间的变换. 下面讨论用目标因子分析方法求真实行、列矩阵, 即进行从抽象因子空间向真实因子空间即元素空间的变换, 这才是因子分析的最终目的.

6.4.3 目标因子分析

目标因子分析 (target factor analysis, TFA) 是用目标检验手段寻求变换矩阵以求得真实因子的因子分析方法. 由于抽象因子分析得到的行矩阵和列矩阵没有物理意义, 故需进一步对它们进行变换, 求得有物理意义的真实因子.

假定要寻找一变换矩阵 T , 对 R' 进行变换, 得

$$R = R'T \quad (6.62)$$

以 \bar{R}_l 表示变换后的行矩阵的第 l 列, 它由行矩阵 R' 右乘变换矩阵的第 l 列得到, 即

$$\bar{R}_l = R'T_l \quad (6.63)$$

把 \bar{R}_l 称为预期矢量, T_l 是相应的变换矢量, 设定检验矢量(或目标)为 $\bar{\bar{R}}_l$, 寻求使预期矢量 \bar{R}_l 与检验矢量 $\bar{\bar{R}}_l$ 尽可能接近的变换矢量 T_l , 是目标因子分析的第一步. 为此, 借助最小二乘法使检验矢量与预期矢量的方差最小, 由此求出目标检验的最佳变换矢量, 并由 \bar{R}_l 与 $\bar{\bar{R}}_l$ 的接近程度判断 \bar{R}_l 是否存在.

经数学推导, 可得

$$T_l = [A']^{-1}[R']^T \bar{\bar{R}}_l \quad (6.64)$$

其中, 矩阵 $A' = [R']^T R'$ 是以 F 个重要特征值为对角线上元素的对角矩阵; R' 即为抽象行矩阵.

式 (6.64) 是目标因子分析的核心方程, 其中矩阵 A' 和 R' 均可由抽象因子分析求出, 但检验矢量 $\bar{\bar{R}}_l$ 的选择必须根据分析中的理论与经验. 为了检验所假设的 \bar{R}_l 矢量是否为真实因子, 须将由式 (6.64) 求得的最佳变换矢量 T_l 构成 T , 代入式 (6.63) 求出预期矢量 \bar{R}_l , 并确定

$$\bar{R}_l = \bar{\bar{R}}_l \quad (6.65)$$

是否在实验误差范围内成立.

若假设的检验矢量 \bar{R}_l 确实是影响数据的一个因子, 则 \bar{R}_l 中的各个元素在误差允许范围内与 $\bar{\bar{R}}_l$ 中对应的元素相等; 反之, 若

选取的目标不是真实因子，那么 $\bar{\bar{R}}_i$ 与 \bar{R}_i 中的各对应元素的差值将比实际误差大得多。判断某一因子是否真实存在，可依据一些误差判据（如 e_{AT} 、 e_{RP} 、 e_{RT} 、 e_{SPOIL} 等）进行。这里，

$$e_{AT} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\bar{r}_i - \bar{\bar{r}}_i^2)} \quad (6.66)$$

$$e_{RP} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\bar{r}_i - \bar{\bar{r}}_i^2)} \quad (6.67)$$

$$e_{RT} = \sqrt{e_{AT}^2 - e_{RP}^2} \quad (6.68)$$

$$e_{SPOIL} \approx \frac{e_{RT}}{e_{RP}} \quad (6.69)$$

其中， \bar{r}_i 、 $\bar{\bar{r}}_i$ 、 $\bar{\bar{r}}_i^2$ 分别为 \bar{R}_i 、 $\bar{\bar{R}}_i$ 、 $\bar{\bar{R}}_i^2$ 的分量。一般认为， e_{SPOIL} 值在3以下时，所检验的目标矢量是影响数据矩阵的真实因子；而当 e_{SPOIL} 函数值大于6时， \bar{R}_i 是无效的。

另一方面，通过目标检验过程虽然可以找到足够的真实因子，但由于有些检验矢量可能位于同一子空间，故由 F 个通过检验的目标矢量不一定能构成一完整的因子空间。为了确定某一组检验矢量的集合是否能构成完整的因子空间，须计算

$$\bar{\bar{R}} \bar{C} = D_{TFA} = D \quad (6.70)$$

其中， $\bar{\bar{R}}$ 的每一列都是满足式(6.65)的通过检验的目标矢量，而

$$\bar{C} = T^{-1}C' \quad (6.71)$$

其中， T 是由变换列矢量 T_i 组成的 $F \times F$ 阶变换矩阵， T^{-1} 是 T 的逆矩阵。这样得到的 D_{TFA} 是这个目标组合检验产生的重构数据矩阵，若 D_{TFA} 与 D 在实验误差范围内相吻合，则表明找到了

一组合适的真实因子.

6.4.4 组合步骤

求得真实因子后, 可通过组合步骤 (combination step) 求出关键组合集 (key combination set), 从而构成有物理意义的真实因子, 并进一步得出真实列矩阵, 称为“因子负荷”, 它的元素代表了样品中各成分的浓度.

(1) 基本因子 (basic factors)

因子分析的最终目的是求得一组具有物理意义的因子的基本集. 基本因子可通过目标检验求得, 但由于表达真实物理因子方法的多样性及因子空间中各子空间的相互影响, 因此寻求足以构成完整数据空间的基本因子的一个关键集是相当困难的.

为了求得基本因子的关键集, 需对可接受的基本因子进行各种组合构成基本行因子矩阵 $\overline{\mathbf{R}}_{\text{basic}}$, 并计算

$$\overline{\mathbf{R}}_{\text{basic}} \overline{\mathbf{C}}_{\text{basic}} = \overline{\mathbf{D}}_{\text{basic}} \quad (6.72)$$

其中,

$$\overline{\mathbf{C}}_{\text{basic}} = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{C}' \quad (6.73)$$

这里, 基本列因子矩阵 $\overline{\mathbf{C}}_{\text{basic}}$ 可由抽象列因子矩阵右乘变换矩阵的逆求得. 若组合重构数据矩阵 $\overline{\mathbf{D}}_{\text{basic}}$ 与原始数据矩阵 \mathbf{D} 近似相等, 则表明找到了基本因子的一个关键集.

(2) 典型因子 (typical factors)

由于原始数据矩阵中的列矢量都包含于因子空间, 故选择 F 个合适的矢量即可描述 F 维因子空间, 它们被称为典型矢量的关键集 (key set of typical vector). 若将原始数据的任一列矢量作为检验矢量进行目标检验, 因它属于因子空间, 故检验将成功通过, 从而产生一变换矢量. 欲得到一 $F \times F$ 阶变换矩阵, 需对变换矢量进行组合. 一般来说, 数据矩阵列矢量的任意组

合不一定能得到一个成功地复原原始数据的矩阵，而只有那些能够构成完整因子空间的组合才能形成最佳的变换矩阵，这种组合集称为关键组合集。

求关键组合集的数学过程为：将数据矩阵的第 l 列看成一矢量 D_l ，并将 D_l 作为一个检验矢量。令 $D_l = R_l$ ，由式 (6.64) 可得

$$T_l = [\Lambda^{\neq}]^{-1} [R^{\neq}]^T D_l \quad (6.74)$$

用 F 个变换矢量进行组合，构成一变换矩阵为

$$T = [T_a \ T_b \ \dots \ T_F] \quad (6.75)$$

利用各种组合方式来寻求最佳地复原数据矩阵的关键组合集：

$$D_{key} C - D = \min \quad (6.76)$$

其中，

$$D_{key} = [D_a \ D_b \ \dots \ D_n] \quad (6.77)$$

$$C = T_{key}^{-1} C^{\neq} \quad (6.78)$$

选择数据矩阵列矢量作为因子有几个好处：首先，数据列矢量因子比抽象因子更直观、更具体，便于理解；其次，利用列矢量作为因子无需识别真正的控制因子；再次，从以上方程的结果可很快给出误差预测。

采用目标因子分析，以元素标准纯溶液光谱作为检测矢量，可分别求出各真实因子，再通过组合步骤求出关键组合集，从而构成有物理意义的真实因子，并进一步求出重构列矩阵，称为“因子负荷 (factor loadings)”，它代表各样品中成分元素的浓度。这样，各样品的组成和成分元素的浓度及误差估计同时得出，完成了从抽象因子空间到真实因子空间即元素空间的变换。元素空间中的每个坐标轴代表一种元素，沿该轴方向的位移量表示该元素的含量。

综上所述，真实因子的关键组合集定义了一个从抽象因子空间到元素空间的变换，在目标因子分析过程中，求及重构列矩阵（因子负荷的同时，误差的估计亦同时完成）。元素空间中的各轴均代表一种元素，沿该轴方向的位移量即为该元素的浓度。因此，在处理 ICP-AES 数字化谱数据时，对应所有被分析的溶液（也即超空间中各数据点），各成分元素的浓度及它们的估计误差可同时获得。

在 ICP-AES 数字化谱的因子分析处理中，数据矩阵不要求一定包括纯光谱，所有光谱都可以是混合溶液的。这里选用了一些常用元素的标准纯溶液在所考虑的波长范围内的光谱，建立了一个光谱标准训练集，以该集中的纯元素光谱作为检测矢量，判定该元素是否存在与溶液中。对 ICP-AES 分析而言，60 个元素的标准纯溶液将构成一个光谱数据库的完备集，只要测量系统是标准化的，其测量数据的分析就可以依据一个标准数据库进行。

6.4.5 实验数据

实验首先处理混合溶液中成分元素浓度相同的情形，这里的原始数据集由①第一组实测数据中除 Cd 之外其他 7 种元素光谱各取 2 条共 14 条，②第二组实测光谱数据共 18 条，这两部分组成，即原始数据矩阵中有 32 条实测光谱数据，且既有标准纯溶液，又有混合溶液。

6.4.5.1 抽象因子分析

抽象因子分析的目的是将数据矩阵表示为 $D = R'C'$ ，这里的首要问题是主因子数 F 的确定。目前尚无一种通用的方法确定 F ，这里就讨论的几种方法分别进行了实验。

$$(1) \tau_i = \frac{\lambda_i}{\sum \lambda_i}$$

根据上式计算数据集协方差矩阵的各个特征值所代表的方差百分数,结果列于表 6.6。由表可见,数据集 99%以上的方差已由前 5 个特征值表示,据此可定主因子数为 5,但由于实际光谱分析中不仅存在实验误差,而且存在基体效应和元素间的相互作用,因此仅采用该方法处理 ICP-AES 数字化谱所得结果将很不准确,需综合考虑其他判定方法。

表 6.6 特征分析结果及各特征值对应的 p

| 特征矢量 V_p | 特征值 λ_p | 所包含的方差 /% | 累计方差 /% |
|------------|-----------------|-----------|---------|
| 1 | 7 288 724 | 57.85 | 57.85 |
| 2 | 3 248 574 | 25.78 | 83.63 |
| 3 | 1 332 810 | 10.57 | 94.20 |
| 4 | 553 360 | 4.39 | 98.59 |
| 5 | 166 586 | 1.32 | 99.91 |
| 6 | 6 897 | 0.05 | 99.96 |
| 7 | 1 344 | 0.01 | 99.97 |
| 8 | 349 | 0.00 | 99.97 |
| 9 | 12 | 0.00 | 99.98 |
| 10 | 0.9 | 0.00 | 99.98 |
| 11 | 0.4 | 0.00 | 99.98 |
| 12 | 0.1 | 0.00 | 99.98 |
| 13 | 0.1 | 0.00 | 99.98 |
| 14 | 0.1 | 0.00 | 99.98 |
| 15 | 0.1 | 0.00 | 99.98 |

$$(2) IND = \frac{e_R}{(r-p)^2}$$

图 6.18 是 IND 函数相对于被保留的非零特征值数 p 的曲线，可以看到，IND- p 曲线在其最小值附近较为平坦，对应的因子数为 6~8，这里 F 值的确定将由于人为因素的影响造成偏差。虽然 IND 函数在很多数据处理场合很有效，但对 ICP-AES 光谱数据的处理结果不理想。

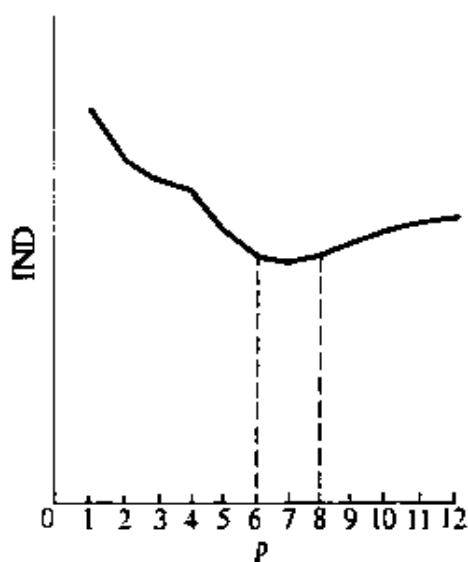


图 6.18 IND- p 关系曲线

$$(3) \tau_p = \frac{\lambda_p}{\lambda_{p+1}}$$

表 6.7 给出相邻特征值之比值，据此可画出 τ_p-p 曲线，如图 6.19 所示。这个曲线的几个极大值显示出 F 的几种可能的取值，其中第一个极大值发生在 p 值为 5 处，这表明有 5 个主要因子存在，因为在所考虑的波长范围内，数据集中只有 Cr、Cu、Fe、Ni 和 Mg 具有强谱线；第二个极大值发生在 p 值为 7 处，这表示另外具有较弱谱线的 2 个因子存在；在 p 值为 9 处还有一个极大值，尽管这个值不大，但它表明了混合溶液中成元素间的相互作用。

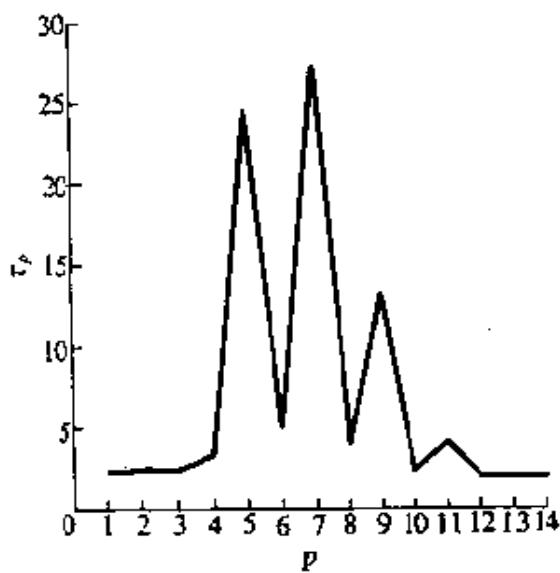


图 6.19 τ_p - p 关系曲线

表 6.7 光谱数据集的相邻特征值之比

| 特征矢量 V_p | 特征值 λ_p | λ_p/λ_{p+1} |
|------------|-----------------|---------------------------|
| 1 | 7 288 724 | 2.24 |
| 2 | 3 248 574 | 2.44 |
| 3 | 1 332 810 | 2.40 |
| 4 | 553 360 | 3.32 |
| 5 | 166 586 | 24.15 |
| 6 | 6 897 | 5.13 |
| 7 | 1 344 | 27.42 |
| 8 | 49 | 4.08 |
| 9 | 12 | 13.33 |
| 10 | 0.9 | 2.25 |
| 11 | 0.4 | 4.00 |
| 12 | 0.1 | 1.00 |
| 13 | 0.1 | 1.00 |
| 14 | 0.1 | 1.00 |
| 15 | 0.1 | |

$$(4) f(i) = \frac{\sqrt{\tau_i} - \sqrt{\tau_{i+1}}}{\sqrt{\tau_{i-1}} - \sqrt{\tau_i}}$$

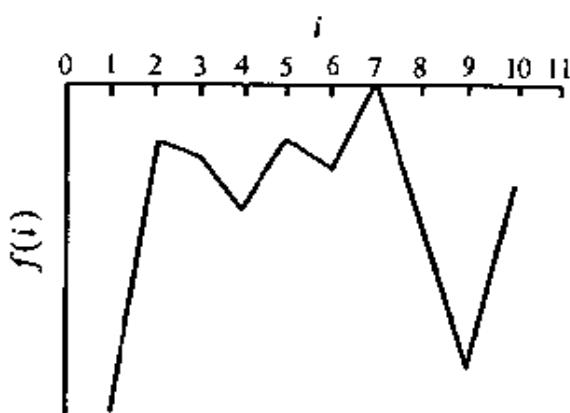


图 6.20 $f(i)$ 函数曲线

图 6.20 是函数 $f(i)$ 的曲线，在 $f(i)$ 取最大值处 $i=7$ ，这就是主因子数 F 的值。与 IND 函数曲线相比， $f(i)$ 曲线在最大值附近更尖锐，从而使 F 值的确定更客观、更准确。

综合上述实验讨论结果，选定因子数 $F=7$ ，确定

主因子数后，即可用相应的特征矢量为列构成矩阵 C' ，继而求出 R' ，完成对光谱数据的抽象因子分析，亦即实现从测量空间向抽象因子空间的变换。下面进一步采用目标因子分析技术实现从抽象因子空间向真实因子空间即元素空间的变换。

6.4.5.2 目标因子分析

分别以光谱实验数据库中所有的 8 种元素标准纯溶液光谱作为目标，对数据集进行目标测试，其相应的误差判据计算结果列于表 6.8。

由表 6.8 可见，对应于前 7 种元素的 e_{SPON} 值皆小于 6，因此可确认它们的存在，而对应于 Cd 光谱检验矢量的 e_{SPON} 值很大，故可得出结论：Cd 元素这个因子在数据集中不存在。这正与实际情况相符，因为产生原始光谱数据集的所有溶液中均不含 Cd 元素。

根据求得的真实因子，通过组合步骤可求出重构列矩阵（因子负荷），再根据元素工作曲线，即可立即得出数据集中各

溶液的成分及成分的浓度，表 6.9 给出实验计算结果。

表 6.8 目标测试误差值

| 元素名称 | ϵ_{AT} | ϵ_{RP} | ϵ_{RT} | ϵ_{SPOL} |
|------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| Sr | 3.5×10^{-4} | 2.3×10^{-4} | 2.6×10^{-4} | 1.147 |
| Cr | 6.2×10^{-5} | 3.9×10^{-5} | 4.8×10^{-5} | 1.236 |
| Ni | 2.1×10^{-4} | 1.3×10^{-4} | 1.6×10^{-4} | 1.269 |
| Fe | 4.0×10^{-4} | 2.7×10^{-4} | 3.0×10^{-4} | 1.093 |
| Cu | 2.6×10^{-4} | 1.8×10^{-4} | 1.9×10^{-4} | 1.042 |
| Zn | 7.8×10^{-5} | 5.2×10^{-5} | 5.8×10^{-5} | 1.118 |
| Mg | 1.2×10^{-4} | 9.6×10^{-5} | 7.2×10^{-5} | 0.749 |
| Cd | 2.9×10^{-2} | 6.6×10^{-4} | 2.9×10^{-2} | 43.928 |

表 6.9 第二组混合溶液成分及各成分浓度的计算结果

| 元素 | 计算浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 实际浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 相对误差/% | 混合溶液 |
|----|---------------------------------------|---------------------------------------|--------|------|
| Cu | 242.7 | 250 | 2.92 | (1) |
| Ni | 213.4 | 250 | 14.64 | |
| Fe | 199.7 | 250 | 20.12 | (2) |
| Ni | 236.8 | 250 | 5.28 | |
| Sr | 256.1 | 250 | 2.44 | (3) |
| Cr | 218.3 | 250 | 12.68 | |
| Ni | 196.7 | 250 | 21.32 | |
| Zn | 237.4 | 250 | 5.04 | |
| Mg | 230.8 | 250 | 7.68 | |

由表中数据可见，相对误差均在 22% 之内，考虑采集光谱数据时，步长为 0.013 nm，预处理又将数据相邻 10 个一组平均压缩，所以实际相当于分辨率只有 0.1 nm，在这种条件下，表 6.9 的结果相当令人满意。

以上实验中，混合溶液中的成分元素浓度都是相等的，那么当它们浓度不同甚至相差悬殊时，情况又是怎样呢？为此，在原始数据集中加上第三组实测光谱数据，构成一个含 50 个数据

矢量的新的数据集。按前述因子分析方法处理该数据集，结果如表 6.10 所示。

表 6.10 第三组混合溶液成分及各成分浓度的计算结果

| 元素 | 计算浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 实际浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 相对误差/% | 混合溶液 |
|----|---------------------------------------|---------------------------------------|--------|------|
| Cu | 232.1 | 250 | 7.16 | (4) |
| Ni | 137.6 | 125 | 10.08 | |
| Cu | 224.3 | 250 | 10.28 | (5) |
| Ni | 62.8 | 50 | 25.60 | |
| Cu | 218.5 | 250 | 2.44 | (6) |
| Ni | 32.2 | 25 | 28.80 | |

从表 6.10 可以看出，随着溶液中 2 种成分元素浓度之比变大，误差的增大并不明显，仍保持在 30% 之内，这是因为采用了不同于传统的单变量分析方法的多变量分析方法来处理数据，所考虑的是一段谱窗内的光谱测量数据，而不仅仅是一两条谱线。虽然 Cu 元素谱线很强以至于在很多波长处掩盖了 Ni 元素谱线，但 Ni 元素总存在一条谱线是独立而不受干扰的，它体现了溶液中 Ni 元素的存在，并包含了其浓度信息。因此利用因子分析技术可从这段光谱数据中提取出许多单变量分析方法所无法得到的信息。

而如果采用单变量分析方法的谱线拟合法来确定溶液组成，则当 2 种成分元素浓度相差悬殊时，浓度低的元素谱线就会太弱，以至于被强线掩盖，如表 6.11 所示。实验计算表明，对溶液 (5) 和溶液 (6)，谱线拟合法或者造成较大误差，或者很难得出收敛且合理的结果。

比较上述 2 种分析方法的处理结果可见，若采用传统的单谱线分析方法，像上述强度弱、有重叠干扰的谱线将是无用的；然而通过因子分析方法的处理，包含在这些谱线中的信息均被

利用，从而使分析更为准确和有效。总之，与单变量分析方法相比，采用多变量分析方法分析 ICP-AES 数字化谱信息更合适、更有效。

表 6.11 谱线拟合法求混合溶液的组成计算结果

| 元素 | 计算浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 实际浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 相对误差/% | 混合溶液 |
|----|---------------------------------------|---------------------------------------|--------|------|
| Cu | 221.9 | 250 | 11.24 | (4) |
| Ni | 142.4 | 125 | 13.92 | |
| Cu | 209.6 | 250 | 16.16 | (5) |
| Ni | 67.8 | 50 | 35.60 | |
| Cu | 286.3 | 250 | 14.64 | (6) |
| Ni | 12.5 | 25 | 50.00 | |

6.5 讨 论

与其他方法不同，基于数字化谱的方法是从充分利用样品测量中已获取的大量谱线信息出发，是一种真正的多变量分析方法。在这种分析方法中，人们不必关注分析线的选择，光谱重叠干扰的概念也不再重要。

第 4 章讨论的自适应滤波法在 ICP-AES 分析中，仅被用于谱线分离，最后确定组分浓度仍需采用基于分析线法，自适应滤波法不能算是真正意义上的多变量分析方法。在这一点上，基于数字化谱的校正方法是不同的。

数字化谱方法的发展有赖于建立标准的光谱实验数据库。

最佳谱窗的选择也是一个重要问题，谱窗应包含大部分元素的强谱线，这不仅有利于增加最终分析结果的准确性，也使主因子数的确定更为准确。

光谱测量的标准化是另一个重要问题，通过标定一系列光电倍增管（PMT）阵列，在不同的积分时间内对它们进行扫描，可以产生测量光谱。

随着多变量分析技术的发展，光电倍增管已不能满足要求，令人欣慰的是目前已经发展了一系列光电检测器与电子图像传感器。首先应提出的是光电二极管阵列（self-scanned photodiode array, SPDA）。这种器件不仅能够同时获得某一波段范围内的检测信息，还具有灵活的积分信号，而且其延滞性能及图像发晕现象均比其他图像传感器优越，但不足的是，光电二极管阵列在灵敏度与动态范围方面尚赶不上目前广泛使用的光电倍增管，而且其暗电流也大。

近年来，电荷耦合器件（charge-coupled device, CCD）异军突起，受到普遍的关注，人们希望利用这种器件实现二维光谱图的实时采集。电荷耦合器件作为光电变换器，能有效地对单个光子计数，噪声低，光谱范围宽（200~1 500 nm），在400~500 nm（可见光区），量子效率可达90%，在200 nm（远紫外区）和1 000 nm（近红外区）量子效率至少为10%，灵敏度高，特别适合于弱光检测，其检测下限为 $10^{-12} \sim 10^{-15}$ g，其线性范围也宽达 $10^5 \sim 10^6$ 。电荷耦合器件可用来实现多道同时采样，以获得波长-强度-时间的三维谱图，使得数字信号处理技术可以广泛用于分析仪器。目前电荷耦合器件探测器已用于发射光谱、拉曼光谱、薄层色谱、重叠色谱峰的分析等场合，预计在几年内将会取代光电倍增管而广泛应用于各种光谱检测系统内。

采用这类器件的ICP光谱仪，能在荧光屏上直观地看到某一波段的谱线与背景的分布情形。显然，这些新型器件的发展为基于数字化谱方法的发展开辟了广阔的前景。

第 7 章 光谱干扰的实时校正

光谱干扰影响着 ICP-AES 分析技术的进一步发展，前面几章已经提出并讨论了多种光谱干扰校正新算法，其中包括：

- ① 谱线拟合法；
- ② 自适应滤波法；
- ③ 加权增量卡尔曼滤波算法；
- ④ 基于数字化谱的校正算法。

与传统的光谱干扰校正方法不同，新的校正算法是多学科交叉、渗透与融合的结果，是将现代信号处理的观点与方法引入 ICP-AES 分析技术的结果。其中基于数字化谱的校正算法，利用了模式识别与因子分析技术，是一种典型的多变量方法。

这些新算法均涉及大量的运算，如何保证在分析测试过程中各种算法的实时运行，是必须考虑的一个问题，也即各种校正算法在什么样的硬、软件平台上实现的问题。

这通常有两条解决途径：一条是利用现代微机软件运行实现；另一条是利用硬件实现，即利用现代 DSP（数字信号处理器）芯片构成实时快速校正系统。

本章将在更为一般的仪器仪表智能化的背景下讨论这个问题^[120,144,145]。首先介绍微电子技术的发展、ASIC（专用集成电路）的兴起、芯片系统集成与表面安装技术的进步；然后讨论计算机技术的发展、DSP 技术的进步；最后讨论 2 个采用 DSP 芯片构成的光谱干扰实时校正系统，并给出校正的实验结果。

7.1 微电子技术的发展

微电子技术的发展对分析仪器已表现出越来越明显的影响。70年代芯片线宽是 $5\text{ }\mu\text{m}$, 80年代线宽是 $1\text{ }\mu\text{m}$, 相应每个芯片的元件数在70年代与80年代分别为几万个与上百万个。1994年已达到 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 线宽, 到2000年可能进一步推进到 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 或 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 线宽, 届时一块集成电路内至少可以容纳5 000万至1亿个元件, 甚至可能达到10亿个元件的水平。过去一块PCB (printed circuit board) 板或一个机箱, 甚或一个机柜的仪器, 完全可以集成在单个芯片上。系统设计就将从传统的PCB板的设计过渡到专用VLSI (超大规模集成) 芯片的设计, 这对分析仪器智能化的进展将有极重大的影响。

现代仪器、仪表整机性能的提高往往依赖于一个或几个新型器件的问世。高频、高灵敏度、高稳定性、高速度和低功耗等仪器仪表主要性能指标的进一步提高, 已比较难以从仪器仪表设计自身去解决, 而不得不依靠有关电路器件以及芯片的设计与制作水平的提高。

1982年, Philips公司用新型“蠕动型电荷耦合器件”PM3350实现了存储示波器的取样频率100 MS/s。硅器件的高频与超高速性能一般认为已接近极限。新系列的GaAs器件与电路不仅已达到相当水平, 而且表现出更广阔的发展前景。GaAs通用寄存器已可工作在1.4 GHz钟频下, 超过ECL电路一倍以上, 具有良好的环境温度适应性, 对微波仪器及高速数字仪器正在起着推动作用。1987年HP公司采用2片NMOS VLSI芯片构成的单片逻辑分析仪(logic analyzer on a

chip) HP1615A, 大大提高了逻辑分析仪的性能价格比。采用 HgCdTe 材料, 以分子束外延的超晶格结构实现的多元红外探测器, 可做到大于 $1\ 024 \times 1\ 024$ 阵列, 从而可摄取图像信号的瞬时变化, 而应用于辐射探测。

人们可以期望 2000 年前微电子技术将取得下述进展:

- ①千兆赫速度的信号处理芯片;
- ②取样速度为千兆赫的 ADC 技术;
- ③亚微米的特征尺寸;
- ④圆片规模的存储器与逻辑电路集成;
- ⑤三维集成技术;
- ⑥千兆赫速度的超高速集成电路.

7.2 ASIC 电路的兴起

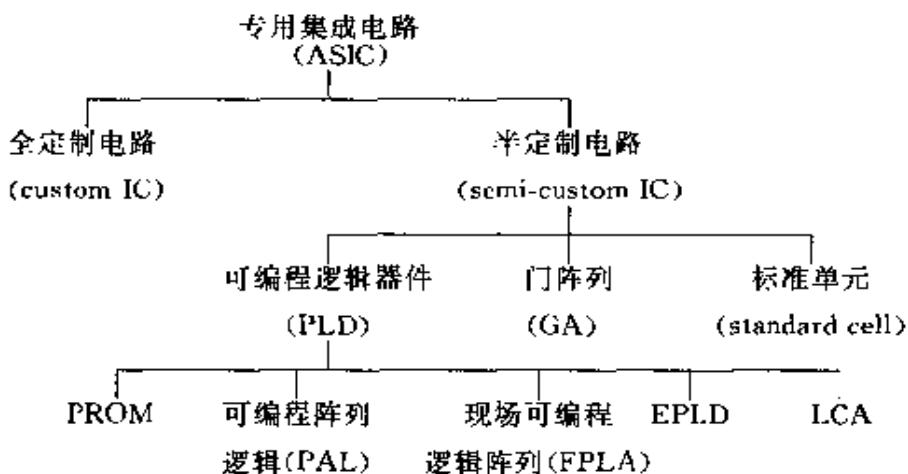
十余年来, ASIC (application-specific integrated circuits) 产品或称为定制产品 (customized circuits) 无论在集成度、价格, 还是在产量、产值方面均取得了飞速发展。对仪器仪表工作者来说, 很有意义的一项工作在于把一些性能要求很高的线路单元设计成专用集成电路, 然后转给半导体厂商去生产ASIC 产品。进一步利用 CAD 的成果, 可望实现从用户定制集成电路, 转而在芯片上直接实现先进的仪器系统。

ASIC 芯片依其同用户的关系, 可以分为两大类: 全定制电路 (custom IC) 与半定制电路 (semi-custom IC)。全定制电路是在从电路元件直至最后封装的芯片开发全过程中用户均可以干预的专用集成电路, 也可以称为用户全主导型专用集成电路。半定制电路, 芯片开发的大部分必要工序已由半导体厂家完成,

只有布线等部分工序是根据用户规格进行的。

半定制电路主要包括可编程逻辑器件 (programable logic device, PLD)、门阵列 (gate arrays, GA)、基于标准单元的电路 (standard-cell based IC, 又简称为标准单元) 等种类 (见表 7.1)。

表 7.1 ASIC 电路的分类



从用户实际应用的场合来看，ASIC 芯片可以划分为以下几类。

① 第一类是将中小规模集成电路直接以大规模的 ASIC 芯片来实现，称之为胶接逻辑 (glue logic)。其目的是降低生产成本、功耗和体积，改进设备的可靠性和简化组装要求，使产品性能在极短（半年到 1 年）的时间里得到改观，以提高市场竞争力，例如大量的数字系统和信号处理系统，以及电子测试仪器等。

② 第二类应用主要是出于设计安全性与功能方面的考虑。

③ 第三类为最新的应用，用单个芯片来代替完整的系统，实现系统的集成化。这类 ASIC 芯片的集成度一般均超过 10 万门，可达几百万门或更高的规格。

目前世界上大部分 ASIC 芯片的设计（约占 75%）都采用门阵列电路，工艺都采用 CMOS。由于计算机辅助设计工作站（CAE）的发展，ASIC 芯片的整个设计过程均可以在工作站或个人计算机上实现。表 7.2 进一步从开发时间、成本、制造方法、适用范围等几方面比较了几种 ASIC 电路的性能，示出其在性能、成本方面的优势，同时也列出通用集成电路 TTL-IC 的有关信息。

表 7.2 ASIC 电路性能比较

| | TTL-IC | PLD | 门阵列 | 标准单元 | 全定制电 路 |
|---------------|--------|---------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|
| 开发时间 | 0 | 0 | 1~2 个月 | 3~6 个月 | 1 年 |
| 最低生产量 | | 1 个 | 几百个 | | |
| 每个门的 价格/美元 | 0.08 | 0.016~0.025 | 0.002~6 | | |
| 制造方法 | 不需要 | 用户自己写入 | 需半导体厂 金属布线工艺 | | |
| 电路规模 (相对量) | 1 | 5~50 | 50~500 | $5 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^4$ | 1×10^5 |
| 适用范围 | 试制样机 | 试制样机 小批量生产 | 中等批量 | 较大批量 | 大批量 |

7.3 WSI 技术与三维集成技术

80 年代初人们开始进行 WSI (wafer scale integration, 圆片规模集成) 的研究，WSI 就是在整个硅大圆片的规模上集成一个完整的电子系统或子系统。这不仅在集成规模上而且在电

路功能上都比 VLSI 又进了一大步，即从集成电路发展到集成系统。

一般硅圆片面积比 VLSI 芯片面积大几百倍，因而 WSI 的集成规模可大大提高。同时，与以往在印刷电路板 (PCB) 上安装许多集成电路芯片并联成的系统相比，用 WSI 实现的系统可大大缩短原芯片间的连线，减少压焊点与焊接点间的连线，从而显著提高系统运行速度与可靠性，减少体积与重量，便于装配，降低封装成本。美国 MIT 林肯实验室与 Motorola 公司等进行的硅圆片级集成的规模已超过千万只管子的量级。预计 2000 年以前即可实现单片集成超过 1 亿只管子，这显然对系统集成的设计有特殊的意义。

为了成功地实现 WSI，必须研究容错技术，采用冗余设计，以提高 WSI 的成品率；必须掌握系统设计技术和设计工具；必须研究 WSI 的可测试性，设计片内测试电路及采用计算机辅助测试技术；必须研究适应多种电路功能、各种器件结构的兼容工艺；同时由于系统复杂，功耗大，因此还必须解决散热问题等。

三维集成技术 (three dimensional integrated technology) 对于系统级集成有着特殊重要的意义。至今，在二维平面上形成的集成电路主要是依靠改进器件与电路的设计，增大芯片面积及缩小图形尺寸来提高集成度。但集成度进一步提高，受到器件本身的热电子效应及设计、加工技术的限制，必将出现饱和的趋势。为此，有人提出通过器件结构的立体三维化，以突破这种极限。

所谓三维集成电路，就是使芯片上的电路元件呈立体布局。这种电路又被称为立体集成电路。这是一种半导体层与绝缘层相间的多层结构，电路元件制作在半导体层上，通过层间通孔

布线将各层电路连接起来，从而具有更高的集成度与速度，这种工艺安排也很容易与目前流行的并行处理信息的概念相结合。实现这种电路的关键技术是在绝缘层上形成硅单晶层，即 SOI 技术。

7.4 表面安装技术

1977 年 6 月松下电器公司利用表面安装技术 (surface mounting technology, SMT) 推出了厚度仅为 12.7 mm 的薄型收音机，极大地动摇乃至取代了传统的通孔插装技术，掀起了以表面安装技术为代表的组装革命。1990 年全球利用表面安装技术组装的电路组件已占电路组件的 25%，预计 2000 年将达 60%。

表面安装元件是一种无引线或短引线，大小约几毫米的微型元件，采用波峰焊或再流焊可将其贴焊到印制电路板或其他基板表面上。其形状有矩形、圆柱形和异形 3 种。一般矩形的称为片状（式）元件，圆柱形的称为金属电极面焊型元件，简称为 MELF 元件。习惯上人们也常将表面安装元件统称为片状元件。目前表面安装元件有无源元件、机电元件、分立半导体器件、集成电路，以及滤波器、振荡器、变压器、网络之类的复合元件。

电子元件及其组装技术至今已经历了三代的发展，一般认为采用表面安装技术的组装技术处于第四代的发展变革期和向第五代发展的摇篮期。第一代组装技术是以电子管为有源器件的手工焊接为代表；第二代是以晶体管为有源器件，采用印刷电路板，引入自动插装机为代表；第三代为集成电路的组装时

代；第四代是大规模集成电路的时代，采用表面安装元件与自动表面安装设备，使组装技术进入高密度时代；第五代将为超大规模集成电路的时代，以复合的表面安装元件与三维化微型组件为无源元件，采用多层混合组装方式，它代表了今后电子技术高密度组装的方向——采用表面安装元件的三维立体组装的时代。

采用表面安装技术，不仅可以缩小电子产品的体积（仅为通孔插装技术产品的一半），提高可靠性与电路的速度，弱化电磁干扰与射频干扰的程度，而且易于实现制造过程的自动化，还可以降低生产成本。可以预言表面安装技术将在仪器智能化方面发挥重大的作用。

7.5 计算机技术的发展

仪器仪表通常只能提供要求测试的数据，而需要的是关于一些被测问题的答案。由于现代仪器以惊人的速度产生数据，因此，如果没有与之相适应的高效方法来从这些数据中取得信息（进行数据处理），那么使用现代仪器仪表只会带来成堆的问题，而不会得到问题的答案。今后 10 年内仪器仪表发展的一个明显趋势，将是个人计算机与工作站所起的作用越来越大，这两种范畴可能完全合一。伴随这种趋势，软件显得更加重要。

PC 机早已突破 4 个 100 万的壁垒：100 万个字节存储，100 万条指令/s，100 万个 I/Obit/s 和在屏幕上的 100 万个像素。实际上在 IBM 公司推出其 PC 系列机之前，Z80 及 6502 微处理器最为普及，但 IBM-PC 机问世以后，Intel 公司的微处理器便从此变为主流。

Intel 公司 90 年代的发展方向十分明显，今后开发的微处理器将会进一步加上网络、多媒体（multi media）传输，如声音、图像、图形、人工智能等。到 2000 年，Intel 公司在其 Microchip 2000 上将可能实现 1 亿个晶体管集成在一块单片上。表 7.3 示出 1984 年的 IBM-PC/XT 与 1996 年典型 PC 机（150 MHz 的 P5）的比较，可以看到 CPU 的处理能力在 12 年间已有成百倍的增长。

表 7.3 1984 年与 1996 年微机性能比较

| 时间 | 1984 年 | 1996 年 |
|---------------------------|-----------|-----------|
| 机型 | IBM-PC/XT | P5/150 |
| 主频/MHz | 4.77 | 150 |
| 字长/bit | 8/16 | 32 |
| RAM/MB | 0.64 | 32 |
| 硬盘/MB | 10 | 1 000 |
| 显示器 | 单色 | 大于 256 彩色 |
| 总线带宽/Mbit·s ⁻¹ | <2 | 132 |
| 处理对象 | 字符 | 多媒体 |
| 用户界面 | 命令行 | 图形 |
| 典型软件规模/MB | ≈1 | ≈50 |
| 应用范围 | 专家学者 | 平民 |
| 典型应用软件 | 字处理 | 多媒体、通信 |
| 应用方式 | 单台独立 | 全球联网 |

与 PC 机不同，工作站到现在还没有一个公认的标准。PC 机是以大公司（Intel）为主导，但在工作站的研究开发方面，比

较小的公司（如 Sun、Appollo、Mips 等）反而取得领导地位。工作站大都配有运算速度快的微处理器（如 Motorola 的 88000、Intel 的 i860/i960、Mips 的 R2000/R3000、Sun 的 Spare 等），而且在网络功能、总线速度、图形发生及显示等方面远胜于 PC 机。如果近年内工作站能较好解决标准化问题，那么它的价格会大幅度下降，工作站将直接向部分 PC 机市场发出挑战，PC 机与工作站两种范畴将可能完全合一。

计算机的飞速进步，已为利用软件实时（real-time）实现各种新型光谱干扰校正算法提供了可能。本书第 3 章至第 6 章所示的各种模拟仿真数据以及实测谱图的处理，均是利用微机软件实现的。可以相信，随着计算机技术的进步，基于微机平台软件实时实现光谱干扰的校正有着光明的前景。

7.6 DSP 芯片的进步

微电子技术的进步，使单片 DSP (digital signal processor，数字信号处理器) 芯片出现于 1979 年。现在，一般认为第一代 DSP 芯片的典型产品是 Texas Instrument 公司的 TMS32010。它将通用数字计算机与高速信号处理功能结合了起来，是专为适应高速或繁杂计算的需要，特别是为 DSP 而设计的（见表 7.4、表 7.5）。这是一种外部 16 位，内部 32 位，高度流水线化的单片微处理器。TMS32010 将高速控制器的灵活性与矢量处理器的数值计算功能结合了起来，将算术逻辑单元 (ALU)、RAM、ROM 以及 I/O 部件均集成在一块芯片上。这一芯片突破了传统的 Von-Neumann 结构，采用流水线结构与高度并行的机构，以解决“Neumann 瓶颈”的问题。TMS32010 采用了

表 7.4 几种 DSP 芯片的性能数据

| 型 号 | 功耗/W | 指令周期 /ns | 片上内存/bit | | 片外内存/bit | 字长 K/bit | 精度/bit | 乘加参数 |
|----------------|------|----------|------------------|--------------------|------------------|-----------|-----------|------|
| | | | RAM | ROM | | | | |
| ADPS2100 | 0.6 | 125 | 16×24 | | 16K×24 32K×16 | 16 | 40 | 125 |
| WEDSP16 | 0.4 | 60 | 512×16 | 2K×16 | 64K×16 | 16 | 36 | 60 |
| WEDSP32 | 2.6 | 244 | 1K×32 | 512×32 | 14K×32 | 8E 24M | 8E 32M | 244 |
| MB8764 | 0.3 | 100 | 256×16 | 1K×24 | 1K×16 | 16 | 26 | 100 |
| IMSA100 | <1.5 | | | | | 16 | 26 | 400 |
| DSP56000 | 98 | 512×24 | 512×24 2K×24 | 64K×24 128K×24 | 24 | 56 | 98 | |
| DSP56200 | | | 256×24 256×16 | | 16D 24C | 40 | 98 | |
| μ DP77×20X | 0.6 | 250 | 128×16D | 512×23P 512×23D | 16 | 16 | 500 | |

续表

| 型 号 | 功耗/W | 指令周期 /ns | 片上内存/bit | | 片外内存/bit | 字长/bit | 精度/bit | 运算时间/ns | 乘加参数 |
|---------------|------|-------------|-----------|---------|-----------|--------|--------|---------|------|
| | | | RAM | ROM | | | | | |
| μ DP77230 | 1.7 | 150 | 1K×32D | 1K×32D | 4K×32P | 8E | 8E | 150 | |
| | | | | 2K×32P | 4K×32D | 24M | 47M | | |
| MSM6992 | 0.4 | 100 | 1K×32P | 1K×32P | 64K×32P | 6E | 6E | 100 | |
| | | | | | 64K×32D | 16M | 16M | | |
| TMS320C1X | 0.2 | 200 | 256×16D | 4K×16P | 4K×16P | 16 | 32 | 320,400 | |
| | | | 288×16P | | 64K×16D | 16 | 32 | | |
| TMS32020 | 1.5 | 200 | 256×16D,P | | 64K×16P | | | 200 | |
| | | | | | | | | | |
| TMS320C25 | 1.0 | 100 | 288×16D | 4K×16P | 64K×16D | 16 | 32 | 100 | |
| | | | 256×16D,P | | 64K×16P | | | | |
| TMS320C30 | 1.0 | 60 | 2K×32D,P | 4K×32D | 16M×32D,P | 8E | 8E | 60 | |
| | | | 64×32C | P | | 24M | 32M | | |
| ZR33881 | 1.0 | | | | | 8 | 25 | 50 | |
| ZR34161 | 0.5 | 100 | 256×17D | 256×17D | 64K×16D,P | 16 | 25 | 100 | |

注:表中,D——数据;P——程序;C——快速存储;E——指数;M——尾数.

表 7.5 TMS320 系列产品的性能

| 代期 | 型 号 | 工 艺 | 周 期 /ns | 典 型 功 率/W | 数 据类 型 | 片 内存 像/B | | | 总 存 储 空 间/B | I/O | | 高 级 语 言 |
|-------|--------------|------|------------|--------------|-----------|----------|------|--------|----------------|--------|-----|-------------|
| | | | | | | RAM | ROM | EEPROM | | CACHE | 并 行 | |
| 第 一 代 | TMS32010 | NMOS | 200 | 0.9 | 16bit 整数 | 144 | 1.5K | | 4K | 8 | | |
| | TMS32010-14 | NMOS | 320 | 0.9 | 16bit 整数 | 144 | 1.5K | | 4K | 8 | | |
| | TMS32010-25 | NMOS | 160 | 0.9 | 16bit 整数 | 144 | 1.5K | | 4K | 8 | | |
| | TMS32011 | NMOS | 200 | 0.9 | 16bit 整数 | 144 | 1.5K | | 1.5K | 8 | 2 | |
| | TMS320C10 | CMOS | 200 | 0.165 | 16bit 整数 | 144 | 1.5K | | 4K | 8 | | |
| | TMS320C10-25 | CMOS | 160 | 0.2 | 16bit 整数 | 144 | 1.5K | | 4K | 8 | | |
| | TMS320E15 | CMOS | 200 | 0.3 | 16bit 整数 | 256 | | 4K | | | | |
| | TMS320C15 | CMOS | 200 | 0.225 | 16bit 整数 | 256 | 4K | | 4K | 8 | | |
| | TMS320C15-25 | CMOS | 160 | 0.25 | 16bit 整数 | 256 | 4K | | 4K | 8 | | |
| | TMS320E17 | CMOS | 200 | 0.325 | 16bit 整数 | 256 | 4K | | 4K | 8 | | |
| 第 二 代 | TMS320C17 | CMOS | 200 | 0.25 | 16bit 整数 | 256 | 4K | | 4K | 6 | 2 | |
| | TMS320C17-25 | CMOS | 160 | 0.275 | 16bit 整数 | 256 | 4K | | 4K | 6 | 2 | |
| | TMS32020 | NMOS | 200 | 1.5 | 16bit 整数 | 544 | | | 128K | 16 | 1 | 外 DMA C 编译 |
| | TMS320C25 | CMOS | 100 | 1.0 | 16bit 整数 | 544 | 4K | | 128K | 16 | 1 | 外 DMA C 编译 |
| 第 三 代 | TMS32030 | CMOS | 60 | 1.0 | 32 bit 浮点 | 2K | 4K | | 64 | 16M 不限 | 2 | 内外 DMA C 编译 |

程序与数据存储器分驻在独立地址空间的 Harvard 类型结构，使取指指令与执行指令完全重叠进行。

TMS320C30 是 DSP 芯片第三代产品的典型代表，是 CMOS 的 32 位芯片，TMS320C30 指令周期为 60 ns，每秒可进行 3 300 万次浮点运算，利用片上存储器，DMA 控制器与快速指令存储器可进一步提高性能，采用 TMS320C30 完成 1 024 点复数 FFT 运算只要 3.75 ms 时间。

1995 年推向市场的 TMS320C80 具有更为强大的功能与运算速度，其主要特点是：

- ① 每秒完成 20 亿次 RISC 类型的操作；
- ② 有 4 个 32 位使用多指令、多数据 (MIMD) 结构的先进 DSP；
- ③ 有一个 32 位 RISC (reduced instruction set computer) 主处理器，它具有一个集成的 IEEE754 浮点单元，对于 C 语言编程是最佳的；
- ④ 按字节来寻址的机构；
- ⑤ 在片 50 KB 的 SRAM；
- ⑥ 片内交叉栅 (crossbar) 允许每周期取 5 条指令和执行 10 次并行数据寻址，传输指令的速度为 1.8 GB/s，传输数据的速度为 2.4 GB/s；
- ⑦ 64 位传输控制器，对于片内和片外存储器的传输能达到 400 MB/s，动态总线宽度为 64、32、16 或 8 位，可对 64 位 VRAM/DRAM/SRAM 存储器寻址，具有 4 GB 存储器寻址空间；
- ⑧ 一个视频控制器，它具有能同时采集图像和显示图像的双帧定时器；
- ⑨ 4 个外部中断，可用边沿和电平触发；

⑩可以加入 IEEE 1149.1 试验口的在线仿真器；

⑪3.3 V 电压, T1EPIC 0.5/0.6 μm CMOS 工艺, 近 400 万只晶体管, 305 插针陶瓷 PGA 封装.

实际上, DSP 芯片所代表的硬件技术的巨大进步, 与并行阵列处理相结合, 已使高速信号的实时处理成为可能. DSP 芯片的问世与飞速发展将使近 30 年来已充分发展的各种信号处理算法(时间平均、相关分析、数字滤波、平滑处理、频谱计算、自适应信号处理等), 也包括 ICP-AES 分析中校正光谱干扰所要求的各种校正算法实时快速实现成为现实. 可以相信, 随着 DSP 芯片的进步, 基于 DSP 芯片硬件实时实现光谱干扰的校正, 有着极其美好的前景.

7.7 采用 TMS320C20 的光谱干扰实时校正系统^[145]

7.7.1 硬件设计

光谱干扰校正器的硬件是在 PC 机上采用个人仪器形式设计了一块以 TMS320C20 为核心的信号处理模板, 从而构成主从式系统, 其结构框图如图 7.1 所示. 在此系统中, 从机 TMS320C20 专作光谱干扰校正计算, 双端口 RAM 使得主从机之间可以快速地进行数据交换, 双向数据通信口的设置亦为主从机的数据通信提供了通道, 方便了编程.

美国 TI 公司的 TMS320C20 采用将程序与数据存储器分驻在独立地址空间的 Harvard 结构, 使取指与执行重叠进行. 在芯片内程序总线与数据总线彼此独立, 从而具有全速运行能力.

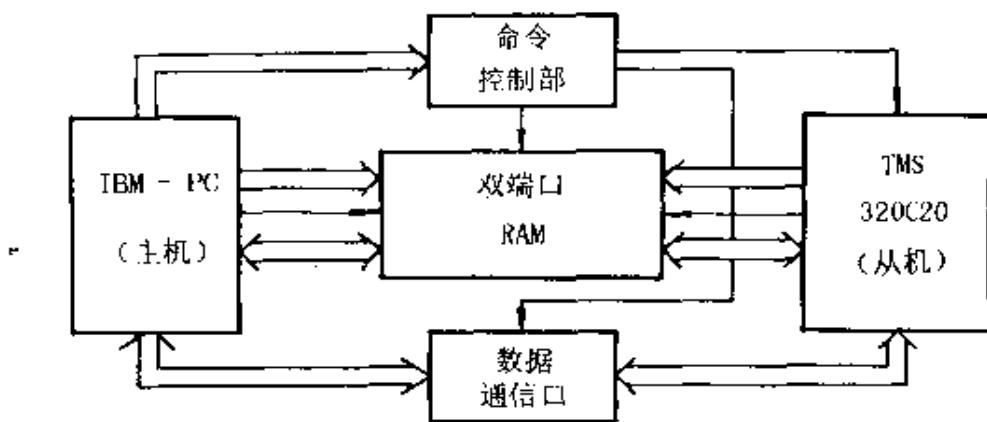


图 7.1 实时光谱干扰校正器硬件结构框图

指令周期只有 200 ns. TMS320C20 在执行指令时具有高度并行性, 它不仅有 CALU (中央算术逻辑单元), 而且还有 ARAU (辅助寄存器算术单元), 当数据在 CALU 中处理的同时, 还可以在 ARAU 中实现算术运算, 因而具有较强的数据处理能力. TMS320C20 还对 DSP 运算提供了很强的指令系统.

干扰校正器的软件由在主机上运行的主控程序和在从机上运行的干扰校正程序构成. 图 7.2 为主控程序的流程图. 主控程序不仅要进行分析方法和分析函数的选择, 而且还要为干扰校正程序准备数据, 待数据处理完毕后, 再取走数据并按选定方式输出结果. 程序设计时采用了模块化结构, 以便适应校正算法的更新发展.

7.7.2 算法公式

在原子发射光谱分析中, 大多数原子或离子的谱线波形由不均匀展宽所致. 不均匀展宽具有 Gauss 分布. 当谱线重叠时,

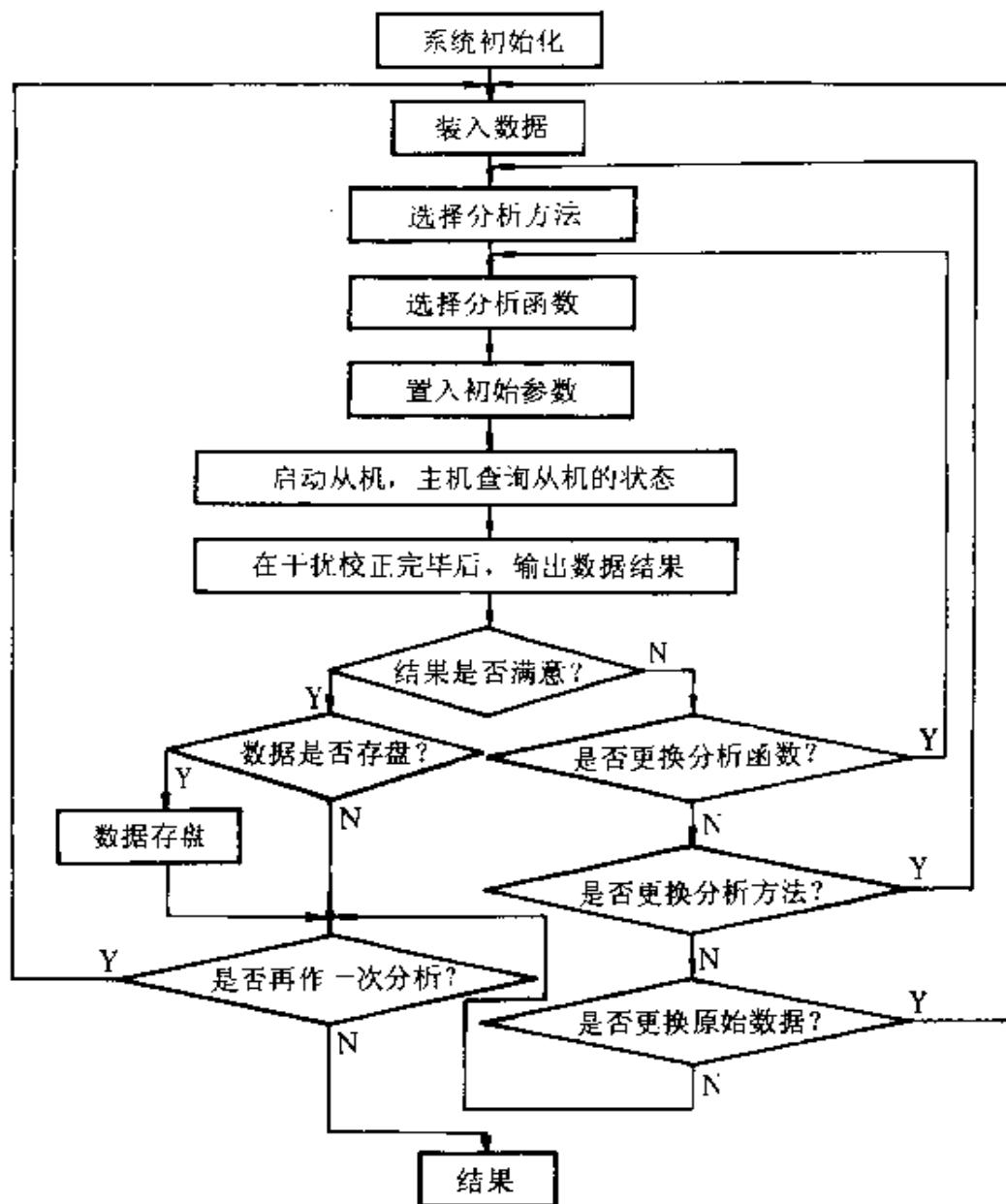


图 7.2 主控程序的程序流程图

光谱强度具有加和性。第3章的研究指出，任何实际的光谱干扰波形均可分解为若干个Gauss曲线与一个直流背景的叠加。

考虑到谱线展宽机制的复杂性，文献[87, 89]将上述光谱干扰的数学模型进一步推广到包含有Lorentz型和Pseudo Voigt型等函数的情况，而且将干扰背景值看作谱线波长的线性函数，从而更精确地模拟实际干扰谱线波形。

文献[87]采用DFP法求解这一多元函数的极小值。DFP法是将非线性问题逐次线性化，形成迭代，使准则函数逐步减小直达最小值。在迭代过程中，采取了一系列措施使得该法具有收敛范围广、收敛速度快等优点，取得了较好的效果。

模拟实验时，采用了文献[87]的算法（参看第3.3节，DFP方法用于光谱干扰的校正）。

7.7.3 实验结果

现分别在快速校正器上和PC/AT上进行了干扰校正的模拟实验，表7.6列出了一组谱线线型不同的对照模拟结果。这组数均是100个样点，相邻样点间距为0.015。图7.3是在校正器上校正前后的谱图结果。

从模拟实验结果可以看出，尽管迭代次数没什么改进，但干扰校正在快速校正器上比在PC/AT上快50~100倍。在精度方面，因为目前采用的TMS320不直接支持标准浮点操作，因此快速校正器的模拟结果误差较大。如果采用TMS320C30（浮点操作3.3亿次/s），则可大大提高精度，减少误差，而且将进一步提高校正速度。对文献[87]中的算法作进一步优化改进，使得DSP芯片用于DSP运算的指令系统的潜能充分发挥出来，也能进一步改善干扰校正速度。

表 7.6 ICP-AES 干扰校正的模拟实验

| 线型 | 峰号 | 初始参数 | | 光谱干扰校正器的运行结果 | | | | PC/AT 的运行结果 | | | | |
|---------|----|-----------------------|--------------------|--------------|-----------------------|--------------------|--------|--------------------|-----------------------|--------------------|-------|---------|
| | | λ_0/nm | σ/nm | I_0 | 拟合结果 | | 相对误差 | 运行时间 /s | 拟合结果 | | 相对误差 | 运行时间 /s |
| | | | | | λ_0/nm | σ/nm | I_0 | | λ_0/nm | σ/nm | I_0 | |
| Gauss | 1 | 10.06 | 0.60 | 110.00 | 10.00 | 0.50 | 99.95 | 3×10^{-5} | 4 | 0.825 | 10.00 | 0.50 |
| | 2 | 10.44 | 0.60 | 160.00 | 10.50 | 0.50 | 149.98 | | | | 10.50 | 0.50 |
| Lorentz | 1 | 10.06 | 0.60 | 110.00 | 10.00 | 0.50 | 100.00 | 2×10^{-5} | 4 | 0.320 | 10.00 | 0.50 |
| | 2 | 10.44 | 0.60 | 160.00 | 10.50 | 0.50 | 150.00 | | | | 10.50 | 0.50 |
| Pseudo | 1 | 10.06 | 0.60 | 110.00 | 10.00 | 0.50 | 100.02 | 3×10^{-3} | 3 | 0.660 | 10.00 | 0.50 |
| | 2 | 10.44 | 0.60 | 160.00 | 10.50 | 0.50 | 149.71 | | | | 10.50 | 0.50 |

注： λ_0 、 σ 和 I_0 分别表示谱线的中心波长、半宽度和峰值处峰强值。

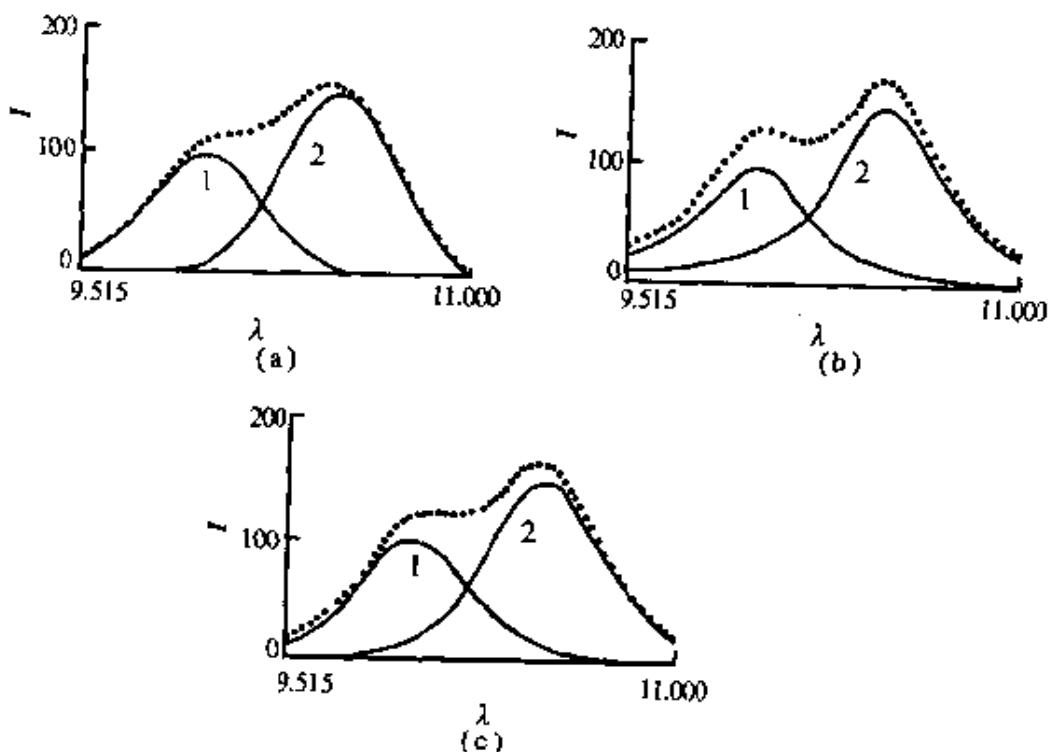


图 7.3 实时干扰校正器上干扰校正前后的谱图
……—光谱干扰谱图；——校正后分峰谱线的谱图

7.8 采用 Transputer 的光谱干扰实时校正系统^[144]

7.8.1 Transputer 介绍

Transputer T800 是英国 INMOS 公司 1985 年推出的 32 位新型处理器芯片，其结构如图 7.4 所示。

Transputer T800 主要特点如下：

- ① 处理器与存储器字长 32 位；

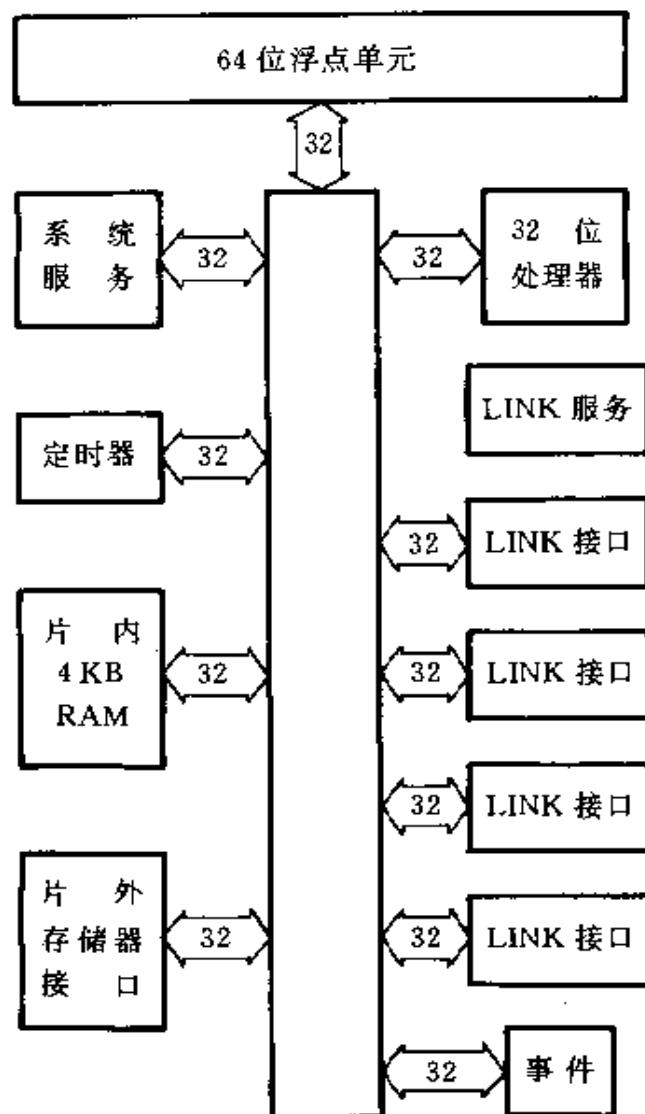


图 7.4 Transputer T800 结构示意图

- ②20 MHz 主频下处理速度达 10×10^6 条指令/s 和 1.5×10^6 次浮点运算/s；
- ③4 KB 片内 SRAM，存取时间达 50 ns；
- ④4 GB 片外直接寻址空间；

- ⑤64位片内浮点单元，符合 IEEE754 浮点运算标准；
- ⑥4个INMOS通信LINK，传输速率可达 20M 次/s；
- ⑦提供 OCCAM 并发程序设计语言，便于开发设计并行系统。

支持 Transputer 开发与应用的通用开发系统 (TDS)，可以由一般 PC 机与单片 Transputer T800 构成的模板组成，构成的系统可直接支持 C 语言、FORTRAN 语言及 PASCAL 语言等高级语言，性能优于高档微机；TDS 也可以由 PC 机与多片 Transputer T800 组成并行系统，这样的系统可以充分发挥 Transputer 特别适于并处理的优点，其性能甚至优于超级小型机。

在此仍采用上一节使用的光谱干扰校正算法。

7.8.2 实验结果

分别利用单片 T800 的 Transputer 开发系统进行光谱干扰校正实验，程序用 FORTRAN 语言编写。表 7.7 与表 7.8 分别列出了两组不同峰数、不同点数的运算结果。PC/AT 的时钟是 8 MHz，没有 80287 协处理器。表 7.7 与表 7.8 中同时将文献 [87] 与 [89] 中有关数据一并列出，以便比较。

表 7.7 100 数据点，2 个峰的实验结果

| | 相对误差 | 运行时间/s |
|---|----------------------|---------|
| 基于 TMS320C20 的光谱干扰校正器采用 TMS320C20 汇编语言 | 4.0×10^{-3} | 1.278 |
| 基于 Transputer 的光谱干扰校正器采用 FORTRAN 语言 | 2.5×10^{-5} | 0.456 9 |
| PC/AT 采用 FORTRAN 语言 | 2.5×10^{-5} | 80.0 |

表 7.8 128 数据点, 3 个峰的实验结果

| | 相对误差 | 运行时间/s |
|---|-----------------------|--------|
| 基于 TMS320C20 的光谱干扰校正器采用 TMS320C20 汇编语言 | 2.5×10^{-3} | 2.594 |
| 基于 Transputer 的光谱干扰校正器采用 FORTRAN 语言 | 1.13×10^{-4} | 0.5138 |
| PC/AT 采用 FORTRAN 语言 | 1.13×10^{-4} | 157.0 |

可以看出, 采用 DSP TMS320C20, 校正速度比 PC/AT 快了 50 多倍, 但慢于 Transputer 开发系统。这是由于 TMS320C20 本身不直接支持浮点运算, 为此必须特别编写浮点运算库; 同时为了追求运算速度, 这里采用的是指数 16 位、尾数 16 位的非标准的单精度浮点格式, 而不是指数 8 位、尾数 24 位的标准格式, 致使运算精度略有降低。

在 PC/AT 上运行通过的用 FORTRAN77 语言编写的校正程序可以不加修改直接加载到单个 T800 的 Transputer 开发系统上运行, 校正速度提高了近 200 倍, 精度与速度上都取得了满意的结果。考虑到程序是以 FORTRAN 语言这样的高级语言编写的, 若采用 OCCAM 语言甚至 Transputer 本身的汇编级语言, 则校正速度可望进一步提高。

特别需要指出的是, Transputer 的特长在于它特别适用于并行处理, 对文献 [89] 算法作进一步优化改进, 使算法能够并行构成, 以便采用多片 T800 同时运行, 则校正速度可以进一步大幅度提高。

显然, 基于新型 VLSI 技术的一些新型器件已为原子发射光谱干扰的快速校正提供了可能, 使算法、信号处理技术与

VLSI快速处理硬件进一步有机结合，将为 ICP-AES 光谱干扰的快速与实时校正的研究开辟一条新的途径.

7.9 讨 论

一位著名的科学家曾经说过：人类活动的本质就是对信息进行加工和处理.

从信息论的观点看，所谓信息 (information) 就是客观事物的时间、空间特性的总体反映，而信号 (signal) 则是观察客观事物表达其相应信息的技术手段，也就是特定信息的载体. 信息是通过信号来表达的，对信息的加工和处理，也就是对信号的加工和处理.

在 ICP-AES 分析中，样品信息正是通过原子发射光谱构成的光谱信号来表达的. ICP-AES 分析中，光谱干扰的校正研究的目的正是为了最大限度地获取人们所需要的样品信息.

本世纪 60 年代以来，数字信号处理技术有了长足的进步，显示了强大的生命力，展现了极为广阔的应用前景. ICP-AES 分析中光谱干扰的校正只是这众多应用领域中新兴的一支.

90 年代以来，信号处理的理论和方法取得了进一步的进展，表现在：①研究对象已不再限于较为简单理想的线性系统、因果最小相位系统，而是进入非线性、非因果、非最小相位系统；②在研究方法上利用了高阶统计和小波变换、分形几何等新的数学工具，因而已能有效地分析和处理多维、多信道信号，非高斯信号，非平稳信号；③在实现技术上，则是广泛地利用计算机技术以及各种软件工具，利用微电子学的最新成就，使用各种 LSI (大规模集成) 和 VLSI 的 DSP 芯片，进行实时信

号处理。

本书的研究工作已充分说明，用现代信号处理方法解决 ICP-AES 中的光谱干扰有着良好的前景。多学科间的交叉、渗透与融和，必将大大促进现代测试技术的发展，促进仪器仪表智能化的进程。

参 考 文 献

- [1] 蒲国刚等. 仪器分析原理. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1988
- [2] 陈新坤. 电感耦合等离子体光谱法原理和应用. 天津: 南开大学出版社, 1987
- [3] 陈新坤. 原子发射光谱分析原理. 天津: 天津科学技术出版社, 1991
- [4] 徐秋心. 实用发射光谱分析. 成都: 四川科学技术出版社, 1993
- [5] Montaser Akbar, Golightly D W 主编. 感耦等离子体在原子光谱分析法中的应用. 陈隆懋等译. 北京: 人民卫生出版社, 1992
- [6] Thompson M, Walsh J N 著. ICP 光谱分析指南, 符斌, 殷欣平译. 北京: 冶金工业出版社, 1991
- [7] 俞汝勤. 化学计量学导论. 长沙: 湖南教育出版社, 1991
- [8] 国家自然科学基金委员会. 分析化学: 自然科学学科发展战略调研报告. 北京: 科学出版社, 1993
- [9] Kowalski B R. Chemometrics. Analytical Chemistry, 1980, 52 (5): 112R~122R
- [10] Frank I E, et al. Chemometrics. Analytical Chemistry, 1982, 54 (5): 232R~243R
- [11] Delaney M F. Chemometrics. Analytical Chemistry, 1984, 56 (5): 261R~277R
- [12] Ramos L S, et al. Chemometrics. Analytical Chemistry, 1986, 58 (5): 294R~315R
- [13] Brown S D, et al. Chemometrics. Analytical Chemistry, 1988, 60 (12): 252R~273R
- [14] Brown S D. Chemometrics. Analytical Chemistry, 1990, 62 (12): 84R~101R
- [15] Brown S D, et al. Chemometrics. Analytical Chemistry, 1992, 64

(12): 22R~49R

- [16] Brown S D, et al. *Chemometrics. Analytical Chemistry*, 1994, 66 (12): 315R~359R
- [17] Brereton R G. *Chemometrics in analytical chemistry, A Review.* *Analyst*, 1987, 112(12): 1 635~1 657
- [18] 殷龙彪. 现代化学计量学进展. *分析化学*, 1988, 16(8): 761~766
- [19] 邓勃. 分析化学计量学的进展. *分析试验室*, 1993, 12(4): 85~91
- [20] Larivee R J, et al. Near-optimal smoothing using a maximum entropy criterion. *Analytical Chemistry*, 1992, 64 (18): 2 057~2 066
- [21] Singh A. Multivariate decision and detection limits. *Analytica Chimica Acta*, 1993, 77(2): 5~214
- [22] Boumans P W J M, et al. Detection limit including selectivity as a criterion for line selection in trace analysis using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). *Spectrochimica Acta*, 1987, 42B(6): 819~840
- [23] Phatak A, et al. An approach to interval estimation in partial least squares regression. *Analytica Chimica Acta*, 1993, 277(2): 495~501
- [24] Olsen I L B, et al. Calculation of method evaluation functions for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis for iron, manganese and titanium from metal-spiked filter samples. *Analyst*, 1992, 117(4): 707~711
- [25] Smith S J, et al. Composite multivariate quality control using a system of univariate, bivariate and multivariate quality control rules. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(14): 1 419~1 425
- [26] Caudill S P, et al. Performance characteristics of a composite multivariate quality control system. *Analytical Chemistry*, 1992, 64

- (13): 1 390~1 395
- [27] Golightly D W, et al. Optimization for inductively coupled plasma emission spectrometry by the sequential simplex method. *Spectrochimica Acta Rev*, 1991, 14(1~2): 111~123
 - [28] Cave M R, et al. Simplex optimization of response-time-limited systems. *Analytica Chimica Acta*, 1989, 223(2): 403~410
 - [29] Hedlund P, et al. Design and evaluation of modified simplex methods having enhanced convergence ability. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 259(2): 243~256
 - [30] Chen G N. Fuzzy linear-weight transformation simplex method and its application to a chemiluminescence method. *Analytica Chimica Acta*, 1990, 236(2): 495~500
 - [31] Guell O A, et al. Monte carlo optimization of graphite furnace geometry and sample distribution for copper. *Spectrochimica Acta*, 1988, 43B(4~5): 459~480
 - [32] Guell O A, et al. Monte carlo optimization of signal-to-noise ratio for electrothermal atomizers. *Spectrochimica Acta*, 1992, 47B (14): 1 535~1 544
 - [33] Sutter J M, et al. Convergence of generalized simulated annealing with variable step size with application toward parameter estimations of linear and nonlinear models. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(20): 2 383~2 386
 - [34] Kalivas J H, et al. Global optimization by simulated annealing with wavelength selection for ultraviolet-visible spectrophotometry. *Analytical Chemistry*, 1989, 61(18): 2 024~2 030
 - [35] Li T H. Optimization of calibration data with the dynamic genetic algorithm. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 268(1): 123~134
 - [36] Wienke D, et al. Multicriteria target vector optimization of analytical procedures using a genetic algorithm. *Analytica Chimica Acta*, 1993, 271(2): 253~268

- [37] Wienke D, et al. Multicriteria target vector optimization of analytical procedures using a genetic algorithm. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 265(2): 211~225
- [38] Neal S L, et al. Resolution of severely overlapped spectra from matrix-formatted spectral data using constrained nonlinear optimization. *Analytical Chemistry*, 1990, 62(7): 658~664
- [39] Zhang P X, et al. Mathematical prediction and correction of interferences for optimization of line selection in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochimca Acta*, 1993, 48B(12): 1 517~1 535
- [40] Collins J B, et al. Spectral smoothing filter for ICP-AES. *Atomic Spectroscopy*, 1990, 11(4): 109~111
- [41] Thompson, et al. Extrapolation to infinite dilution: a method for overcoming matrix effects. *J Anal At Spectrum*, 1990, 5 (8): 701 ~704
- [42] Hassan M, et al. Elimination of spectral interferences in inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy using orthogonal polynomials. *Spectrochimca Acta*, 1990, 45B(7): 19~729
- [43] Zhang Z Y, et al. Least-squares polynomial smoothing for inductively coupled plasma atomic emission spectra. *Spectroscopy Letter*, 1992, 25(3): 375~388
- [44] Brown S D. The Kalman filter in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 1986, 181: 1~26
- [45] Van Veen E H, et al. Kalman filtering of data from overlapping lines in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochimca Acta*, 1990, 45B(3): 313~328
- [46] Van Veen E H, et al. Some spectral interference studies using Kalman filtering in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochimca Acta*, 1990, 45B (10): 1 109~1 120

- [47] Van Veen E H, et al. Kalman Filtering for data reduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(14): 1 441~1 448
- [48] Van Veen E H, et al. Quantitative line selection with the Kalman filter approach for inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 1993, 48B (14): 1 691~1 701
- [49] Brindle I D, et al. Improvement of accuracy for the determination of transient signals using the Kalman filter. *J Anal At Spectrom*, 1993, 8(2): 287~292
- [50] Rutan S C, et al. Adaptive Kalman filtering used to compensate for model errors in multicomponent methods. *Analytica Chimica Acta*, 1984, 160(6): 99~119
- [51] Rutan S C, et al. Simplex optimization of the adaptive Kalman filter. *Analytica Chimica Acta*, 1985, 167: 39~50
- [52] Hayashi Y, et al. Information-based prediction of the precision and evaluation of the accuracy of the results from an adaptive filter. *Chemometrics Intelligent Laboratory System*, 1993, 20(2): 163~171
- [53] Yang J, et al. Improvement of selectivity with numerical derivative techniques in inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 1991, 46B(6~7): 953~965
- [54] Jackson R S, et al. Comparison of Fourier self-deconvolution and maximum likelihood restoration for curve-fitting. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(22): 2 557~2 563
- [55] Jutan A, et al. Spectroscopic data resolution using discriminant and eigenvalue analysis. *Process Control Qual*, 1993, 4 (4): 235~243
- [56] Al-Ammar A S. Elimination of interferences and effects from drift in working parameters in inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry by using a combination of the generalized standard-addition method and the generalized internal-reference

- method. *Spectrochimica Acta*, 1990, 45B(4~5): 359~366
- [57] Zhang Z Y, et al. Application of factor analysis to correction of spectral overlap interference in inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 1993, 48B (3): 403~412
- [58] Bauer G, et al. Selectivity and limits of detection in inductively coupled plasma optical-emission spectrometry using multivariate calibration. *Spectrochimica Acta*, 1992, 47B(1): 179~188
- [59] Boonen S, et al. Use of the simplified generalized standard additions method for calibration in solid-sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 1993, 8(5): 711~714
- [60] Ivaldi J C, et al. Advantages of coupling multivariate data reduction techniques with simultaneous inductively coupled plasma optical-emission spectra. *Spectrochimica Acta*, 1993, 48(10): 1 265 ~1 273
- [61] Keller H R, et al. Window evolving factor analysis for assessment of peak homogeneity in liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(4): 471~475
- [62] Gerritsen M J P, et al. Generalized rank annihilation factor analysis, iterative target transformation factor analysis and residual bilinearization for the quantitative analysis of data from liquid chromatography with photodiode array detection. *Analytical Chemistry*, 1992, 64(18): 2 042~2 056
- [63] Shew S L, et al. Fluorescence lifetime data analysis using simplex searching and simulated annealing. *Analytical Chemistry*, 1992, 64 (14): 1 546~1 551
- [64] Beebe K R, et al. Nonlinear calibration using projection pursuit regression: application to an array of ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 1988, 60(20): 2 273~2 278

- [65] Wu R. Monte carlo method in calculation of the melting temperature of silicate glasses. *Analytica Chimica Acta*, 1988, 210(1): 199~202
- [66] Wirsz D F, et al. Application of pattern recognition and factor analysis to inductively coupled plasma optical emission spectra. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(1): 51~57
- [67] Bernard P C, et al. Comparison and evaluation of hierarchical cluster techniques applied to automated electron probe x-ray microanalysis data. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 267(1): 81~93
- [68] Li Z, et al. Nonlinear fitting by using a neural net algorithm. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(4): 393~396
- [69] Pomeroy R S, et al. Information-based expert systems for atomic-emission spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 1991, 45(7): 1 111~1 119
- [70] Wehrens R, et al. HIPS, a hybrid self-adapting expert system for nuclear magnetic resonance spectrum interpretation using genetic algorithms. *Analytica Chimica Acta*, 1993, 277(2): 313~324
- [71] Neubock R, et al. Automated qualitative analysis by inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry based on a fuzzy reasoning scheme. *Microchemical Journal*, 1992, 45(3): 343~355
- [72] Schierle C, et al. Comparison of a neural network with multiple linear regression for quantitative analysis in ICP atomic-emission spectroscopy. *Fresenius'J Analytical Chemistry*, 1992, 344(4~5): 190~194
- [73] Schierle C, et al. Neural network approach to qualitative analysis in inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy (ICP-AES). *Fresenius'J Analytical Chemistry*, 1992, 343 (7): 561~565
- [74] Meyer M, et al. Interpretation of infrared spectra by artificial neural networks. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 265(2): 185~190

- [75] Zupan J, et al. Neural networks: A new method for solving chemical problems or just a passing phase? *Analytica Chimica Acta*, 1991, 248(1): 1~30
- [76] Eckert-Tilatta S E, et al. Development of a robotic standard addition method. *Analytica Chimica Acta*, 1991, 254(1~2): 215~221
- [77] 斯坦菲尔德 J I. 分子和辐射. 北京: 科学出版社, 1983
- [78] 不破敬一郎等. ICP 发射光谱分析. 北京: 化学工业出版社, 1987
- [79] Lim H B, et al. Extraction discharge source for inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry: spectral linewidths and interference effects. *Spectrochimica Acta*, 1993, 48B(13): 1 617~1 623
- [80] Veber M, et al. Matrix-effects studies with fused-silica aperture thermospray sample introduction to ICP-AES. *Applied Spectroscopy*, 1992, 46(10): 1 525~1 531
- [81] Van Borm W A, et al. Noise characteristics in inductively coupled plasma optical-emission spectrometry using slurry nebulization and direct-powder introduction techniques. *Analytical Chemistry*, 1990, 62(23): 2 527~2 532
- [82] De Loos-Vollebregt M T C, et al. Matrix interferences observed with a thermospray sample introduction system for inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 1991, 6(2): 165~168
- [83] Goudzwaard M P, et al. Characterization of noise in inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 1990, 45B(8): 887~901
- [84] 沈兰荪. ICP-AES 中光谱干扰的校正. 现代科学仪器, 1993(4): 13~16
- [85] 林丽霞, 沈兰荪, 曹有江. ICP-AES 中光谱干扰校正方法. 光谱学与光谱分析, 1989, 9(2): 35~38
- [86] 沈兰荪, 白梅. ICP-AES 中光谱干扰及其校正方法的研究. 数据

- 采集与处理, 1989(4): 123~124
- [87] 沈兰荪, 白梅. ICP-AES 中光谱干扰及其校正方法的研究. 光谱学与光谱分析, 1990, 10(3): 72~76
- [88] 林丽霞, 现代 ICP 光量计软件系统的设计与实现, [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 1988
- [89] 沈兰荪, 白梅. 校正电感耦合等离子体原子发射光谱中光谱干扰的一种新方法. 分析化学, 1990, 18(10): 920~924
- [90] 白梅. ICP-AES 中一种新型光谱干扰校正方法的研究, [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 1990
- [91] Jia Wenhui, Shen Lansun. A new method for correction of ICP-AES spectral interferences. In: Proc BCEIA: Spectroscopy. Beijing: Peking University Press, 1993. C33~C34
- [92] Caruana R A, et al. Fast algorithm for the resolution of spectra. Analytical Chemistry, 1986, 58(6): 1 162~1 167
- [93] Aller G C, McMEEKING R F. Deconvolution of spectra by least-squares fitting. Analytical Chemistry Acta, 1978, 103: 73~108
- [94] Caruana R A, et al. Additional capabilities of a fast algorithm for the resolution of spectra. Analytical Chemistry, 1988, 60(18): 1 896~1 900
- [95] Van Veen E H, et al. Fourier deconvolution of overlapping line pairs in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Applied Spectroscopy, 1989, 43(1): 96~103
- [96] Widrow B, Stearns D S. Adaptive signal processing. New Jersey, Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1985
- [97] Widrow B, et al. Adaptive noise canceling: principles and applications. Proceeding of the IEEE, 1975, 63(12): 1 692~1 715
- [98] 沈兰荪, 骆亚林. 用自适应滤波校正 ICP-AES 中的光谱背景干扰. 中国科学技术大学学报, 1993, 23(4): 481~484
- [99] 沈兰荪, 杨圣. ICP-AES 谱线重叠干扰的自适应校正. 中国科学技术大学学报, 1994, 24(1): 79~83

- [100] 沈兰荪, 杨圣, 用自适应滤波校正电感耦合等离子体原子发射光谱分析中的光谱干扰. 分析化学, 1994, 22(3): 223~227
- [101] Zhu Ting, Bai Mei, Shen Lansun. Research on adaptive canceling of background in interference in ICP-AES analysis. In: Proc BCEIA: Spectroscopy. Beijing: Peking University Press, 1991. C29~C30
- [102] Shen Lansun, Yang Sheng. Research on the application of adaptive filtering to correcting the spectral line overlapping in ICP-AES. In: Proc BCEIA: Spectroscopy. Beijing: Peking University Press, 1993. C55~C56
- [103] 朱霆. ICP-AES 光谱干扰自适应校正方法的研究: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 1991
- [104] 沈兰荪, 杨圣, 姚士仲. 电感耦合等离子体原子发射光谱自适应分析的新方法. 分析化学, 1996, 24(2): 188~191
- [105] 贾文辉, 沈兰荪. 用多通道系统识别方法分离 ICP-AES 光谱重叠峰, 电子测量与仪器学报, 1993, 7(1): 7~15
- [106] Jordan R, et al. Adaptive signal processing techniques: an application to Raman spectroscopy. Applied Spectroscopy, 1989, 43 (5): 750~758
- [107] Yang Sheng, Shen Lansun. Weighted increment Kalman filtering. In: Proc BCEIA: Spectroscopy. Beijing: Peking University Press, 1995: C29~C30
- [108] Shen Lansun, Yang Sheng, Yao Shizhong, Jia Kebin. Weighted increment Kalman filtering for ICP-AES. Chinese Science Bulletin, 1996, 41(11): 958~962
- [109] 杨圣, 沈兰荪. 加权增量卡尔曼滤波算法在 ICP-AES 中的应用. 分析化学进展, 1994; 973~974
- [110] 杨圣, 沈兰荪, 姚士仲. 卡尔曼滤波法的模型误差. 光谱学与光谱分析, 1995, 15(3): 67~73
- [111] 杨圣. 基于信号处理的 ICP-AES 光谱干扰校正方法的研究: [博

- 上学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 1995
- [112] Wentzell P H, et al. Parallel Kalman filter networks for kinetic methods of analysis. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 257 (1): 173 ~181
- [113] 沈兰荪, 白梅, 杨圣. 数字化谱的智能化处理. *分析化学*, 1994, 22(3): 237~240
- [114] Bai Mei, Shen Lansun, Shi Tong. Research on improvement of present ICP spectrometers by means of multivariate analysis technique. In: Proc ICEMI. Beijing: Electronic Industrial Publishing House, 1992. 516~517
- [115] Bai Mei, Shen Lansun. Intelligent processing of ICP-AES digitized spectra. In: Proc BCEIA, Spectroscopy. Beijing: Peking University Press, 1993. C53~C54
- [116] 沈兰荪. ICP-AES 数字化谱信息的智能化处理. 见: 国家自然科学基金委员会化学部编. 分析化学计量学研讨会报告摘要集. 1993. 57~58
- [117] 白梅. ICP-AES 数字化谱的智能化处理: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 1993
- [118] 沈兰荪, 林丽霞. 计算机技术在原子光谱分析仪器中的应用 (综述, 特邀报告). 见: 中国石油学会、中国化工学会编. 石油与石油化工原子光谱分析技术报告会论文集. 1987
- [119] 沈兰荪, 白梅, 陈需. 现代分析仪器的智能化 (综述). 国外分析仪器技术及应用, 1990 (2): 1~8
- [120] 沈兰荪. 智能仪器与信号处理技术. 北京: 科学出版社, 1990
- [121] 沈兰荪, 林丽霞, 许晓晖. 原子发射光谱检测电路的讨论. 计算机与应用化学, 1989, 6(3): 185~188
- [122] Shen Lansun, Bai Mei. Research of application software of modern ICP spectrometer. In: China Instrument Society. Proc MICONEX. 1990. 437~442
- [123] 林丽霞, 沈兰荪. ICP 光量计应用软件的设计. 电子测量与仪器

- 学报, 1989, 3(1): 46~53
- [124] 梁红健, 张展霞等. 应用正交设计-广义标准加入法扣除电感耦合等离子体发射光谱分析中的干扰. 光谱学与光谱分析, 1986, 6(2): 35~39
- [125] Cameron D G, Moffatt D J. A generalized approach to derivative spectroscopy. Applied Spectroscopy, 1987, 41(4): 539~544
- [126] Craven P G, et al. A simple approach to derivative spectroscopy. Spectrochimica Acta, 1988, 44A(50): 539~545
- [127] Shen Lansun, Bai Mei. Research in ICP-AES spectral interferences and its correction. In: Proc BCEIA: Spectroscopy. Beijing: Peking University Press, 1989. C29~C30
- [128] 中国科学技术大学生物医学工程跨系委员会. 神经网络及其应用. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1992
- [129] Spendley W, Hext G R, Hinsworth F R. Sequential application of simplex designs in optimisation and evolutionary operation. Technometrics, 1962, 4: 441~461
- [130] Nelder J A, Mead R. A simplex method for function minimization. The Computer Journal, 1965, 7(4): 308~313
- [131] Powell M J D. A method for minimizing a sum of squares of non-linear functions without calculating derivatives. The Computer Journal, 1965, 7(4): 303~307
- [132] Challice J S, Clarke G M. Identification of unresolved second derivative spectra. Spectrochimica Acta, 1966, 22: 63~66
- [133] 孙德敏. 工程最优化方法及应用. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1991
- [134] 谢如彪, 姜培庆. 非线性数值分析. 上海: 上海交通大学出版社, 1982
- [135] 周星风, 韩世钧. 谱图解析中重叠峰分离的计算方法研究(I). 计算机与应用化学, 1988, 5(4): 262~269
- [136] Yang J F, et al. Evaluation of the effect of wavelength positioning

- errors on Kalman filtering results in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 1992, 46(12): 1816~1821
- [137] 杨金夫等. ICP-AES 分析中用 Kalman 滤波法校正光谱干扰时波长定位误差对结果的影响及消除. *分析试验室*, 1994, 13(1): 5~9
- [138] 陈尚勤, 李晓峰. 快速自适应信息处理. 北京: 人民邮电出版社, 1993
- [139] 王宏禹. 随机数字信号处理. 北京: 科学出版社, 1988
- [140] 许树声. 信号检测与估计. 北京: 国防工业出版社, 1985
- [141] 叶庆凯, 郑应平. 变分法及其应用. 北京: 国防工业出版社, 1991
- [142] 彭旭麟, 罗汝梅. 变分法及其应用. 南京: 华中工学院出版社, 1983
- [143] 薛嘉庆. 最优化原理与方法. 北京: 冶金工业出版社, 1992
- [144] Wang Jincheng, Yu Zhengwu, Bai Mei, Shen Lansun. Real-Time Correction of spectral interference using TRANSPUTER. In: Proc BCEIA: Spectroscopy. Beijing: Peking University Press, 1991. C27~C28
- [145] 王金成, 宇正武, 白梅, 沈兰荪. 光谱干扰实时校正器的研究, *电子科学学刊*, 1991, 13(6): 632~635
- [146] Hewlett Packard. HP Test and Measurement Symposium. Beijing: China HEWLETT PACKARD, 1990
- [147] 刘家辉, 张晋龙. 信号处理. 北京: 国防工业出版社, 1989
- [148] Chatfield C, Collins A J. Introduction to multivariate analysis. London: Chapman and Hall, 1980
- [149] Fu K S. Digital pattern recognition. Berlin: Springer-Verlag, 1976
- [150] Bratchell N. Cluster analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1989 (6): 105~125
- [151] 陈尚勤, 魏鸿骏. 模式识别. 北京: 人民邮电出版社, 1984
- [152] Sharaf M A, Illman D L, Kowalski B R. *Chemometrics*. New

- York: John Wiley & Sons, 1986
- [153] Zadeh L A. Fuzzy sets. *Information and Control*, 1965 (8): 338~353
- [154] Pal S K, Majumber D K D. Fuzzy mathematical approach to pattern recognition. New Dehli: Wiley Eastern Ltd, 1986
- [155] Widrow B , et al. Stationary and nonstationary learning characteristics of the LMS adaptive filter. *Proceedings of the IEEE*, 1976, 64(8): 1 151~1 162
- [156] Widrow B, Walach E. On the statistical efficiency of the LMS algorithm with non-stationary inputs. *IEEE Transactions on Information Theory*, 1984, IT-30(2): 211~221
- [157] 潘忠孝等. 化学因子分析. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1992
- [158] Alexander S Thomas. *Adaptive signal processing theory and applications*. New York: Springer Verleg, 1986
- [159] Anderson Brian D O, Moore John B. *Optimal Filtering*. New Jersey, Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1979
- [160] Cowan C F N, Grant P M. *Adaptive Filters*. New Jersey, Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1985
- [161] Haykin Simon. *Adaptive filter theory*. New Jersey, Englewood Cliffs: Prentice-Hail, 1986
- [162] Giordano Arthur A, Hsu Frank M. *Least square estimation with applications to digital signal processing*. John Willey & Sons, 1985
- [163] Lawson Charles L., Hanson Richard J. *Solving least squares problems*. New Jersey, Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1974
- [164] Wallace R M, et al. Analysis of absorption spectra of multicomponent systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 1960, 64 (7): 899~903
- [165] Kankare J J. Computation of equilibrium constants for multicomponent systems from spectrophotometric data. *Analytical Chem-*

- istry, 1970, 42(12): 1322~1326
- [166] Malinowski E R, Howery D G. Factor analysis in chemistry. New York: John Wiley & Sons , 1980
- [167] Malinowski E R, et al. Factor analysis for isolation of the Raman spectra of aqueous sulfuric acid component. Analytical Chemistry, 1984, 56(4): 778~781
- [168] Malinowski E R. Theory of error in factor analysis. Analytical Chemistry, 1977, 49(4): 606~612
- [169] Moore G L, Bohmer R G. GENOPT, Software for the modified simplex optimization of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry and other multivariate processes. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1991(11): 97~100

- istry, 1970, 42(12): 1322~1326
- [166] Malinowski E R, Howery D G. Factor analysis in chemistry. New York: John Wiley & Sons , 1980
- [167] Malinowski E R, et al. Factor analysis for isolation of the Raman spectra of aqueous sulfuric acid component. Analytical Chemistry, 1984, 56(4): 778~781
- [168] Malinowski E R. Theory of error in factor analysis. Analytical Chemistry, 1977, 49(4): 606~612
- [169] Moore G L, Bohmer R G. GENOPT, Software for the modified simplex optimization of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry and other multivariate processes. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1991(11): 97~100