

基于NLMS滤波器的荧光检测苯并(a)芘光谱信号的去噪研究

王书涛 曾秋菊* 王丽媛 刘铭华

燕山大学电气工程学院河北省测试计量技术及仪器重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 根据苯并(a)芘在特定光的照射下能够发出荧光的特性,采用紫外荧光法检测苯并(a)芘的浓度,构建了检测苯并(a)芘浓度的实验系统。为了精确地检测出苯并(a)芘的浓度,需要将实验中所含数据中所包含的噪声滤除掉,得到有效的荧光信号。将归一化最小均方自适应滤波(NLMS)的原理应用到光谱数据的噪声处理中,并将其与小波去噪的效果相比较,用Matlab仿真出去噪效果图,从不同的角度分析去噪效果。经过对比得出,用归一化最小自适应滤波能够继续保持信号的非平稳特性,达到更加理想的去噪效果,去噪性能更优,此种方法适用于荧光法检测物质浓度的信号处理中。

关键词 测量;紫外荧光法;苯并(a)芘;归一化最小均方自适应;信噪比;均方误差

中图分类号 TP391.9

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0130001

Research on the Spectrum Signal Denoising Based on NLMS Filter Fluorescence Detecting Benzo (a) Pyrene

Wang Shutao Zeng Qiuju Wang Liyuan Liu Minghua

*Measurement Technology and Instrumentation Key Laboratory of Hebei Province, Institute of Electrical Engineering,
Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China*

Abstract According to the characteristic that benzo (a) pyrene (bap) will fluoresce under the irradiation of light, the ultraviolet fluorescence is used to detect the bap concentration, builds the detection of bap concentration experiment system. In order to accurately detect the bap concentration, the data from the experiment need remove noise with the filter contained in the experiment, to get the fluorescent signal effectively. The normalized least mean squared adaptive filter principle is applied to the noise spectral data processing, compared with the wavelet denoising effect, with Matlab to simulate out denoising effect, and analysis of the different denoising effect from different perspectives. After the contrast, using the minimum normalized adaptive filter can keep the non-stationary signal feature, and achieve more ideal denoising effect and better denoising performance. Hence, this method is suitable for the signal processing of fluorescence detection matter concentration.

Key words measurement; ultraviolet fluorescence; benzo (a) pyrene; normalized least mean square; signal to noise ratio; mean square error

OCIS codes 300.6280; 300.6540; 050.2770; 070.2025; 070.4790

1 引言

苯并(a)芘(bap)是多环芳烃中的一种^[1],也是致癌性最强的一类,存在于吸烟者喷吐的烟雾以及油炸过度

收稿日期: 2014-05-29; 收到修改稿日期: 2014-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(61201110)

作者简介: 王书涛(1978—),男,博士,教授,主要从事光电检测方面的研究。E-mail: wangshutao@ysu.edu.cn

*通信联系人。E-mail: zeng0537@126.com

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

的食品、烧焦的食物、反复使用的高温植物油中^[2]。经过研究表明,每当环境中苯并(a)芘的含量增加1%,人们患肺癌的几率就增加5%。因此设计一种灵敏、快速检测苯并(a)芘浓度的方法是被人们所期待的。国外在对苯并(a)芘的荧光检测方面也进行了比较深入的研究,如对水中苯并(a)芘利用荧光光极进行高灵敏度的检测^[3],以及应用同步荧光光谱检测土壤提取物中的苯并(a)芘^[4]。国内在荧光检测方面也取得了很大的进展,如对石油类污染物的探测^[5]。

苯并(a)芘的分子结构决定了它是能发荧光的,因此选择荧光法检测苯并(a)芘的浓度。但是由于检测过程中温度、压强的不稳定,以及拉曼散射的干扰^[6],都会引起苯并(a)芘荧光强度的变化,所以为了能够精确地检测出苯并(a)芘的浓度,滤除荧光光谱中所包含的噪声是非常关键的技术之一^[7]。小波阈值去噪是目前常用的去噪方法,一般消噪之后能够得到比较平滑的信号,但对于比较明显的脉冲尖峰噪声不能完全滤除^[8]。提出一种新的荧光光谱去噪方法——归一化最小自适应滤波(NLMS),应用此方法能够滤除噪声,使有效信号更加完整的保留下来,便于下一步分析荧光强度与苯并(a)芘浓度的比例关系,精确检测出苯并(a)芘的浓度。

2 紫外荧光法检测苯并(a)芘浓度的原理和系统结构图

2.1 检测原理

产生荧光的物质一类是自身具有磷光特性,靠本身能量即能发光,另一类是靠接收外界能量而发出荧光,本文研究的是后者。物质能受激发产生荧光存在两个必要条件:1)物质具有能够吸收来自激发光的能量的结构;2)物质分子受激发后具有较高的荧光效率,即产生的荧光强度与吸收光强的比值较大。

荧光强度 F 的大小和很多因素相关,一般情况下,可描述为

$$F = k(I_0 - I_1), \quad (1)$$

式中 k 为常数, I_0 为激发光源的强度, I_1 为透过荧光溶液的透射光的强度。由郎伯-比尔定律,可知

$$F = k(I_0 - I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl}) = kI_0[1 - \exp(-2.303\varepsilon cl)], \quad (2)$$

式中 ε 为待测溶液的吸收系数, c 为待测溶液的浓度, l 为样品皿的厚度。因为

$$\exp(-2.303\varepsilon cl) = 1 - 2.303\varepsilon cl + \frac{(-2.303\varepsilon cl)^2}{2!} + \dots + \frac{(-2.303\varepsilon cl)^n}{n!}. \quad (3)$$

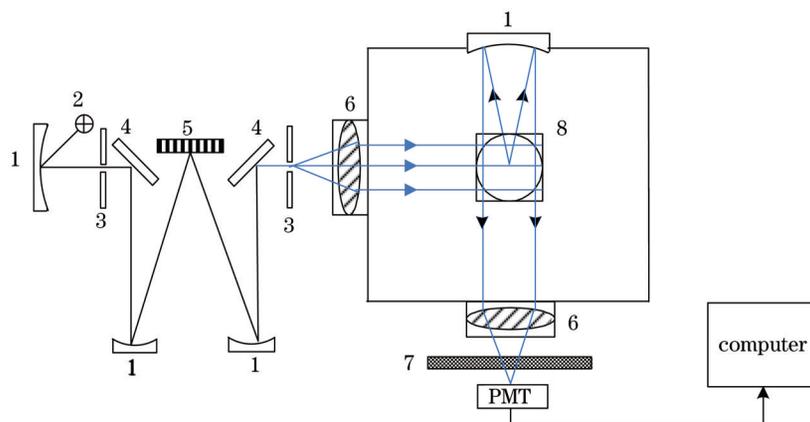
当 $2.303\varepsilon cl < 0.05$ 时,(3)式等号右边就可以只取前两项,然后代入(2)式,得

$$F = 2.303kI_0\varepsilon cl. \quad (4)$$

由(4)式可知,对于低浓度溶液来说,其荧光强度与溶液的浓度呈正比例关系。

2.2 系统结构图

本系统选择在 250~800 nm 的光谱范围内有着优质连续谱的氙灯作为激发光源,为了得到苯并(a)芘的最



1: concave mirror; 2: xenon lamp; 3: slit; 4: plane mirror; 5: grating; 6: collecting mirror; 7: color filter; 8: cuvette

图1 检测系统的总体结构

Fig.1 Overall structure of the detection system

佳激发波长和发射波长,根据光栅能够选择光源的光谱范围,将对每一段光谱范围进行实验,以此来判断苯并(a)芘的最佳紫外荧光吸收光谱范围。

光源发出的光经过凹面镜反射,从狭缝出来之后进入反射光栅,得到与苯并(a)芘的最佳激发波长相吻合的光,然后经过聚光镜将聚集足够的激发光射入放置苯并(a)芘溶液的气室,为了防止溶液的挥发影响浓度的变化,气室是密闭的,但里面含有空气。为了减小光源波动以及温度、压强等环境因素的影响,首先对没有盛放溶液的比色皿进行试验,进入气室的光照射比色皿,由于空气以及设备可能存在着能发荧光的物质,所以会产生噪声荧光信号,作为参考信号保存下来。参考信号可以滤除光源波动对溶液荧光信号强度的干扰,修正检测结果。然后将比色皿内盛放苯并(a)芘溶液,对盛有苯并(a)芘溶液的比色皿进行相同的荧光实验,苯并(a)芘溶液受激发产生荧光,经过凹面镜反射进入对光有着微弱吸收的石英聚光透镜,最后经滤色片滤除衍射的干扰被光电倍增管(PMT)收集。将两次采集的信号通过 Labview 数据采集卡送入计算机进行处理。检测系统的总体结构图如图 1 所示。

3 NLMS 滤波原理

NLMS是在自适应算法的基础上发展起来的一种去噪算法^[9],改善了原始算法中收敛速度与精度无法同时达到最优的不足,能够根据步长的变化来调节收敛速度与精度之间的平衡,NLMS算法从本质上来讲就是一种变步长的自适应滤波方法。

为了滤除噪声,得到有效的信号,就需要滤波器有很好的滤波性能。NLMS算法克服了自适应滤波算法需要预先知道期望信号的先验特性的弊端,不用有效信号和噪声的特性统计,就可以通过调节输入信号与参考信号的差值自动调节滤波器的系数,以达到最佳的去噪目的。

输入的信号 $f(n)$ 经过带有参数的数字滤波器,产生输出信号 $g(n)$,然后与参考信号 $f'(n)$ 做差值,得到 $e(n)$,为了得到最小的 $e(n)$,需要通过特定的滤波算法对滤波器的参数进行调节,直到滤波器明确掌握了输入的信号和噪声产生的规律,最后以此作为滤波器调节参数的依据,对输入信号 $f(n)$ 进行最优滤波^[10]。其滤波原理如图 2 所示。

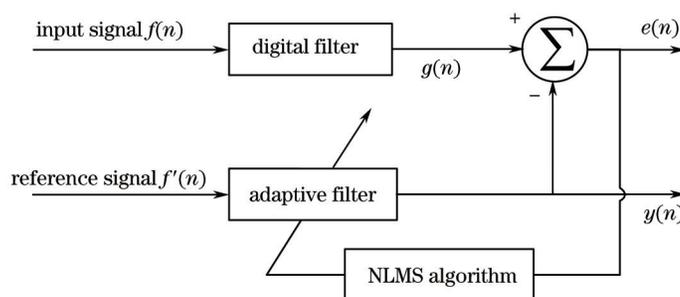


图 2 NLMS 滤波原理图

Fig.2 Principle diagram of the NLMS filter

输入信号 $f(n)$ 由有效信号 $s(n)$ 和噪声信号 $d(n)$ 组成,参考信号 $f'(n)$ 由同源噪声信号 $d'(n)$ 组成,所以,噪声信号 $d(n)$ 与 $d'(n)$ 是相关的,而有效信号 $s(n)$ 与噪声信号 $d(n)$ 、 $d'(n)$ 是不相关的,符合自适应滤波的要求。参考信号 $f'(n)$ 通过 NLMS 滤波参数的调整后得出它的最优估计信号,然后将输入信号和最优估计信号作差,输出不含噪声的有效信号 $s(n)$ 。

NLMS 滤波通过调节步长因子 $\mu(n)$ 的大小控制算法的收敛速度^[11],其中 $\mu(n)$ 的变化规律符合公式

$$\mu(n) = \frac{\mu}{\varepsilon + f^T(n)f(n)}, \quad (5)$$

式中 μ 为自适应算法的初始步长, ε 为非常小的正实数,用于调节在 $f^T(n)f(n)$ 较小的情况下对算法稳定性的影响, $f^T(n)$ 为信号 $f(n)$ 的转置。

为了得出最小的 $e(n)$,就要求出均方误差 $E[e^2(n)]$ 的最小值,即参数 $\omega(n)$ 二次方的最小值。由 $\omega(n)$ 的二

次函数构成的曲面有着唯一的最低点,对应最小的 $E[e^2(n)]$ 。NLMS算法中的参数 $\omega(n)$ 迭代公式为

$$\omega(n+1) = \omega(n) + \frac{\mu}{\varepsilon + \|f(n)\|^2} f(n)e(n). \quad (6)$$

4 实验仿真及数据处理

以甲醇为溶剂,配置不同浓度的苯并(a)芘溶液^[12],将激发波长的扫描范围设为 280~400 nm,发射波长的扫描范围设为 360~480 nm^[13],步长为 2 nm,然后进行实验,将实验所得的原始光谱数据导入计算机,进行 Matlab 仿真,得到原始数据的荧光光谱图,从中可以看出苯并(a)芘的最佳激发、发射波长以及苯并(a)芘的荧光走势。由于光源的波动以及系统本身设备的干扰,实验所得到的原始数据中会包含大量的噪声,影响对其本身特性的研究,因此要对实验数据进行去噪处理。下面以浓度为 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 的苯并(a)芘溶液的荧光光谱为例,对其进行去噪研究,图 3、4 为在相同条件下测得的含噪声的苯并(a)芘溶液和甲醇溶液的荧光光谱。

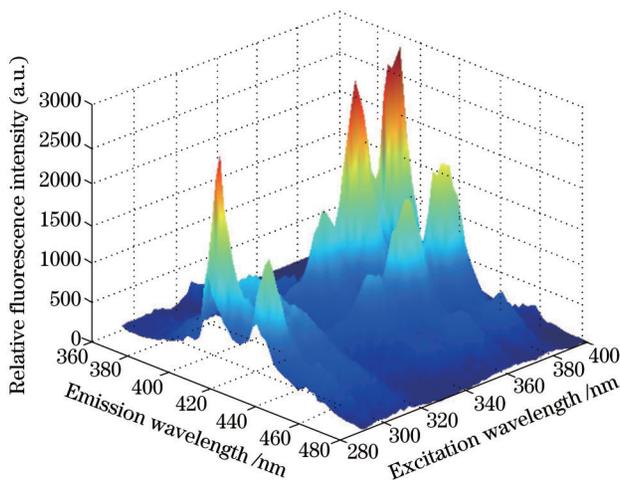


图 3 含噪声的苯并(a)芘溶液的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectrum containing noise of bap

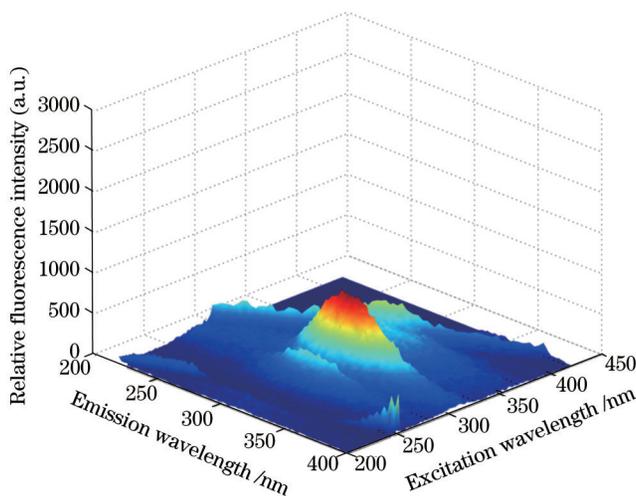


图 4 含噪声的甲醇溶液的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectrum containing noise of methanol

以甲醇作为溶剂时,需要考虑甲醇本身所具有的的荧光效应,从图 4 可以看出甲醇荧光光谱的最佳激发在 300 nm 处,最佳发射波长在 325~350 nm 处,因此甲醇和苯并(a)芘的荧光光谱并不覆盖,峰值处于不同的区域,可以不考虑甲醇对苯并(a)芘荧光的影响。

为了更为直观地观察最佳发射和激发波长,将三维荧光光谱映射到平面上,分为发射波长和激发波长

的荧光强度谱,然后对其进行去噪处理^[14]。为了突出显示 NLMS 去噪效果的优越性,将其与小波去噪效果相比较^[15]。

由发射光谱图 5(a)可以得到最佳发射波长以及对应的荧光强度值,苯并(a)芘存在两个最佳发射波长,分别是:406 nm、429 nm,对应的峰值分别是:3000、1800。由激发光谱图 5(b)可以得到最佳激发波长以及对应的荧光强度值,苯并(a)芘存在三个最佳激发波长,分别是:296、365、385 nm,对应的峰值分别是:2510、2600、3000。

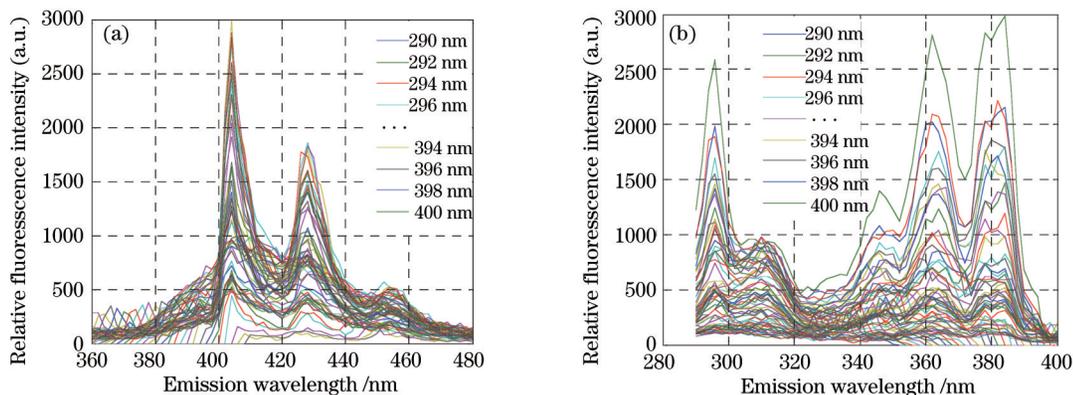


图 5 含噪声的发射光谱和激发光谱

Fig.5 Emission spectrum and excitation spectrum containing noise

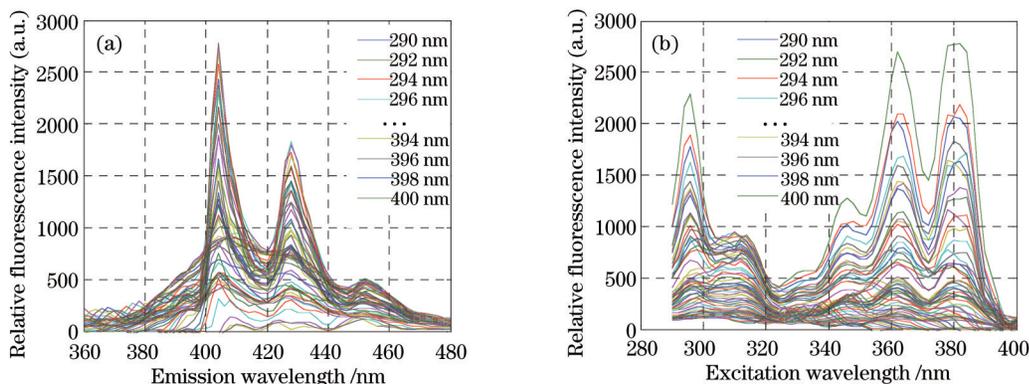


图 6 小波去噪之后的发射光谱和激发光谱

Fig.6 Emission spectrum and excitation spectrum after the wavelet denoising

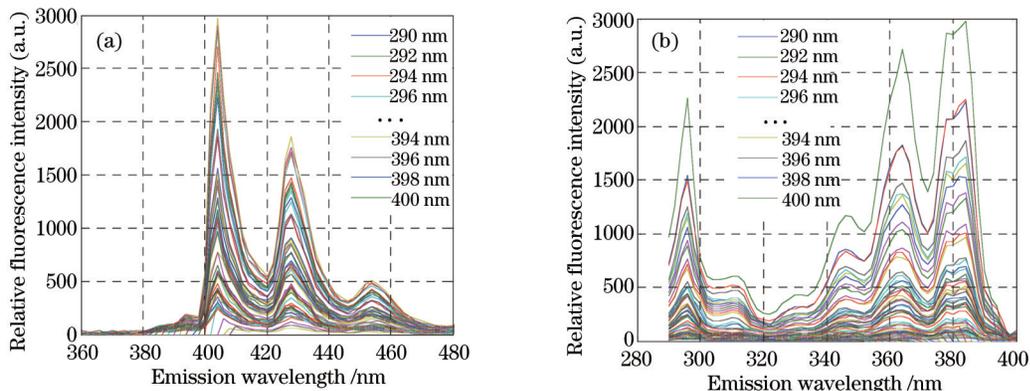


图 7 NLMS 去噪之后的发射光谱和激发光谱

Fig.7 Emission spectrum and excitation spectrum after NLMS denoising

经过去噪处理得知,两种滤波方法都能有效地滤除噪声,减少了毛刺的数量,但是 NLMS 去噪之后的光谱更加光滑,峰值更加明显,极大程度地去除了原始信号中包含的噪声成分,保留了较为完整的有效信

号,最佳发射和激发波长所对应的荧光强度没有发生变化。小波去噪并没有完全去除掉脉冲噪声,峰值也发生了变化,无法正确地观察溶液浓度与荧光强度之间的关系。

对不同浓度的苯并(a)芘溶液光谱分别应用小波去噪和NLMS去噪,然后取最佳发射和激发波长下的最大峰值做对比,结果如表1所示。

表1 小波与NLMS去噪后的荧光强度对比

Table 1 Fluorescence intensity contrast after the wavelet and NLMS denoising

Concentration /($\mu\text{g/mL}$)	0.004	0.008	0.010	0.020	0.040	0.080	0.100
Relative fluorescence intensity after wavelet denoising (a.u.)	800	1950	2750	3600	9500	15000	19820
Relative fluorescence intensity after NLMS denoising (a.u.)	1500	2550	3000	6000	12200	25300	30000

根据去噪之后的数据,分别拟合出相对荧光强度与苯并(a)芘溶液浓度的关系,因为荧光强度与物质的浓度呈线性关系,根据拟合直线与取样点的相关度可以作为评判去噪效果好坏的一个标准。

从图8与图9可以得到,经小波去噪后相对荧光强度与样本浓度的拟合线性方程为: $y = 191579.72x + 460.87339$,线性相关系数为0.9912。经NLMS去噪后相对荧光强度与样本浓度的拟合线性方程为: $y = 304720.27x - 101.89853$,线性相关系数为0.9993,高于小波去噪。

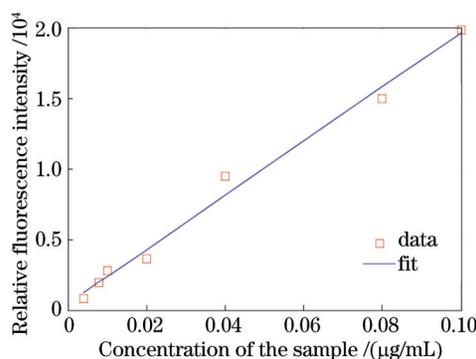


图8 小波去噪后的相对荧光强度拟合直线

Fig.8 Relative fluorescence intensity of fitting straight line after the wavelet denoising

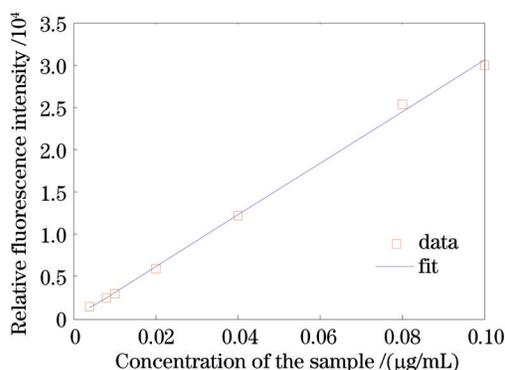


图9 NLMS去噪后的相对荧光强度拟合直线

Fig.9 Relative fluorescence intensity of fitting straight line after NLMS denoising

为了更加清晰地对比出两种去噪方法的优缺点,本文引入信噪比和均方误差(MSE, f_{mse})进行衡量。信噪比(SNR, R_{SN})是指信号强度与同步产生的噪声强度的比值,单位用分贝(dB)表示^[16]。均方误差是指将估计值与真实值作差然后求平方的期望值^[17],可以用来评价数据程度的变化,均方误差越小,表明用去噪之后的数据描述实验得到的原始数据精确度越好。

$$(R_{\text{SN}})_{\text{dB}} = 10 \lg \left(\frac{P_s}{P_n} \right) = 10 \lg \sum_{i=1}^N \frac{V_s^2}{(V_i - V_s)^2}, \quad (7)$$

$$f_{\text{MSE}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (V_s - V_i)^2, \quad (8)$$

式中 P_s 、 P_n 分别是去噪之后和去噪之前荧光的强度, N 为数据采集点数, V_s 为去噪之后的信号强度, V_i 为溶液浓度 i 时含噪声的信号强度。

归一化处理是使数据的绝对值变成某种相对值, 减小数据大小差距的有效方法。为了更好地展现去噪效果, 先对信号在区间[0,1]上进行归一化处理, 归一化公式为

$$V_s^* = (y_{\text{max}} - y_{\text{min}}) \cdot \frac{V_s - V_{\text{min}}}{V_{\text{max}} - V_{\text{min}}} + y_{\text{min}}, \quad (9)$$

式中 V_s^* 为归一化后的信号强度, $y_{\text{min}} = 0$, $y_{\text{max}} = 1$, V_{max} 、 V_{min} 分别为归一化前信号的最大值和最小值。

经过计算, NLMS 去噪之后的信噪比为 65.5403, 均方误差为 0.0010, 而小波去噪之后的信噪比为 39.4511, 均方误差为 0.1002, 显然, 使用 NLMS 方法去噪取得了更好的去噪效果。

5 结 论

从小波去噪和 NLMS 去噪两种信号处理的方法入手, 分别用 Matlab 仿真了数据模型, 然后根据去噪后相对荧光强度和采集点浓度的线性相关度的大小, 信噪比的大小以及均方误差的大小, 进行两种去噪方法去噪效果好坏的对比, 经过对比得知, NLMS 去噪在对信号的光滑性处理, 以及有效信息的提取上都优于小波去噪, 去噪后的信号能够更加清晰地反映出苯并(a)芘的荧光特性。因此, NLMS 滤波原理在处理光谱信号的方面具有不可忽视的优势, 未来有良好的发展前景。

参 考 文 献

- 1 Wang Chao, Peng Tao, Lü Yibing, *et al.*. Optimization of liquid chromatography method for detection of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(1): 62-68.
王 超, 彭 涛, 吕怡兵, 等. 液相色谱法测定水中 16 种多环芳烃的方法优化 [J]. *环境化学*, 2014, 33(1): 62-68.
- 2 Shi Qiaoqiao, Xi Jun, Lu Qiyu. Research progress in benzopyrene in foods [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(5): 379-381, 386.
史巧巧, 席 俊, 陆启玉. 食品中苯并芘的研究进展 [J]. *食品工业科技*, 2014, 35(5): 379-381, 386.
- 3 J F Fernandez-Sanchez, A S Carretero, C Cruces-Blanco, *et al.*. Highly sensitive and selective fluorescence optosensor to detect and quantify benzo[a]pyrene in water samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 506(1): 1-7.
- 4 G X Hua, K Killham, I Singleton. Potential application of synchronous fluorescence spectroscopy to determine benzo[a]pyrene in soil extracts [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 139(2): 272-278.
- 5 Yang Lili, Wang Yutian, Lu Xinqiong. Identification and measurement of petroleum pollutant by three-dimensional matrix fluorescence with second-order calibration methods [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(6): 0615002.
杨丽丽, 王玉田, 鲁信琼. 三维荧光光谱结合二阶校正法用于石油类污染物的识别和检测 [J]. *中国激光*, 2013, 40(6): 0615002.
- 6 Sun Xiuping, Cao Anyang, Yu Miao, *et al.*. Influence of fluorescent medium optical characteristics on stimulated Raman scattering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(11): 3354-3358.
孙秀平, 曹安阳, 于 淼, 等. 荧光物质光学性质对受激拉曼散射的影响 [J]. *光学学报*, 2010, 30(11): 3354-3358.
- 7 Chen Yuzhe, He Qiang, Yu Danni, *et al.*. Research on the degradation of bap with potassium ferrate characterized by fluorescence [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(7): 1842-1845.
陈雨喆, 何 强, 虞丹尼, 等. 高铁酸钾降解苯并芘的荧光光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(7): 1842-1845.
- 8 Gao Guoming, Li Xue, Qin Zongding, *et al.*. New method for eliminating background fluorescence of Raman spectrum and its application [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(2): 0230002.
高国明, 李 雪, 覃宗定, 等. 消除拉曼光谱荧光背景的新方法及其应用 [J]. *光学学报*, 2013, 33(2): 0230002.
- 9 Chen Cong, Lu Qipeng, Peng Zhongqi. Preprocessing methods of near-infrared spectrum based on NLMS adaptive filtering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(5): 0530001.
陈 丛, 卢启鹏, 彭忠琦. 基于 NLMS 自适应滤波的近红外光谱去噪处理方法研究 [J]. *光学学报*, 2012, 32(5): 0530001.

- 10 Wan Zhengwei, Hui Xiaowei, Zhu Ting. Research and realization of automatic adaptive equalizer based on NLMS algorithm [J]. Computer Systems Applications, 2010, 19(4): 46-48.
万政伟, 惠晓威, 朱 婷. 基于NLMS算法的自适应滤波器的研究与应用[J]. 计算机系统应用, 2010, 19(4): 46-48.
- 11 Yang Zhen. De- Noising Methods of Adaptive Filtering Based on the Fractal Dimension [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2012.
杨 振. 基于分数维的自适应滤波去噪方法研究[D].北京: 中国地质大学, 2012.
- 12 Bu Guijun, He Xiaosong, Zheng Xiaojiang, *et al.*. Study on the characteristics of three-dimensional fluorescence excitation-emission spectra of methanol and ethanol [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(2): 420-424.
卜贵军, 何小松, 郑小江, 等. 甲醇和乙醇的三维荧光光谱特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2): 420-424.
- 13 Li Chunli, Liang Chunqun, Chen Tonghuan, *et al.*. Fluorimetric determination of benzo (a) pyrene in edible oil [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2008, 37(2): 39-41.
李春篱, 梁春群, 陈同欢, 等. 荧光光度法测定食用油中的苯并(a)芘[J]. 化工技术与开发, 2008, 37(2): 39-41.
- 14 Tang Bin, Wei Biao, Mao Benjiang, *et al.*. Noise analysis and denoising research on the UV-visible absorption spectroscopy water quality detection system [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(4): 043002.
汤 斌, 魏 彪, 毛本将, 等. 紫外-可见吸收光谱法水质检测系统的噪声分析与处理研究[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(4): 043002.
- 15 He Fang. The Application of Wavelet Denoising Method in Spectrum Data Processing [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2012.
贺 芳. 小波去噪方法在光谱数据处理中的应用[D].天津: 天津理工大学, 2012.
- 16 Ma Zongfeng, Zhang Chunxi, Zhang Zhaoyang. Signal-noise ratio in optical heterodyne detection [J]. Acta Optica Sinica, 2007, 27(5): 889-892.
马宗峰, 张春熹, 张朝阳. 光学外差探测信噪比研究[J]. 光学学报, 2007, 27(5): 889-892.
- 17 Huang Xiaoqiao, Shi Junsheng, Yang Jian, *et al.*. Study on color image quality evaluation by MSE and PSNR based on color difference [J]. Acta Photonica Sinica, 2007, 36(s): 295-298.
黄小乔, 石俊生, 杨 健, 等. 基于色差的均方误差与峰值信噪比评价彩色图像质量研究[J]. 光子学报, 2007, 36(s): 295-298.

栏目编辑: 何卓铭