

分析科学现代方法丛书

分析化学中的小波分析技术

卢小泉 刘宏德 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

《分析科学现代方法丛书》编辑委员会

顾 问 汪尔康 周同惠

主 编 费 伦

副主编 潘甦民 胡继明 王敬尊

编 委 (以姓氏笔画为序)

马礼敦 王敬尊 毛希安

朱 静 刘忠敏 汪正范

张玉奎 林少凡 胡继明

费 伦 袁 谷 钱小红

黄惠忠 董绍俊 潘甦民

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学中的小波分析技术/卢小泉, 刘宏德编著.
北京: 化学工业出版社, 2005.10
(分析科学现代方法丛书)
ISBN 7-5025-7790-4

I. 分… II. ①卢…②刘… III. 小波分析-应用-
分析化学 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 125712 号

分析科学现代方法丛书
分析化学中的小波分析技术
卢小泉 刘宏德 编著
责任编辑: 任惠敏
文字编辑: 李姿娇
责任校对: 宋 玮
封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社
化学与应用化学出版中心 出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
购书咨询: (010) 64982530
(010) 64918013
购书传真: (010) 64982630
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订
开本 850mm×1168mm 1/32 印张 6 $\frac{3}{4}$ 字数 174 千字
2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-7790-4
定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

此为试读, 需要完整版, 请访问: www.ertong.com

丛 书 序

与读者见面的这一作品是《分析科学现代方法丛书》中的一本，这套丛书将介绍这个领域的各个侧面，希望大家喜爱它。

在刚刚过去的 100 年中，世界经历了人类历史上空前剧烈和深刻的变化，展望未来，仍将处于飞速的变化中；这种变化在很大程度上是科学技术进步所推动的。比如，计算机技术的广泛应用和通讯的快速发展，正使经济、政治和文化真正具有全球性。社会生产与财富积累方式发生根本性的变化，地域人均 GNP 与财富分布的分散性迅速扩大；同时，人造物品的广泛应用，改变甚而破坏了自我生存环境。要理解和预测未来所展示的可能性，就需要系统地研究这些关键性变化，以及正在使生活改变面貌的各种趋势。变化的基础是知识——知识的发现、它的迅速传播以及利用这种知识所需要的教育。获得并运用知识是经济进步的钥匙。分析科学现代方法正是人类知识宝库中最重要、最活跃的领域之一，它不仅是研究的对象，同时又是观察和探索世界，特别是微观世界的手段，各行各业都离不开它。以 1996 年底的我国国家标准为例，其中分析方法国家标准占国家标准总数 1.7 万多个的 16.5% 左右。可以毫不夸张地说，没有分析科学、分析方法和分析仪器就没有现代工业，没有现代科学技术。

随着社会的变化发展，分析科学现代方法的应用，不

断向纵深拓展延伸，同时，又经常面临新需求的挑战，要求改进和发展新分析方法、新分析技术和新概念，提高其灵敏度、准确度和可靠性，从中提取更多的信息，提高测试质量、效率和经济性。特别是材料科学、环境科学和生命科学等的发展，要求从分子、原子和电子等的角度了解物质的结构、组成和功能间的关系，其范围包括从无机到有机、从常量到微量、从成分到结构、从宏观到微观、从静态到动态等测量和表征物质的属性。发现需求并理解其普遍意义，就成为关键性的环节。需求是其发展的基本推动力，推动其广泛地从科学知识和科学方法中、前沿科研最新成果中及实践经验中，吸取营养，引发启迪，研究运用，寻找解答的途径，达到更高层面的概括，扩大并加深其无止境的疆界。

在建设有中国特色的社会主义社会的实践中，各行各业建立了许多分析测试中心和分析实验室；广大分析测试工作者活跃在国民经济和国防建设的各条战线上，做出了自己的努力、自己的贡献，发表了大量学术论文，积累了丰富的实践经验。在这样的背景下，有必要总结和推广经验，交流成果，不断提高分析测试队伍的业务水平，开阔视野，以适应分析科学与技术的飞速发展和国家需要。为此，在原教委所属高校分析测试中心会议前期准备的基础上，于 1996 年，中国分析测试协会决定主办并编辑出版这套《分析科学现代方法丛书》，调整了编委会和出版计划，并确定突出实用性、综合性及新颖性作为该丛书编辑的主导思想，以反映国内分析科学的新水平。我们欢迎有兴趣的专家学者，从自己实践的侧面或自己概括的角度，积极参加丛书的撰写工作，丰富其内容，扩延其疆界。

丛书的编辑出版工作得到各界人士、专家学者及中国分析测试协会领导的热情关注和支持，在此谨致衷心感谢，同时亦真诚地欢迎读者的关注和批评指正。

潘甦民

序

Fourier 从 1807 年开始研究热的解析理论，1822 年在巴黎发表这方面的经典著作“Théore analytique de la chaleur”，他提出了 Fourier 级数，并继续研究直到 1830 年去世前提出 Fourier 积分。这就是 Fourier 变换发展的源头。Fourier 的工作并没有得到与他同时代的学者的认同，甚至当时有权威的人士讥讽这类级数是“魔鬼的创造”，很难用它们演示表达任何事物。直到一个世纪后，Fourier 变换才为人们所认识，特别是 20 世纪 60 年代 Tuckey 与 Cooley 的快速 Fourier 变换（FFT）问世，Fourier 变换这一强有力的数学工具的功能得以在计算机上高效实现，这对科学的发展产生了深远的影响。从化学与分析化学学科信息化的产物——化学计量学的发展看，如果我们从 CA 检索“Fourier 变换”这个词条，在化学计量学发展的初期，从 1976 年 11 月到 1979 年 10 月检出的文献数是 34 篇，而从 1985 年 12 月到 1987 年 12 月检出的文献数竟达到 1315 篇！Fourier 变换在化学中的应用展示了强大的生命力，但它仍有很多不足之处，为此在 20 世纪 80 年代初至 90 年代末小波变换应运而生。小波变换的发展似乎比 Fourier 变换走过的路子要顺畅得多。这可能是由于科学工作者包括化学工作者从 Fourier 变换发展的历史中吸取了教训，但更重要的是，科学技术包括化学学科的信息化这一大背景，为诸如小波变换这样的优秀数学工具的应用提供了理想的舞台与条件。尽管如

此，要在化学与分析化学领域真正普及与用好像小波变换这样的数学工具，还需要做许多努力。卢小泉教授等撰写的《分析化学中的小波分析技术》一书，对包括小波分析与 Fourier 分析的原理与算法，以及与分析化学相关的诸多小波与 Fourier 分析技术，作了深入浅出的阐述。这无疑是一部分分析工作者十分需要的参考书。作者在这一领域不仅有良好的理论基础，而且有很多实际经验。应作者邀请，为祝贺本书的出版写了以上的话，是为序。

俞汝勤

2005 年 6 月于湖南大学

前 言

1994 年，我开始从事小波分析在分析化学中的应用研究工作，随着对小波理论研究的深入，我发现小波分析理论在化学学科中具有良好的应用前景，是继 Fourier 分析之后又一强大的信息分析工具。恰在此时，关于小波分析的数学论著，如《A Wavelet Tour of Signal Processing》(Stephane Mallat 著, Academic Press, 1991)、《小波分析导论》(崔锦泰著、程正兴译, 西安交通大学出版社, 1995)、《Ten Lectures on Wavelet》(I. Daubechies 著) 等相继出版，但尚未出现小波分析在分析化学中应用的学术专著，于是我产生了撰写此书的想法。经过精心准备，自 1999 年起，我开始了本书的设计、资料的查阅、撰写及修改工作。在书中，除引用了大量的文献资料外，还汇集了本人在这一领域里的一系列研究成果，加入了大量的程序原码，公开了一些有价值的的数据（如三阶样条小波的滤波器系数等），希望本书的出版能对正在进行相关研究的科技工作者在方法上有所帮助。在该书撰写的过程中，博士研究生刘宏德做了大量的辅助工作。

在完成本书的过程中，得到了有关方面的大力支持，这里首先要感谢国家自然科学基金委员会（No. 20275031, 20335030, B-0524008）和教育部第四届高校青年教师教学科研奖励计划（TRAPOYT）对该项研究和出版的资助；特别要感谢著名分析化学家、中国科学院院士、湖南大学俞汝

勤教授在百忙中为本书作序，对作者给予了极大的鼓舞和勉励。另外，硕士研究生王小强、陈晶、王岚、王睿等在资料收集过程中做了一定的工作，中山大学化学化工学院莫金垣教授和西北师范大学的有关领导也在本书出版过程中给予了许多鼓励，在此一并感谢。

由于时间关系及自身水平有限，本书内容虽有探索性的性质，但属于一孔之见，因此书中难免有不足之处，敬请学界同仁批评指正。

卢小泉

2005 年 10 月于兰州

目 录

第 1 章 小波分析基础	1
1.1 小波分析简介	1
1.1.1 信号分析的有力工具——Fourier 分析	3
1.1.2 Fourier 分析的缺陷	5
1.1.3 小波及小波分析的特点	7
1.2 小波分析理论	9
1.2.1 小波的定义	11
1.2.2 用小波实现多分辨分析	14
1.2.3 离散小波变换及逆变换	15
1.2.4 Mallat “塔式” 分解算法	16
1.2.5 连续小波变换	18
1.3 换个角度看小波变换	19
1.3.1 用卷积实现小波变换	19
1.3.2 从滤波器的角度看小波变换	21
1.3.3 用矩阵实现小波变换	21
参考文献	22
第 2 章 Fourier 分析及其应用	24
2.1 Fourier 分析	24
2.1.1 从 Fourier 级数到 Fourier 变换	24
2.1.2 离散 Fourier 变换及快速算法	25
2.1.3 Fourier 级数与 Fourier 最小二乘法	27
2.1.4 Fourier 平滑、Fourier 插值及 Fourier 卷积和自去 卷积	27
2.2 应用实例	30

2.2.1	Fourier 最小二乘法处理含噪声信号	30
2.2.2	Fourier 平滑在分析化学中的应用实例	34
2.2.3	Fourier 去卷积方法对电分析信号的处理	34
参考文献		35
第3章 样条小波		37
3.1	样条函数和样条小波	37
3.1.1	样条函数的特点和常用的样条函数	37
3.1.2	从样条函数到样条小波	39
3.2	样条函数在信号处理中的应用	41
3.2.1	样条插值方法	41
3.2.2	样条拟合方法	43
3.2.3	样条最小二乘法	44
3.3	样条小波	47
3.3.1	基于样条小波的多分辨分析及分解与重构	47
3.3.2	样条小波分析在电分析信号中的应用	54
3.3.3	样条小波的平滑方法	57
3.3.4	样条小波最小二乘法	57
3.3.5	应用举例	60
参考文献		66
第4章 正交小波和小波包		67
4.1	Daubechies 小波函数	68
4.1.1	Daubechies 正交小波的构造与算法	69
4.1.2	分析化学信号的正交小波表示方法	82
4.1.3	基于 Daubechies 正交小波的分析化学信号处理 实例	83
4.2	小波包	86
4.2.1	小波包的定义及其分解与重构	86
4.2.2	小波包分析在化学信号分析中的应用	93
参考文献		95
第5章 重叠分析信号的小波方法		97

5.1	重叠分析信号的频率特征与重叠峰分辨的基本原理	97
5.2	重叠信号分析的技术	98
5.2.1	提取离散小波变换	99
5.2.2	样条小波滤波器加工方法	104
5.2.3	基于连续小波变换技术的重叠峰定位方法	106
5.2.4	分数导数与 Fourier 相关的小波解析重叠信号	112
5.2.5	运用小波变换的奇异值检测功能	121
5.2.6	基于小波的导数技术	126
5.2.7	其他重叠峰的分辨技术	129
	参考文献	129
第 6 章	小波神经网络及其在化学信号分析中的应用	131
6.1	小波神经网络	132
6.1.1	非线性问题的解决方案——神经网络	132
6.1.2	典型 bp 神经网络的结构和学习方法	134
6.2	小波和神经网络的结合	144
6.3	小波神经网络在化学中的应用	147
6.3.1	非线性预测	147
6.3.2	数据压缩和非线性逼近	148
6.3.3	模式识别	150
	参考文献	152
第 7 章	基于小波变换的频率谱及分形	153
7.1	连续小波变换的三种衍生谱——小波频率谱、点频率谱和 时间频率谱	154
7.1.1	小波频率谱、点频率谱和时间频率谱的理论和获取 方法	155
7.1.2	应用小波频率谱、点频率谱和时间频率谱处理化学中的 非线性信号	159
7.2	分形和小波变换	162
7.2.1	分形简介	162
7.2.2	分形在化学中的应用	165

7.2.3	电极表面的分形特征测定	166
7.2.4	分数布朗运动	167
7.2.5	分形与小波变换	168
	参考文献	169
第 8 章	小波分析的其他应用	172
8.1	小波分析在分子生物信息学中的应用	172
8.1.1	蛋白质序列分析	173
8.1.2	核酸序列分析	175
8.2	二维小波变换及其应用	176
8.2.1	二维小波变换	176
8.2.2	Matlab 中二维小波变换	177
8.3	小波主成分分析	182
8.3.1	主成分分析	182
8.3.2	小波主成分分析	184
8.3.3	小波主成分分析的应用	185
	参考文献	187
附录		189
I	部分免费的小波分析软件	189
II	Internet 的网上小波资源	189
III	有关小波的文章或书的信息	190
IV	Koch 分形曲线的 VB 程序	196

第 1 章 小波分析基础

小波分析是当前数学分析中一个迅速发展的新领域，具有深刻的理论意义和十分广泛的应用前景。它在分析化学中的应用延伸了分析化学的触角，给分析化学注入了新的活力。

1.1 小波分析简介

小波是指小的波形，是满足一定条件的在有限区间上迅速衰减到零的一类函数。常用的小波是指由一个函数（母小波）经过伸缩与平移产生的 L^2 空间的基底。由于一般函数可以写为小波基数的形式，所以小波可以看作是对一般函数的“建筑块”，而由多分辨分析可以得到小波的稳定、有效、快速的变换算法。同时，小波还具有时频局部化的特点，而且小波是关于函数压缩、估计与复原的最优基底。小波分析是指利用小波变换或小波包变换，对信号进行分解、中间过程处理、重构的数学分析方法。和 Fourier 分析类似，小波分析也是一种时频变换分析，但由于小波具有多样性的特点和局部细化功能，使之具有 Fourier 分析无法比拟的优越性，如时频同时分析、对瞬间突变信息的提取、多分辨分析等。

小波变换的概念是由法国从事石油信号处理的工程师 J. Morlet 于 1974 年首先提出的，他还建立了反演公式，但在当时并未能得到数学家的重视。1986 年，著名数学家

Y. Meyer 构造出一个真正的小波基，并与 S. Mallat 合作建立了构造小波基的方法及其多尺度分析。此后，小波分析开始蓬勃发展，数学家 I. Daubechies 撰写的“Ten Lectures on Wavelet”对小波的普及起了重要的推动作用。小波变换与 Fourier 变换、窗口 Fourier 变换（Gabor 变换）相比，是一个时间和频率的局域变换，能有效地从信号中提取信息，通过伸缩和平移等运算功能对函数或信号进行多尺度细化分析（Multiscale Analysis），解决了 Fourier 变换不能解决的许多问题，所以小波变换被誉为“数学显微镜”，其进展在分析发展史上具有里程碑式的意义。

小波分析的发展经历了以下发展阶段，其中 Fourier、Haar、Morlet、Meyer、Mallat、I. Daubechies、Chui C. K. 等科学家在此领域中做出了卓越的贡献。

1807 年，Fourier 提出 Fourier 分析，1822 年发表“热的解析理论”论文。

1910 年，Haar 提出最简单的小波。

1980 年，Morlet 首先提出平移、伸缩的小波公式，用于地质勘探。

1985 年，Meyer 和稍后的 I. Daubechies 提出“正交小波基”，此后形成小波研究的高潮。

1988 年，Mallat 提出的多分辨率分析理论（MRA）统一了语音识别中的镜向滤波、子带编码，图像处理中的金字塔法等几个不相关的领域。

小波分析的应用是与小波分析的理论研究紧密地结合在一起的。现在，它已经在科技信息产业领域取得了令人瞩目的成就。电子信息技术是六大高新技术中重要的一个领域，图像和信号处理是其重要研究内容。现今，信号处理已经成

为当代科学技术工作的重要部分，信号处理的目的是准确的分析、诊断、编码压缩和量化、快速传递或存储、精确的重构（或恢复）。从数学的角度来看，信号与图像处理可以统一看作是信号处理（图像可以看作是二维信号），在小波分析的许多应用中都可以归结为信号处理问题。现在，对于性质随时间稳定不变的信号，处理的理想工具仍然是 Fourier 分析。但是在实际应用中绝大多数信号是非稳定的，而特别适用于非稳定信号的工具就是小波分析。

事实上，小波分析的应用领域十分广泛，包括数学、物理、计算机、医学、地理、化学等方面。以下几方面是小波分析技术应用的热门领域。

（1）信号与图像压缩 它的特点是压缩比高，压缩速度快，压缩后能保持信号与图像的特征不变，且在传递中可以抗干扰。基于小波分析的压缩方法很多，比较成功的有小波包最佳基方法、小波域纹理模型方法、小波变换零数压缩、小波变换向量压缩等。

（2）信号分析 它可以用于边界的处理与滤波、时频分析、信噪分离与提取弱信号、求分形指数、信号的识别与诊断以及多尺度边缘检测等。

（3）在工程技术等方面的应用 包括计算机视觉、计算机图形学、曲线设计、湍流、远程宇宙的研究与生物医学方面。

1.1.1 信号分析的有力工具——Fourier 分析

1822 年，数学家 Fourier 的《热的解析理论》（the Analytic Theory of Heat）发表。这一理论成功地求解了困扰科学家 150 年之久的牛顿二体问题微分方程，而此理论的核心内容就是现在的 Fourier 分析。随后 Fourier 分析的应用