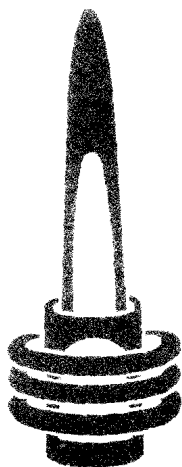




ICP - AES
光谱干扰
校正方法的研究

沈兰荪 著





ICP-AES

光谱干扰 校正方法的研究



北京工业大学出版社

内 容 简 介

ICP-AES (电感耦合等离子体原子发射光谱) 分析技术作为一种重要的元素分析技术, 在国民经济与科学研究的各个方面得到了广泛的应用, 光谱干扰的校正是 ICP-AES 分析技术进一步发展的一个关键问题.

本书是一本关于 ICP-AES 分析技术的专著, 研究用现代信号处理的观点与方法校正 ICP-AES 分析中的光谱干扰. 全书共分 7 章, 第 1 章绪论、第 2 章 ICP-AES 分析技术为全书的基础, 第 3 章至第 6 章, 分别讨论了“谱线拟合法”“自适应滤波法”“卡尔曼滤波算法”及“基于数字化谱的方法”等 4 种主要的校正方法, 第 7 章为光谱干扰的实时校正.

、本书可供有关专业高校教师、研究生、高年级大学生、科研人员及工程技术人员使用.

ICP-AES 光谱干扰校正方法的研究

沈兰荪 著

※

北京工业大学出版社出版发行

各地新华书店经销

徐水宏远印刷厂印刷

※

1997 年 12 月第 1 版 1997 年 12 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 32 开本 9.75 印张 240 千字

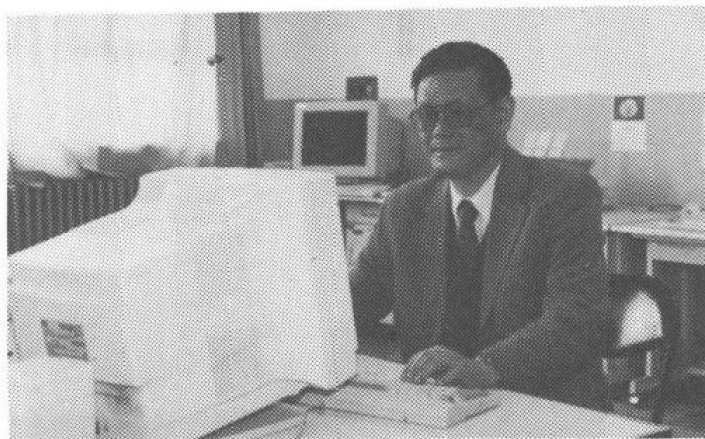
印数: 1~2000 册

ISBN 7-5639-0657-6/O · 31

定价: 20.00 元

本书的研究工作曾受到国家自然科学基金*、高校博士学科点专项科研基金**及国防科技预研基金***等的资助。

-
- * 1. 国家自然科学基金：“ICP-AES 中的一种新型光谱干扰校正方法的研究”
(2880228, 1989~1991)
 - 2. 国家自然科学基金：“原子发射光谱分析中干扰效应的自适应抵消方法的研究”
(29070246, 1991~1993)
 - 3. 国家自然科学基金：“ICP-AES 数字化谱信息的智能化处理”(29275210,
1993~1995)
 - 4. 国家自然科学基金：“加权增量 Kalman 滤波在 ICP-AES 中的应用”
(29475187, 1994~1997)
 - * * 高校博士学科点专项科研基金：“光谱分析中干扰信号的处理”(1991~
1993)
 - * * * 国防科技预研基金：“ICP-AES 分析仪器关键技术的研究”(94J12. 4. 1. QT
0101, 1994~1996)



作 者 简 介

沈兰荪，江苏苏州人。1961年毕业于北京邮电学院，一直从事电子学与信息系统的科研与教学工作。现为北京工业大学教授，中国科技大学博士生导师，北京市信号与信息处理基础性研究实验室主任，IEEE学会高级会员。主要研究领域包括：图像编码与传输、信号与信息处理、光谱信号的检测与处理，以及智能仪器等。共发表学术论文100余篇，出版《智能仪器与信号处理技术》《图像编码与异步传输》等10部专著。

70年代初领导研制了GDY型光谱自动分析仪，在国内首次解决了地质矿样的光谱直读。80年代与北京第二光学仪器厂合作研制ICP光量计，经鉴定在光、机、电等综合指标上均超过同期国际水平。1987年以来，领导的研究室在多项国家自然科学基金等的支持下，致力于将现代信号处理的观点与方法引入ICP-AES分析技术，在光谱干扰校正方面取得了一系列有创新思想的研究成果，受到了国内外同行的关注与好评。

序

在工业生产中，仪器仪表于现场获取各种生产参数，进而保证生产的规范化，提高产品质量，降低生产成本。这是现代生产从粗放型经营转变为集约型经营必须采取的措施，也是使产品具备竞争能力进入市场的必由之路。

进行科学实验，人们的创新探索思想是极为重要的。然而“工欲善其事，必先利其器”，以致科研之成败决定于探测方法及工具。在诺贝尔物理和化学奖中，大致有四分之一是属于测试方法和仪器创新的，这说明仪器的进展也代表着科技的前沿。

仪器仪表相对于机器，仪器是认识世界的工具，机器是改造世界的工具，认识世界是改造世界的前提。仪器的功能还在于用物理或化学的方法，获取表现事物运动或变化的信息。在科学仪器中，这种信息往往是物质运动的量化表现，这种探测的物质手段现时常称之为传感器。科研人员将所获得的信息进行转换或分析计算，使之成为易于人们阅看的显示形式。因此，仪器仪表是一种信息工具，起着不可或缺的信息源头的的作用。

在现代化的国民经济活动中，仪器的作用绝不限于工农业生产和科学实验，而是涉及所有人类活动。仪器仪表的发展将影响到两个根本性转变，影响到“科教兴国”和可持续发展两个国策的实施，对于我们正进入的信息化时代也起着重要的作用。

沈兰荪同志的专著《ICP-AES 光谱干扰校正方法的研究》

全面反映了他领导的实验室十余年来在这方面的创新工作。我希望这本书能在这分支学科成为仪器仪表的科研、生产和教学工作的典范，并显示出我国现代测试技术与仪器智能化的进步。

中国科学院院士
中国工程院院士

A handwritten signature in black ink, appearing to read '王大洪' (Wang Dahong), written in a cursive style.

1997 年 5 月 22 日

前 言

我们正处在一个伟大变革的时代，基础研究与高新技术不断取得重大突破，人类对自然规律的认识正在获得新的进展。特别是本世纪 50 年代，世界范围内高技术研究及其产业化的崛起，科学技术作为第一生产力，不仅直接成为促进经济发展与社会进步的重要动力，而且作为人类认识自然的知识结晶，对推动全社会科学、教育、文化的发展，提高全民族的科学文化素质，将有深远的影响。

科学上的重大发现，往往是由于新的观测手段的发明而开展起来的。以物理学诺贝尔奖获得者为例，50%的工作得益于新的仪器或测试手段的发明创造。测试技术是研究实现信息的获取、转换、存储、处理和揭示物质运动规律的一门科学技术。仪器仪表实际上是高技术的结晶，测试技术的水平在很大程度上反映出一个国家的生产力发展和现代化水平。

科学技术的发展已对现代仪器提出了越来越高的要求，以现代科学仪器（扫描电镜、光谱仪、能谱仪等）为例，人们不仅要求及时、精密、可靠地获得有关物质成分与结构的数据，还要求对物质的价态、结构、表面、薄层与微区及其赋存的状态等进行纵深分析。

50 年代初期，仪器仪表取得了重大突破，数字技术的出现使各种数字仪器（数字频率计、数字万用表等）得以问世，把模拟仪器的精度、分辨力与测量速度提高了几个数量级，为实

现测试自动化打下了良好的基础。

60年代中期,测试技术又一次取得了重大进展,计算技术的引入,使仪器的功能发生了质的变化,从个别电量的测量转变成测量整个系统的特征参数;从单纯的接收、显示转变为控制、分析、处理、计算与显示输出;从用单个仪器进行测量转变成用测量系统进行测量。

进入70年代以来,计算机技术在测试技术中的进一步渗透,使现代电子仪器在传统的时域与频域之外,又出现了数据域(data domain)测试,被测系统的信息载体为二进制数据流,仪器前面板则向键盘化方向发展。不同于传统独立仪器(stand-alone instrument)模式的充分利用个人计算机硬软件资源的个人仪器(personal instrument)已经得到了发展。

显然,微电子技术与计算机科学技术的巨大进步已成为仪器仪表领域内一场新的革命的推动力。仪器仪表内采用了大量的新器件、新工艺、新技术。计算机辅助设计(CAD)、计算机辅助制造(CAM)、计算机辅助测试(CAT)也得到了充分的发展。本世纪内,仪器仪表与测试技术必将进一步取得重大的突破性进展。这个进展的主要标志是仪器仪表智能化程度的提高。

什么是“智能(intelligence)”?一般认为“智能”指的是“一种能随外界变化的条件,确定正确行为的能力”。也可以说,“智能”是“随着外界条件变化而做出的一种正确反应的能力”。人工智能的创始人之一、诺贝尔奖获得者西蒙认为:“人工智能(artificial intelligence)的研究目的在于学会怎样编制计算机程序来完成智能的行动(解决问题、学习、推理与作出决定)。”人工智能是为了产生机器智能以增强并扩充人的智能行为,使得机器更加有用,也帮助人进一步去理解智能。所谓人工智能领域,可以视为计算机科学技术的一个分支。探讨与使用计算机

进行与符号推理有关的概念和方法，以及在推理过程中采用的知识的符号表示方法，可以使计算机能够收集、选择、认识、理解某种类型的信息，以人所承认的具有智能行为的方式进行工作。

从信息科学的角度来看，信息技术的发展可以分成4个层次，即“数字化”“自动化”“最优化”与“智能化”。“数字化”是指仅仅把客观的物理概念加以数码化，即以二进制数码代表之，以便于存储和处理，这是最低的一层；“自动化”是按固定的规则进行重复性处理，达到预期的目的；“最优化”是按某种预定指标，使某项任务取得最优的解；“智能化”是最高层次，它应包括理解、推理、判断与分析等一系列功能，是数值、逻辑与知识的综合分析结果，当然，也应包括经验在内。智能依赖于知识，人工智能的计算机程序的一个主要方面就是广泛地使用有关领域的知识。显然，“智能化”的标志应是知识的表达与应用。由此可以把智能仪器视为由3个层次的模块构成，即物理层（PHL）、处理层（PL）与知识层（KL）。现有的所谓智能仪器一般只具有物理层和处理层。

显然，今天人们通常所称的“智能仪器”，用上述“智能”及“智能化”的标准来衡量还有相当的距离。可以说，今天的“智能仪器”仍处在仪器智能化的初级阶段，它只是把微处理器及微型计算机与传统的仪器仪表结合起来，可以更恰当地称为“微机化仪器（microcomputer based instrument）”。应该明确的是：在微电子技术 with 计算机科学技术飞速发展的推动下，仪器仪表智能化的进程已经开始^[118~120]。

在过去十余年中，测试技术已经取得了引人注目的发展。著名的HP公司创始人David Packard指出^[146]，“展望未来10年，可以明显地看到以下方面迅速发展的趋势：使用新型器件；进

一步向数字化方向发展；更加标准化；人工智能的广泛应用。”

作为一种重要的元素分析技术,ICP-AES(电感耦合等离子体原子发射光谱)分析受到人们的广泛重视,并已在物理学、化学、生物学和医学等基础学科的研究中,以及冶金、地矿、建材、机械、化工、农业、环保、食品等重要国民经济部门中得到了广泛的应用.进一步提高分析准确度是 ICP-AES 技术今后发展的重要内容,但这方面的进展受到光谱干扰的严重影响,光谱干扰的校正是 ICP-AES 技术发展的关键问题.

本书是关于现代测试技术与仪器仪表智能化的一本专著,重点研究用现代信号处理的方法来校正 ICP-AES 中的光谱干扰. 全书总结了作者领导的中国科技大学智能仪器研究室(合肥)与北京工业大学信号与信息处理研究室(北京)在 ICP-AES 光谱干扰校正方面前后十余年的科研工作. 先后参加这些研究工作的有作者的一些学生:林丽霞硕士、白梅博士、朱霆硕士、王金城硕士、骆亚林硕士、贾文辉硕士、杨圣博士等. 林丽霞、白梅、朱霆等同志还先后参加了本书部分初稿的写作. 本书的研究工作充分说明,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. 这些研究成果对现有光谱分析方法,特别是 ICP-AES 分析技术的发展,以及对仪器仪表的智能化、现代测试技术的进步有着积极的促进作用.

感谢王大珩先生对作者一贯的关心与指导,王大珩先生对智能仪器的见解一直指导着作者的研究工作. 本书叙及的作者实验室的有关研究成果,得到了多项国家自然科学基金、国家教委博士学科点专项科研基金等的资助.

作者的有关研究工作得到了张志尧先生、朱光美先生、金龙珠先生长期的关心与帮助,也得到中国科技大学与北京工业大学许多同事和朋友的帮助,北京工业大学秦侠硕士帮助整理

了全书文稿，做了大量工作。在此对所有这些同志的协助，谨致诚挚的谢忱。

作者认为现代测试技术的发展、仪器仪表智能化的进程均有赖于多学科知识与技术的交叉运用，否则难以有根本性的重大突破。期望本书能起到抛砖引玉的作用，能有助于更多的人注意到数学、统计学、信息科学、人工智能，以及计算机技术与现代测试技术间的交叉、渗透与融和。欢迎读者们对本书进行批评指正。

作 者

1997 年 5 月

于北京磨房南里

目 录

前 言	(I)
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 ^[144]	(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)