

锌冶炼工业废水中多金属离子同时检测方法

周风波^{1,3}, 朱红求^{2*}, 李长庚^{1**}

¹中南大学物理与电子学院, 湖南 长沙 410083;

²中南大学信息科学与工程学院, 湖南 长沙 410083;

³邵阳学院信息工程学院, 湖南 邵阳 422000

摘要 提出了一种基于相关系数阈值法区间选择的卡尔曼滤波分光光度法, 该方法可同时检测工业废水中的铜、钴、镍痕量离子, 而无需任何分离步骤。该方法首先制备 40 组铜、钴、镍混合标准溶液, 用多元线性回归法求解吸光系数矩阵; 然后通过提出的相关系数阈值法选择灵敏度较高的波长区域进行滤波; 最后根据滤波方差确定滤波终点, 得到铜、钴、镍的测定质量浓度。铜的质量浓度的线性检测范围为 0.5~5.0 mg/L, 钴的质量浓度的线性检测范围为 0.2~2.0 mg/L, 镍的质量浓度的线性检测范围为 0.3~3.0 mg/L。铜、钴、镍的平均相对误差分别为 2.862%、2.464%、3.781%, 均小于 5.000%。铜、钴、镍的预测均方根误差分别为 0.1124、0.0279、0.0663。结果表明, 所提方法简单快速, 可以边扫描边滤波, 易于联机分析。

关键词 光谱学; 多金属离子检测; 卡尔曼滤波分光光度法; 工业废水

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0704008

Method for Simultaneous Detection of Polymetallic Ions in Industrial Wastewater of Zinc Smelting

Zhou Fengbo^{1,3}, Zhu Hongqiu^{2*}, Li Changeng^{1**}

¹School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China;

²School of Information Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China;

³Department of Information Engineering, Shaoyang University, Shaoyang, Hunan 422000, China

Abstract A Kalman filter spectrophotometry based on interval selection of correlation coefficient threshold method is proposed to simultaneously detect trace ions of copper, cobalt, and nickel in industrial wastewater without any separation steps. Firstly, 40 groups of mixed standard solutions of copper, cobalt, and nickel are prepared, and the absorbance coefficient matrix is solved by multiple linear regression method. Then, a correlation coefficient threshold method is proposed to select the wavelength region with high sensitivity for filtering. Finally, the filter end point is determined by the filter variance to obtain the estimated mass concentrations of copper, cobalt, and nickel. The linear detection ranges of mass concentrations of copper, cobalt, and nickel are 0.5-5.0, 0.2-2.0, and 0.3-3.0 mg/L, respectively. The average relative errors of copper, cobalt, and nickel are 2.862%, 2.464%, and 3.781%, respectively, which are all less than 5%. The predicted root mean square errors of copper, cobalt, and nickel are 0.1124, 0.0279, and 0.0663, respectively. The results show that the proposed method is simple and rapid, can filter while scanning, and is easy to analyze on-line.

Key words spectroscopy; polymetallic ion detection; Kalman filter spectrophotometry; industrial wastewater

OCIS codes 260.7190; 070.2025; 070.4790

1 引 言

锌湿法冶金工业废水中含有大量的重金属离

子, 过量排放将会严重污染环境并影响人体健康。铜、钴、镍是其中主要的痕量金属离子, 对它们进行实时检测和严格控制极具意义^[1-2]。目前, 常用的检

收稿日期: 2019-02-28; 修回日期: 2019-03-27; 录用日期: 2019-04-01

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(61533021)、国家自然科学基金创新研究群体项目(61621062)

* E-mail: hqcsu@csu.edu.cn; ** E-mail: lcgen@csu.edu.cn

测方法有极谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、高效液相色谱法、紫外可见光谱法。由于紫外可见光谱法具有无损样品、快速、简单、成本低等优点,在分析检测领域得到广泛应用^[3-6]。

传统的紫外可见光谱主要用于单离子的检测,而对于多金属离子检测,需要使用化学方法将金属离子进行预分离,步骤繁琐,而且实时性能较差。为了避免分离步骤,许多分光光度法被提出,并被用于多成分的同时检测,这些方法主要有主成分回归法、差分光谱法、比值导数法、卡尔曼滤波分光光度法、偏最小二乘回归法^[7-10]。卡尔曼滤波分光光度法以最小均方误差为准则,对一系列含有误差的测量数据进行数学处理,尽可能滤除干扰,通过递归过程分离和求解质量浓度值^[11-13]。刘信安等^[14]利用卡尔曼滤波分光光度法,对长江和嘉陵江地表水样中微量铜、镉和锌离子的质量浓度进行定量分析,结果表明,该方法的分析结果具有较高的可靠性。Nakhaei等^[15]提出了一种基于卡尔曼滤波的算法来测定矿物加工中的化学元素,该研究的测量和分析在位于伊朗的 Sarcheshmeh 铜选矿厂中进行,铜和钼的等级测定误差分别小于 0.039 和 0.002,浮选质量浓度均方根误差分别为 0.580 和 0.074,该研究获得了较理想的结果。张音波等^[16]采用卡尔曼滤波分光光度法,用于同时测定扑热息痛合成过程中乙酰氨基酚、对硝基酚、对氨基酚三组分的含量,结果表明,该方法与高效液相色谱法相比,两种分析方法得出的结果基本一致。王斌等^[17]提出用卡尔曼滤波在线检测水质中总磷的含量,结果表明,该方法适合总磷在线监测装置的现场实时运行,具有很好的推广作用。

本文在上述研究的基础上提出了一种基于相关系数阈值法区间选择的卡尔曼滤波分光光度法,选择灵敏度较高的波长区域进行滤波,从而加快卡尔曼滤波的收敛速度并减少算法的运算时间。该方法用于同时检测工业废水中铜、钴、镍三种痕量离子,而无需任何分离步骤。首先制备铜、钴、镍混合标准溶液,用多元线性回归法求解吸光系数矩阵;然后通过提出的相关系数阈值法,选择灵敏度较高的波长区域进行滤波;最后根据滤波方差确定滤波终点,得到铜、钴、镍的测定质量浓度。实验结果表明,该方法能不经分离同时检测铜、钴、镍离子,实验方法简单,实验结果准确。

2 卡尔曼滤波分光光度法

卡尔曼滤波分光光度法是以最小均方误差为准

则,按照一定的递推公式,根据前一波长点的质量浓度估计值和新波长点测量的吸光度值,不断计算新波长点质量浓度估计值的最优滤波算法。经过若干次迭代滤波,当估计误差精度达到要求时,可以终止滤波,从而求解离子的质量浓度值。

2.1 基本原理

卡尔曼滤波用于紫外可见光谱法检测时,系统状态模型和测量模型分别表示为

$$\mathbf{X}(k) = \mathbf{X}(k-1) + \mathbf{W}(k), \quad (1)$$

$$\mathbf{Z}(k) = \mathbf{H}^T(k)\mathbf{X}(k-1) + \mathbf{V}(k), \quad (2)$$

式中: k 为波长; $\mathbf{X}(k)$ 为质量浓度矢量; $\mathbf{W}(k)$ 为系统噪声; $\mathbf{Z}(k)$ 为吸光度; $\mathbf{H}(k)$ 为吸光系数矢量;上标 T 表示转置; $\mathbf{V}(k)$ 为测量噪声。质量浓度估计值可由前一次估计值和当前测量值获得,即

$$\hat{\mathbf{X}}(k) = \hat{\mathbf{X}}(k-1) + \mathbf{K}(k)[\mathbf{Z}(k) - \mathbf{H}^T(k)\mathbf{X}(k-1)], \quad (3)$$

式中: $\hat{\mathbf{X}}(k)$ 为质量浓度估计值; $\mathbf{K}(k)$ 为卡尔曼滤波增益矩阵。

$$\mathbf{K}(k) = \mathbf{P}(k-1)\mathbf{H}(k)[\mathbf{H}^T(k)\mathbf{P}(k-1)\mathbf{H}(k) + \mathbf{R}(k)]^{-1}, \quad (4)$$

式中: $\mathbf{P}(k-1)$ 为误差协方差矩阵; $\mathbf{R}(k)$ 为仪器的测量噪声。更新误差协方差矩阵和测量噪声的公式可表示为

$$\mathbf{P}(k) = [\mathbf{I} - \mathbf{K}(k)\mathbf{H}^T(k)]\mathbf{P}(k-1) \cdot [\mathbf{I} - \mathbf{K}(k)\mathbf{H}^T(k)]^T + \mathbf{K}(k)\mathbf{R}(k)\mathbf{K}^T(k), \quad (5)$$

$$\mathbf{R}(k) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \mathbf{V}(k-1)\mathbf{V}(k-1) - \mathbf{H}^T(k)\mathbf{P}(k-1)\mathbf{H}(k), \quad (6)$$

式中: \mathbf{I} 为单位矩阵; m 为迭代次数; $i=1,2,\dots,m$ 。(1)~(6)式构成了基本的卡尔曼滤波分光光度算法。根据上述公式,卡尔曼滤波分光光度法的具体步骤为:1)测量不同波长下混合溶液的吸光度,并使用多元线性回归法计算吸光系数矩阵 $\mathbf{H}(k)$;2)设置初始状态和初始协方差矩阵,设置初始质量浓度为 0;3)令 $k=k+1$,根据(4)式计算增益矩阵 $\mathbf{K}(k)$;4)根据(5)式计算协方差矩阵 $\mathbf{P}(k)$;5)根据(6)式计算测量噪声 $\mathbf{R}(k)$;6)使用测量得到的吸光度 $\mathbf{Z}(k)$,根据(3)式计算质量浓度估计值 $\hat{\mathbf{X}}(k)$;7)令 $d(k) = \hat{\mathbf{X}}(k) - \hat{\mathbf{X}}(k-1)$,如果 $d(k) > 10^{-4}$,重复步骤 3)~6),否则终止滤波,输出质量浓度估计值。

2.2 相关系数阈值法确定滤波区间

为了加快卡尔曼滤波的收敛速度并减少算法的运算时间,满足在线检测的实时性要求,本文提出一种相关系数阈值法,用于选择灵敏度较高的波长区域进行滤波。测量每种波长下不同质量浓度混合标准溶液的吸光度,使用多元线性回归法拟合得到校正方程。相关系数 R_i 定义为

$$R_i = \sqrt{\text{sum}(s_i - y_m)^2 / \text{sum}(y_i - y_m)^2}, \quad (7)$$

式中: y_i 为在第 i 个波长混合溶液的吸光度矢量; y_m 为 y_i 的均值; s_i 为线性拟合的吸光度矢量; $\text{sum}(\cdot)$ 表示求和运算。根据相关系数 R , 选择卡尔曼滤波灵敏度较高的波长区域。相关系数 R 值越大, 表示该波长点对卡尔曼滤波模型的贡献越大, 反之则贡献越小。本文选择 $R > 0.95$ 的波长作为滤波区间, 流程如图 1 所示。

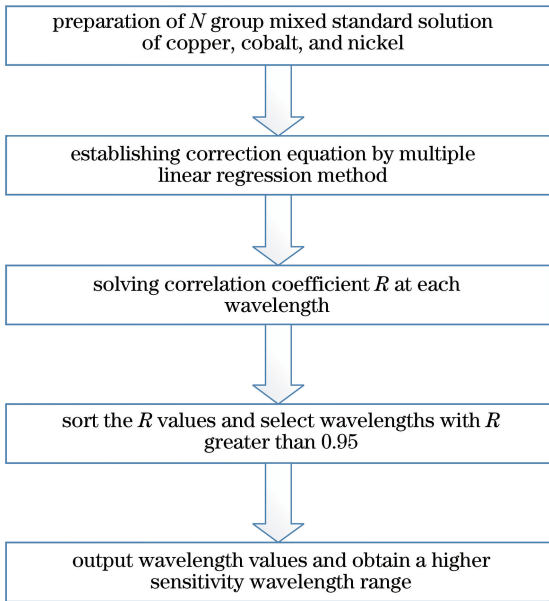


图 1 基于相关系数阈值法的滤波区间选择流程图
Fig. 1 Flow chart of filter interval selection based on correlation coefficient threshold method

3 实验部分

3.1 仪器

使用配备 1 cm 石英比色皿的北京普析 T9 光谱仪测量吸收光谱。T9 光谱仪使用增强型高灵敏度光电倍增管, 配备混合 C-T 双单光学系统, 可测量 185~900 nm 的宽波长范围。使用一台安装 Uvwin 软件的联想计算机设置光谱仪参数和测量数据。采集的光谱数据用 MATLAB 软件进行算法分析。

3.2 试剂

所有化学品均为分析试剂, 无需进一步纯化。使用去离子水进行实验中的溶解和稀释。用水作为溶剂分别制备 12.5 mg/L 的铜、钴、镍的储备溶液。然后根据需要连续稀释利用储备溶液制备标准溶液。通过将适当体积的纯乙酸和乙酸钠混合制备乙酸乙酸钠缓冲液(pH=5.5)。制备亚硝基 R 盐溶液作为显色试剂。

3.3 实验方法

将含有各种比例的铜、钴、镍混合标准溶液, 5.00 mL 0.4% 亚硝基 R 盐溶液, 7.5 mL 乙酸乙酸钠缓冲液混合到 25 mL 校准烧瓶中, 并用适当体积的蒸馏水稀释, 以相同的方式制备空白溶液作为参照。铜的最终质量浓度范围为 0.5~5.0 mg/L, 钴最终的质量浓度范围为 0.2~2.0 mg/L, 镍最终的质量浓度范围为 0.3~3.0 mg/L。采用普析 T9 光谱仪测量以空白溶液为参照的标准溶液的光谱。在 350~800 nm 的波长范围内以 1 nm 的间隔进行扫描。

4 结果与讨论

4.1 光谱吸收曲线

图 2 所示为铜(2.4 mg/L)、钴(1.2 mg/L)、镍(1.8 mg/L)络合物在 350~800 nm 波长范围内的吸收光谱。铜、钴、镍的吸收光谱的重叠范围较大, 最大吸收峰对应的波长分别为 492, 420, 455 nm。使用常规的分光光度法难以同时精确测定混合溶液中三种离子的质量浓度, 而使用卡尔曼滤波分光光度法可以不经分离同时检测。相比于其他检测方法, 卡尔曼滤波分光光度法具有一定的优势, 以最小均方误差为准则, 通过迭代滤波的过程, 动态分析估计误差, 直到检测精度满足要求时才终止滤波, 从而有效提升检测的精确度和可靠性。

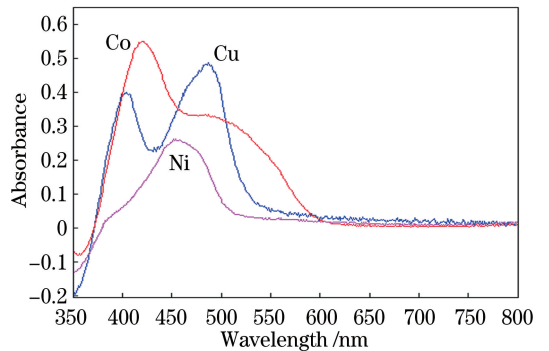


图 2 吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra

4.2 单离子校正曲线

分别配制 10 组铜、钴、镍标准溶液,质量浓度范围分别为 0.5~5.0,0.2~2.0,0.3~3.0 mg/L。为了评价三种离子的线性性,使用金属络合物的最大吸光度(对应的铜、钴、镍波长分别为 492,420,455 nm)与相应的离子的质量浓度,通过线性回归方法建立单离子

校正曲线,如图 3 所示。铜、钴、镍的线性方程和相关系数 R^2 分别为: $f_{Cu} = 0.1844C_{Cu} + 0.0524 (R^2 = 0.9947)$, $f_{Co} = 0.5279C_{Co} - 0.0835 (R^2 = 0.9986)$, $f_{Ni} = 0.1207C_{Ni} + 0.0327 (R^2 = 0.9923)$,其中 C_{Cu} 、 C_{Co} 、 C_{Ni} 分别为铜、钴、镍的质量浓度。因此,铜、钴、镍三种离子的吸光度与质量浓度具有良好的线性关系。

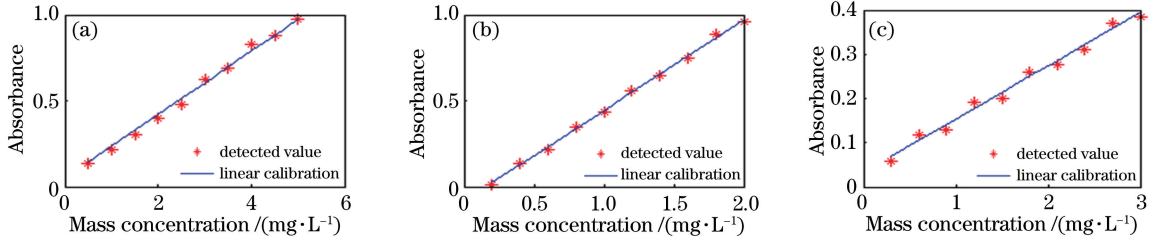


图 3 校正曲线。(a)铜(492 nm);(b)钴(420 nm);(c)镍(455 nm)

Fig. 3 Calibration curves. (a) Copper (492 nm); (b) cobalt (420 nm); (c) nickel (455 nm)

4.3 确定吸光系数矩阵

采用均匀设计方法,制备 40 组不同比例的铜、钴、镍混合溶液。用 T9 光谱仪测量混合溶液吸光度,扫描范围为 350~800 nm,间隔为 1 nm。因此,每种混合溶液可获得 451 个吸光度值。根据 40 组混合溶液的吸光度和质量浓度,用多元线性回归方程计算各组分与波长对应的吸光系数,从而得到吸光系数矩阵 $H(451 \times 3)$ 。

4.4 卡尔曼滤波的波长区域选择

在计算吸光系数矩阵 $H(451 \times 3)$ 时,利用回归方程同样可以得到各个波长点的相关系数 R ,如图 4 所示。 R 值越大,表示该波长点对卡尔曼滤波模型的贡献越大,应该尽量选择 R 值较大的波长作为滤波区间。根据实验计算结果,在 430~540 nm 波长范围内, $R > 0.95$,表明在这些波长处,混合离子的吸光度与质量浓度之间线性关系较好。同时,为了节省运算时间,满足检测的实时性要求,本文选择 450~500 nm 范围波长作为卡尔曼滤波分光光度法的滤波区间。

4.5 卡尔曼滤波分光光度法同时检测离子

制备了 15 组不同质量浓度的铜、钴、镍金属混合溶液,用于评价卡尔曼滤波分光光度法性能。其中一组混合溶液中的铜、钴、镍的质量浓度分别为 0.5,1.0,0.3 mg/L,用卡尔曼滤波算法估计铜、钴、镍的质量浓度曲线如图 5 所示,其真实质量浓度用水平虚线表示。从图 5 可以看出,随着滤波次数的增加,滤波估计值(即质量浓度估计值)趋于稳定。在滤波开始阶段,卡尔曼滤波估计值变化很大,但是经过 22~35 次滤波后,卡尔曼滤波估计值已经稳定并且可以终止滤波,从而输出质量浓度估计值。铜、钴、镍的最终质量浓度估计值分别为 0.5090,1.0243,0.3026 mg/L,非常接近于真实值。一般情况下,如果适当地选择滤波区域,则经过 20~40 次迭代滤波后可以获得满意的结果。

使用偏最小二乘算法(PLS)和卡尔曼滤波分光光度法对 15 组混合溶液进行检测,结果如表 1 所

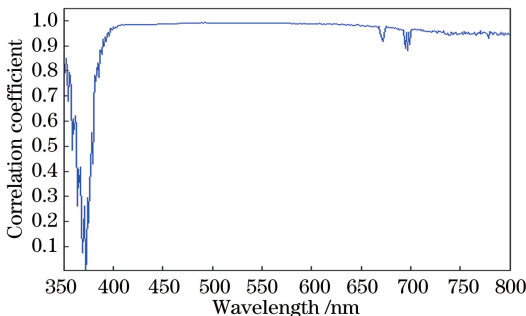


图 4 卡尔曼滤波的波长区域选择

Fig. 4 Wavelength region selection of Kalman filtering

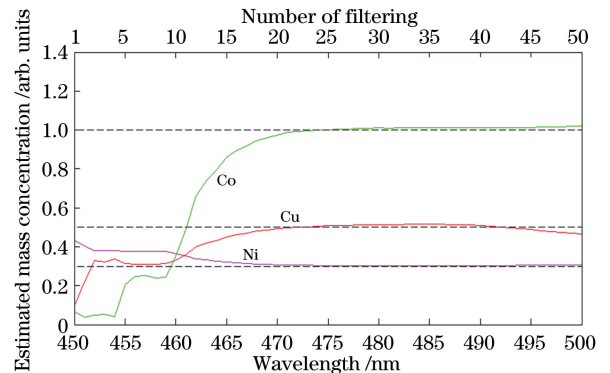


图 5 基于卡尔曼滤波分光光度法的质量浓度曲线

Fig. 5 Mass concentration curves based on Kalman filtering spectrophotometry

示。从表 1 可以看出,卡尔曼滤波分光光度法检测多金属离子的性能优于 PLS,铜、钴、镍的预测均方根误差分别为 0.1124,0.0279,0.0663,平均相对误

差分别为 2.862%,2.464%,3.781%,均小于 5.000%。结果表明,该方法适用于工业废水中同时检测铜、钴、镍离子,具有良好的应用前景。

表 1 不同算法下的预测结果

Table 1 Predicted results by different algorithms

Number	Actual mass concentration / (mg·L ⁻¹)			Predicted mass concentration by PLS / (mg·L ⁻¹)			Predicted mass concentration by Kalman filtering / (mg·L ⁻¹)		
	Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni
1	1.0	0.6	1.2	1.032	0.621	1.239	1.024	0.588	1.145
2	2.0	1.2	2.4	1.924	1.252	2.287	2.014	1.231	2.415
3	3.0	1.8	0.6	2.861	1.706	0.627	2.986	1.816	0.581
4	4.0	0.2	1.5	3.769	0.194	1.429	4.184	0.207	1.443
5	5.0	0.8	2.7	5.275	0.817	2.556	4.847	0.773	2.788
6	0.5	1.0	0.3	0.519	0.967	0.279	0.489	0.978	0.312
7	1.5	2.0	1.8	1.531	2.062	1.684	1.545	1.934	1.877
8	2.5	0.4	3.0	2.401	0.392	3.175	2.591	0.413	2.916
9	3.5	1.4	0.9	3.684	1.438	0.968	3.364	1.362	0.873
10	4.5	1.6	2.1	4.247	1.563	2.014	4.685	1.629	2.194
11	0.9	0.7	1.9	0.864	0.737	1.985	0.931	0.721	1.856
12	1.8	1.5	1.6	1.865	1.569	1.515	1.727	1.486	1.544
13	2.7	0.3	1.3	2.587	0.293	1.239	2.634	0.311	1.427
14	3.6	1.1	1.0	3.467	1.073	1.066	3.495	1.129	0.964
15	4.2	1.9	2.2	4.293	1.947	2.084	4.317	1.867	2.278
Root-mean-square error of prediction				0.1470	0.0441	0.0943	0.1124	0.0279	0.0663
Average relative deviation / %				4.170	3.251	5.322	2.862	2.464	3.781

5 结 论

铜、钴、镍是锌湿法冶金工业废水中存在的主要痕量离子,过量排放将会严重污染环境和影响人体健康,对其进行实时检测和严格控制非常重要。在实际的工业应用中,光谱仪内部的光学器件偏差、电路噪声、溶液离子间的谱峰重叠干扰、外部的环境干扰等因素都会影响离子质量浓度的定量检测。本文提出了一种基于相关系数阈值法区间选择的卡尔曼滤波分光光度法,选择灵敏度较高的波长区域进行滤波,通过迭代滤波的过程,动态分析估计误差,直到满足检测精度要求才终止滤波,有效提升检测结果的可靠性。该方法成功用于同时检测工业废水中铜、钴、镍三种痕量离子,而无需任何分离步骤。实验结果表明,该方法对波长选择不敏感,可以边扫描边滤波,是一种简单、快捷的在线分析方法,适用于工业废水中同时检测铜、钴、镍痕量离子,在锌湿法冶金自动化检测领域具有良好的应用前景。

参 考 文 献

[1] Jarosz P, Kusiak J, Małeckı S, *et al.* An attempt of optimization of zinc production line[J]. Archives of

Civil and Mechanical Engineering, 2018, 18(4): 1116-1122.

[2] Han J, Yang C H, Zhou X J, *et al.* Dynamic multi-objective optimization arising in iron precipitation of zinc hydrometallurgy [J]. Hydrometallurgy, 2017, 173: 134-148.

[3] Dankowska A, Domagała A, Kowalewski W. Quantification of *Coffea arabica* and *Coffea canephora var. robusta* concentration in blends by means of synchronous fluorescence and UV-Vis spectroscopies[J]. Talanta, 2017, 172: 215-220.

[4] Zhu H Q, Zou S N, Yang C H, *et al.* Simultaneously measuring method for Zn(II)、Co(II) based on feature interval association-partial least squares [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(6): 0630004.

朱红求, 邹胜男, 阳春华, 等. 基于特征区间联合-偏最小二乘的 Zn(II)、Co(II)同时测量方法[J]. 光学学报, 2017, 37(6): 0630004.

[5] Zhou F B, Li C G, Zhu H Q, *et al.* A novel method for simultaneous determination of zinc, nickel, cobalt and copper based on UV-vis spectrometry[J]. Optik, 2019, 182: 58-64.

[6] Xu H Q, Li H J, Xiao G, *et al.* Tunable plasmon resonance in the nanobars and split ring resonator

- (SRR) composite structure [J]. Optics Communications, 2016, 377: 70-73.
- [7] Wan X F, Liu Y, Chai X S, *et al.* A quint-wavelength UV spectroscopy for simultaneous determination of dichlorobenzene, chlorobenzene, and benzene in simulated water reduced by nanoscale zero-valent Fe/Ni bimetal [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 181: 55-59.
- [8] Chai J, Wu C Z, Zhao C X, *et al.* Reference tag supported RFID tracking using robust support vector regression and Kalman filter [J]. Advanced Engineering Informatics, 2017, 32: 1-10.
- [9] Wang H J, Zhang S Y, Li S F, *et al.* Simultaneous determination of hydroquinone and catechol using a glassy carbon electrode modified with Au@Pd loaded on reduced graphene oxide [J]. Analytical Methods, 2018, 10(11): 1331-1338.
- [10] Xu H, Li H J, He Z H, *et al.* Dual tunable plasmon-induced transparency based on silicon-air grating coupled graphene structure in terahertz metamaterial [J]. Optics Express, 2017, 25 (17): 20780-20790.
- [11] Liu P, Nie Y Z, Xia Q L, *et al.* Structural and electronic properties of arsenic nitrogen monolayer [J]. Physics Letters A, 2017, 381(12): 1102-1106.
- [12] Xiao Z Y, Xia H, Yu T, *et al.* Gyrator transform of Gaussian beams with phase difference and generation of hollow beam [J]. Optical Review, 2018, 25 (3): 323-329.
- [13] Dong Y J, Tang Y J, Ren H L, *et al.* Phase noise compensation algorithm of CO-OFDM system based on unscented Kalman filter [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(11): 1106010.
- 董月军, 唐英杰, 任宏亮, 等. 基于无迹卡尔曼滤波的 CO-OFDM 系统相位噪声补偿算法 [J]. 中国激光, 2017, 44(11): 1106010.
- [14] Liu X A, Ding Y S, Luo Y F. Simultaneous analysis of trace Cu^{2+} , Ca^{2+} and Zn^{2+} in surface water from Yangtze and Jialing River with Kalman filter-spectrophotometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(6): 1383-1386.
- 刘信安, 丁云松, 罗彦凤, 等. 卡尔曼滤波-分光光度法同时分析长江和嘉陵江地表水中的微量铜、镉和锌 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(6): 1383-1386.
- [15] Nakhaei F, Sam A, Mosavi M, *et al.* Prediction of XRF analyzers error for elements on-line assaying using Kalman Filter [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2012, 22(4): 595-601.
- [16] Zhang Y B, Yu Y M, Liu C Y, *et al.* Simultaneous spectrophotometry determination of three coponents by Kalman filtering [J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2002, 19(3): 74-79.
- 张音波, 余煜棉, 刘春英, 等. 卡尔曼滤波分光光度法用于三组分的同时测定 [J]. 广东工业大学学报, 2002, 19(3): 74-79.
- [17] Wang B, Yang H Z. A processing method for spectral data of online total phosphorus detection in water [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(4): 043002.
- 王斌, 杨慧中. 一种水质总磷在线检测的光谱数据处理方法 [J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(4): 043002.