

样条小波用于电分析化学信号微分的研究

张书玲^① 郑建斌^{①*} 顾文良^① 张红权^① 侯洵^② 高鸿^①

(^①西北大学电分析化学研究所; 西安 710069; ^②西安光学和精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 西安 710068.)

*联系人, Email: zhengjb@nwu.edu.cn

摘要 通过对样条小波特性的研究发现, 如果用三次样条函数的导函数二次样条函数作为小波基函数, 其小波变换既具有去噪功能又具有微分功能. 从理论上探讨了信号的样条小波变换与信号微分的关系, 并将其应用于电分析化学信号的处理. 研究结果表明, 利用样条小波变换可以对信号微分. 与其他小波变换相比较, 样条小波变换可同时实现信号滤波和微分功能; 与数字微分和模拟微分相比较, 样条小波变换不仅具有滤波功能, 而且由于不用选择步长、RC 常数等参数, 使操作简单、计算量较小; 与用 Daubechies 函数的小波微分法比较, 该方法具有微分次数不依赖于原始数据中数据点的数目和被处理信号信噪比的高低的优点.

关键词 化学计量学 信号处理 小波变换 微分

微分运算是一种基本的数学运算方法, 在用于电分析化学信号处理时, 微分运算对于提高方法的灵敏度、分辨率有着重要作用. 实现微分的方法有两类: 一是使用电子线路对模拟信号的微分, 二是采用数值方法对数字信号的微分. 在对模拟信号微分的电路中, 需根据输入信号的频率、波形选择适当的 RC 常数; 由于信号经微分后信噪比往往下降, 在微分线路之后常需要设置一适当截止频率的低通滤波器, 从而使得微分的效果常常受到 RC 常数、滤波器的截止频率等多种因素的影响. 随着计算机技术的发展和普及, 分析仪器的计算机化已经成为一种趋势, 这就使得数字微分变得越来越重要. 数字微分的方法主要有: 用数值差商代替微分的差商法、Fourier 微分法、运用插值函数求微分的差值函数法和将微分问题转换为积分问题的积分微分法等^[1~11]. 差商法由于计算方法比较简单、计算量小, 已经成为常用的数字微分方法^[1]. 然而, 在进行数值差商时, 差商步长 h 的选择是影响数值微分性能的关键. 从误差的逼近阶来看, h 越小逼近的精度越高. 但对计算而言, h 越小会出现两个极接近的数相减, 其计算结果的有效数字将大大减少, 从而会引起较大的计算误差. Fourier 微分法只适用于偶次微分^[2, 3]. 而后两种方法由于都需要对原始数据用不同函数进行拟合从而使运算过程复杂^[5, 6].

小波变换是在 Fourier 变换基础上发展起来的一种十分有效的信号处理方法, 已经在化学信号处理中得到广泛的应用^[12~21]. 随小波基不同, 小波变换具有的性质也不同. 小波基的种类很多, 如 Haar, Mexican hat 和 Daubechies 小波基等. 一般小波变换都具有滤波功能, 而样条小波除具有一般小波变换所具有的性质以外还具有它自身的特性. 郑小萍、邹小勇等人^[16~19]曾将样条小波变换用于信号中噪音的滤除和重叠峰解析等方面的研究. 王洪等人^[20]则将样条小波变换用于确定电位滴定终点, 但需对实验数据点进行加密方可获得较好实验结果. Alexander 等人^[21]提出了采用 Daubechies 函数的小波微分法(derivative with Daubechies wavelet transform, DDWT), 但其微分的效果受原始信号的信噪比和数据点的数目影响. 本文利用三次 B 样条函数的导函数二次样条函数作为小波基函数^[22], 研究了样条小波的特性, 探讨了信号的样条小波变换用于信号微分的可能性, 获得了满意的实验结果.

1 理论

设 $\theta(x)$ 是一适当光滑的函数, 且满足条件: $\int_{-\infty}^{\infty} \theta(x) dx = 1$; $\lim_{|x| \rightarrow \infty} \theta(x) = 0$. 令 $\Psi(x) = \frac{d\theta(x)}{dx}$, 则由已知条件可求得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\theta(x)}{dx} dx = \theta(x)|_{-\infty}^{\infty} = 0;$$

故函数 $\Psi(x)$ 可看作基本小波或母小波. 函数 $f(x)$ 关于 $\Psi(x)$ 的小波变换可以写成

$$W_s f(x) = \frac{1}{s} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi\left(\frac{x-t}{s}\right) f(t) dt, \quad (1)$$

由 $\Psi(x)$ 的定义可得

$$\Psi_s(x) = \frac{1}{s} \Psi\left(\frac{x}{s}\right) = s \frac{d\theta_s(x)}{dx}.$$

因此, 方程(1)变为

$$\begin{aligned} W_s f(x) &= f(x) * \Psi_s(x) = \left(s \frac{d\theta_s(x)}{dx} \right) * f(x) = s \int \frac{d\theta_s(x-y)}{dx} f(y) dy \\ &= s \frac{d}{dx} \int \theta_s(x-y) f(y) dy = s \frac{d}{dx} (f * \theta_s)(x), \end{aligned}$$

$f * \theta_s$ 可看成是函数 $f(x)$ 用 $\theta(x)$ 按尺度 s 进行光滑的结果, $W_s f(x)$ 是在尺度 s 下光滑后函数 $f(x)$ 的一阶导数. 当 s 较小时, 用 $\theta(x)$ 对 $f(x)$ 光滑后的结果对 $f(x)$ 突变部分的位置与形态影响不大. 当 s 较大时, 则此光滑过程将 $f(x)$ 的一些细小突变消去而只剩下大尺寸的突变. 从而论证了以这样的 $\Psi(x)$ 作为小波函数的小波变换是一种先低通滤波后微分的信号处理方法.

如果取上述 $\theta(x)$ 为三次 B 样条函数, 则 $\Psi(x)$ 为二次样条函数^[23]. 由于样条函数在频域中容易给出解析式, 而且频域中信号与噪音能够明显地区分开来. 因此, 可以方便地在频域中讨论 $f(x) \in L^1(R)$ 的导函数与小波变换的特性.

令 $\hat{\theta}(\omega) = \left(\frac{\sin \omega}{\omega} \right)^4$, 则 $\hat{\Psi}(\omega) = i\omega \left(\frac{\sin \omega}{\omega} \right)^3$, 对 $f'(x)$ 作 Fourier 变换可得

$$\begin{aligned} f'^{\wedge}(\omega) &= \int e^{-i\omega x} f'(x) dx = \int e^{-i\omega x} \frac{df(x)}{dx} dx \\ &= e^{-i\omega x} f(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} + i\omega \int f(x) e^{-i\omega x} dx \quad \left(\lim_{x \rightarrow \pm\infty} f(x) = 0 \right) \\ &= i\omega \int f(x) e^{-i\omega x} dx = i\omega \hat{f}(\omega). \end{aligned} \quad (2)$$

对 $W_s f(x)$ 作 Fourier 变换, 且由时域卷积定律可得

$$\hat{W}_s f(\omega) = s \frac{d}{dx} (f * \theta_s)^{\wedge}(\omega) = i\omega s (f * \theta_s)^{\wedge}(\omega) = i\omega s \hat{f}(\omega) \hat{\theta}(s\omega). \quad (3)$$

比较方程(2)和(3), 可知方程(3)比(2)多乘一项 $s\hat{\theta}(s\omega)$. 由 $\hat{\theta}(s\omega)$ 的表达式可知该函数是一个衰减函数^[6], 即 $\lim_{|\omega| \rightarrow \infty} \hat{\theta}(\omega) = 0$. 随 s 取值不同, $\hat{\theta}(s\omega)$ 衰减速度也不同. 设当 $|\omega| \leq A_s$ (A_s 是与

s 有关的常数), 有 $\hat{\theta}(s\omega) \approx 0$, 而 A_s 与 s 成反比关系. 如果将 $\hat{\theta}(s\omega)$ 看成一个窗口函数, 则随着尺度 s 的增大窗口宽度减小, 窗口向低频方向移动. 从而进一步论证了样条小波变换除具有微分作用外, 还具有滤噪功能.

2 结果与讨论

2.1 正弦信号的样条小波变换

正弦函数 $y = \sin x$ 的导函数为 $y' = \cos x$, 它们两者之间的相位差为 $\pi/2$. 利用此性质可以检验一个运算是否具有微分的性质. 对 $\sin x (0 \leq x \leq 2\pi)$ 信号进行样条小波变换, 可得到模糊项 C_n 和细节 D_n , 取 D_n (以 D_1 为例见图 1) 经与原正弦波相比较可发现两者之间相位差正好为 $\pi/2$. 由此可见, 样条小波变换具有对信号微分的性质. 为了讨论方便起见, 我们把用样条小波变换对信号进行微分的方法称为样条小波微分法(spline wavelet differential, SWD).

2.2 方波信号的样条小波微分

比较对一个完整周期的方波信号分别进行数字微分和用样条小波变换分解 5 次的结果(取其细节 $D_1, D_2, \dots, D_5$ 作为微分结果)可发现, 小波细节与微分后函数的形状相似, 幅值大小不同. 这再次论证了该样条小波变换的确具有微分性质. 对方波信号进行样条小波变换后获得的各细节和数字微分结果作频谱分析如图 2 所示. 由图 2 可知, 小波细节与微分后信号形状在频域中有一定差别. D_1 主要分布在高频部分, $D_2 \sim D_5$ 逐渐向低频方向移动. 从这里可以看出, 小波微分是一种滤波微分, 可以利用这个特性, 通过选择合适的细节以消除噪音、扣除背景、提取有用的信息.

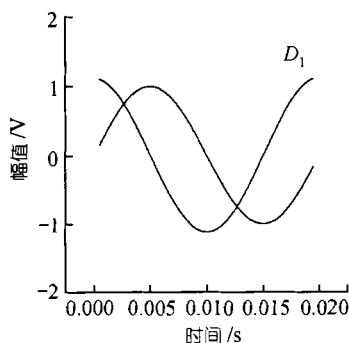


图 1 正弦信号及其样条小波变换(D_1)

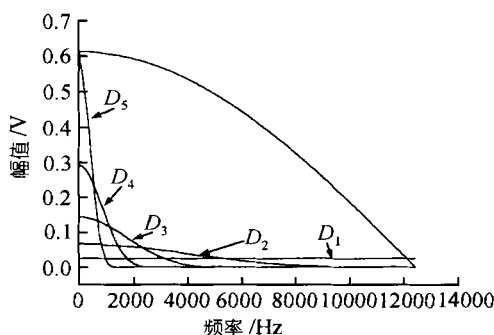


图 2 方波信号的数字微分和样条小波微分(D_n)的频谱图

2.3 样条小波微分与数字微分的比较

在给定信噪比(S_N)的情况下, 将代表噪音的随机数 R_{and} (在 $-0.5 \sim 0.5$ 之间) 加入到从 $0.5 \text{ mol/L NaOH} + 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L Pb}^{2+}$ 体系获得的 $dE/dt-t$ 信号中, 研究噪音对小波微分结果的影响. 噪音公式为

$$N_{\text{oise}} = (0.5 - R_{\text{and}}) \times Y_{\text{max}}/S_N,$$

式中 Y_{max} 为峰高最大值, N_{oise} 为噪音. 不同信噪比时的峰高测量相对误差实验结果表明, 要使微分结果的测量误差小于 $\pm 5\%$, 原信号的信噪比就应该大于 1.5. 对信噪比为 4.07 的 $dE/dt-t$ 信号分别进行数字微分和样条小波微分(取 D_3 作为小波微分结果, 见图 3(c))可得图 3. 由图 3 可见,

采用小波微分即使在原信号含有较大噪音的情况下仍然可以获得好的微分效果,而数字微分的结果必须滤波后才能用于测量.

从含有不同浓度 Pb^{2+} 的 0.5 mol/L NaOH 溶液中获得的 $dE/dt-t$ 信号进行数字微分和小波微分所得微分曲线的峰高和半峰宽列于表 1. 由表 1 可见,当 Pb^{2+} 的浓度相同时,随小波分解次数增大,样条小波微分曲线的半峰宽增大,而峰高有一最大值(D_3 或 D_4);当 Pb^{2+} 的浓度增大时,样条小波微分曲线的峰高最大值向低频方向移动. 对于 $dE/dt-t$ 信号,通常选用含有有用信息能量较大、峰形和半峰宽与数字微分相近的 D_3 ^[24, 25] 作为样条小波微分结果. 与数字微分的结果相比较,样条小波微分的峰高较高,半峰宽较宽.

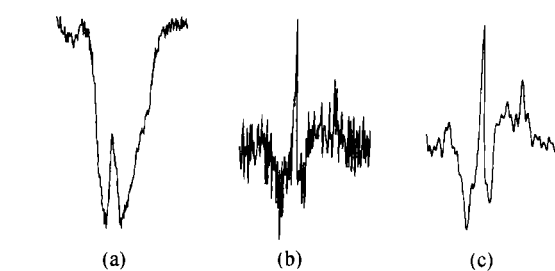


图 3 $dE/dt-t$ 信号(a)的数字微分(b)和样条小波微分(c)

表 1 小波微分与数字微分结果的比较

不同浓度的 $dE/dr-t$ 信号 / mol · L ⁻¹	小波微分					数字微分 峰高/ mV, 半峰宽/ mV
	峰高 / mV, 半峰宽 / mV					
	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	
6.0×10^{-5}	13.3, 6.1	31.2, 7.6	49.5, 7.6	38.0, 10.6		9.5, 5.7
10.0×10^{-5}	20.5, 4.6	47.9, 6.1	80.2, 6.1	82.7, 10.6	18.3, 10.7	15.0, 5.2
14.5×10^{-5}	29.6, 4.6	66.3, 4.6	143.8, 7.6	181.0, 15.2	169.7, 21.3	21.5, 3.4

2.4 样条小波微分与模拟微分的比较

对在 6.0×10^{-5} mol/L Pb^{2+} + 0.5 mol/L NaOH 体系中获得的 $E-t$ 信号(图 4(a))分别用模拟线路微分(图 4(b), 已经低通滤波器滤波)和样条小波微分(取 D_3 作为小波微分结果)处理(图 4 (c)和(d)). 比较两种处理结果可知: 由于小波变换的滤波作用,使微分后(图 4 (c))切口稍变浅,但可以再次利用小波变换的时频局域性,用小波变换分解 D_3 可得到 D_3-C_n 和 D_3-D_n , 然后对 D_3-D_n 乘以适当的系数 f , 再将 D_3-D_n 和 D_3-C_n 一起重构回 D_3 , 其结果使切口变深(图 4(d)). 由图 5 用切线法可求得 $f=7$.

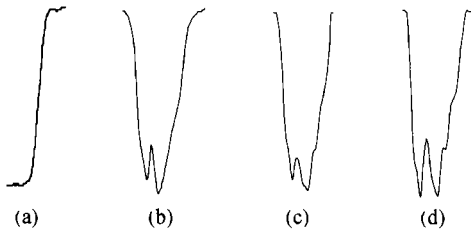


图 4 $E-t$ 信号(a)的模拟微分(b)与样条小波微分(c, d)结果的对比

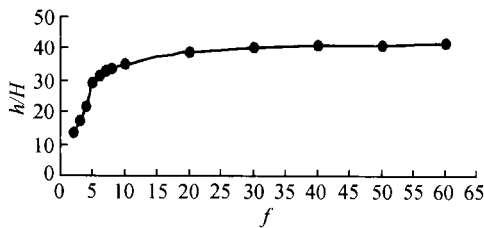


图 5 系数(f)对切口深度测量的相对误差(h/H)的影响

可见,用样条小波微分,既能够省去操作复杂的模拟线路带来的不便,又可以获得更好的微分效果.

2.5 样条小波微分在示波计时电位测定中的应用

在 0.5 mol/L NaOH 底液中,对含有不同浓度的 Pb^{2+} 的 $dE/dt-t$ 信号进行数字微分与样条小

波微分. 对 $dE/dt-t$ 信号而言, Pb^{2+} 的切口深度与浓度的回归方程为: $Y(V) = -8.849 + 3.834 \times 10^5 C(Pb)(mol/L)$, 相关系数为 0.964 1. 数字微分或小波微分(取 D_3)后, 其去极剂峰高与浓度的回归方程分别为: $Y(V) = 2.838 + 8.045 \times 10^4 C(Pb)(mol/L)$, 相关系数为 0.991 5; $Y(V) = 3.127 + 1.161 \times 10^5 C(Pb)(mol/L)$, 相关系数为 0.996 6. 可见, 经样条小波变换处理后其线性关系更好.

2.6 样条小波微分在电位滴定中的应用

用 0.098 85 mol/L $AgNO_3$ 标准溶液电位滴定法测定 KBr, 测得电位值与滴定体积的关系 ($E-V$) 曲线见图 6. 对上述曲线作一次小波变换可以得到细节 ($D_1, D_2, \dots, D_n$) 和模糊项 ($C_1, C_2, \dots, C_n$) 两个部分. 当 $n=5$ 时, 比较各细节信号中有用信息的含量可知 D_2 中能量最大. 对 D_2 再次作小波变换可以得到 $D_2-C_1, D_2-C_2, \dots, D_2-C_5$ 和 D_2-D_1, D_2-D_2 (图 6), $\dots, D_2-D_5$, 而将 $D_2-D_1, D_2-D_2, \dots, D_2-D_5$ 单独重构可得到 D_2-DB_1 (图 6), $D_2-DB_2, \dots, D_2-DB_5$. 由图 6 可以看出, 对 $E-V$ 信号进行一次小波变换得到的 D_n 就相当于原信号进行了一次微分, 再继续对 D_2 进行小波变换所得细节 D_2-D_n 及其重构后得到的 D_2-DB_n 分别相当于对原信号进行了二次微分和三次微分. 用 D_2-C_n, D_2-D_n 和 D_2-DB_n 的峰值高度对分解次数作图可得图 7. 由图 7 可知, 若利用 D_2-C_n 曲线确定滴定终点取 D_2-C_1 即可; 若用 D_2-D_n 曲线确定滴定终点可取 D_2-D_2 即可; 而用 D_2-DB_n 曲线取 D_2-DB_1 或 D_2-DB_2 较好.

从实验获得的弱酸碱的滴定曲线由于数据点不规则而往往不光滑(图 8 曲线 1). 当用样条小波微分或其他微分方法对上述电位滴定信号进行微分时, 往往会出现多个极值, 从而影响滴定终点的确定(图 8 曲线 2). 采用 Fourier 滤波平滑、三次样条平滑等经典的曲线平滑方法对微分曲线处理往往会使曲线失真. 用样条小波变换对图 8 曲线 2 所示的微分曲线进行平滑, 可以获得如图 8 曲线 3 所示的微分曲线.

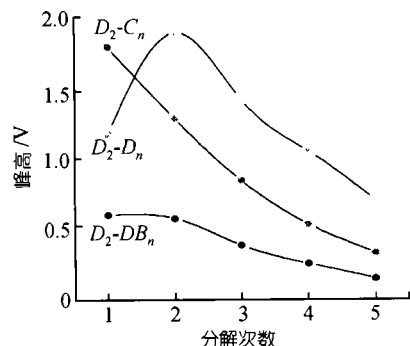


图 7 小波变换次数对变换结果的影响

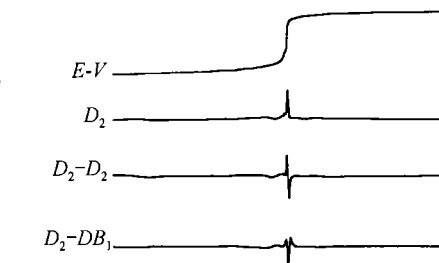


图 6 滴定曲线的样条小波微分
 D_2, D_2-D_2 和 D_2-DB_1 分别是 $E-V$ 信号的一次、二次和三次微分曲线

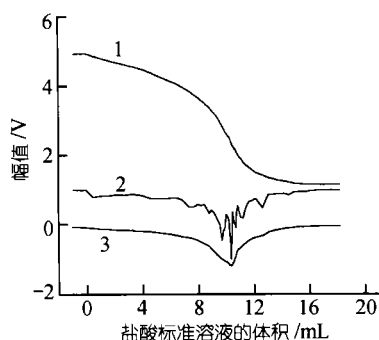


图 8 硬脂酸二乙醇酰胺电位滴定曲线
1—— $E-V$ 曲线; 2——样条小波微分曲线; 3——用样条小波平滑后的样条小波微分曲线

3 结论

对示波计时电位滴定和电位滴定等信号处理的结果表明, 与其他小波变换相比较, 样条小

波变换不仅具有可同时实现信号滤波和微分的功能,而且由于其用于曲线平滑的效果较好,因而可以很好地解决滴定曲线微分时出现多个极值的问题.与数字微分和模拟微分相比较,样条小波变换不仅具有滤波功能,而且由于不用选择步长、RC 常数等参数,使操作简单、计算量小.与 Kauppinen 等人^[4]的小波微分法比较,本文方法具有微分次数不依赖于原始数据中数据点的数目的优点.由于样条小波变换突出的特性,它必将在化学信号处理中得到广泛的应用.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:29775018)、陕西省自然科学基金(批准号:98H07)、陕西省教委专项基金、中国博士后基金和国家教育委员会骨干教师资助项目.

参 考 文 献

- 1 Meloun M, Militky J, Forina M. Chemometrics for Analytical Chemistry, New York: Ellis Horwood, 1994. 376~380
- 2 Davidg C, Douglas J M. A generalized approach to derivative spectroscopy. Applied Spectroscopy, 1987, 41(4): 539~544
- 3 Horlick G. Digital data handling of spectra utilizing Fourier transformations. Anal Chem, 1972, 44: 943~947
- 4 Kauppinen J K, Moffatt D J, Mantsch H H, et al. Fourier self-deconvolution: a method for resolving intrinsically overlapped brends. Applied Spectroscopy, 1981, 35: 271 ~ 276
- 5 Kauppinen J K, Moffatt D J, Mantsch H H, et al. Fourier transforms in the comparison of self-deconvoluted and first-order derivative spectra of overlapped bond contours. Anal Chem, 1981, 53: 1454~1457
- 6 Kauppinen J K, Moffatt D J, Mantsch H H, et al. Noise in Fourier self-deconvolution. Appl Opt, 1982, 21: 1866~1879
- 7 华中工学院数学教研室和软件教研室主编. 算法语言与计算方法. 北京: 高等教育出版社, 1997. 165~168
- 8 Barak P. Smoothing and differentiation by an adaptive—degree polynomial filter. Anal Chem, 1995, 67: 2758~2762
- 9 Savitzky A, Golay M J E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. Anal Chem, 1964, 36: 1627~1639
- 10 Steinier J, Termonia Y, Deltour J. Comments on smoothing and differentiation of data by simplified least square procedure. Anal Chem, 1972, 44: 1906~1909
- 11 Gorrry P A. General least-squares smoothing and differentiation by the convolution method. Anal Chem, 1990, 62: 570~573
- 12 郑建斌, 赵 瑞, 张红权, 等. 小波变换在化学中的应用. 分析化学, 1999, 27(7): 855~861
- 13 Fang H, Chen H Y. Wavelet analysis of electroanalytical chemistry responses and an adaptive wavelet filter. Anal Chim Acta, 1997, 346: 319~325
- 14 Zheng J B, Zhang X Q, Zhang H Q, et al. Wavelet friquency spèctrum analysis of oscillograms. Analyst, 1999, 124: 893~896
- 15 郑建斌, 张红权, 高 鸿. 小波 Fourier 自取卷积法. 中国科学, B 辑, 2000, 30(1): 21~27
- 16 郑小萍, 莫金垣, 蔡沛祥. 样条小波变换用于分辨重叠伏安峰的研究. 中国科学, B 辑, 1999, 29(2): 141~147
- 17 邹小勇, 莫金垣. 样条小波重叠峰分析. 科学通报, 1999, 44(8): 818~821
- 18 邹小勇, 莫金垣. 样条小波多重过滤的滤波分析. 科学通报, 1997, 42(4): 382~385
- 19 Zou X Y, Mo J Y. Spline wavelet analysis for voltammetric signals. Anal Chim Acta, 1997, 340: 115~121
- 20 王 洪, 潘忠孝, 张懋森, 等. 用小波变换确定电位滴定终点. 高等学校化学学报, 1997, 18(8): 1286~1290
- 21 Alexander K M, Footim C, Gao J B. Wavelet transform: A method for derivative calculation in analytical chemistry. Anal Chem, 1998, 70: 5222~5229
- 22 徐佩霞, 孙功宪. 小波分析及其应用. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996. 26~30
- 23 秦前清, 杨宗凯. 实用小波分析. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1994. 1~17
- 24 仲红波, 郑建斌, 潘忠孝, 等. 小波变换用于示波信号中有用信息提取的研究. 高等学校化学学报, 1998, 19(4): 547~549
- 25 郑建斌, 仲红波, 张红权, 等. 小波变换用于提取二次微分交流示波计时电位信号中有用信息的提取. 分析化学, 1998, 26(1): 25~28

(2000-04-18 收稿, 2000-07-14 收修改稿)