

# 信号处理技术在重叠化学信号解析中的应用<sup>3</sup>

张秀琦 刘 辉 郑建斌<sup>3 3</sup> 高 鸿

(西北大学分析科学研究所 西安 710069)

**摘 要** 重叠峰解析是目前分析化学中亟须解决的一个重要问题。化学计量学用于重叠峰解析就是借助某些数学或统计学方法,把通过化学方法和仪器未能完全分离的复合量测信号分解成几个单独组分的信号,从而从重叠谱中获取每个组分的相关信息。本文综述了几种常见信号处理技术在重叠化学信号分辨中的应用,引用文献 146 篇。

**关键词** 化学计量学 信号处理 化学信号 重叠峰分辨

**中图分类号:** O 65713; TP391 **文献标识码:** A **文章编号:** 10052281X (2002) 0320174207

## The Application of Signal Processing in Resolving Overlapping Chemical Bands

Zhang X iuqi L iu H ui Zheng J ianbin<sup>3 3</sup> K ao H ung

(Institute of Analytical Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract** Chemical signals are always multi-component systems since measurements related to the chemical composition of a substance are very complex. As a result, resolving or recovering overlapping bands has become a crucial problem encountered in analytical chemistry. Chemometrics is the discipline concerned with the application of statistical and mathematical methods, as well as those methods based on mathematical logic to chemistry. It is an alternative technique for resolving overlapping bands that cannot be instrumentally and physically resolved. In this paper, some signal processing techniques for resolution of unresolved bands are reviewed with 147 references.

**Key words** chemometrics; signal processing; chemical signals; resolution of overlapping bands

### 一、引 言

传统化学量测常采用繁琐冗长的化学分离、掩蔽和提高仪器的分辨率等方法来获得单一组分的相关信息。然而在很多情况下,仅凭化学方法和提高仪器的分辨率对多组分体系进行分辨往往是非常困难的。化学计量学的发展为解决重叠峰分辨问题提供了新的途径<sup>[1]</sup>。

化学计量学应用数学、统计学与计算机科学的

工具和手段设计或选择最优化量测方法,并通过解析化学量测数据以最大限度地获取化学及相关信息。化学计量学用于重叠峰解析,就是借助某些数学或统计学方法,把通过化学方法和仪器未能完全分离的谱峰加以分解,得到重叠峰中各子峰的相关信息(如峰位置、半峰宽、峰高度及峰面积)的估计值,这类方法统称为信号分辨。本文综述了几种常见信号处理技术在重叠化学信号分辨中的应用。

收稿: 2001 年 5 月, 收修改稿: 2002 年 2 月

3 国家自然科学基金资助项目(29775018); 教育部《高等学校骨干教师资助计划》项目(GG215027100622877); 陕西省教育厅专项基金资助项目(01JK076)

3 3 通讯联系人 e-mail: zhengjb@nwu.edu.cn

## 二、信号处理技术在重叠峰解析中的应用

### 1 Fourier 变换

在众多信号处理技术中, Fourier 变换是研究最多,也是效果较好的一种技术。尤其是快速离散 Fourier 变换算法的提出,使得 Fourier 变换技术发展较快,诞生了一系列基于 Fourier 变换的重叠信号的解析方法,如 Fourier 去卷积、Fourier 插值、Fourier 差分等。Fourier 插值的方法是 Griffiths 等<sup>[2,3]</sup>在分辨重叠光谱信号时提出的,其基本思想是首先对稀疏的信号进行 Fourier 变换,在 Fourier 谱的终端处根据需要插入零值,然后进行 Fourier 逆变换,这时新得到的数据为插值前和插入零的个数的总和,从而使其分辨率得以提高。O'Halloran 等<sup>[4,5]</sup>将 Fourier 插值的方法引入到电分析化学中,通过插值提高了电分析信号的分辨率。Fourier 卷积在电分析化学中的最主要应用是提高电化学波谱的分辨率。Grabic<sup>[6,7]</sup>采用 Fourier 卷积对交流极谱和信号比法对差示脉冲极谱重叠峰分别进行了解析,得到了较窄的波形。

在众多基于 Fourier 变换理论的重叠峰解析技术中, Fourier 去卷积是一种非常有效的重叠峰解析技术。Burger<sup>[8,9]</sup>等最早提出去卷积技术并将其用于重叠红外光谱的解析。1981 年 Kauppinen<sup>[10]</sup>等提出了傅立叶自去卷积技术(Fourier self-deconvolution, FSD),它是基于卷积定理在 Fourier 域中通过对分析信号除以去卷积函数,减小分析信号的半峰宽从而对复合信号进行分辨。因此,在去卷积操作中,去卷积函数产生了去卷积但同时也使噪音呈指数增加。去卷积函数的半峰宽愈大,分辨率则愈高但同时也大大降低了去卷积信号的信噪比和导致负旁瓣效应的产生。平滑函数提高了去卷积后信号的信噪比,但却以牺牲分辨率为代价。一般地,平滑函数的窗口愈大,所得卷积信号的信噪比就愈大,也就能很好地抑制负旁瓣效应的产生,但却降低了分辨率。所以为了获得尽可能大的分辨率和信噪比,需要对去卷积函数和平滑函数以及它们的相关参数进行优化。Kauppinen 等<sup>[11-13]</sup>曾详细讨论了信噪比与分辨率的关系,指出分析信号的信噪比直接限制了分辨率的提高,并推导了 8 种不同平滑函数信噪比与分辨率的函数关系式,同时比较了它们的平滑效果。Shimokoshi 等<sup>[14-16]</sup>对不同的去卷积函数作了深入的研究后认为: Gauss-Lorentz 的结合将不太受随机噪音和仪器因素的影响,从而产生

较好的去卷积结果。Yang<sup>[17,18]</sup>优化了 FSD 的参数,在对仪器的分辨率、去卷积函数的半峰宽以及信噪比的影响深入研究的基础上,提出了数学优化去卷积参数的方法,此方法较试验法更为有效。郑建斌等<sup>[19-21]</sup>将小波变换与 FSD 结合起来对去卷积函数和平滑函数进行了研究,即用小波变换所得的模糊像作为去卷积函数,用 B2 样条小波作为平滑函数提出了示波计时电位信号的小波 FSD。Smeller<sup>[22]</sup>用能量谱代替去卷积操作中的 Fourier 频谱,通过比较噪音与有用信息的能量谱来确定截至函数的窗口大小以减小 FSD 中固有的缺陷。

FSD 是在 Fourier 域中通过除以去卷积函数再乘以截至函数进行的,其中涉及到对原始谱、去卷积函数和截至函数的 Fourier 变换以及对原始谱的 Fourier 逆变换,从而使操作繁琐。为此 Norman<sup>[23]</sup>提出了频域里的自去卷积有限脉冲响应操作(a finite impulse response operator, FIRO)概念并给出了不同截至函数的有限脉冲响应操作的基本表达式,从而使采用单次或多次进行 FIRO 处理的去卷积方法既能消除谱峰本身所引起的重叠,还能够有效地减小由于仪器原因所导致的谱带重叠,同时又能够抑制负旁瓣效应。Friesen<sup>[16]</sup>比较了 FSD 与 FIRO 之间的关系,指出 FIRO 的使用方法以及其特点。Rex<sup>[24]</sup>将 Gauss 滤波器应用于 Lorentzian 线性光谱的 FIRO 操作以减少原始光谱因去卷积而引起的变形性,从而促进了 FIRO 去卷积方法的发展。Bialkowski 等<sup>[25]</sup>对有关有限脉冲响应和无限脉冲响应滤波器在去卷积中的应用进行了综述。

随着 FSD 的不断发展,出现了许多用于重叠峰分辨去卷积方法:如 Fourier 域去卷积<sup>[26]</sup>, Fourier 对数去卷积<sup>[27]</sup>, 参比去卷积<sup>[28]</sup>, Jansson 迭代去卷积<sup>[29]</sup>等,并且 Morawski 等<sup>[30,31]</sup>讨论 6 种最常见的去卷积程序和技术。Friesen 等<sup>[32,33]</sup>分别将 FSD、非线性 FSD 同曲线拟合结合起来用于重叠光谱的解析,使 FSD 的参数选择更加客观化的同时也较好地改善了曲线拟合的初始条件。

最大熵法<sup>[34,35]</sup>由于其较好的分辨率、压缩噪音和无须假设基本模型的特性,主要用于解决去卷积中噪音问题和提高分辨率<sup>[36]</sup>。Wang 等<sup>[37,38]</sup>对 Fourier 去卷积与最大熵法的优缺点进行了比较,结果表明当两者相结合后可以取得比其任意一种方法都好的结果。

Kauppinen 等<sup>[39,40]</sup>用 Fourier 变换对微分和自去卷积进行了理论上的表述,指出偶次微分相当于

去卷积,其最佳微分次数取决于分析信号的信噪比,并给出了信噪比与分辨率的关系式。Kalkand2 jiev<sup>[41]</sup>在对 FSD 技术进行深入研究的基础上,通过具有简单 Fourier 表达特征的连续偶次微分运算将微分与 FSD 统一起来并比较了 FSD 和微分技术的特性: FSD 在分辨重叠峰方面明显优于微分。

总之, FSD 作为一种非常有效的重叠峰分辨技术,已经广泛用于以光谱信号为主的多种重叠信号的解析。然而,在使用 FSD 进行重叠峰信号分辨时,由于各种谱线形状存在一定的差别,线性函数、光滑函数、半峰宽和截断点的选择也相应有一定的差别。譬如,红外光谱的谱线对称性好,与 Lorentzian 线形状极为相似,线性函数、半峰宽、截断点易于选择。因此, FSD 被广泛用于红外光谱<sup>[42, 43]</sup>、Raman 光谱<sup>[43, 44]</sup>、M ssbauer 光谱<sup>[45]</sup>、NMR 光谱<sup>[46]</sup>和 X 射线发射光谱<sup>[47]</sup>等重叠光谱信号的分辨。在色谱重叠峰的分辨中,由于色谱峰有严重伸肩、拖尾现象,不能较好地与 Lorentzian 线性相符。所以,对于色谱峰的去卷积主要要解决其去卷积函数的选择问题。对于不同的色谱信号,可以根据其不同的形状建立相应的模型进行去卷积。Hercules 等<sup>[48—51]</sup>分别研究了一些模型以适应于不同的色谱峰的分辨,取得了较好的效果。与光谱和色谱信号不同,电化学信号的峰形一般都存在严重的不对称现象,而且基线不稳定。因此,很难找到一种或几种函数结合作为其卷积函数实现自去卷积操作,从而限制了 FSD 在电化学信号中的应用。Eng2 blom<sup>[52, 53]</sup>详细研究了 Fourier 变换去卷积用于处理重叠伏安峰的研究,讨论了去卷积函数的选择及其对处理结果的影响。Ivanka<sup>[54]</sup>以  $I(E) = \exp(-\alpha) [1 + \exp(-\alpha)]^2$  作为去卷积函数的形式对重叠 Ti(É) 和 Cd(°) 的 DPP 重叠峰进行了处理。Pizeta 等<sup>[55, 56]</sup>将 FSD 用于分辨重叠伏安信号,循环伏安峰和吸附溶出伏安法等多种重叠电化学信号,取得了较好的分辨结果。

## 2 小波分析

小波分析是 Fourier 分析方法的突破性进展,其基本思想是将原始信号分解成一系列具有良好时频域局部化的基元信号,从而利用基元信号的各种特征来表征原始信号的局部特征,达到对信号的时频局部化分析。邵学广等<sup>[57—59]</sup>提出小波离散细节倍乘系数法并将其用于重叠色谱峰的分辨。该法的基本思想是:由于化学信号一般为具有一定分布的峰状信号,峰尖和峰谷处的频率有所不同,利用小

波变换把重叠信号分解为不同的频率成分,则某个离散细节可能为高分辨的信号成分。在此基础上,邵学广等<sup>[60, 61]</sup>提出了一个用于计算最佳分解次数的理论公式,讨论了该公式在不同分离度和不同采样频率下的适用性,并提出了在线小波变换算法并将其应用于 HPLC<sup>[62, 63]</sup>和重叠光声光谱信号的在线解析<sup>[64]</sup>。Serrai<sup>[65]</sup>和邵学广等<sup>[66]</sup>分别将小波变换应用于核磁共振谱参数的确定和重叠峰的分辨,根据小波变换的时频局域性,将各组分从混合信号中分离出来,进行定量测定。A lsberg 等<sup>[67, 68]</sup>将小波变换的多分尺度分析用于重叠光谱谱峰的识别和分辨,大大提高了分辨率。莫金垣等<sup>[69, 70]</sup>提出了样条小波分辨器技术并将其用于重叠峰的分辨。这一新颖的分辨方法从小波滤波器入手,提出了分辨因子的概念,利用它与小波滤波器作用所形成的峰分辨器作用于重叠信号从而使重叠峰的半峰宽减小而峰位置和峰面积则保持不变,同时又能使原重叠信号达到基线分离。除此以外,小波变换与其他方法结合用于重叠峰的分辨,其中小波变换多用于改善重叠信号的信噪比和数据压缩,或者用于重叠峰组分数的估计。邵学广<sup>[71]</sup>将小波变换的数据压缩与窗口因子分子相结合用于重叠色谱信号的解析,数据压缩后原始信号中的有用信息几乎没有丢失,同时还改善了信噪比,解析的速度可以大幅度提高。郑建斌等<sup>[19—21]</sup>提出了小波 FSD 并将其用于重叠示波计时电位信号的分辨。刘伟等<sup>[72]</sup>用小波神经网络解析可见重叠光谱,同时测定钨和钼。Xu<sup>[73]</sup>比较了小波变换和 FSD 在解析重叠光谱时各自优缺点,结果表明:在完全重叠的光谱峰的解析中, FSD 优于小波变换,在部分重叠的光谱解析中,小波变换优于 FSD。

## 3 曲线拟合

作为一种信号分辨技术,曲线拟合是根据最小二乘法原理,将重叠信号模拟为两个或两个以上单组分信号之和,使合成信号与实际测定的重叠信号之间误差平方和达到最小,从而将重叠信号解析为几个单组分信号。V andeginste 等<sup>[10, 74, 75]</sup>评述了影响曲线拟合结果的因素,指出曲线拟合法用于复合信号分辨时,最重要的两个问题是对不同的拟合对象需要建立与之相适应的数学模型和确立独立谱带的准确数目。除此而外,各独立组分的谱线是通过非线性最小二乘法进行反复迭代而得到的。若参数的初值、基线和模型选择不当,会导致一个含糊的解析结果或不能得到收敛的解。由此可见,曲线

拟合结果与初值的假定也有密切的关系,数据(如噪音和基线的扭曲)或初值假定中任何小小的误差都会导致拟合的严重误差。所以曲线拟合解析重叠信号的关键是各组分之间的光谱线应有足够的差异。光谱间的差异越大,用最小二乘法得到的结果越准确。当组分之间重叠程度较大时各组分的光谱特征难以分辨,此时曲线拟合法便不能成功使用。

Maddams 等<sup>[76]</sup>对于曲线拟合的数学模型作了比较全面的归纳:通常用一般已知函数的组合、统计方法、经验公式和测定的峰型来假定曲线拟合的数学模型。一般对于各种光谱信号由于其本身具有较好的对称性,通常用 Lorentz, Gauss 或这两种函数的结合作为其相应的模拟函数。对于重叠的色谱峰,由于其存在严重的拖尾现象,常用各种统计函数和经验公式作为曲线拟合的模拟函数。Grimalt 等<sup>[77,78]</sup>评述了用 Gauss 等 5 种函数来建立不同信号的数学模型所引起的拟合误差。

在进行曲线拟合前,对组分的个数作出可靠的估计是分辨获得成功的必要条件。通常用于峰个数确定以及初值确定的方法有:高阶微分、因子分析法、Fourier 微分法、Fourier 自去卷积法和小波多尺度分析等。Gourban<sup>[79]</sup>比较了几种常见数字信号处理技术在组分数测定方面的应用。微分方法<sup>[80-82]</sup>检测独立组分数度的有效性依赖于峰的分离情况,峰的宽度以及重叠谱带的相对强度。另外,由于信号微分后噪声含量将会大大增加,所以微分方法对量测信号的信噪比要求较高。Yang 等<sup>[10,83,84]</sup>将 FSD 与曲线拟合结合起来,通过曲线拟合使得 FSD 的参数选择更加客观化,通过 FSD 可以大大改善曲线拟合的初值条件。然而类似于高阶微分,噪音的含量严重限制了 FSD 对峰个数的估计。Jasse<sup>[85]</sup>将 FSD 与微分结合起来用于曲线拟合的参数估计,取得了较好的拟合结果。Gallant 等<sup>[86,87]</sup>用人工神经网络来确定独立组分数和必要的初值条件,由于神经网络可以通过对大量样本的学习建立与原信号相适应的数学模型,从而大大提高了组分数确定的准确性,降低了最终的拟合误差。邹小勇等<sup>[88,89]</sup>提出了基于小波变换的曲线拟合,其中小波变换用于提高分析信号的信噪比和改善曲线拟合的拟合条件,而曲线拟合对所提取的小波低频域信号进行参数寻优,从而将重叠信号分辨开。因子分析<sup>[90,91]</sup>主要用于曲线拟合组分数的确定,它可以在对体系并不了解的情况下,求出有贡献的因子数(即体系组分数)及各因子的性质,所以具有较好的适用性。

随着曲线拟合技术的发展,出现了一些新的重叠峰分辨拟合技术。Tauler<sup>[92,93]</sup>概述了多元曲线和自模拟曲线分辨技术,并将其用于循环伏安数据的分辨,可使其较差的分辨率提高到可以单独测定的程度。Esteban 等<sup>[94-96]</sup>将交替最小二乘法分别用于分辨单扫描、循环伏安信号和重叠色谱峰,取得了较好的分辨结果。Vandeginste<sup>[97]</sup>比较了简单曲线拟合与 Bayesian 法在分辨方面的应用,当重叠峰包含许多组分时, Bayesian 法可以获得较好的分辨结果,但需要较长的运算时间。Borgen 等<sup>[98-100]</sup>提出了自模拟曲线拟合以及迭代曲线拟合法,比较了这些方法与曲线拟合在分辨色谱峰方面的性能,对于保留体积稍有不同或保留体积相同但峰形状不同的严重重叠色谱峰,非线性联立方程的迭代法可以取得较好的结果。

#### 4 神经网络

人工神经网络是近年来迅速发展起来的一种新型信息处理手段。它是建立在现代神经科学研究成果基础之上的一种抽象的数学模型,反映了大脑功能的若干基本特征,但并非逼真的描写,只是某种简化、抽象和模拟。它不仅具有一般非线性系统的共性,而且还具备大规模并行、分布式存储和处理、很强的容错以及很强的自组织和自适应、自学习等概括和抽去信息的能力,特别适用于处理需要同时考虑许多因素和条件的、不精确和模糊的信息处理问题。Long<sup>[101]</sup>曾用神经网络法由近红外光谱图测试了模拟的二组分混合物,其结果优于主成分回归法。刘思东<sup>[102,103]</sup>将 BP 网络用于脉冲极谱法中 Pb( $^{\circ}$ )和 Ti( $\dot{E}$ )重叠信号峰的解析,并对导数脉冲伏安信号中邻间、对二硝基苯进行了同时测定,获得优于偏最小二乘法的预测结果。缪华健<sup>[104]</sup>采用从重叠峰的一阶导数曲线上取 5 个特征值作为 BP 网络的输入方法对重叠色谱峰进行分解和各子峰面积的估计,结果表明神经网络在分解精度和速度上均优于传统的垂线法和函数拟合法。由于 Mada-line 网络能将重叠光谱转换成相互不重叠的光谱,方慧生<sup>[105]</sup>将 Mada-line 网络用于分离重叠光谱对组成范围已知的灰色体系进行分析,它通过某种数学变换技术将重叠的光谱转换成不重叠的光谱,则变换后的混合物光谱可以直接给出相应的组成。由于人工神经网络在处理非线性问题时有一定的优势,Have-l<sup>[106]</sup>用人工神经网络的 BP 算法建立了毛细管电泳的分离模型,Lin 等<sup>[107]</sup>用正交实验设计于人工神经网络结合优化了 7 种食物着色剂与防腐剂的毛细管

电泳分离条件。Sena<sup>[108]</sup>将人工神经网络用于分辨重叠峰,它较其他方法具有较好的准确性和较少的计算时间。

### 5 因子分析

因子分析是研究一组变量(或样品)之间相关关系的一种多元统计方法。因子分析从一组原始观测数据出发,通过研究它的相关矩阵的内部结构,找出对度量起支配作用的为数较少的互不相关的主因子,从而揭示原始变量之间的内在联系。因子分析在多组分重叠峰解析中可以通过建立数据矩阵、矩阵分解、主因子提取和目标转换等方法将各独立组分的信号从复合的多组分信号中分辨出来,从而实现多组分的同时测定。与其它数学工具相比,因子分析的特点在于:它可研究多种类型的问题,对并不了解的体系,可求出有贡献的因子数(即体系组分数)及各因子的性质(即求出体系中各组分),进而测定出样品中各因子的含量。因子分析的类型很多,对于不同的分析对象,可以采用不同类型的因子分析。Mendieta 等<sup>[109-111]</sup>将因子分析用于 Pb(°)和 Ti(É)混合体系的导数脉冲伏安重叠峰的解析,金属离子与其络合物的伏安信号、多组分的 NMR 光谱的解析。各种目标因子分析分别用于分辨重叠峰: Sasic<sup>[112]</sup>将目标因子分析和渐进因子分析用于 1, 22-二氯乙烷、三氯乙烷和氯仿混合物的 Raman 光谱; Guesta 等<sup>[113]</sup>用进化的因子分析和迭代目标试验因子分析从混合谱中分离出纯组分; 何锡文<sup>[114]</sup>以目标因子分析法为基础,将因子分析与聚类分析结合,给出了从完全未知混合物中提取纯光谱的方法; Vandeginste<sup>[115, 116]</sup>提出了迭代目标转换方法并将其用于分辨重叠色谱峰和二极管阵列光谱, Strasters<sup>[117]</sup>对此方法与其它峰识别方法的结合进行了综述。白洁玲<sup>[118]</sup>通过迭代目标转换因子分析应用于 4 种混合色素溶液吸附伏安法波谱的解析来对其进行同时测定。Liang<sup>[119]</sup>用窗口因子分析和正交投射进行组分数测定,指出这些方法实际上非常类似。Lilley 等<sup>[120]</sup>将主成分分析方法和迭代目标转换因子分析方法用于处理光电二极管阵列检测获得的毛细管电泳数据,实现了毛细管电泳峰的鉴别和峰纯度的鉴定,测定了人尿中的氨基丙苯。Lee<sup>[121]</sup>报道了因子分析分离毛细管电泳重叠峰,实现了 5 种二硫代氨基甲酸盐(DTC)的 CE 同时测定。Keller 等<sup>[122, 123]</sup>分别综述了渐进因子分析和将渐进因子分析用于光电化学信号的分辨以及多元技术用于自动重叠色谱峰解析。进化因子分析与消秩

方法被用于重叠色谱的解析<sup>[124]</sup>、混合组分的流动注射重叠峰的解析<sup>[125]</sup>及重叠光谱分析<sup>[126]</sup>。对于色谱同光谱结合的一些重叠峰: 如 GCMS、GC2R、LC2 UV 等,各种因子分析<sup>[127, 128]</sup>借助一些其他分辨方法可以很好地进行分辨、分离和可疑成分的确定等。

### 6 Kalman 滤波

Kalman 滤波是一种最优线性递推数字滤波方法,能有效去除噪声的干扰,获得真实信号及参数的估计值,具有适应性广、计算速度快、所需内存少、适于计算机联机实现分析自动化等特点。因此在多组分共存体系测定中,利用 Kalman 滤波算法可将多组分体系中各组分的信号分离出来,从而实现多组分同时测定。Kalman 滤波被广泛用于多组分线性扫描伏安法和方波伏安重叠峰的解析<sup>[129, 130]</sup>以及重叠色谱<sup>[131]</sup>和重叠光谱<sup>[132]</sup>等信号的分辨。Rutan<sup>[133]</sup>将 Kalman 滤波用于金属配合物光谱解析,即使在自由金属离子和络合物光谱非常相似的情况下,也可以获取络合物的形成常数。但是当金属与配体的络合比较高时,由于在实际光谱和模拟光谱之间存在较大的偏差,因此影响了此方法的正确性。自适应 Kalman 滤波被用于分辨紫外可见光谱<sup>[134]</sup>、室温磷光光谱<sup>[135]</sup>、原子发射光谱<sup>[136]</sup>以及重叠色谱<sup>[137]</sup>,均取得了较好的分辨结果。Kalman 滤波分离待测组分和干扰组分的精确性和准确性可以通过信息理论进行预测和评价<sup>[138, 139]</sup>。Yu<sup>[140]</sup>提出了两种新的 Kalman 滤波法。

### 7 信号微分

对于由多个单一信号组成的复合信号,当其具有多个弱肩峰的曲线时,通过高阶微分可将它们分离为单峰,从而实现复合信号的分辨。但用导数方法检测独立组分峰的有效性很大程度上依赖于峰的分离情况、峰的宽度以及重叠谱带的相对强度。对于高阶微分,随着微分阶数的增加分离度会大大增加,但同时也会使噪音按指数形式增加。因此,采用信号微分方法进行信号分辨时,一般都要先对原始数据进行平滑处理,抑制或消除噪声影响后再进行信号微分。在实际应用中,往往是将平滑和信号微分相结合使用。通过展开从微分的重叠信号获得的方程可以实现去卷积<sup>[141]</sup>。Ozarnecki<sup>[143]</sup>对微分与去卷积时信号半峰宽变窄的原理及其特点进行了比较。Weyer<sup>[142]</sup>综述了微分指针法在近红外光谱重叠峰解析方面的应用。Liang<sup>[143]</sup>用一阶微分分离镶嵌式多波长重叠色谱峰,取得了较好的分辨率。通常微分用于分辨重叠峰会导信噪比减小,张书

玲和郑建斌、Craven、Leung 等<sup>[144—146]</sup>提出的小波微分等微分方法可以很好地解决这个问题。

### 三 展 望

怎样有效地从复合化学信号中获取某一或某几个组分的化学组成和结构的信息(即重叠峰分辨),一直是分析化学研究的一个热点。化学计量学的发展为重叠峰的分辨提供了一个有效的途径。化学计量学方法用于重叠峰分辨就是借助某些数学或统计学方法,把复合量测信号分解成某一或某几个组分的信号,从而从重叠谱中获取每个组分的相关信息。与传统的通过化学分离和提高仪器分辨率的重叠峰分辨方法相比较,化学计量学不仅具有更高的分辨率,还具有省时、省力的特点。可以预见,随着分析仪器的自动化程度的不断提高,化学计量学在复杂体系中仪器分析条件的优化、多组分分析等方面将成为一个越来越重要的工具。

### 参 考 文 献

- [1] 陆晓华(Lu X H). 化学计量学(Chemometrics). 武汉(Wuhan): 华中理工大学出版社(Huazhong University of Science and Technology Press), 1997. 1—5
- [2] Griffiths P R. Appl Spectrosc, 1975, 29: 11—14
- [3] Horlick G, Yuen W K. Anal Chem., 1976, 46: 1643—1652
- [4] O'Halloran R J, Smith D E. Anal Chem., 1978, 50: 131—139
- [5] 姚秉华(Yao B H), 王曙(Wang S). 计算机与应用化学(Computers and Applied Chemistry), 1992, 9: 237—238
- [6] Grabaric B S, O'Halloran R J, Smith D E. Anal Chim. Acta, 1981, 133: 349—358
- [7] Grabaric Z, Grabaric B Z, Esteban M, Coosassas E. Anal Chim. Acta, 1995, 312: 27—34
- [8] Burger H C, van Cittert P H. Z Physik, 1932, 79: 722—731
- [9] Burger H C, van Cittert P H. Z Physik, 1933, 81: 428—435
- [10] Kauppinen J K, Moffatt D J, Mantsh H H. Appl Spectrosc., 1981, 35: 271—276
- [11] Kauppinen J K, Moffatt D J, Cameron D G. Appl Opt., 1981, 20: 1866—1879
- [12] Lee J P, Comisarow M B. Appl Spectrosc., 1989, 43: 599—604
- [13] Verdun F R, Giansapio C, Marshall A G. Appl Spectrosc., 1988, 42: 715—721
- [14] Jones R N, Shimokoshi K. Appl Spectrosc., 1983, 37: 59—66
- [15] Susi H, Michale B D. Appl Spectrosc., 1988, 42: 819—826
- [16] Friesen W I, Michaelian K H. Appl Spectrosc., 1985, 39: 484—490
- [17] Yang W J, Griffiths P R, Byler D M, Susi H. Comput Enhanced Spectrosc., 1983, 1: 157—165
- [18] Yang W J, Griffiths P R, Byler D M, Susi H. Comput Enhanced Spectrosc., 1984, 2: 69—74
- [19] 郑建斌(Zheng J B), 张红权(Zhang H Q), 高鸿(Gao H). 中国科学(Science in China, Series B), 2000, 43: 1—9
- [20] 郑建斌(Zheng J B), 张红权(Zhang H Q), 高鸿(Gao H). 高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities), 2000, 21: 1037—1039
- [21] Zhang X Q, Zheng J B, Gao H. Analyst, 2000, 125: 915—919
- [22] Smeller L, Goossens K, Heremans K. Appl Spectrosc., 1995, 49: 1538—1542
- [23] Norman R J, Shimokoshi K. Appl Spectrosc., 1983, 37: 59—66
- [24] Rex A F. Appl Spectrosc., 1990, 44: 840—843
- [25] Bialkowski S E. Anal Chem., 1988, 60: 335A—361A, 403A—413A
- [26] Pizeta I, Lovric M, Branica M J. Electroanal Chem. Inter Electrochem., 1990, 296: 395—404
- [27] Su D, Schattschneider P. Microbeam Anal., 1990, 25: 53—55
- [28] Gibbs A, Morris Gareth A. J. Magn. Reson., 1991, 91: 77—83
- [29] Crilly P B. J. Chemom., 1991, 5: 85—95
- [30] Morawski R Z, Szczecinski L, Barwicz A. J. Chemom., 1995, 9: 3—20
- [31] Madden F N, Godfrey K R, Chappell M J, et al. J. Pharm. Biopharm., 1996, 24: 283—299
- [32] Kim R, Wigand H. Appl Spectrosc., 1996, 50: 795—804
- [33] Friesen W I, Michaelian K H. Appl Spectrosc., 1991, 45: 50—56
- [34] Mukhopadhyay R, Carlile C J, Silver R N. Physics B, 1991, 174: 546—550
- [35] Zhang Z, Guan S, Marshall A G. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 1997, 8: 659—670
- [36] Ni F, Levy G C, Scheraga H A. J. Magn. Reson., 1986, 66: 385—390
- [37] Wang Y, Weinberg W H. Surf. Sci., 1993, 287: 1102—1105
- [38] Moens P, De Volder P, Hoogewijs R, Callens F. J. Magn. Reson. Ser. A, 1993, 101: 1—15
- [39] Kauppinen J K, Moffatt D J, Mantsh H H, Cameron D G. Anal Chem., 1981, 53: 1454—1457
- [40] Richard S J, Griffiths P R. Anal Chem., 1991, 63: 2557—2563
- [41] Kalkandjiev T K, Petrov V P, Nikolov I. Appl Spectrosc., 1989, 43: 44—48
- [42] Griffiths P R, Haseth J A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. New York: John Wiley and Sons, 1986

- [43] Ozarnecki M A, Ozaki Y. Spectrochim. Acta, Part A, 1996, 52A: 1593—1601
- [44] Mosier-Boss P A, Liberman S H, Newberry R. Appl Spectrosc, 1995, 49: 630—638
- [45] Shimokoahi K, Kanzaki T, Jones R N. Appl Spectrosc, 1988, 42: 1014—1017
- [46] Liew S C, Loh K K, Tang S M. Nucl Instrum. Methods Phys Res Sect B, 1994, 73: 851—865
- [47] Hercules D M. Fresenius' J. Anal Chem., 1996, 355: 209—215
- [48] Torres-Lapasio J R, Baeza B J J, et al Anal Chem., 1997, 69: 3822—3831
- [49] Bonnot G, Febvay G. Anal Biochem., 1995, 224: 354—363
- [50] Crilly P B. J. Chemom., 1991, 5: 85—95
- [51] Brereton R G, Dunkerley S. Analyst, 1999, 124: 705—711
- [52] Engblom S O. Anal Chem., 1992, 64: 2530—2538
- [53] Engblom S O. J. Electroanal Chem., 1992, 332: 73—79
- [54] Ivanka P. Anal Chim. Acta, 1994, 285: 95—102
- [55] Pizeta I, Lovric M, Branica M. J. Electroanal Chem. Inter Electrochem., 1991, 318: 25—38
- [56] Pilo M I, Sanna G, Seeber R. J. Electroanal Chem., 1992, 323: 103—115
- [57] Shao X G, Cai W S, Sun P Y. Anal Chem., 1997, 69: 1722—1725
- [58] Shao X G, Cai W S, Sun P Y. Chemom. Intell Lab Syst, 1998, 43: 147—155
- [59] 邵学广(Shao X G), 侯树泉(Hou S Q), 方能虎(Fang N H)等. 分析化学(Chinese Journal of Analytical Chemistry), 1998, 26: 107—110
- [60] 邵学广(Shao X G), 侯树泉(Hou S Q), 赵贵文(Zhao G W)等. 分析化学(Chinese Journal of Analytical Chemistry), 1998, 26: 1428—1431
- [61] Shao X G, Hou S Q. Analytical Sciences, 1999, 15: 681—684
- [62] 邵学广(Shao X G), 蔡文生(Cai W S). 高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities), 1999, 20: 42—46
- [63] Shao X G, Hou S Q. Anal Lett., 1999, 32: 2507—2520
- [64] Shao X G, Li W, Chen G. Fresenius' J. Anal Chem., 1999, 363: 215—218
- [65] Serrai H, Senhadj L, Certaines J D, et al J. Magn Reson, 1997, 128: 1—11
- [66] Shao X G, Gu H, Wu J H, Shi Y Y. Appl Spectrosc, 2000, 54: 731—738
- [67] Alsberg B K. Anal Chem., 1999, 71: 3092—3100
- [68] Bakshi B R. J. Chemom., 1999, 13: 415—434
- [69] 郑小萍(Zheng X P), 莫金垣(Mo J Y), 蔡沛祥(Cai P X). 中国科学(Science in China), 1999, 29: 141—147
- [70] Zhang Y Q, Mo J Y, Xie T Y, Cai P X, Zou X Y. Analyst, 2000, 125: 1303—1305
- [71] Shao X G, Cai W S. J. Chemometrics, 1998, 12: 85—93
- [72] 刘伟(Liu W), 王勇明(Wang Y M), 潘忠孝(Pan Z X)等. 分析化学(Chinese Journal of Analytical Chemistry), 1997, 25: 1189—1191
- [73] 徐晓峰(Xu X F), 赵明生(Zhao M S), 胡鑫尧(Hu X R). 计算机与应用化学(Computers and Applied Chemistry), 1998, 15: 153—157
- [74] Vandeginste B G M, De Galan L. Anal Chem., 1975, 47: 2124—2132
- [75] Anderson A H, Gibb T C, Littlewood A B. Anal Chem., 1970, 42: 434
- [76] Maddams W F. Appl Spectrosc, 1980, 34: 245—266
- [77] Grimalt J O, Iturriaga H, Tomas X. Anal Chim. Acta, 1982, 139: 155—163
- [78] Olive J, Grimalt J O, Iturriaga H. Anal Chim. Acta, 1989, 219: 257—272
- [79] Goubran R A, Lawrence A H. IEEE Instrum. Meas Technol Conf, 1997, 1: 404—407
- [80] Maddams W F, Mead W L. Spectrochim. Acta, 1982, 38A: 437—442
- [81] Susi H, Byier D M. Biochem. Biophys Res Commun., 1983, 115: 391—398
- [82] Griffiths T R, King K, Hubbard H V St A, et al Anal Chim. Acta, 1982, 193: 163—171
- [83] Yang W J, Griffiths P R, Michael B D, Susi H. Appl Spectrosc, 1985, 39: 282—287
- [84] Divis R A, White R L. Anal Chem., 1989, 61: 33—37
- [85] Jasse B. in Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers New York: Plenum Publishing Corporation, 1987. 245—259
- [86] Gallant S R, Fraleigh S P, Cramer S M. Chemom. Intell Lab Syst, 1993, 18: 41—57
- [87] De Weijer A P, Lucasius C B, Buydens L, Kateman G. Anal Chem., 1994, 66: 23—31
- [88] 邹小勇(Zou X Y), 莫金垣(Mo J Y). 科学通报(Chinese Science Bulletin), 1999, 44: 818—821
- [89] Ren S X, Gao L. Talanta, 2000, 50: 1163—1173
- [90] Saurina J, Hernandez C S, Tauler R, Izquierdo R A. Anal Chim. Acta, 2000, 408: 135—143
- [91] Tauler R, Smilde A K, Henshaw J M, et al Anal Chem., 1994, 66: 3337—3344
- [92] Tauler R, Smilde A K, Kowalski B R. J. Chemom., 1995, 9: 31—58
- [93] Diaz-Cruz M S, Mendiata J, Tauler R, Esteban M. Anal Chem., 1999, 71: 4629—4636
- [94] Esteban M, Harlyk C, Rodriguez A R. J. Electroanal Chem., 1999, 468: 202—212
- [95] De Juan A, Vander H Y, Tauler R, Massart D L. Anal Chim. Acta, 1997, 346: 307—318
- [96] Cuesta S F, Rutan S C, Gil Garcia M D, et al Chemom. Intell Lab Syst, 1997, 36: 153—164
- [97] Vandeginste B G M, Kateman G, Strasters J K, et al Chromatographia, 1987, 24: 127—134

- [98] Borgen O S, Kowaiski B R. Anal. Chim. Acta, 1985, 174: 1—26
- [99] Sharaf M A. Anal. Chem., 1986, 58: 3084—3091
- [100] Allura D N J, Juvet R S Jr. J. Chromatogr., 1982, 239—249
- [101] Long J R, Gregoriou V G, Gemperline P J. Anal. Chem., 1990, 62: 1791—1797
- [102] 刘思东(Liu S D). 分析化学(Chinese Journal of Analytical Chemistry), 1997, 25: 249—252
- [103] 刘思东(Liu S D), 张卓勇(Zhang Z Y), 刘宇(Liu Y). 分析测试学报(Journal of Instrumental Analysis), 1998, 17: 33—36
- [104] 缪华健(Miu H J), 胡上序(Hu S X). 化学学报(Acta Chim. Sinica), 1997, 55: 296—301
- [105] 方慧生(Fang H S), 吴玉田(Wu Y T), 陈斌(Chen B). 分析化学(Chinese Journal of Analytical Chemistry), 1999, 27: 875—880
- [106] Havel J, Pena E M, Rojas Hernandez A, et al. J. Chromatogr. A, 1998, 793: 317—329
- [107] Lin X, He J L. 分析测试学报(Journal of Instrumental Analysis), 1998, 17(5): 54—57
- [108] Sena M M, Fernandes J C B, Rover L Jr, et al. Anal. Chim. Acta, 2000, 409: 159—170
- [109] Ni Y, Bai J, Jin L. Anal. Lett., 1997, 30: 1761—1777
- [110] Mendieta J, Diaz Cruz M S, Esteban M. Anal. Biochem., 1996, 240: 134—141
- [111] Koons J M, Ellis P D. Anal. Chem., 1995, 67: 4309—4315
- [112] Sasic S, Anticovic A, Kuzmanovic M, Jeremic M. Analyst, 1999, 124: 1481—1487
- [113] Guesta S F, Vandeginste B G, Hancewicz T M, Massart D L. Anal. Chem., 1997, 69: 1477—1484
- [114] 何锡文(He X W). 化学学报(Acta Chim. Sinica), 1995, 53: 1112—1117
- [115] Vandeginste B G, Derks W, Kateman G. Anal. Chim. Acta, 1985, 173: 253—264
- [116] Vandeginste B G, Leyten F, Gerritsen M, et al. J. Chemom., 1987, 1: 57—71
- [117] Strasters J K, Billiet H A H, De Galen L, Vandeginste B G. Chromatogr., 1987, 385: 181—200
- [118] 白洁玲(Bai J L). 高等学校化学学报(Chinese Journal of Chemistry), 1996, 17: 693—697
- [119] Xu Q, Liang Y. Chemom. Intell. Lab. Syst., 1999, 13: 511—524
- [120] Lilley K A, Wheat T E. J. Chromatogr. B: Biomed. Appl., 1996, 681(1): 67—76
- [121] Lee A W M, Chan W F, Yuen F S Y, et al. Anal. Chim. Acta, 1997, 339: 123—127
- [122] Keller H R, Massart D L. Chemom. Intell. Lab. Syst., 1992, 12: 209—224
- [123] Keesey R L, Ryan M D. Anal. Chem., 1999, 71: 1744—1752
- [124] Strasters J K, Billiet H A H, De Galen L, et al. J. Liq. Chromatogr., 1989, 12: 3—22
- [125] Schosstack K, Parekh P, Patel S, et al. J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.), 1988, 93: 256—267
- [126] Gemperline P J, Hamilton J C. J. Chemom., 1989, 3: 455—462
- [127] McCue M, Malinowski E R. J. Chromatogr. Sci., 1983, 21: 229—234
- [128] McCue M, Malinowski E R. Appl. Spectrosc., 1983, 37: 463—469
- [129] Brown T P. Anal. Chem., 1981, 53: 1410—1417
- [130] 刘思东(Liu S D), 王宗孝(Wang Z X), 王富权(Wang F Q). 分析化学(Chinese Journal of Analytical Chemistry), 1994, 22: 1022—1025
- [131] Barker T Q, Brown S D. J. Chromatogr., 1989, 469: 77—90
- [132] Ni Y Y, Selby M, Kokot S, Hodgkinson M. Analyst, 1993, 118: 1049—1053
- [133] Rutan S C, Brown S D. Anal. Chem., 1983, 55: 1707—1710
- [134] Helburn R S, Rutan S C, Pompano J, et al. Anal. Chem., 1994, 66: 610—618
- [135] Alava M F, Liu Y M, Diaz Garcia M E, Sanz Medel A. Mikrochim. Acta, 1993, 112: 47—54
- [136] Boumans P W J M. Spectrochim. Acta, Part B, 1990, 45B: 1121—1138
- [137] Jimenez Prieto R, Velasco A, Silva M, Perez Bendito D. Talanta, 1993, 40: 1731—1739
- [138] Hayashi Y, Ritan S C, Helburn R S, Pompano J M. Chemom. Intell. Lab. Syst., 1993, 20: 163—171
- [139] Rutan S C. J. Chemom., 1987, 1: 7—18
- [140] Yu B, Li M, Liu A, Li Z, Shi L, Pan Z. Anal. Chim. Acta, 1993, 277: 199—204
- [141] Saitoh N, Gohshi Y. Chemom. Intell. Lab. Syst., 1989, 6: 291—300
- [142] Weyer L G. In Analytical Applications of Spectroscopy (eds Creaser C S, Davies A M C). London: R. Soc. Chem., 1988: 437—442
- [143] Liang Y, Manne R, Kvalheim O M. Chemom. Intell. Lab. Syst., 1994, 22: 229—240
- [144] 张书玲(Zhang S L), 郑建斌(Zheng J B), 顾文量(Gu W L)等. 科学通报(Chinese Science Bulletin), 2000, 45: 2392—2397
- [145] Craven P G, Fairhurst S A, Sutcliffe L H. Spectrochim. Acta, Part A, 1988, 44A: 539—545
- [146] Leung A K M, Chau F T, Gao J B. Anal. Chem., 1998, 70: 5222—5229