

① 313-316

## 小波变换用于示波计时电位法中重叠峰解析

张红权<sup>1</sup>, 郑建斌<sup>1</sup>, 仲红波<sup>1</sup>, 潘忠孝<sup>2</sup>, 张懋森<sup>2</sup>

0657  
0174.22

(1. 西北大学 电分析化学研究所, 陕西 西安 710069; 2. 中国科学技术大学 应用化学系, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 基于小波变换的分频及时移不变性, 将小波变换用于示波计时电位法中重叠峰解析的研究。探讨了极化电流大小、频率和示波信号中噪音、分解次数等因素对小波变换结果的影响。实验结果表明: 小波变换能从含有噪音和背景的信号中提取有用信息, 使信号中重叠峰获得了较好的分离, 可用于多组分的定量分析。

**关键词:** 化学计量学; 信号处理; 示波分析; 小波变换; 重叠峰解析

示波计时电位法

**中图分类号:** O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274 X (1999)04-0313-04

小波变换是继傅里叶分析后在调和分析领域中发展起来的一种强有力的信号处理工具。它具有 Fourier 分析、Gabor 变换、Vignier-Wille 分布等其他许多信号处理方法所不具备的正交性、方向选择性、时-频局域性、时移不变性等优良特性<sup>[1]</sup>。因此, 小波变换不仅可以用于信号滤波、信号奇异性提取、暂态信号检测、基线扣除, 而且能用于信号数据压缩等方面<sup>[2]</sup>, 成为化学计量学的重要组成部分。在解析重叠峰方面, 小波变换克服了曲线拟合法、傅里叶分析法、卡尔曼滤波、因子分析等常用的重叠峰解析方法的局限性(如参数不易确定、组分数难以判断、峰形和峰位容易漂移、数学处理过程复杂等), 具有快速、准确、解析效果好等特点。本文将小波变换用于示波计时电位信号中去极剂重叠峰的解析, 获得了满意的结果。

### 1 基本原理

示波计时电位信号  $f(t)$  一般都是能量有限的,

$$\text{满足} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} |f(t)|^2 dt < \infty,$$

则其小波变换  $Wf(s, x)$  定义为信号和小波基函数的卷积, 即

$$Wf(s, x) = Wf_s(x) = f * \Psi_s(x) =$$

$$\frac{1}{s} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \Psi\left(\frac{x-t}{s}\right) dt.$$

$$\text{其中} \quad \Psi_s(x) = \frac{1}{s} \Psi\left(\frac{x}{s}\right) \quad (s \neq 0)$$

小波变换的分频性质:

利用小波变换的 Mallat 算法, 可将示波计时电位信号  $f(t)$  分解成不同的通道成分。

$$\text{设} f(t) \in V_{J_1}, f(t) = A_{J_1} f(t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} C_{J_1, k} \varphi_{J_1, k},$$

$$\text{则} f(t) = A_{J_2} f(t) + \sum_{j=J_1+1}^{J_2} D_j f(t).$$

其中  $A_{J_2} f(t)$  是信号频率低于  $2^{-J_2}$  的成分, 用于提取慢变、轮廓、边缘一类的基本特征, 是信号  $f(t)$  在尺度  $2^{m_0}$  的“模糊的像”。 $D_j f(t)$  是  $f(t)$  的频率介于  $2^{-j}$  与  $2^{-(j-1)}$  的成分, 用于所在尺度上作细化处理, 反映信号  $f(t)$  的奇异性与突变性。小波变换的时移不变性:

设  $\tau \in R$ ,  $f(t)$  的平移记为

$$f_\tau(t) = f(t - \tau),$$

$$\text{则} (W_\tau^j f_\tau)(t) = W_\tau^j(f_\tau(t)) =$$

$$\frac{1}{2^j} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t - \tau) \Psi\left(\frac{x-t+\tau}{2^j}\right) dt.$$

收稿日期: 1998-09-14

基金项目: 国家自然科学基金(29775018); 陕西省自然科学基金资助项目(98H07); 陕西省教委专项科研基金资助项目(97JK064); 中国博士后基金资助项目

作者简介: 张红权(1975-), 男, 陕西兴平人, 西北大学硕士生, 主要从事化学计量学研究。

上式表明  $f(t)$  的平移的二进小波变换等于它的二进小波变换的平移, 故二进小波变换保持信号的平移不变量。因此, 若信号  $f(t)$  具有某种性质则对应的  $W_{\lambda}f(t)$  也具有这种性质。

本文将小波变换的分频性质和时移不变性用于  $dE^{3.5}/dt^{3.5}-t$  信号中重叠峰分辨的研究, 获得了满意的结果。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

HP54501A 数字示波器(美国惠普公司); 586 计算机; XD24 超低频函数发生器(天津电子仪器厂);  $1.000 \times 10^{-2}$  mol/L  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  储备液; 0.5 mol/L  $NH_4Ac$  溶液用分析纯试剂配制。实验中采用三电极系统, 悬汞电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片电极为对电极。数据处理用 Haar 小波函数, 采用离散二进制小波变换的分解与重建算法; 所用小波变换程序用 Borland C++ 编写。

### 2.2 实验方法

循环计时电位装置见文献[3]。吸取一定量的去极剂和底液 50.0 mL 于 100 mL 小烧杯中, 插入电

极, 调节适宜的搅拌速度, 调节交流和直流电流使支持电解质的  $E-t$  曲线正负两端的时滞长度相等, 且使其占空比为 65%~75%。然后, 转换成  $dE/dt-t$ ,  $d^{2.5}E/dt^{2.5}-t$ ,  $d^{3.5}E/dt^{3.5}-t$  示波计时电位曲线, 用数字示波器选择和采集示波信号并转存至计算机中, 再用小波变换程序对采集的数据进行处理。

## 3 结果与讨论

### 3.1 极化电流频率对重叠峰的分高度及小波变换结果的影响

在 0.5 mol/L  $NH_4Ac + 2.8 \times 10^{-4}$  mol/L  $Pb^{2+} + 2.4 \times 10^{-4}$  mol/L  $Cd^{2+}$  体系中, 对极化电流的频率不同时获得的  $dE^{3.5}/dt^{3.5}-t$  信号进行了 4 次小波分解, 分别计算小波变换后各细节中  $Pb^{2+}$  与原信号中  $Pb^{2+}$  的峰高百分比 ( $D_n/U_0(\%)$ ) 以及  $Pb^{2+}$  与  $Cd^{2+}$  峰信号的分高度(表 1)。分离度的计算公式为

$$R_s = \frac{2 \times (x_{Pb^{2+}} - x_{Cd^{2+}})}{W_{Pb^{2+}} + W_{Cd^{2+}}}$$

式中  $x_{Pb^{2+}}$ ,  $x_{Cd^{2+}}$  分别为  $Pb^{2+}$  与  $Cd^{2+}$  信号峰的位置,  $W_{Pb^{2+}}$ ,  $W_{Cd^{2+}}$  为其信号峰的半峰宽。

表 1 极化电流的频率对重叠峰的分高度及变换结果的影响

Tab. 1 Effect of frequency of alternating current on the transform results and resolution of overlapped peaks

频率/Hz	$D_1 \cdot U_0^{-1} / \%$	$D_2 \cdot U_0^{-1} / \%$	$D_3 \cdot U_0^{-1} / \%$	$D_4 \cdot U_0^{-1} / \%$	$R_s$
25	53.64	24.36	21.10	2.52	1.93
35	50.11	33.11	22.86	3.84	1.54
50	11.87	28.66	37.52	20.74	1.17
75	6.26	22.72	44.60	27.54	0.81
85	2.4	9.08	22.42	45.82	0.65

由表 1 可见, 随着输入电流频率的增加,  $Pb^{2+}$  与  $Cd^{2+}$  的信号峰间的分离度变小; 随着输入电流频率的增加, 信号在各细节中的含量向低频方向移动。

### 3.2 噪音对小波变换结果的影响

将在  $1.21 \times 10^{-4}$  mol/L  $Pb^{2+} + 1.23 \times 10^{-4}$  mol/L  $Cd^{2+} + 1.23 \times 10^{-4}$  mol/L  $Zn^{2+} + 0.5$  mol/L  $NH_4Ac$  体系中获得的  $dE^{3.5}/dt^{3.5}-t$  信号与不同量的 Gaussian 白噪音相加, 使  $Pb^{2+}$  的信噪比分别为 4.85, 4.06, 2.95, 对这些信噪比不同的  $dE^{3.5}/dt^{3.5}-t$  信号进行 3 次小波分解, 选择  $D_3$  为研究对象。可以

发现不同信噪比信号的  $D_3$  中信号峰的高度与形状以及噪音的含量基本相同。因此结合前文[4]中的研究可见: 在一定的信噪比范围, 选择适当的分解次数, 测量结果基本不受噪音的影响。

### 3.3 分解次数对示波信号小波变换结果的影响

对在  $3.1 \times 10^{-5}$  mol/L  $Pb^{2+} + 0.5$  mol/L  $NH_4Ac$  体系中获得的  $dE/dt-t$ ,  $dE^{2.5}/dt^{2.5}-t$ ,  $dE^{3.5}/dt^{3.5}-t$  信号分别进行 5 次小波分解, 计算各细节中  $Pb^{2+}$  与原信号中  $Pb^{2+}$  的峰高百分比 ( $D_n/U_0(\%)$ ) 结果列于表 2。由表 2 可见: 对于不同的示波计时电位

信号,其主要的信号强度在小波变换后各细节中的分布也不同。随着示波计时电位信号微分次数的增加,信号强度在小波变换各细节中的分布向高频部

分移动,故对不同的示波计时电位信号要选择不同的细节作为研究对象。

表 2 分解次数对示波信号小波变换结果的影响

Tab. 2 Effect of the decomposition frequency on the transform results

信 号	$D_1 \cdot U_0^{-1} / \%$	$D_2 \cdot U_0^{-1} / \%$	$D_3 \cdot U_0^{-1} / \%$	$D_4 \cdot U_0^{-1} / \%$	$D_5 \cdot U_0^{-1} / \%$
$dE/dt-t$	4.03	11.65	27.76	35.48	21.05
$dE^{2.5}/dt^{2.5}-t$	11.16	28.23	43.37	15.23	4.25
$dE^{3.5}/dt^{3.5}-t$	15.64	38.96	37.80	4.57	2.43

3.4 小波变换用于重叠峰的解析

在含有不同浓度的  $Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}$  的 0.5 mol/L  $NH_4Ac$  底液中,当  $i_1=0.046$  mA,  $i_0=0.330$  mA,  $E=-0.995$  V(vs SCE),  $E-t$  曲线时滞百分比为 65%~75% 范围时,去极剂  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  峰由于峰电位相接近及充电电流等因素的影响而使峰发生相互重叠,难以进行准确测定。运用小波变换对  $Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}$  浓度分别为  $1.1 \times 10^{-5}$  mol/L,  $1.1 \times 10^{-5}$  mol/L,  $1.3 \times 10^{-5}$  mol/L 的信号进行 4 次分解,其中细节  $D_1$  中主要含有高频噪音,  $D_4$  中仅含有部分峰信号。由图 1 可见,可选用细节  $D_2, D_3$  作为检

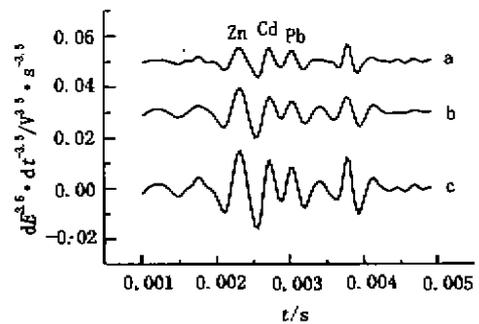


图 2 WT 用于  $dE^{3.5}/dt^{3.5}-t$  信号重叠峰的解析  
Fig. 2 Application of WT in resolving overlapped peaks of  $dE^{3.5}/dt^{3.5}-t$

- a  $D_2$  进行 WT 后的细节  $C_1D_2$
- b  $D_3$  进行 WT 后细节  $D_2D_3$  和  $D_3D_3$  重构的结果
- c 用细节  $C_1D_2, D_2D_3$  和  $D_3D_3$  重构的结果

3.5 小波变换示波计时电位法在定量分析中的应用

在 0.5 mol/L  $NH_4Ac$  底液中,对含有不同浓度  $Pb^{2+}$  的  $dE^{3.5}/dt^{3.5}-t$  信号进行小波变换,其去极剂峰高与浓度的校正曲线 ( $R_{pb}=0.9894$ ) 与变换后的校正曲线 ( $R_{pb}=0.9937$ ) 见图 3。可见对于单组分体系,小波变换后的线性关系更好。

图 4 是对在 0.5 mol/L  $NH_4Ac$  底液中,含有不同浓度  $Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}$  的  $dE^{3.5}/dt^{3.5}-t$  信号进行小波变换所得到的各去极剂峰高和其浓度的校正曲线 (相关系数分别为  $R_{pb}=0.9983, R_{cd}=0.9962, R_{zn}=0.9906$ )。可见,经小波变换对重叠峰解析后,各组线性关系保持良好。

3.6 小波变换用于重叠峰解析的特点

小波变换用于示波计时电位法中重叠峰分辨,能够在保证各峰的位置基本不变的情况下,使重叠峰得到解析,而且解析后获得峰高与浓度之间的线性关系良好,可用于多组分的定量分析。

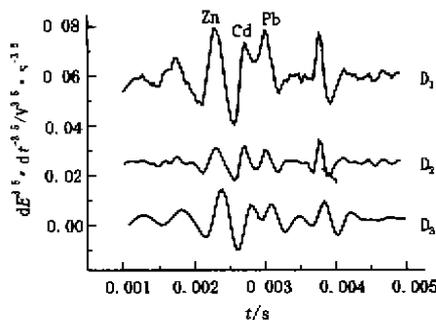
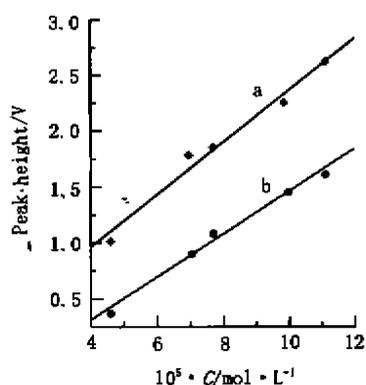


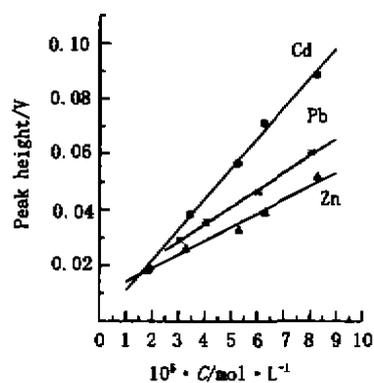
图 1  $dE^{3.5}/dt^{3.5}$  信号的 WT

Fig. 1 The wavelet transform of  $dE^{3.5}/dt^{3.5}-t$  signal

测信号。然而,在  $D_2$  中重叠峰虽然分解较完全,噪音含量却较大;  $D_3$  中噪音虽然含量少,但重叠峰没有完全分解。因此,我们对  $D_2, D_3$  细节再分别进行小波变换分解,  $D_2$  进行小波变换后,其细节  $C_1D_2$  滤除了高频噪音,并含有大部分信号;  $D_3$  进行小波变换后其细节  $D_2D_3$  和  $D_3D_3$  中重叠峰得到了完全分离,大部分信号也包含在其中。因此,分别选择  $D_2, D_3$  细节分解后  $CD_2, D_2D_3$  和  $D_3D_3$  进行重构作为研究对象 (图 2)。对比  $D_2, D_3$  细节可知,经  $CD_2, D_2D_3$  和  $D_3D_3$  进行重构的信号具有信噪比高、重叠峰分解完全的特点,适于定量分析。

图 3  $Pb^{2+}$  的校正曲线Fig. 3 Calibration curves for  $Pb^{2+}$ 

a WT 前 b WT 后

图 4  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  的校正曲线Fig. 4 Calibration curves of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ 

### 参考文献:

- [1] 卢小泉, 莫金垣. 分析化学计量学中的新方法——小波分析[J]. 分析化学, 1996, 24(9): 1 100-1 106.
- [2] 徐佩霞, 孙功宪. 小波分析与应用实例[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996.
- [3] 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的提取的研究[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(4): 547-549.
- [4] 郑建斌, 仲红波, 潘忠孝, 等. 小波变换用于二次微分交流示波计时信号中有用信息的提取[J]. 分析化学, 1998, 26(1): 25-28.

(编辑 时亚丽)

## Investigation on application of wavelet transform in resolving overlapped peaks in oscillographic chronopotentiometry

ZHANG Hong-quan<sup>1</sup>, ZHENG Jian-bin<sup>1</sup>, ZHONG Hong-bo<sup>1</sup>,  
PAN Zhong-xiao<sup>2</sup>, ZHANG Mao-sen<sup>2</sup>

(1. Institute of Electroanalytical Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Based on properties of frequency decomposition and time-shift invariety of wavelet transform, the transform was applied in study of resolving overlapped peaks in oscillographic chronopotentiometry. Effect of polarized current, frequency, noise in oscillographic signal and decomposition frequency on results of wavelet transform was investigated. Experimental results showed that wavelet transform is able to recover useful information from the oscillographic signal with noise and background signal. Overlapped peaks in oscillographic chronopotentiometry is resolved completely, which can be used in quantitative analysis of multi-component.

**Key words:** chemometrics; signal processing; wavelet transform; oscillographic analysis; resolution of overlapped peaks