

小波变换用于 FTIR 光谱定量分析

朱 军¹, 柴晓冬²

(1. 安徽大学 电子科学与技术学院, 安徽 合肥 230039;

2. 上海工程技术大学 轨道交通学院, 上海 201620)

摘要:傅里叶变换光谱学已经用于环境气体的定量分析中, 为了保证高灵敏、精确可靠的测量结果, 需要对实测光谱进行预处理。将小波阈值滤波算法应用于气体红外光谱分析中, 以实际测量得到的气体透过率光谱为处理对象, 首先完成了单组分测量光谱的小波去噪; 其次, 实现了多组分实测光谱的小波去噪与定量分析; 最终可以获得气体浓度等重要的光谱分析结果。算法实现结果表明该方法具有良好的应用前景。

关键词:FTIR 光谱; 小波变换; 光谱分析; 阈值滤波

中图分类号: TN219

文献标识码: A

文章编号: 1673-629X(2008)11-0197-03

Quantitative Analysis of FTIR Spectra with Wavelet Transform

ZHU Jun¹, CHAI Xiao-dong²

(1. Institute of Electronics Science & Technology, Anhui University, Hefei 230039, China;

2. College of Urban Railway Transportation, Shanghai University of Engineering Technology, Shanghai 201620, China)

Abstract: Fourier transform infrared spectroscopy has been employed in environmental gas quantitative analysis. In order to get high sensitivity and reliable results, the measured spectra should be preprocessed. In the paper, wavelet threshold filter algorithm is applied to gaseous infrared spectra analysis. The measured gas transmittance spectra are taken as processed object. Firstly, the spectra of single component are de-noised with wavelet transform. Secondly, the measured spectra of multiple-component are de-noised and analyzed. Finally, the important results such as gas concentration can be acquired. The results show that the method is good for application.

Key words: FTIR spectra; wavelet transform; spectra analysis; threshold filter

0 引言

在实际测量得到的红外光谱信号中, 可能包含许多尖峰或突变部分, 并且噪声不是平稳的白噪声, 对这样的测量信号进行分析, 首先需要作信号的预处理, 将信号的噪声部分去除, 提取有用信号, 然后在此基础上再对光谱信号作进一步的分析^[1,2]。由于小波变换方法能够同时在时域和频域对信号进行分析, 能够有效地区分信号中的突变部分和噪声, 从而实现非平稳信号的消噪^[3,4]。

文中采用小波阈值滤波对含有噪声的光谱信号进行消噪, 对消噪之后的单、多组分光谱信号运用峰值拟合算法实现定量分析^[5], 保证不同波段光谱定量分析结果的一致性和准确性。

1 小波阈值滤波方法

小波变换是傅里叶变换思想方法的发展和延拓, 小波基的构造以及结果分析都依赖于傅里叶变换, 两者是相辅相成的^[4]。基于小波变换的阈值滤波对光谱信号进行处理的过程可以按照三个步骤实现。首先, 对测量的光谱信号进行线性的离散时间小波变换即 DTWT; 然后, 对小波域的光谱信号进行线性或非线性处理; 最后, 通过计算线性逆离散小波变换即 IDWT 得到去噪之后的光谱信号。

假设实测光谱为叠加了加性噪声的有限长信号表示为:

$$y_i = x_i + \varepsilon n_i \quad i = 1, \dots, N \quad (1)$$

式中 y 表示含有噪声的光谱信号, x 表示不含噪声的真实光谱, i 表示光谱中的数据序列的序号, εn_i 表示叠加在真实光谱上的噪声。对矢量 $y = \{y_i\}$ 和 $x = \{x_i\}$ 分别进行离散正交小波变换得到 $Y = Wy$, $X = Wx$, 其中 W 为离散小波变换算子。令 \hat{X} 表示从 Y 中对 X 的估计, 则阈值去噪可以采用硬阈值或软阈值处理

收稿日期: 2008-02-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60171029); 安徽大学人才队伍建设经费资助项目(02203105)

作者简介: 朱 军(1968-), 女, 安徽合肥人, 副教授, 博士, 研究方向为光信号处理与光通信。

方法,进行硬阈值处理时满足关系式:

$$\hat{X} = T_h(Y, t) = \begin{cases} Y, & |Y| \geq t \\ 0, & |Y| < t \end{cases} \quad (2)$$

软阈值处理时满足关系式:

$$\hat{X} = T_s(Y, t) = \begin{cases} \text{sgn}(Y)(|Y| - t), & |Y| \geq t \\ 0, & |Y| < t \end{cases} \quad (3)$$

式中阈值 t 的选取与信号的长度 N 以及噪声方差 ϵ 有关,硬阈值处理得到的估计信号通常会有不期望的振荡,而软阈值处理得到的估计信号同原始信号相比具有相同的光滑度,不会产生附加的振荡。

Donoho 证明,当阈值 $t = \epsilon \sqrt{\ln N}$,估计所产生的估计风险最接近于理论上的最小风险。因此,当小波系数大于等于阈值 t 时,认为是信号并且按照上述关系保留系数;当小波系数小于阈值 t 时,认为是噪声并剔除该系数。 ϵ 表示噪声方差,采用最小尺度上的小波系数上的中位数估计可以得到噪声方差的估计值,对于每一个孤立尺度上的小波系数进行估计可以得到接近最佳的效果。在实际应用中,考虑到信号与噪声小波系数在不同尺度间的传播性质不同,一般情况下,信号小波系数的模值随着尺度的增大而增大;随机噪声的模值随着尺度的增大而迅速减小。因此考虑信号与噪声小波系数的不同特点可以进一步减小估计风险。

以 $w(m, n)$ 表示 m 尺度上光谱信号的二进小波变换值,取相邻尺度的变换值进行相关计算,定义 $\text{corr}(m, n) = w(m, n) * w(m+1, n)$,计算各尺度与相邻尺度的 $\text{corr}(m, n)$,再对其进行归一化处理:

$$k(m, n) = \text{corr}(m, n) \cdot \sqrt{Pw(m)/P\text{corr}(m)}/w(m, n) \quad (4)$$

上式中 $Pw(m)$ 和 $P\text{corr}(m)$ 分别表示:

$$Pw(m) = \sum_n w(m, n)^2 \quad (5)$$

$$P\text{corr}(m) = \sum_n \text{corr}(m, n)^2 \quad (6)$$

根据信号成分的奇异性与随机噪声在不同尺度小波系数的不同性质,信号成分与噪声成分的 $k(m, n)$ 的模值 $|k(m, n)|$ 分别大于 1 与小于 1,取 $g(m, n) = 1 - 2\ln |k(m, n)|$,设定新的阈值:

$$T(m, n) = \epsilon \sqrt{\ln N}/g(m, n) \quad (7)$$

对于不同性质的含有噪声的信号可以调整 $|k(m, n)|$ 的上限值和下限值得到最佳效果,根据斯坦无偏冒险估计(SURE),Donoho 软阈值的估计风险为:

$$E\{\tilde{r}_1(f, T)\} = r_1 f(f, T) \quad (8)$$

$$\tilde{r}_1(f, T) = \sum_{m=1}^{N-1} \Phi(X_B[m]^2) \quad (9)$$

$$\Phi(\mu) = \begin{cases} \mu - \epsilon^2, & \mu < T \\ \epsilon^2 + T^2, & \mu \geq T \end{cases} \quad (10)$$

对阈值 T 的修正可以看成对噪声方差 ϵ 的修正,修正之后使估计的风险值明显减小,令 $\epsilon' = \epsilon/g(m, n)$, $\Phi'(\mu)$ 可以表示为:

$$\Phi'(\mu) = \begin{cases} \mu - (\epsilon/g(m, n))^2, & \mu < T' \\ (\epsilon/g(m, n))^2 + T'^2, & \mu \geq T' \end{cases} \quad (11)$$

$$T' = T/g(m, n) \quad (12)$$

结果表明:当信号的幅度小于阈值 T' 时,把 $g(m, n) > 1$ 的信号的小波系数剔除,产生 $\mu - (\epsilon/g(m, n))^2$ 的风险;当信号的幅度大于或等于阈值 T' 时,把 $g(m, n) < 1$ 的噪声的小波系数保留,产生 $(\epsilon/g(m, n))^2 + T'^2$ 的风险。采用新的阈值的风险 $\tilde{r}_1(f, T')$ 小于 Donoho 软阈值的估计风险 $\tilde{r}_1(f, T)$,从理论上说明新的自适应阈值方法能够获得更高的精度。

2 单组分测量光谱的小波去噪

对实测的含有噪声的 C_2H_4 气体透过率光谱进行小波分解。图 1(a)为测量得到的 C_2H_4 气体透过率光谱,图中光谱的基线不平坦,存在噪声的影响。对该光谱进行 db1 小波分解,分解尺度为 1,图 1(b)和(c)分别为小波分解结构的高频系数和概貌系数。对小波分解信号采用软阈值处理之后可以合成透过率光谱。

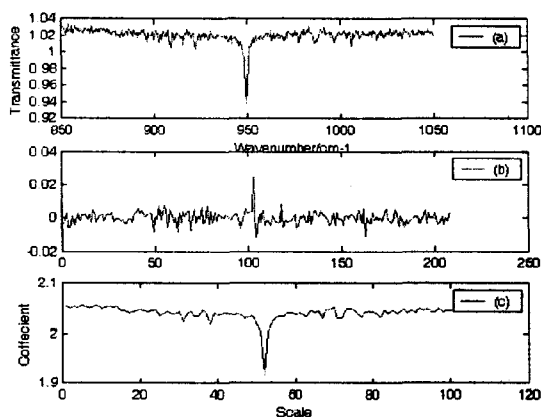


图 1 C_2H_4 气体透过率光谱的小波分解

图 2 为 C_2H_4 小波分解系数的软阈值去噪与小波合成过程的结果,其中图 (a)和(b)分别为小波结构的细节分量和低频概貌分量;图(c)为小波合成之后的透过率光谱;图(d)为原测量的透过率光谱。图(c)与(d)相比较,软阈值去噪处理之后的光谱明显消除了部分噪声。

3 多组分测量光谱中小波去噪与定量分析

对于采样得到的多组分气体光谱的测量使用 ABB Bomem 公司的 MB104 傅里叶变换红外光谱仪,光谱仪内部有低噪声电平的液氮制冷型碲化铋(InSb)

探测器,并采用碳硅棒作为红外光源。设定光谱仪的分辨率为 1cm^{-1} 得到了多组分气体的透过率光谱如图 3 所示。

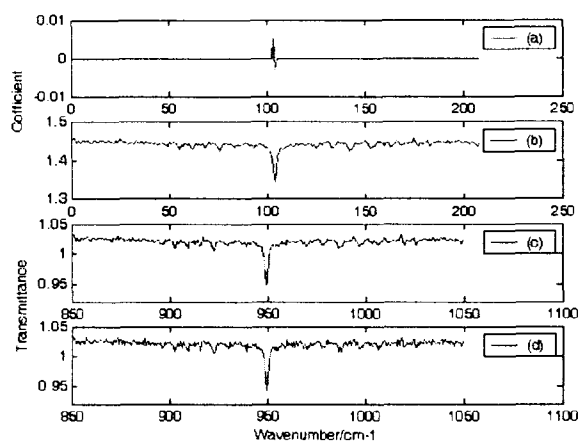


图 2 C_2H_4 气体透过率光谱的小波合成

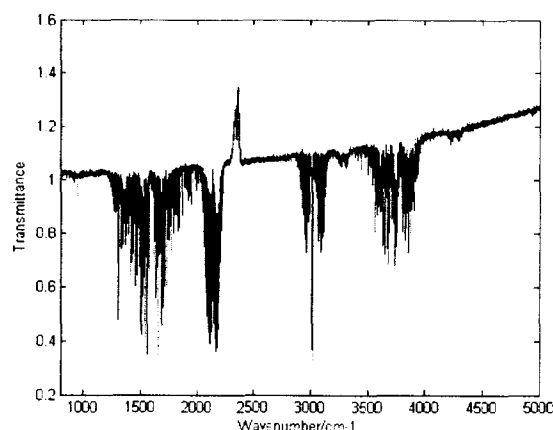


图 3 含有噪声的实测光谱信号

对上述光谱信号,利用软阈值方法去除光谱中的噪声,选择 db3 小波进行三尺度下的小波分解,小波分解之后的结果如图 4 所示。其中图(a)为原始的多组分气体透过率信号;图(b)~(d)分别为分解一至三次时的小波系数;图(e)为分解三次时的低频概貌。由图中可以看到,对原信号每分解一次,数据长度减半。多组分信号经过小波分解后,所有尺度下的小波加最大尺度上的尺度系数后的总长度等于原信号序列的长度。对图 4 中小波分解系数中的高频系数图 4 (b)~(d)作强制消噪处理,而只保留小波分解系数中的低频概貌图 4(e),则重构以后的信号虽然平滑,但丢失了局部波段的精细光谱结构,强制消噪的结果如图 5 所示。图中各组分光谱的精细结构受到影响,其中 $2050\sim 2250\text{cm}^{-1}$ 波段的 CO 组分光谱的精细光谱完全丢失,只得到 CO 组分光谱的廓线。因此,为了保证在消除光谱噪声的同时,不改变各组分光谱的精细结构,必须考虑对光谱小波分解的细节部分作相应的阈值处理。

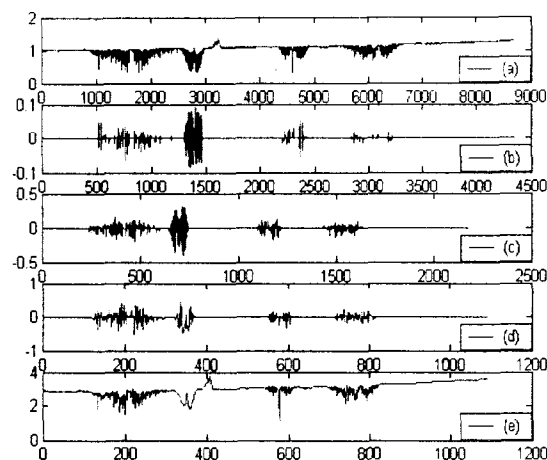


图 4 光谱信号的小波分解与处理

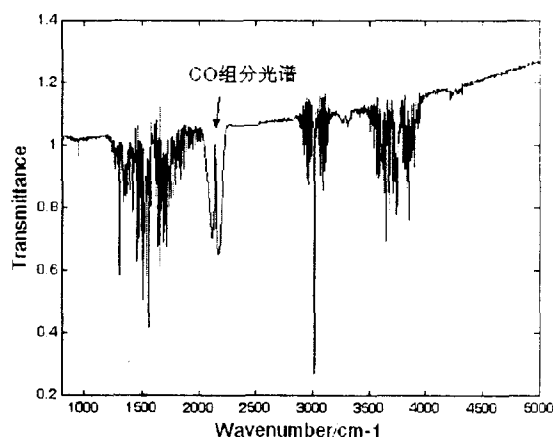


图 5 强制消噪后的多组分光谱信号

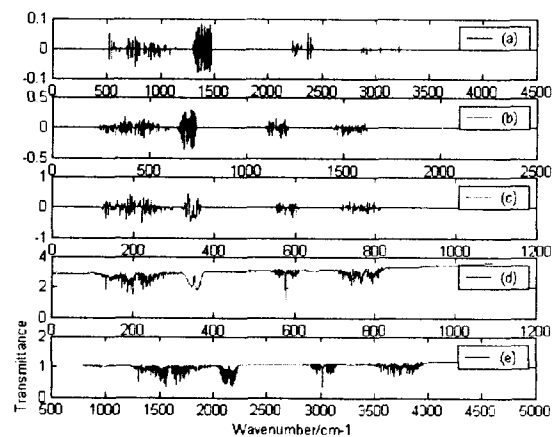


图 6 合成的多组分光谱信号

对图 4 中多组分光谱信号小波分解的高频细节分量作了软阈值处理,去除低频概貌分量中出现的干扰分量,再由处理之后的小波分解系数作小波合成,合成的过程如图 6 所示,图 6(a)~(c)为采用软阈值算法处理得到的各高频细节分量,图 6(d)为去除干扰分量之后的低频概貌分量,图 6(e)为合成的多组分光谱信号,将其与实测光谱图 3 比较,其中 $2300\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 波段的干扰信号已经去除,另外干扰其它组分分析的

(下转第 203 页)

```

}
uchar VersionEnum; //版本号
uint IdEnum; //流水号
int IpEnum; //IP 地址
uchar Data[20]; //数据段
int VerCode; //校验代码
|CP, * pCP; //通信协议的定义

```

4 结束语

多路信号采集器是一个具有多路信号并行采集、粒度计算和串行传输的信号采集和处理中间设备,介绍了采集器的整体结构、位操作编程技巧和统计采样算法思想以及协议的制定。

目前,该多路采集器广泛应用于交通信号灯信号采集器、集中控电机房无线监控器和 DCS 网络通信集

中监控器等领域,该产品具有经济、实用、高效和可靠等众多优点。

参考文献:

- [1] 曹巧媛. 单片机原理及应用[M]. 北京:电子工业出版社, 2001.
- [2] 何立民. MCS-51 系列单片机应用系统设计系统配置与接口技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2000.
- [3] 陈萌萌, 邵贝贝. 单片机系统的低功耗设计策略[J]. 单片机与嵌入式系统应用, 2006(3):1-3.
- [4] Zurell K. 嵌入式系统的 C 程序设计[M]. 艾克武译. 北京:机械工业出版社, 2001.
- [5] 尧 鹏, 谢志江, 余中云. 一种高精度数据采集无线传输系统硬件设计[J]. 重庆大学学报:自然科学版, 2006(4):9-11.

(上接第 196 页)

4 结束语

结合 DM6446 的开发经验,成功将 U-Boot 移植到 DM6446 处理器上,实现 DM6446 上电后自启,并能够正确地引导嵌入式 Linux 操作系统。该移植方式具有一定的通用性,可以广泛应用到其它的处理器和应用系统中,对嵌入式开发人员有一定的借鉴意义。

参考文献:

- [1] 孙纪坤, 张小全. 嵌入式 Linux 系统开发技术详解——基于 ARM[M]. 北京:人民邮电出版社, 2006:108-141.
- [2] TEXAS Instruments. TMS320DM6446 Digital Media System

- on - Chip[M]. TEXAS: TEXAS INSTRUMENTS, 2007: 21-23.

- [3] TEXAS Instruments. TMS320DM644x DMSoC DDR2 Memory Controller User's Guide[M]. TEXAS: TEXAS INSTRUMENTS, SPRUE22A, 2005:23-57.
- [4] TEXAS Instruments. TMS320DM644x DMSoC ARM Subsystem Reference Guide [M]. TEXAS: TEXAS INSTRUMENTS, SPRUE14A, 2007:127-138.
- [5] 毛德操, 胡系明. Linux 内核源代码情景分析(下册)[M]. 杭州:浙江大学出版社:120-163.
- [6] 潘 浩, 马艳敏, 白 瑛, 等. Bootloader 在 AT91RM 9200 系统中的实现[J]. 微计算机信息, 2007, 23(1-2):168-170.

(上接第 199 页)

噪声也明显减小,对光谱利用峰值拟合算法进行定量分析^[5]。以滤除干扰之后的气体透过率光谱为拟合对象,将其与数据库中的气体分子模型光谱进行拟合,在算法中通过迭代使残差的加权平方和最小,最终获得气体浓度等重要的光谱拟合结果^[6]。

4 结束语

文中对 FTIR 实测光谱进行小波分解和软阈值去噪,再通过小波合成还原得到了去噪之后的透过率光谱信号。保证了气体在不同红外吸收波段分析的准确性,使含量较低的 C₂H₄ 气体的定量分析得到了保证,提高了检测微弱气体光谱信号的灵敏度。该方法在多组分痕量气体的定量分析中得到了很好的应用,在环境气体的光学方法监测中具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] Jaakkola P, Tate J D. Instrumental Resolution Considerations for Fourier Transform Infrared Gas - phase Spectroscopy[J]. Appl. Spectrosc. , 1997, 51(8):1159-1169.
- [2] Berry R J, Hart B K. A Low Resolution Spectrometer for Open Path Fourier Transform Infrared Spectrometry[J]. Field Anal. Chem. Tech. , 1999, 3(2):131-138.
- [3] 赵红怡, 张常年. 数字信号处理及其 MATLAB 实现[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [4] 彭玉华. 小波变换与工程应用[M]. 北京:科学出版社, 1999.
- [5] 朱 军, 刘文清, 刘建国, 等. 基于峰值拟合算法的光谱分析[J]. 计算机技术与发展, 2006, 16(4):125-126.
- [6] Zhu J, Liu W. Research on analyzing atmospheric transmittance based on infrared radiation measurements[J]. Proceedings of Spie, 2004, 5832(10):83-90.