

# 锌溶液中痕量 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 的检测光谱预处理方法

朱红求, 陈俊名, 阳春华\*, 李勇刚, 龚娟

中南大学信息科学与工程学院, 湖南 长沙 410083

**摘要** 针对同时检测锌溶液中痕量  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  浓度存在的灵敏度低、有效波段窄、光谱信号覆盖严重的问题, 提出了一种多目标优化分数阶微分预处理方法。首先根据光谱特点确定影响  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  同时检测的覆盖度和失真度, 并拟合微分阶次与指标的函数关系、约束条件, 然后基于多目标粒子群优化算法求解, 最后对多目标优化微分阶数方法进行验证。结果表明, 所提方法可以重构完全被覆盖的低灵敏度、窄有效波段的离子波峰, 解决光谱信号被完全覆盖的问题, 并在最大程度降低求导滤波的失真度, 降低  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  的光谱覆盖率。

**关键词** 光谱学; 锌液; 紫外可见光谱; 完全覆盖; 分数阶微分; 多目标优化

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0130001

## Spectral Pretreatment Method for Detection of Trace $\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Co}^{2+}$ in Zinc Solution

Zhu Hongqiu, Chen Junming, Yang Chunhua\*, Li Yonggang, Gong Juan

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

**Abstract** As for the simultaneous detection of trace  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  in zinc solution, there exist the problems of low sensitivity, narrow effective band and serious spectral signal coverage. Thus, a multi-objective optimization fractional differentiation pretreatment method is proposed. First, the coverage degree and distortion degree in the simultaneous detection of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  are determined according to the spectral characteristics, and the functional relationship and constraints of differential order and index are fitted. Then, the established optimization problem is solved by the multi-objective particle swarm optimization algorithm. This multi-objective differential order optimization method is finally verified. The results show that the proposed method can be used to reconstruct the completely covered ion wave peaks with low sensitivity and narrow effective bands, and to solve the complete spectral coverage problem. Moreover, it can be used to minimize the distortion degree of differential filtering and reduce the spectral coverage of trace  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  to the maximum extent.

**Key words** spectroscopy; zinc solution; ultraviolet-visible spectrum; complete coverage; fractional differentiation; multi-objective optimization

**OCIS codes** 300.6170; 300.1030; 300.6550

## 1 引 言

常见的离子浓度检测光谱方法包括紫外可见分光光度法(UV-Vis)<sup>[1]</sup>、原子吸收法、原子荧光法、X射线荧光法等。其中,紫外可见分光光度法是一种重要的、易于实现在线多金属离子浓度检测方法。传统的紫外可见分光光度法主要用于检测低浓度的单金属或多金属离子<sup>[2]</sup>溶液,很少有人同时测量基体与待测离子浓度比高达 60000 的锌溶液中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  的浓度。在采用紫外可见分光光度法检测锌

溶液中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  的浓度时,由于  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度低,有效波段窄,易被其他离子的信号覆盖,因此很难对其进行检测。

光谱预处理方法一般分为两种:1)光谱去噪,如小波变换<sup>[3]</sup>。小波变换在信号分析中的应用十分广泛,按阈值划分可将其分为小波硬阈值变换和小波软阈值变换,这两种变换各具特点,硬阈值变换失真少,软阈值变换更加平滑。牟丽等<sup>[4]</sup>提出的小波阈值去噪算法不仅继承了已有的阈值函数的优点,还减小了去噪带来的误差。Tverdohle 等<sup>[5]</sup>将小波

收稿日期: 2018-06-11; 修回日期: 2018-08-02; 录用日期: 2018-08-23

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: ychh@csu.edu.cn

分析应用于复杂非平稳振荡信号的研究,利用该方法在特定点检测到了对应的信号特征和信号差异。2)信号提取,传统的光谱预处理方法为导数预处理。李本祥等<sup>[6]</sup>研究了二阶导数光谱结合波数信息选择的中红外光谱定量分析方法。杨秀坤等<sup>[7]</sup>应用二阶导数光谱研究了基于红外显微光谱的兔子动脉中胆固醇分布的分析方法。上述的导数光谱预处理一般为一阶、二阶等整数微分,不同阶次的光谱预处理对于信号的提取效果不同,合适的光谱预处理阶数能更好地提取被掩蔽的待测离子信息。同时,进行高阶微分时,多方面因素导致光谱信号噪声放大,掩蔽了待测离子的有效光谱信息。因此,优化信号微分的阶数,既能减小离子光谱覆盖率,提取待测离子的光谱信息,又能降低噪声干扰,实现锌溶液中痕量  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  浓度的同时检测。

## 2 紫外可见分光光度法的原理

当一束平行的单色光通过某一均匀的有色溶液时,在入射光波长、强度以及溶液温度、厚度一定时,溶液吸光度与溶液离子活度成正比。即

$$A = \epsilon a, \quad (1)$$

式中: $A$  为吸光度; $\epsilon$  为摩尔吸光系数; $a$  为离子活度,即电解质溶液中参与电化学反应的离子的有效浓度。离子活度的表达式为

$$a = \gamma c, \quad (2)$$

式中: $\gamma$  为活度系数; $c$  为离子的质量浓度。活度系数随着离子浓度的增大而减小。在以亚硝基 R 盐为显色剂的测量体系中,虽然  $\text{Zn}^{2+}$  的活度系数小于  $\text{Cu}^{2+}$ ,但由于其浓度远远高于  $\text{Cu}^{2+}$ ,故而  $\text{Zn}^{2+}$  的吸光度远高于  $\text{Cu}^{2+}$  的吸光度,极大地掩蔽了  $\text{Cu}^{2+}$  的信号,导致  $\text{Cu}^{2+}$  的有效波段较窄。 $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度相近,因而它们的活度系数也相近,但  $\text{Co}^{2+}$  的摩尔吸光系数大于  $\text{Cu}^{2+}$ ,因而  $\text{Co}^{2+}$  的吸光度也大于  $\text{Cu}^{2+}$ 。综合上述因素可知,在检测锌溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度时存在如下问题:1) $\text{Cu}^{2+}$  的波峰被  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  的波峰覆盖; $\text{Cu}^{2+}$  的有效信号一部分被  $\text{Zn}^{2+}$  信号覆盖,并全部被  $\text{Co}^{2+}$  信号覆盖,且属于完全被覆盖状态; $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  光谱信号重叠严重,如图 1(a)所示。2) $\text{Cu}^{2+}$  在 490~520 nm 波长范围内的信息表征最为明显,但离子占比依旧极低,如图 1(b)所示。针对这些问题,本课题组提出多目标优化分数阶微分方法,使用光谱微分预处理方法提高  $\text{Cu}^{2+}$  信息的占比,以解决  $\text{Cu}^{2+}$  光谱被完全覆盖的问题。

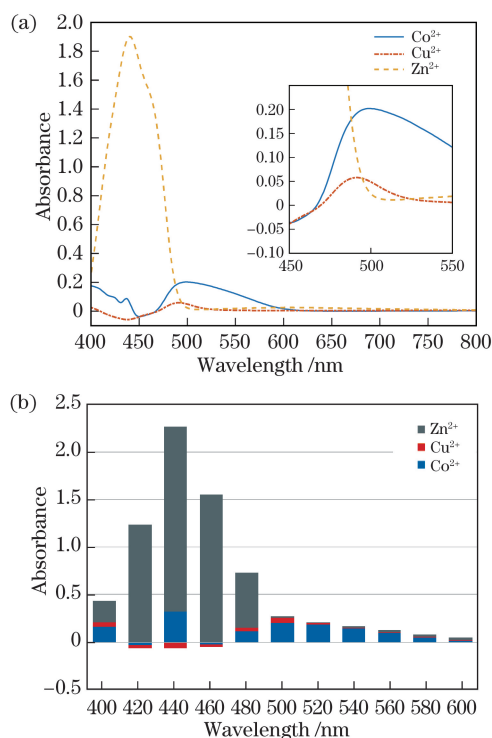


图 1 三种单离子的光谱分析。(a)单离子原始光谱; (b)波长点信息占比离子分析图

Fig. 1 Spectra analysis of three single ions. (a) Original spectra of single ions; (b) ion proportion at wavelength point

## 3 光谱预处理

### 3.1 分数阶微分

分数阶微分<sup>[8]</sup>将微分从整数阶推广到了任意阶数。本研究使用 Caputo 的分数阶微分定义,这是工业应用中最常见的一种分数阶微分定义。

### 3.2 微分光谱的特性

低灵敏度、低浓度和窄有效光谱带的  $\text{Cu}^{2+}$  信号被完全覆盖,而且三种离子的光谱信号严重重叠,这些因素影响了多组分浓度的同时测定,因此需要重构  $\text{Cu}^{2+}$  的波峰,以降低离子覆盖率。图 2 分别为 0.9 mg/L  $\text{Co}^{2+}$ 、0.9 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$ 、18 g/L  $\text{Zn}^{2+}$  的原始光谱信号、原始光谱滤波信号、一阶微分光谱滤波信号和二阶微分光谱滤波信号。

由图 2(a)、(b)可知:虽然  $\text{Zn}^{2+}$  的摩尔吸光系数低,但由于其质量浓度为其他离子的上万倍,因而吸光度最高;相同浓度下, $\text{Co}^{2+}$  的吸光度为  $\text{Cu}^{2+}$  吸光度的 5 倍以上;在 400~510 nm 波段内三种离子的信号重叠,在 510~540 nm 波段内  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  的信号重叠。 $\text{Cu}^{2+}$  的摩尔吸光系数不高,浓度低,且有效光谱波段较窄,其信号被  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  的信号完全

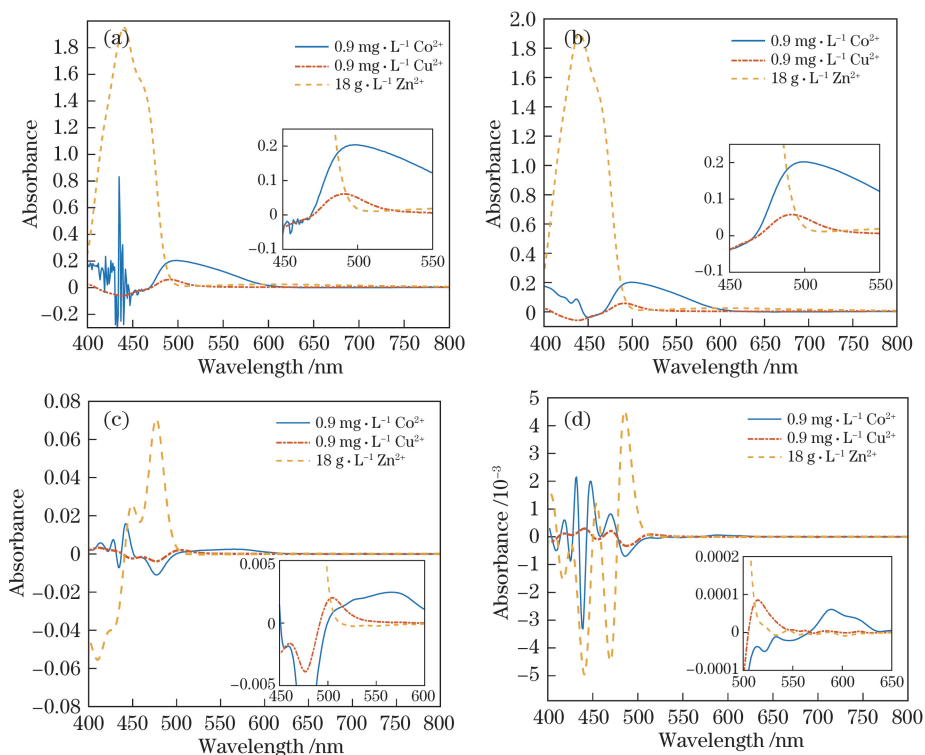


图2 不同阶次的光谱信号。(a)原始光谱信号;(b)原始光谱滤波信号;  
(c)一阶光谱滤波信号;(d)二阶光谱滤波信号

Fig. 2 Spectral signals with different orders. (a) Original spectral signals; (b) original spectral filtering signals;  
(c) first-order spectral filtering signals; (d) second-order spectral filtering signals

覆盖。此外,部分  $\text{Co}^{2+}$  信号被  $\text{Zn}^{2+}$  信号覆盖,部分  $\text{Co}^{2+}$  信号与  $\text{Cu}^{2+}$  的信号重叠。 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  的波峰位置相近,波形形状相近,这对于  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  浓度的检测十分不利。由图 2(c)可知:经一阶微分处理后, $\text{Cu}^{2+}$  的信号特征开始显露,重构了  $\text{Cu}^{2+}$  波峰,虽然依旧与  $\text{Co}^{2+}$  重叠,但同浓度下其部分波长点的吸光度大于  $\text{Co}^{2+}$ ;相比于原始信号, $\text{Cu}^{2+}$  的信号受  $\text{Co}^{2+}$  的影响更小,光谱不再被完全覆盖;同时, $\text{Co}^{2+}$  波峰开始向长波方向移动,波峰完全显露,与另外两种离子的重叠率也减小, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  波峰位置的差别明显,但形状完全不同。由图 2(d)可知,二阶导数处理后非常清晰地重构出  $\text{Cu}^{2+}$  峰,且峰位置处的吸光度远高于  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  的吸光度,虽然依旧与  $\text{Co}^{2+}$  重叠,但  $\text{Cu}^{2+}$  受  $\text{Co}^{2+}$  的干扰小于其原始信号与一阶光谱信号。

微分过程将会放大噪声信号<sup>[9-10]</sup>,加之原始光谱信号噪声也较大,因而求导过程进一步放大了噪声。因此,必须对光谱曲线进行去噪处理,但去噪处理也会造成一定程度的信号失真。虽然微分后的离子覆盖度(CD)大幅降低,但可能会增大信号的失真。因此,应该综合考虑这两方面的因素后再对光谱进行预处理,以获得满足低覆盖度、低

失真度的光谱信号。

### 3.3 优化指标的定义

针对低灵敏度、窄有效光谱带宽  $\text{Cu}^{2+}$  光谱信号完全被覆盖的问题,可以使用微分滤波方法加以解决。对  $\text{Cu}^{2+}$  预测影响最大的因素主要为被  $\text{Zn}^{2+}$  信号覆盖和微分滤波方法造成的信号失真,因此,将覆盖度和失真度(DD)作为优化指标,以微分阶数为变量,使用多目标优化的方法求取最佳阶数,解决待测离子光谱信号被完全覆盖的问题。其中:覆盖度用来表征待测离子的可用信息和受干扰程度;失真度则用来表征微分滤波预处理后的光谱与原始光谱在信号信息方面的差异。

当一个波长点处的待测离子吸光度小于其他离子的吸光度时,即可视为待测离子信息被覆盖,即覆盖度定义为待测离子吸光度与总吸光度之比小于 0.5 的波长点数与总波长点数之商,其中待测离子覆盖度越低,说明待测离子的可用信息越多,受其他离子的影响越小。当覆盖度为 1 时,即表示待测离子的光谱信息被其他离子的光谱信息完全覆盖,如原始光谱信号中的  $\text{Cu}^{2+}$ 。吸光度之比矩阵如下

$$y_{k \times n}^{\text{Abs\_ratio}} = \begin{bmatrix} \frac{y_{11}^{\text{Abs}}}{\sum_{i=1}^k y_{i1}^{\text{Abs}}} & \dots & \frac{y_{1n}^{\text{Abs}}}{\sum_{i=1}^k y_{in}^{\text{Abs}}} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{y_{k1}^{\text{Abs}}}{\sum_{i=1}^k y_{i1}^{\text{Abs}}} & \dots & \frac{y_{kn}^{\text{Abs}}}{\sum_{i=1}^k y_{in}^{\text{Abs}}} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

式中各离子的浓度均为各离子浓度检测范围中值。

真实的光谱信号由物质信号和噪声信号叠加而成,当进行求导时,噪声信号被放大,干扰了物质的信号,因而需要进行滤波处理,但同时也要考虑滤波处理过程中的信号失真。本研究将物质信号求导后的光谱与真实光谱信号求导滤波后的光谱的平均相对误差作为失真度:

$$G = \frac{\sum_{i=1}^N (\mathbf{A}_i^R - \mathbf{A}_i^I) / \mathbf{A}_i^I}{N}, \quad (4)$$

式中: $\mathbf{A}^R$ 为真实光谱的吸光度矩阵; $\mathbf{A}^I$ 为物质吸光度矩阵; $N$ 为波长总数。实验中的光谱信号噪声特性近似于白噪声,因此使用白噪声信号模拟光谱噪声信号,叠加一个已知的信号,模拟真实的光谱信号。对该模拟信号进行不同阶次的微分滤波,选用常用的小波硬阈值叠加平滑滤波处理。

### 3.4 多目标优化模型的建立

使用多目标粒子群算法<sup>[11-12]</sup>(MOPSO)求解带约束的多个非线性多元函数的最小值。MOPSO将应用于单目标上的粒子群算法(PSO)进行扩展后应用于多目标带约束的函数的求解上。将PSO扩展到求解多目标优化问题最直接的方法就是采用Pareto占优机制。本研究采用MOPSO解决多目标光谱微分阶次问题的求解。

待辨识参数为求导阶次 $x$ ,优化指标为低离子覆盖度 $F(x)$ 和低失真度 $G(x)$ ,则优化问题可以描

述为

$$\begin{cases} \min J_1(x) = F_2(x) \\ \min J_2(x) = G(x) \\ \text{s.t. } 0 \leq x \leq 2 \end{cases}. \quad (5)$$

使用MOPSO求解这两个带约束的非线性函数的最小值,并根据实际情况选取 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 光谱的微分阶数。

## 4 实验设计与结果分析

### 4.1 实验设计

检测湿法冶金锌液中痕量 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 浓度的化学体系见表1。具体实验步骤如下:1)依次移取一定量的 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 标准溶液, $\text{Zn}^{2+}$ 的质量浓度范围为15~20 g/L(间隔为1 g/L), $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 的质量浓度范围为0.3~3 mg/L;2)依次加入0.4 g/L亚硝基R盐溶液2 mL;3)乙酸-乙酸钠缓冲溶液5.0 mL,以水定容。

表1 试剂体系的选择

Table 1 Selection of reagent system

Parameter	Value
Mass concentration of nitroso-R-salt / (g·L <sup>-1</sup> )	0.04
pH of NaAc-HAc	5.5
Mass concentration of Cu <sup>2+</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	10
Mass concentration of Co <sup>2+</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	10
Mass concentration of Zn <sup>2+</sup> / (g·L <sup>-1</sup> )	50

所有样本均以测试体系中加入16 g/L的 $\text{Zn}^{2+}$ 作参比进行背景扣除,光谱测量范围为400~800 nm。共72组数据,其中建模集48组,验证集8组,预测集16组。建模集采用正交实验进行设计。

### 4.2 光谱预处理

#### 4.2.1 覆盖度函数拟合

对 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 覆盖度与微分阶数进行函数关系拟合,拟合函数为

$$\begin{cases} F_1(x) = 0.7216 + 0.03002 \times \cos(x \times 2.508) - 0.01381 \times \sin(x \times 2.508) - \\ \quad 0.008954 \times \cos(2 \times x \times 2.508) - 0.01129 \times \sin(2 \times x \times 2.508) - \\ \quad 0.0003872 \times \cos(3 \times x \times 2.508) + 0.006428 \times \sin(3 \times x \times 2.508), 0 \leq x \leq 2 \\ F_2(x) = 0.9398 + 0.01354 \times \cos(x \times 2.382) + 0.07796 \times \sin(x \times 2.382) + \\ \quad 0.0244 \times \cos(2 \times x \times 2.382) + 0.007299 \times \sin(2 \times x \times 2.382) + \\ \quad 0.005957 \times \cos(3 \times x \times 2.382) - 0.003194 \times \sin(3 \times x \times 2.382) + \\ \quad 0.0111 \times \cos(4 \times x \times 2.382) + 0.0015 \times \sin(4 \times x \times 2.382) - \\ \quad 0.001769 \times \cos(5 \times x \times 2.382) - 0.00621 \times \sin(5 \times x \times 2.382), 0 \leq x \leq 2 \end{cases}, \quad (6)$$

式中: $F_1$ 为 $\text{Co}^{2+}$ 的覆盖度; $F_2$ 为 $\text{Cu}^{2+}$ 的覆盖度; $x$ 为微分阶次。 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 的覆盖度和失真度如

表2所示,覆盖度与阶次的拟合效果如图3所示。



表 2 不同阶数微分方法得到的覆盖度和失真度

Table 2 Coverage degree and distortion degree with differentiation methods with different orders

Ions	Index	Original spectrum	First-order differentiation	Second-order differentiation	MOPSO
Co <sup>2+</sup>	Coverage degree	0.7481	0.7082	0.7506	0.6808
	Distortion degree	0.5869	0.6574	0.9824	0.2498
Cu <sup>2+</sup>	Coverage degree	1	0.9701	0.8529	0.9252
	Distortion degree	0.5869	0.6574	0.9824	0.5707

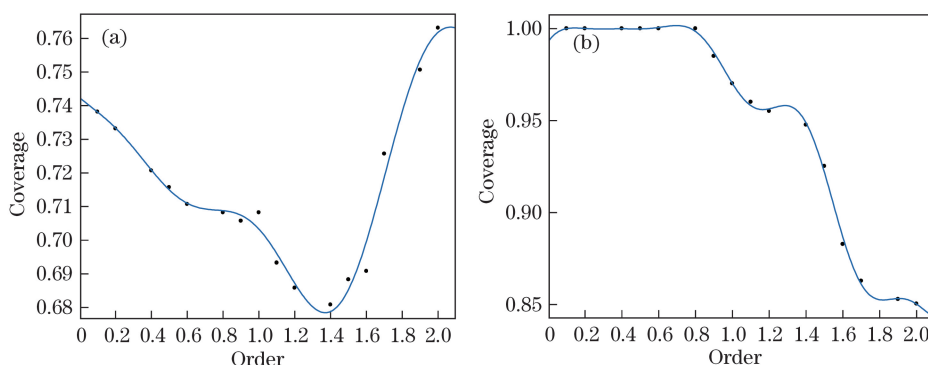


图 3 不同离子覆盖度与阶次的关系。(a) Co<sup>2+</sup>；(b) Cu<sup>2+</sup>

Fig. 3 Relationship among coverage degrees and orders for different ions. (a) Co<sup>2+</sup>；(b) Cu<sup>2+</sup>

由图 3 可知:随着导数阶次增加,Co<sup>2+</sup> 覆盖度呈现出先减小后增加的趋势,在 1.2~1.6 阶处的覆盖度均小于 0.7;Cu<sup>2+</sup> 在原始信号处完全被覆盖,直至 0.9 阶处才开始有信号显露,随后,覆盖度随

阶数增大一直呈下降的趋势(1.2~1.4 范围内有小幅上升)。

#### 4.2.2 失真度函数拟合

失真度与阶数的函数模型为

$$G(x) = \begin{cases} 9.872 \times 10^{13} \exp\left[-\left(\frac{x-3.508}{0.4352}\right)^2\right] + 0.1306 \exp\left[-\left(\frac{x-0.8363}{0.08024}\right)^2\right] + \\ 0.5082 \exp\left[-\left(\frac{x-2.477}{1.125}\right)^2\right], 0 \leq x \leq 1 \\ 0.6497 - 0.2405 \cos(5.65x) - 0.09854 \sin(5.65x) - 0.09546 \cos(11.3x) + \\ 0.03379 \sin(11.3x) - 0.2474 \cos(16.95x) - 0.09075 \sin(16.95x) + 0.1246 \cos(22.6x) + \\ 0.08169 \sin(22.6x), 1 < x \leq 2 \end{cases} \quad (7)$$

拟合函数效果如图 4 所示。

由图 4 可知:阶数为 0~0.7 时,失真度曲线比较平滑,失真度较低;阶数大于 0.7 后,失真度曲线随着阶数增大出现多个波峰、波谷,但整体趋势表现为失真度随着阶次增加而增大。

图 5 为根据 MOPSO 算法寻找的非劣解,由于多种离子的光谱重叠问题一直是多离子同时检测的难点,因此更倾向于选择重复率较低的非劣解。根据实际需求以及运算方便,Co<sup>2+</sup> 选取的阶次为 1.4, Cu<sup>2+</sup> 选取的阶次为 1.5。

不同微分阶数光谱图如图 6 所示,滤波后多种阶次覆盖度和失真度的对比如表 2 所示。

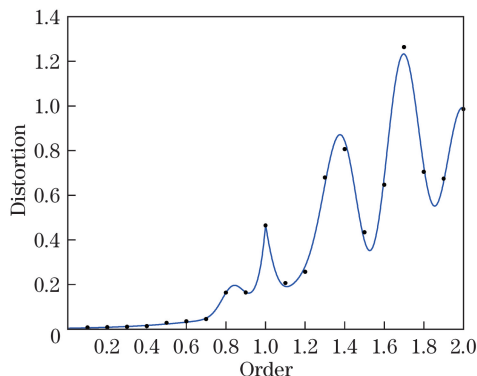


图 4 小波滤波-分数阶微分方法的失真度与阶数的拟合图  
Fig. 4 Fitting plot of order and distortion degree with wavelet filtering-fractional differentiation method

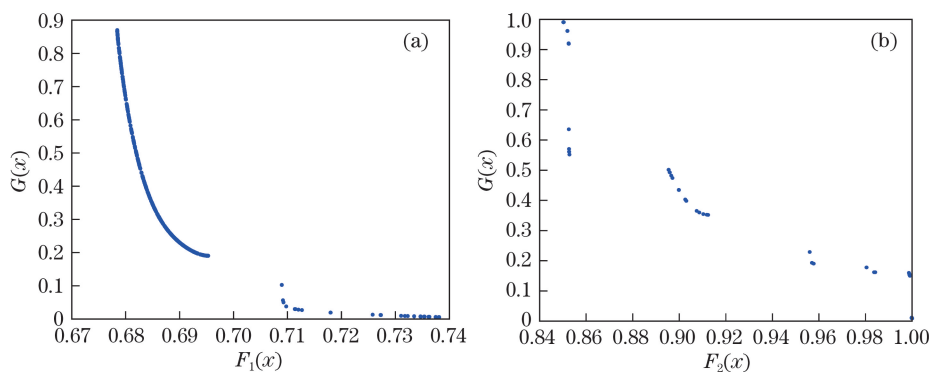


图 5 不同离子的非劣解集图。(a)  $\text{Co}^{2+}$ ; (b)  $\text{Cu}^{2+}$

Fig. 5 Non-inferior solution sets of different ions. (a)  $\text{Co}^{2+}$ ; (b)  $\text{Cu}^{2+}$

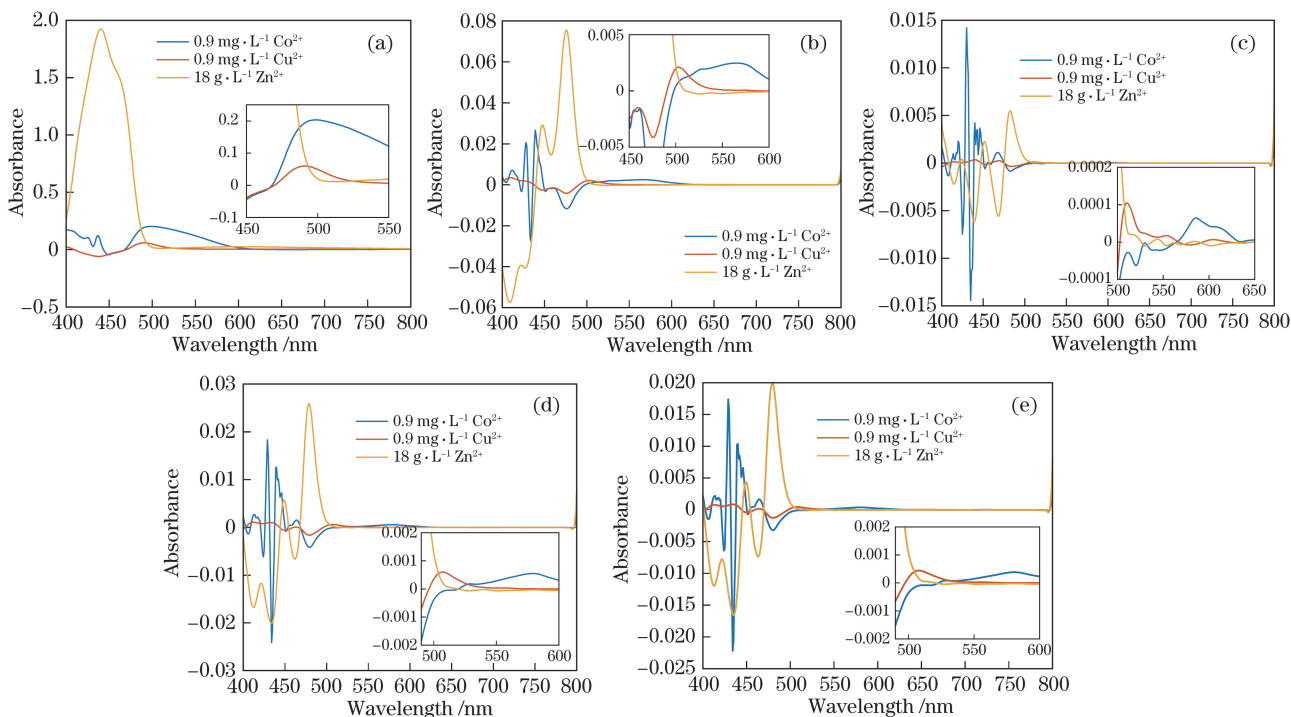


图 6 不同微分阶数光谱图。(a)原始光谱图;(b) 1阶光谱图;(c) 2阶光谱图;(d) 1.4阶光谱图;(e) 1.5阶光谱图

Fig. 6 Spectra with different differential orders. (a) Original spectra; (b) first-order spectra; (c) second-order spectra; (d) 1.4-order spectra; (e) 1.5-order spectra

由图 6 可知:对于  $\text{Co}^{2+}$ ,在原始光谱信号、1 阶微分光谱信号、2 阶微分光谱信号、1.4 阶微分光谱信号、1.5 阶微分光谱信号中, $\text{Co}^{2+}$  波峰位置均未被  $\text{Zn}^{2+}$  信号覆盖,但原始信号中  $\text{Co}^{2+}$  左半波被  $\text{Zn}^{2+}$  信号覆盖,其余 4 种光谱信号几乎表现出了完整的  $\text{Co}^{2+}$  波形。在原始光谱信号与 1 阶光谱信号中,同浓度  $\text{Co}^{2+}$  的平均吸光度高于  $\text{Cu}^{2+}$  的平均吸光度;在 1.4 阶与 1.5 阶微分光谱信号中, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  的平均吸光度相近;但在 2 阶微分光谱信号中, $\text{Cu}^{2+}$  的平均吸光度高于  $\text{Co}^{2+}$  的平均吸光度。以上说明,随着微分阶数增加, $\text{Co}^{2+}$  信号红移,信息越来越完整,与其余离子光谱重叠越来越少。虽然相对于  $\text{Cu}^{2+}$

而言, $\text{Co}^{2+}$  的平均吸光度有所下降,但在与其余离子重叠较少的波段,信息占比与原始信号接近。对于  $\text{Cu}^{2+}$ ,在原始光谱信号、1 阶微分光谱信号、2 阶微分光谱信号、1.4 阶微分光谱信号、1.5 阶微分光谱信号中, $\text{Cu}^{2+}$  信号均存在被  $\text{Zn}^{2+}$  信号掩蔽的现象,但在原始信号中  $\text{Cu}^{2+}$  完全被覆盖,而在 1 阶、2 阶、1.4 阶和 1.5 阶微分光谱信号中  $\text{Cu}^{2+}$  波峰位置与右半波所受掩蔽效应极小。同时, $\text{Cu}^{2+}$  的原始光谱信号与 1 阶光谱信号的吸光度远低于  $\text{Co}^{2+}$ 。在 1.4 阶与 1.5 阶微分光谱信号中, $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  的吸光度相近,但在 2 阶微分光谱信号中  $\text{Cu}^{2+}$  吸光度高于  $\text{Co}^{2+}$ ,说明随着微分阶数增加,

$\text{Cu}^{2+}$  相对于  $\text{Co}^{2+}$  吸光度占比上升明显,信息占比大大提高。但是,2阶微分光谱信号噪声放大比较严重,滤波后信号出现了失真,不利于离子的检测。

由表2可知: $\text{Co}^{2+}$ 的1.4阶光谱曲线覆盖度与失真度均小于原始、1阶、2阶光谱曲线; $\text{Cu}^{2+}$ 的1.5阶光谱覆盖度小于原始光谱和1阶光谱,但大于2阶光谱; $\text{Cu}^{2+}$ 的1.5阶光谱失真度小于其余光谱。所选微分光谱曲线并非最优解,仅仅为多目标优化中的非劣解。从图6可知,1.5阶光谱曲线重构了被完全覆盖的低浓度、低灵敏度  $\text{Cu}^{2+}$  的波峰,解决了  $\text{Cu}^{2+}$  信号完全被覆盖的问题,同时也尽可能减小了微分去噪引起的信号失真度,较好地解决了光谱覆

表3 不同预处理结果的对比

Table 3 Comparison of results by different pretreatments

Ions	Index	Original spectra	First-order differentiation	Second-order differentiation	Fractional differentiation
$\text{Co}^{2+}$	RMSEP	0.2963	0.1219	0.1373	0.1175
	$R^2$	0.9098	0.9840	0.9796	0.9866
	Maximum relative error /%	161.53	19.71	25.83	15.54
	Mean relative error /%	26.80	6.14	7.36	5.25
	Qualified rate /%	37.5	81.25	75	93.75
$\text{Cu}^{2+}$	RMSEP	0.0810	0.0666	0.1998	0.0679
	$R^2$	0.9922	0.9943	0.9513	0.9939
	Maximum relative error /%	22.53	13.96	134.80	8.53
	Mean relative error /%	6.23	4.36	20.72	3.26
	Qualified rate /%	75	93.75	43.75	100

由表3可知:综合而言, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 的原始信号被  $\text{Zn}^{2+}$  信号覆盖严重,效果最差;二阶导数信号失真严重,极大地干扰了  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  的检测。就  $\text{Co}^{2+}$  而言,所选方法5个指标均优于1阶信号所选波长点;就  $\text{Cu}^{2+}$  而言,虽然预测均方根误差与决定系数略次于1阶信号,但最大相对误差、平均相对误差与合格率均优于1阶信号。因此,经本方法处理的信号综合指标优于原始信号、一阶导数及二阶导数信号。经本方法预处理后的特征波长点筛选结果如图7所示。

图8为通过多指标融合特征提取方法进行波长点筛选建模后检测验证样本所得的预测值与实际值误差图。其中: $\text{Co}^{2+}$ 检测样本16个,合格样本15个,平均相对误差为5.26%,合格率为93.75%; $\text{Cu}^{2+}$ 检测样本16个,合格样本16个,平均相对误差为3.26%,合格率为100%。

盖问题。

### 4.3 实验结果分析

将经过微分预处理后的光谱信号使用基于灵敏度、灵敏度之比和间隔相关系数<sup>[13]</sup>的多指标融合(MIF)特征波长提取方法进行波长点筛选,以减小覆盖问题与抑制差异问题的影响,以所选波长点为变量进行偏最小二乘(PLS)建模,并与原始信号、1阶信号、2阶信号预处理后再经过MIF\_PLS建模后的结果进行对比,以预测均方根误差(RMSEP)、决定系数 $R^2$ 、最大相对误差、平均相对误差和合格率作为评价指标,结果见表3。合格率即为相对误差小于10%的样品数除以总样品数。

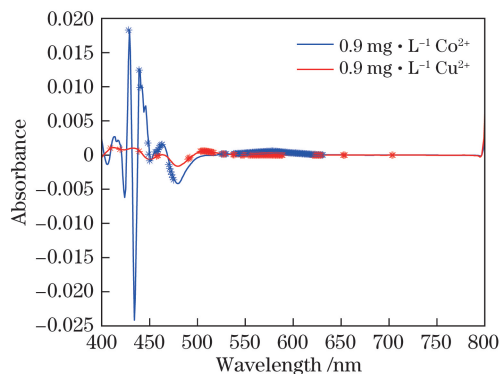


图7 预处理后基于多指标融合特征波长点提取  
Fig. 7 Wavelength point selection based on multi-index fusion feature after pretreatment

## 5 结 论

针对同时检测锌溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  浓度时存在的  $\text{Cu}^{2+}$  光谱信号被完全覆盖的问题,以及三种离

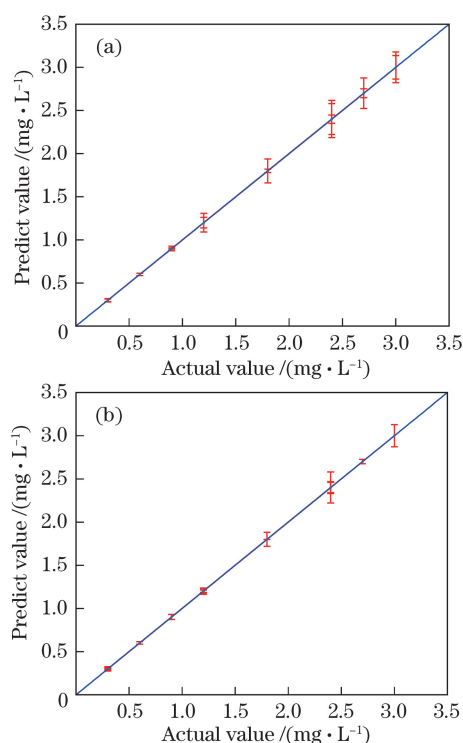


图 8 不同离子的预测质量浓度误差图。(a)  $\text{Co}^{2+}$ ; (b)  $\text{Cu}^{2+}$

Fig. 8 Errors between predicted and actual mass

concentrations of different ions. (a)  $\text{Co}^{2+}$ ; (b)  $\text{Cu}^{2+}$

子光谱重叠严重的问题,本课题组提出了一种多目标优化微分阶数方法。该方法同时兼顾离子的信息覆盖问题和光谱微分滤波失真问题,分析了不同阶数微分的光谱特点。根据实际需求与光谱特点分析确定影响铜钴杂质离子检测的两个重要指标——覆盖度和失真度,并拟合微分阶次与两指标的函数关系、约束条件。然后,基于多目标粒子群优化算法对该多目标优化问题进行求解,分别求取了  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  最适宜的微分阶数,其中  $\text{Co}^{2+}$  的适宜阶次为 1.4,  $\text{Cu}^{2+}$  的适宜阶次为 1.5。最后,对微分预处理方法解决离子光谱信息覆盖问题的性能进行了验证和分析,并结合特征波长筛选方法和建模方法对不同微分阶次预处理方法进行对比。结果表明,合适的阶数微分可重构完全被覆盖的低灵敏度、窄有效波段的离子波峰,解决光谱信号被完全覆盖的问题,并可最大程度地降低求导滤波的失真度。联合多指标融合特征波长点筛选及 PLS 建模方法对锌溶液中  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的浓度进行预测,  $\text{Co}^{2+}$  的检测合格率为 93.75%,  $\text{Cu}^{2+}$  的合格率为 100%,解决了同时检测锌溶液中痕量  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  浓度的问题。

### 参 考 文 献

[1] Łobiński R, Marczenko Z. Recent advances in

ultraviolet-visible spectrophotometry[J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1992, 23 (1/2): 55-111.

[2] Zhu H Q, Chen J M, Yin D H, *et al.* A UV-Vis analytical method for polymetallic solutions[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2017, 68(3): 998-1004.

朱红求, 陈俊名, 尹冬航, 等. 一种基于紫外可见光谱的多金属离子浓度检测方法[J]. 化工学报, 2017, 68(3): 998-1004.

[3] Christensen O. An introduction to wavelet analysis[J]. Applied & Numerical Harmonic Analysis, 2010, 5(3): 19-30.

[4] Mu L, Wang H H, Zhang Y H. An improved wavelet threshold denoising algorithm for analysing signals in the XRD spectrum [J]. Advances in Applied Mathematics, 2015, 4(3): 224-229.

牟丽, 王海辉, 张育浩. 小波阈值去噪算法在 XRD 图谱去噪中的应用[J]. 应用数学进展, 2015, 4(3): 224-229.

[5] Tverdohle J, Limarev I, Dubrovin V, *et al.* Wavelet analysis of complex nonstationary oscillatory signals[C]. 4th International Scientific-Practical Conference Problems of Infocommunications, Science and Technology (PIC S & T), 2017: 12-20.

[6] Li B X, Wang L, Dong X R. Application of second derivative pretreatment in quantitative analysis using mid-infrared spectrum[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(7): 9-12.

李本祥, 王玲, 董新荣. 二阶导数预处理法在中红外光谱定量分析中的应用研究[J]. 分析实验室, 2008, 27(7): 9-12.

[7] Yang X K, Zhong M L, Jing X J, *et al.* FTIR microscopic image analysis based on principal component analysis-2<sup>nd</sup> derivative spectral imaging[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(7): 0711001.

杨秀坤, 钟明亮, 景晓军, 等. 基于主成分分析-二阶导数光谱成像的红外显微图像分析[J]. 光学学报, 2012, 32(7): 0711001.

[8] Zhang D, Tashpolat · Tiyp, Zhang F, *et al.* Application of fractional differential in preprocessing hyperspectral data of saline soil[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(24): 151-160.

张东, 塔西甫拉提·特依拜, 张飞, 等. 分数阶微分在盐渍土高光谱数据预处理中的应用[J]. 农业工程学报, 2014, 30(24): 151-160.

[9] Cai J H, Xiao Y L, Li X Q. De-noising of near infrared spectra based on generalized S transform and singular value decomposition[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(4): 0430005.



- 蔡剑华, 肖永良, 黎小琴. 基于广义 S 变换和奇异值分解的近红外光谱去噪[J]. 光学学报, 2018, 38(4): 0430005.
- [10] Xu P, Xiao C, Zhang J C, *et al.* Denoising method for plant hyperspectral data based on grouped 3D discrete cosine transform dictionary[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(6): 0630003.  
徐平, 肖冲, 张竞成, 等. 基于分组三维离散余弦变换字典的植物高光谱数据去噪方法[J]. 光学学报, 2017, 37(6): 0630003.
- [11] Coello C A, Lechuga M S. MOPSO: a proposal for multiple objective particle swarm optimization[C]. *Proceedings of the 2002 Congress on Evolutionary Computation*, 2002: 1051-1056.
- [12] Zhang Y Z, Liu Y, Hou H Y, *et al.* Intrinsic tissue fluorescence spectrum recovery based on particle swarm optimization algorithm[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(5): 0504001.  
张元志, 刘勇, 侯华毅, 等. 基于粒子群优化算法的生物组织固有荧光光谱复原方法[J]. 中国激光, 2016, 43(5): 0504001.
- [13] Zhu H Q, Gong J, Li Y G, *et al.* A spectrophotometric detecting method of trace cobalt under high concentrated zinc solution[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(12): 3882-3888.  
朱红求, 龚娟, 李勇刚, 等. 一种高锌背景下痕量钴离子浓度分光光度测量法[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(12): 3882-3888.