

铁 矿 石 检 验 技 术 丛 书

Series of Iron Ore Inspection Technology

小波神经网络在铁矿石 检验中的应用

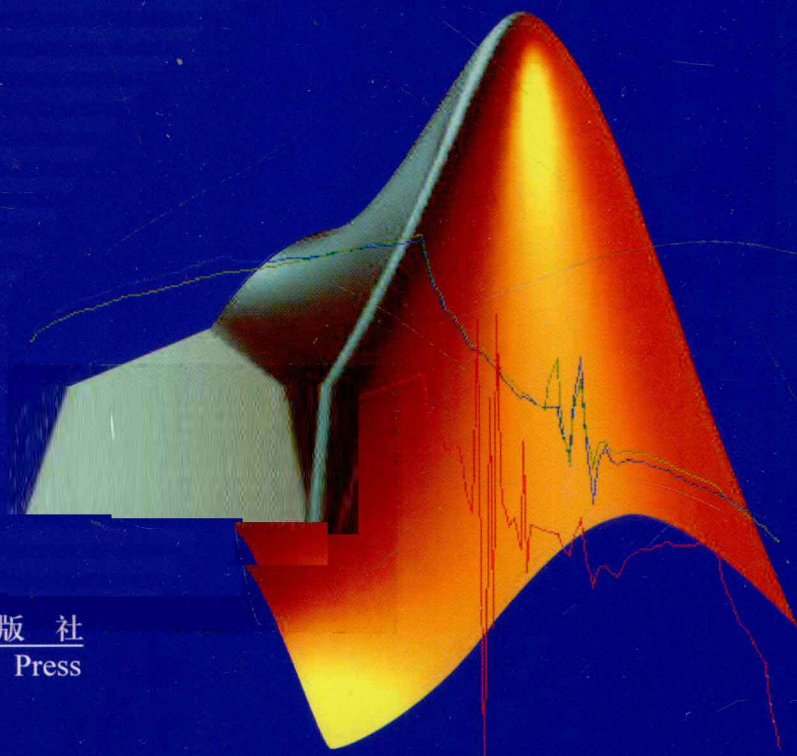
Application of Wavelet and Neural
Network in Inspection for Iron Ore

应海松 编著

郑建国 蒋海宁 主审



冶 金 工 业 出 版 社
Metallurgical Industry Press



铁矿石检验技术丛书

小波神经网络在铁矿石 检验中的应用

应海松 编著
郑建国 蒋海宁 主审

北 京
冶金工业出版社
2010

内 容 简 介

本书借助于第四代编程语言 Matlab,利用小波和神经网络工具箱,研究和探讨神经网络在铁矿石取试样中品位确认的模拟、铁矿石品质特性、铁矿石品质特性分类、自动电位滴定曲线小波变换、X 荧光价态分析、小波变换在噪声滤除、趋势分析中的应用,使铁矿石粒度偏析、球团矿最佳抗压压力点、还原曲线数据校正等得以实现;探讨了小波分析和神经网络在矿物分析中的应用,主要有 X 衍射谱线滤噪、矿相图谱的检索和处理、热重曲线的滤噪和导数变换;通过聚类分析、趋势分析等,对实验室存在的数据差错隐患进行讨论,提出预防和改进措施;还利用神经网络在铁矿石实验室管理中的应用进行了一些探索,如质量管理体系、绩效考核、安全管理的应用等,为提高工作效益提出了研究思路和工作方法。

本书可供钢铁企业、检验检疫、质量控制、人工智能、化学计量、外贸等领域的研究人员、技术人员和管理人员阅读,也可作为大专院校冶金、矿冶专业师生的教学参考书以及相关企业的岗位培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

小波神经网络在铁矿石检验中的应用 / 应海松编著.

—北京:冶金工业出版社,2010.3

(铁矿石检验技术丛书)

ISBN 978-7-5024-5163-9

I. ①小… II. ①应… III. ①小波分析-人工神经网络-应用-铁矿石-检验 IV. ①TF521

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 026226 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmp. com. cn

责任编辑 李 梅 张 卫 美术编辑 李 新 版式设计 张 青

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5163-9

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 3 月第 1 版,2010 年 3 月第 1 次印刷

787 mm × 1092 mm 1/16;16.25 印张;387 千字;244 页;1-2000 册

49.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

《铁矿石检验技术丛书》

编写委员会

主 任 鲁国苗

副主任 王振新 康继韬 张忠义 应海松

委 员 (按姓氏笔画排列)

毛可辰	王志烨	王 艳	王振新	叶 卉
付冉冉	朱 波	任春生	孙锡丽	何光力
余 清	张忠义	陈健骅	陈育人	陈贺海
应海松	沈 逸	金进照	俞卫中	俞卫辉
贺存君	荣德福	郭大招	徐铭裕	陶惠君
康继韬	谢人豪	鲁国苗	鲍仙彪	楼建元
廖海平				

前 言

2006年12月国家质检总局发布了《质检“十一五”科研需求指南》，其中提出了“出入境重要资源性商品检验技术的研究”，目的是加强对涉及国计民生的进口战略资源性商品的检验监管体系和标准体系的研究，为国家的经济安全和环境安全提供技术保障。研究内容包括建立进口战略资源性商品的检验监管体系、标准体系和贸易技术措施体系，建立进口战略资源性商品、再生原料、化学危险品等安全与质量动态监控与分析系统模型，对矿产品检验取制样技术和在线快速检测技术、新检测方法进行研究。

由此，国家质检总局科技司于2008年编制的《公开申报项目申报指南》中，将总局提出的“出入境重要资源性商品检验技术研究”专门立为一项大型课题，编号为2008IK265。课题具体研究内容为：(1) 重要资源性商品检验基础检验技术研究，如大宗资源性商品取样方法学研究、检测方法及数据有效性研究；(2) 定量危害性风险分析技术及评估体系研究，如出入境资源性商品检验数据的基础统计学特征描述的研究、出入境资源性商品中检验数据特征的多元统计学研究；(3) 重要进出境资源类产品安全与质量动态分析系统研究，如有害成分的数据分布形态及特征值描述、数据降维技术对复杂多变量产品质量动态描述方法、资源类产品复杂多变量有害成分特征指标筛选及有害成分特征指标控制、资源类产品安全与质量的时序分析；(4) 出入境重要资源性商品中有毒、有害物质暴露安全评估研究，如有毒、有害物质暴露安全评估概念及国内外政策法规，有毒、有害物质暴露浓度的分布形态的拟合优度分析及参数法描述，有毒、有害物质暴露浓度的代表值计算及置信区间获取；(5) 出入境重要资源性商品中有害物质安全控制限量建立方法研究，如资源性商品中有害物质安全控制限量定义及国内外法规政策、资源性商品中有害物质安全控制限量建立的参数法、资源性商品中有害物质安全控制限量建立的非参数法。课题研究的内容不仅与以往的检测方法研究有很大的不同，而且需采用的研究方法也开始向新的领域拓展，如数据等效性验证、不同检出限数据的处理、异常值处理、未检出数据的处理；数据分布形态及稳健统计描述；主成分分析、因子分析、线性判别分

析及聚类分析;舒哈特控制图、正态、Lognormal 及 Gamma 分布;Student's t 及 Land's H 方法;Bootstrap t 模拟取样方法及 Hall's bootstrap 方法。目前,该课题由山东检验检疫局牵头,分为 6 个子课题,参与单位为山东、天津、广东、上海、深圳、宁波、厦门、辽宁、浙江、江苏检验检疫局,经过两年的研究已经产生了大量成果。

随着进出口贸易形势的变化,入境大宗商品在我国国民经济、国家安全、对外贸易中的地位已经非常重要。但入境大宗商品产品质量状况不容乐观,我国各口岸进出口商品质量监管机构将面临繁重的任务与挑战。目前,入境大宗商品检测项目将更多地涉及卫生、环保等痕量分析,并由原来重品质转向涉及安卫环内容,对卫生、环保项目进行安全评判,需要解析、使用这些基础数据的技术方法和必要的预警机制及风险评估。入境大宗商品检验监管转向公证鉴定、技术服务/监管,如产地判断、掺假识别等。对产品质量分析已不仅仅局限于数据的简单汇总、分类,更重要的是具有对入境大宗商品产品质量开展深层次分析,需要建立产品质量统计与动态质量分析技术规范。

本书围绕我国进口量最大的大宗资源性商品——铁矿石,根据国家质检总局及“出入境重要资源性商品检验技术的研究”课题组的要求,尝试利用小波分析和人工神经网络技术研究并探讨大宗资源性商品的部分问题。小波分析和人工神经网络技术是化学计量学中比较新的技术,小波分析堪称“数学显微镜”,该技术对数据信号的处理功能强大,在信号分析、数据处理等应用广泛。人工神经网络是现代人工智能技术的一个新领域,广泛应用于人工智能、模式识别、自动控制、信息处理等。本书借助于第四代编程语言 Matlab,利用小波和神经网络工具箱,研究和探讨神经网络在铁矿石取制样中品位确认的模拟、铁矿石品质特性、铁矿石品质特性分类、自动电位滴定曲线小波变换、X 荧光价态分析、小波变换在噪声滤除、趋势分析的应用,使铁矿石粒度偏析、球团矿最佳抗压压力点、还原曲线数据校正等得以实现。还探讨了小波分析和神经网络在矿物分析中的应用,主要有 X 衍射谱线滤噪、矿相图谱的检索和处理、热重曲线的滤噪和导数变换。通过聚类分析、趋势分析等,对实验室存在的数据差错隐患进行讨论,提出预防和改进措施。本书还利用神经网络在铁矿石实验室管理中的应用进行了一些探索,如质量管理体系、绩效考核、安全管理,以及风险评估、分类管理、人事管理、科技管理等,为提高工作效益提出了研究思路和工作方法。

本书编写的内容选自宁波检验检疫局参与的“出入境重要资源性商品检验技术的研究”课题内容。参与本书相关项目研究的人员有陈贺海、贺存君、朱

波、徐良忠、沈逸、任春生、廖海平、余清、鲍仙彪、付冉冉、王艳、张爱珍、张建波、王谦、郭亮、张志钢。本书在编写过程中还得到前解放军信息工程学院专家王增法和宁波大学李斐真副教授、张会红博士的参与和帮助,也得到了冶金工业出版社的大力支持。本书的出版还得到了国家质检总局科研项目的基金资助,是国家质检总局重点科研项目“入境重要资源性商品检验技术研究”(2008IK265)的重要成果之一。在此,对领导、专家的关心及各位课题参与者表示诚挚的感谢。在编写过程中,参考和引用了他人一些著作、网页的部分内容,在此也谨向其作者表示感谢。

由于编著者水平有限,不当之处请读者朋友批评指正。

编著者
2009年11月

目 录

1 概论	1
1.1 化学计量学的历史与内容	1
1.1.1 化学计量学的基本概念	1
1.1.2 化学计量学的历史	1
1.1.3 化学计量学的主要内容	2
1.2 化学计量学与铁矿石检验的关系	4
1.2.1 铁矿石检验学	4
1.2.2 化学计量学在铁矿石检验中的应用	5
1.3 小波分析和神经网络的基本知识	6
1.3.1 小波分析	6
1.3.2 人工神经网络	12
1.4 本书的主要内容	19
参考文献	20
2 神经网络在铁矿石取制样中的应用	21
2.1 神经网络在铁矿取样品位波动中的应用	21
2.1.1 产生铁矿石品位差异的原因	21
2.1.2 传统铁矿石品位波动确认方法	22
2.1.3 神经网络在品位确认中的应用	27
2.2 神经网络在铁矿品质特性分类中的应用	48
2.2.1 铁矿石品质特性	48
2.2.2 铁矿石品质特性作用	49
2.2.3 神经网络分析预测铁矿石品质特性	54
参考文献	61
3 小波变换在铁矿石化学分析中的应用	62
3.1 小波分析在铁矿石的铁含量自动电位滴定中的应用	62
3.1.1 全铁分析样品前处理	62
3.1.2 铁矿石全自动电位滴定	67

·VI· 目 录

3.1.3 应用小波变换确认电位滴定终点	69
3.1.4 应用小波变换电位滴定测定铁矿石全铁实例	78
3.2 小波分析在 X 荧光铁价态方面的研究	85
3.2.1 以往铁价态分析采用的技术	86
3.2.2 二价铁在铁矿石中的作用	87
3.2.3 X 荧光基本原理及扫描波谱形成	88
3.2.4 小波波谱解析原理	93
3.2.5 小波分析分辨铁价态的定量分析	94
参考文献	97
4 小波分析在铁矿石物理检验中的应用	99
4.1 小波分析球团矿还原分离噪声校正偏差	99
4.1.1 小波分离噪声原理	99
4.1.2 小波分析球团矿还原分离噪声校正偏差	101
4.2 小波分析在交货批粒度及自动取样测定结果偏析的研究	103
4.2.1 粒度机械取样及筛分原理	103
4.2.2 装卸二港粒度检测情况	107
4.2.3 利用小波信号发展趋势分析粒度测定结果的偏析	109
4.2.4 防止粒度结果偏析的措施	112
4.3 小波球团矿抗压分离噪声分析偏析	112
4.3.1 球团矿抗压强度测定原理	112
4.3.2 球团矿抗压强度测定方法的缺陷	113
4.3.3 小波分析确定最佳压力测定点	114
4.4 球团矿还原曲线第二种间断点检测	117
4.4.1 球团矿还原曲线异常点分析	117
4.4.2 利用小波第二种间断点检测实例	118
参考文献	118
5 小波分析与神经网络在铁矿石矿物鉴定中的应用	119
5.1 小波变换与神经网络在 X 射线衍射图谱滤噪的应用	119
5.1.1 X 射线衍射原理介绍	119
5.1.2 神经网络铁矿石相分析 X 衍射信号的消噪技术	122
5.1.3 小波变换 X 衍射滤噪技术	127
5.2 小波变换在铁矿石矿相图形分析的应用	131
5.2.1 铁矿石矿物鉴定介绍	131
5.2.2 小波图像检索	132
5.2.3 铁矿石矿物的图像边缘提取	139
5.3 小波分析在热重分析的应用	141

5.3.1 热重分析原理	141
5.3.2 信噪分离及导数变换	143
参考文献	146
6 小波神经网络在铁矿石检验偏差及差错评估的应用	148
6.1 聚类分析判断差错	148
6.1.1 聚类分析的基本概念	148
6.1.2 铁矿石实验室检测结果差错分析	154
6.1.3 聚类分析判断异常结果	155
6.1.4 检测结果差错隐患的消除	160
6.2 小波神经网络研究铁矿检验差错隐患预测	165
6.2.1 预测的基本技术	165
6.2.2 小波变换分析检测结果时序曲线	167
6.2.3 神经网络数学建模预测差错隐患	170
6.2.4 小波神经网络预测铁矿石品质特性	176
参考文献	179
7 神经网络在铁矿检测实验室管理及质量控制的应用	180
7.1 神经网络在实验室质量体系管理的应用	180
7.1.1 实验室认可基本原则	180
7.1.2 神经网络应用于实验室质量控制	181
7.1.3 数学建模	196
7.2 神经网络实验室安全状态评判能力分析	202
7.2.1 网络设计及数据准备	202
7.2.2 安全等级判断	205
7.3 神经网络在实验室绩效考核的应用	207
7.3.1 绩效评价的基本情况介绍	207
7.3.2 铁矿石检测实验室绩效指标设计	209
7.3.3 基于 BP 神经网络的绩效评价	214
7.4 风险管理及预警评估的应用	215
7.4.1 进口铁矿石风险影响因子的识别	216
7.4.2 风险评估的神经网络建立	216
7.4.3 基于 SOM 网络的企业分类管理	217
7.5 神经网络在实验室其他方面的应用	218
7.5.1 人力资源管理的应用	218
7.5.2 科研创新评估的应用	219
7.5.3 基本建设的应用	219
参考文献	220

8 相关软件介绍	221
8.1 Matlab 的特点介绍	221
8.1.1 Matlab 产生的背景	221
8.1.2 Matlab 的主要特点	221
8.1.3 Matlab 的基本操作	223
8.2 Matlab 小波变换工具箱	228
8.2.1 命令行方式	228
8.2.2 小波分析图形接口工具(GUI)	235
8.3 Matlab 神经网络工具箱	238
8.3.1 命令行方式	238
8.3.2 神经网络箱图形窗口工具的使用	240
参考文献	244

小波分析和人工神经网络是化学计量学的重要内容,为了便于了解小波分析和人工神经网络与化学计量学的关系,本章主要介绍化学计量学历史、发展及其主要内容,小波分析和人工神经网络在化学计量学中的地位及其与铁矿石检验技术的关系,同时介绍小波分析和人工神经网络的基本原理以及本书的主要内容。

1.1 化学计量学的历史与内容

1.1.1 化学计量学的基本概念

化学计量学是一门应用数学、统计学和计算机技术的原理和方法来处理化学数据的学问,它是分析化学的三级学科,化学计量学可以优化化学量测过程,并从化学量测数据中最大限度地提取有用的化学信息,化学计量学是以化学实验数据为基础的学科,其一切理论和方法都以试验数据为基础。

国际化学计量学学会给化学计量学做出了如下定义:化学计量学是一门通过统计学或数学方法将化学体系的测量值与体系的状态之间建立联系的学科。化学计量学的研究覆盖范围很广泛,其所涉及的不同理论与方法均可以应用于分析化学。化学计量学可以应用于优化实验方法以获得较好的实验数据(如实验参数的最优化、实验设计、信号处理等);同时化学计量学还可以从这些数据中获取有用的信息(如数据的统计处理、模式识别、模拟等)。

总之,化学计量学的任务就是尽量在其所研究的方法与这些方法在化学中的应用之间建立一种联系。

1.1.2 化学计量学的历史

化学计量学是20世纪70年代以后发展起来的一门新兴的化学分支学科。它是由数学、统计学、计算机科学与化学“联姻”而产生的交叉学科。40年来,自其诞生起,化学计量学已经成功应用于化学量测中的实验设计、数据处理、信号解析与分辨、模式识别、化学分类决策及预测等方面,解决了大量传统的化学研究方法所难以解决的复杂化学问题,显示出其强大的生命力,已经越来越受到化学,尤其是分析化学工作者的极大关注。化学计量学作为化学量测的基础理论,对分析化学的发展起到了巨大的作用,它已成为当今分析化学发展的前沿领域之一。

化学计量学(chemometrics)是瑞典化学家S. Wold在1971年为一项基金项目定名时首次提出的。1974年由美国华盛顿大学B. R. Kowalski教授和S. Wold共同倡议,在美国西雅图召开了国际化学计量学学会(ICS)成立大会,并正式创办了该学会的会刊《J. of Chemical Information and Computer Science》,标志着这一新学科的诞生。

在 20 世纪 70 年代以前,简单的数理统计方法在化学量测中已有所应用。但随着现代分析测试技术的迅速发展,化学工作者有可能获得大量的原始分析数据,尤其是计算机技术的发展,帮助化学分析工作者可获得多时域和多空间、高分辨率的多维数据,使得分析化学工作者的注意力转向如何以最优的方法从大量原始数据中提取更多的解决化学问题的信息。应用数学和统计学为大量复杂数据的处理和化学信息的提取提供了有效的科学方法。20 世纪 70 年代后,计算机科学的迅速发展和普及,计算机高级语言的发展与应用,推动了化学计量学的进一步发展。20 世纪 80 年代后,许多重要的国际分析化学刊物,如《Analytical Chemistry》、《Analytica Chimica Acta》、《Analytical Letters》等都开设了化学计量学方面的专栏;新的化学计量学专业刊物也相继问世,如《J. of Chemometrics》、《Chemometrics and Intelligent Laboratory System》等;有关化学计量学的专著也陆续出版;国际性的化学计量学学术会议也多次召开。目前,化学计量学及其技术已经在仪器分析的信号处理应用广泛,对分析仪器的精度、分辨率的提高作用巨大。在一些欧美国家,化学计量学已经成为研究生或高年级大学生的必修课。

我国在化学计量学方面的研究工作起步稍晚。刚开始时由于“化学计量学”这一名词的释义与化学中的计量关系(stoichiometry)一词相似,因此曾将 Chemometrics 译成“化学统计学”,但由于“化学统计学”一词并不能全面反映化学计量学的丰富内容,因此,近年来我国的化学文献中正式采用化学计量学这一名词。我国有多位科学家在化学计量学引入国内起到作用,但较早系统性开展化学计量学研究的教学的是湖南大学俞汝勤院士。从 20 世纪 80 年代起,俞汝勤院士就致力于分析化学学科基础理论的研究与探索,他以研究生化学计量学教学为基础,出版了《现代分析化学信息理论基础》(1987)及《化学计量学导论》(1991);受国家教委委托,主办了高校青年教师化学计量学讲习班;主持了 2 项化学计量学国家自然科学基金重点项目,开展了较系统的分析化学计量学基础研究工作;发展了适用于白色、灰色及黑色等不同类型分析体系的多元校正方法,包括稳健多元校正与滤波、基于形态分析概念的多元校正,以及运用模拟退火算法的多元校正等;研究了人工神经网络的稳健化及其在分析校正与化学定量关系方面的应用;发起和主持在中国召开化学计量学国际会议(1997,张家界)并作中心大会报告;还多次应邀在化学计量学国际会议作化学计量学方面的大会报告及专题讲学;在化学计量学方面的研究成果获国家教委科技进步一等奖(1994)。之后,我国的化学工作者,尤其是分析化学工作者在化学计量学基础和应用研究方面取得了不少研究成果。这些成果对于该学科在我国的发展起到了积极的推动作用。

1.1.3 化学计量学的主要内容

化学是一门以实验为基础的科学。化学工作者习惯于用实验的方法研究化学问题。由于以往的化学工作者对研究过程中的预处理及实验过程研究关注较多,而对方法选择、数据处理及结果解释方面的研究较少,往往不能以最优的研究,尽可能多地提取有用的化学信息。化学计量学正是以研究过程中的方法选择、数据处理、信息提取及结果解释为主要研究内容,其具体研究内容有误差处理、统计学、最优化、信号处理、多变量分析、校正、参数估计、模式识别、结构-性质关系分析、数据库检索及人工智能等。化学计量学的各种方法与传统的分析化学方法相结合,使各种分析化学研究方法更有活力,其应用已涉及除分析化学外的

其他各化学领域以及生命科学、环境科学、材料科学等各个学科领域。

采样理论是化学计量学最基础的学科,分析化学的试验需要在具有代表性的样品基础上开展工作,否则试验做得再好、再准也无济于事。采样理论以概率论与统计学为基础,目的是以最低的成本,尽可能采用具有代表性的样品,最终获得准确的试验结果。采样是所有化学量测过程的第一步,结果的可靠性与采样的正确与否密切相关,目前在不少单位仍沿用缺乏科学依据的不合理采样方法,更说明了普及有关采样的数理统计理论的重要性。

化学试验设计是较早得到应用的化学计量学方法,其目的是用较少的试验次数尽可能多地获得试验信息,可以大大节省试验成本。设计不当的化学试验不但信息量少,甚至还会导致错误的信息。化学工作者原先采用的传统方法是一次一个变量的试验,既费时,又不经济,而且对于多因素问题往往难以达到总体优化。化学计量学中的试验设计一般是以多因素试验为基础的,其中正交设计是一种优化的试验设计方法。单纯形优化是一种序贯试验设计法,简单、信息量多,是化学计量学中一种颇有实用价值的试验设计方法,在分析化学中的色谱、光谱等实验条件的优化中已有很多应用。

校正是化学量测中获取物质系统成分定量信息的基本手段,也是化学计量学研究的主要内容之一。一元线性回归这种最简单的校正方法已为化学工作者所熟悉。但实际的化学体系绝大多数是多变量系统,化学计量学中的校正方法以多通道测量、多组分同时测定为基础,因此它比传统的单变量校正方法有更强的提供信息的能力。多组分同时测定是化学计量学中发展最活跃的一个方面。多元线性回归、主成分回归、偏最小二乘回归、通用标准加入法等化学计量学方法在光谱分析等方面的应用发展很快。

信号处理是目前在分析化学领域最为广泛的化学计量学方法之一。由于痕量元素分析已经成为现代分析化学发展的一个重要方向,而痕量分析要求分析方法具有很高的灵敏度和极低的检出限,而化学量测中的空白信号、背景信号以及噪声等都会影响分析信号的检出,因此,滤除噪声、增加信噪比是提高分析方法灵敏度、降低检出限的关键。化学计量学中有多种用于滤波和增加信噪比的方法,如卡尔曼滤波在化学量测系统的干扰消除、信噪分离、状态估计方面已有较多应用。利用傅里叶变换获得光谱多重性效益及增加信噪比,已在光谱和电化学分析中得到应用。此外,主成分回归、偏最小二乘法等统计学的方法也具有一定的滤波作用。

由于实际的化学量测体系一般都是多组分共存的体系,组分之间的干扰是难免的,化学量测得到的信息往往是多组分信息重叠的混合图谱,因此必须将这些复杂的重叠信号进行分辨、解析后,才能得到体系中单一组分的信息。传统的化学量测常采用繁琐、冗长的化学分离或掩蔽等方法以获得单一组分的信息。但在很多情况下,仅靠化学方法解决多组分体系的分辨十分困难。化学计量学中的信号分辨技术为复杂图谱的分辨与解析提供了强有力的工具,如信号的导数变换是化学工作者较为熟悉的信号分辨方法;因子分析或基于因子分析的多变量统计方法,是分辨重叠图谱的重要方法;去卷积技术也是一种有效的图谱分辨技术,已在电化学领域得到应用。小波分析是从傅里叶变换发展而来的一种新型信号处理技术,近十几年发展较快,它克服了傅里叶变换在单分辨率上的缺陷,具有多分辨率的优点,在时域和频域都有表征信号局部信息的能力,它被称为“数学显微镜”,广泛应用于包括化学领域在内的各个学科。

化学量测的最终目的是获取物质系统的定性、定量信息。这些信息有的可直接由实验获得,但有的信息是一种隐性性质,难以直接用化学方法测量得到。如化学中的分类或判别等问题,一些隐含性质常常不是直接测定能得到的。一般来说,单因子或双因子的判别分类问题,人们有较强的判别能力,但对于多因子的判别分类则需要借助于化学计量学方法。模式识别技术是以数值计算为基础、从化学量测数据中提取物质系统隐含信息的计算机多因子判别分析方法。例如,聚类分析、判别分析、非线性映射等模式识别方法,在各领域的分析检验等方面得到成功应用。此外,人工智能、蒙特-卡罗数字模拟、化学专家系统以及数据库检索等对于获取物质系统的信息以及判别分类,也都是很有用的化学计量学方法。人工神经网络虽然始于20世纪40年代,但80年代后人工神经网络发展迅速,该技术是建立在现代神经科学研究成果基础上的一种抽象数学模型,它反映了人脑功能的基本特征,是一种简化、抽象化的思维模拟,它也是人工智能在化学领域应用的一门新技术,是化学计量学内容中的新成员,而且该技术在其他学科应用也非常广泛。

总之,化学计量学包含的内容是极其丰富的,鉴于该学科在分析化学领域的重要作用,现代分析化学工作者都要掌握这门技术。既然化学量测是每个化学工作者的基本功,则化学计量学就是每个化学工作者必须具备的技术。

1.2 化学计量学与铁矿石检验的关系

1.2.1 铁矿石检验学

铁矿石检验学是一门边缘学科,也是一门多学科交叉的应用化学学科,铁矿石检验技术内容涉及地质、矿物、冶金、分析化学、物理、机电、自动化、计量、计算机工程、统计、仪器仪表、外贸、管理等专业。随着我国钢铁经济的飞速发展,我国积极利用国际国内两种原料市场发展我国的钢铁工业,自20世纪80年代起,我国大规模从国外进口钢铁原料——铁矿石,至2003年已经成为世界最大的铁矿石生产国和铁矿石进口国。因此,铁矿石的验收就成为贸易环节中的非常重要的一节。铁矿石检验与其他产品检验相比,有其特殊性,首先铁矿石是一种最常见的、贸易量非常大的矿产品,它与其他矿产品一个批次不会超过几万吨的情况不同,铁矿石检验工作的完成需要一个系统协同运作;其次,铁矿石检验涉及大型成套设备及多台套精密仪器,有些大型设备是铁矿石检验所特有的,专业跨度大;其三,由于铁矿石检验工艺流程涉及多种专业,参与人员众多,需要应用恰当的管理技术对整个流程进行协调管理。另外,铁矿石检验设备投资大、规模大、检验成本高、系统复杂。铁矿石检验这门学科不仅在铁矿石贸易环节应用广泛,而且在铁矿石生产厂商的生产过程质量控制、出厂质量检验、钢铁企业原料质量检验,都有着广泛的应用。铁矿石检验学的具体内容可分为铁矿石资源、铁矿石商品检验、实验室质量控制、标准制定、实验室建设、新技术的应用等,这些内容都是针对铁矿石商品,目的是让从事该商品检验的工作人员及其贸易相关人员对铁矿石及铁矿石检验有更深入的了解;让从事铁矿石检验及其相关行业的人员,尤其是从事铁矿石检验的管理人员,能跨专业掌握相关技术知识。通过这门学科的建立,铁矿石检验人员可以更好地用自己精湛的检验技术为贸易关系人和优质产品的生产服务,并促进我国钢铁工业的健康发展。

1.2.2 化学计量学在铁矿石检验中的应用

1.2.2.1 在取制样技术中的应用

铁矿石取制样是以化学计量学为基础、理论性很强的学科。就铁矿石取制样标准而言,一套完整的取制样标准应该由机械取样、制样,手工取样、制样,品质波动评定,校核取样精密度,校核取样偏差(包括物理试验用样、直接还原铁、块矿)等组成,我国国家标准、国际标准、其他国家与地区所制定的铁矿石取制样标准都制定了相应的标准系列,这些标准的内容都离不开化学计量学。目前国际国内通用的铁矿石取制样标准有 GB/T 2007.1—1987 散装矿石取样制样通则—手工取样法;GB/T 2007.2—1987 散装矿石取样制样通则—手工制样法;GB/T 10122—1988 铁矿石(烧结矿、球团矿)物理试验用试样的取样和制样方法;GB/T 10322.1—2000 铁矿石—取样和制样方法。国际标准有 ISO 3082—2002 铁矿石—取样和样品制备过程;ISO 10836—1994 铁矿石—物理检验用样品制备法和抽样法;ISO 10835:1995 直接还原铁—取制样—还原球团及块矿。配套标准,我国有:GB/T 10322.2—2000 铁矿石—评定品质波动的实验方法;GB/T 10322.3—2000 铁矿石—校核取样精密度的实验方法;GB/T 10322.4—2000 铁矿石—校核取样偏差的实验方法。国际有:ISO 3086—1998 铁矿石—取样偏差检验的实验法;ISO 3085—2002 铁矿石—取样精度检验的实验法;ISO 3084—1998 铁矿石—质量变化评定实验。最近检验检疫系统已经利用化学计量学开展分层取样方法、模拟取样方法的研究。

1.2.2.2 在铁矿石分析测试中的应用

应用如下:

(1) 数据处理的应用。化学计量学的误差理论是铁矿石分析测试应用最多的基本知识,其统计检验、异常值检验、精密度、准确度、质量控制、数据校正、数字修约,均伴随着铁矿石日常分析检测工作,具体包括检测方法及数据有效性研究,如不同检测方法及其结果数据等效性验证方法学研究、不同检出限数据的处理、异常值处理、未检出数据的处理。

(2) 测试方法确定。铁矿石分析或检测方法、标准的制定需要化学计量学的理论支持,在标准方法制定过程中方法的检出限、检测上下限、方法精密度、方法准确度、方法适用范围、空白分析等都需要应用化学计量学。一些标准的开发规定引用的标准,如 ISO 5725 系列标准、GB/T 6379 系列标准等,都以化学计量学为理论基础进行制定。

(3) 信号处理。铁矿石分析测试普遍采用仪器分析,如 X 荧光光谱仪、原子吸收光谱仪、电感耦合等离子光谱仪等,这些仪器的发展一部分归功于计算机技术的发展,相当一部分取决于化学计量学的发展。如仪器校正曲线的回归分析、数据平滑、偏最小二乘法、通用标准加入、间接校正、卡尔曼滤波、多元分辨、傅里叶变换、卷积和去卷积等,都为仪器分析的操作软件的波谱处理、扣背、重叠峰解析分离、消噪、导数变换、干扰校正等提供了强有力的理论依据,大大提高了仪器的信号检出率、信噪比,扩展了仪器的功能,使仪器分析进一步向痕量、超痕量检测发展。

(4) 试验方法的设计。为了尽可能降低试验成本,从尽可能简便的试验中获得尽可能多的信息,化学计量学中的试验方法设计和优化,已经使铁矿石分析化学产生了经济效益。

1.2.2.3 在铁矿石商品管理的应用

应用如下:

(1) 定量危害性风险分析技术及评估体系研究。该技术已经在铁矿石检验领域开始应用,如神经网络、蒙特-卡罗数字模拟、聚类分析、判别分析等,在铁矿石检验管理的风险评估、预警方面起到了应有的作用。研究内容包括出入境资源性商品检验数据的基础统计学特征描述的研究,如数据分布形态、稳健统计描述;出入境资源性商品中检验数据特征的多元统计学研究;产品质量差异及主要危害因子提取,如定量危害性主成分分析、因子分析、线性判别分析及聚类分析。

(2) 重要出入境资源类产品安全与质量动态分析系统研究。包括有害成分的数据分布形态及特征值描述研究;数据降维技术对复杂多变量产品质量动态描述方法学研究;资源类产品复杂多变量有害成分特征指标筛选技术研究;有害成分特征指标控制图技术研究,如舒哈特控制图;资源类产品安全与质量的时间序列(time series)分析。

(3) 出入境重要资源性商品中有毒、有害物质安全评估研究。研究内容包括有毒、有害物质暴露浓度的分布形态的拟合优度分析及参数法描述研究,如正态、Lognormal 及 Gamma 分布;有毒、有害物质暴露浓度的代表值计算及置信区间获取;资源性商品中有害物质安全控制限量建立的参数法研究,如 Student's t 及 Land's H 方法;资源性商品中有害物质安全控制限量建立的非参数法研究,如 Bootstrap t 模拟取样方法及 Hall's bootstrap 方法。

1.3 小波分析和神经网络的基本知识

1.3.1 小波分析

小波(wavelets)是目前科学和工程技术研究中的一个热门话题。不同学科的研究专家对小波有不同的看法,迅速发展的小波技术在成长过程中受惠于物理学、计算机科学、信号和图像处理科学、数学和地球物理勘探等众多科学研究领域与工程技术应用领域专家的共同努力。小波虽然来自十分广泛的科学研究和工程应用领域,但它却起因于傅里叶变换分析。所以,介绍小波就得从傅里叶变换、Gabor 变换和加窗傅里叶变换开始。

1.3.1.1 傅里叶变换

傅里叶分析是数学分析中重要内容之一,它对数学家和其他研究领域的专家以及工程师都是相当重要的。从实用的观点来看,当人们考虑傅里叶分析的时候,通常是指积分傅里叶变换和傅里叶级数。

(1) 傅里叶级数。设 $f(x)$ 是以 2π 为周期的函数,且 $f(x) \in L^2(-\pi, \pi)$, 则

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-inx} \right\}_{n=0, \pm 1, \pm 2, \dots} \quad (1-1)$$

是 $L^2(-\pi, \pi)$ 的标准化正交基,则 $f(x)$ 可展开为:

$$f(x) = \sum_n \hat{f}(n) e^{-inx} \quad (1-2)$$

其中

$$\hat{f}(n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) e^{inx} dx \quad (1-3)$$

称为 $f(x)$ 的傅里叶级数,其中 n 为整数。

(2) 傅里叶变换。傅里叶级数是将信号分解为离散谱上函数的叠加,但是在对频率变化敏感的某些应用中,离散的频率信息显得太粗糙,傅里叶变换就是傅里叶级数在连续的情