

## 高效液相色谱-原子荧光光谱联用中的连续数字信号采集和处理

洪煜琛, 王秋泉, 严 华, 梁 敬, 郭旭明, 黄本立\*

厦门大学化学系教育部现代分析科学重点实验室, 福建 厦门 361005

**摘 要** 本文报道了利用 Visual C++ 编写原子荧光光谱仪的数字信号采集和处理软件, 成功地解决了原子荧光光谱仪作为联用技术在线检测器的数据采集问题, 实现了通过计算机串口对瞬变光谱信号的连续采集和实时的曲线绘制。本工作采用 Savitzky-Golay 平滑、傅里叶变换滤波和小波滤波三种数据处理技术对采集数据进行平滑和滤波, 并对其处理效果进行了比较。并以镉为例, 验证了高效液相色谱与国产原子荧光光谱联用应用于形态分析的可能性。

**主题词** 原子荧光光谱分析; 高效液相色谱; 联用技术; 信号采集与处理; 傅里叶变换; 小波变换  
**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2003)02-0354-04

### 引 言

原子荧光光谱分析 (AFS) 具有灵敏度高、选择性强、线性范围宽等优点, 当和在线分离富集技术, 如氢化物或蒸汽发生技术联用时, 对某些重金属元素的测定具有其它原子光谱分析方法无可比拟的优势<sup>[1~3]</sup>。为了发挥 AFS 的特点, 使其与高效液相色谱 (HPLC) 等分离手段联合使用进而应用于痕量元素的形态分析, 就必须解决现有的 AFS 仪器的输出信号的连续采集和处理问题。颜晓梅等<sup>[4]</sup>曾对多道感耦等离子发射光谱仪的输出信号作过类似的工作。本工作使用 Microsoft Visual C++<sup>[5,6]</sup> 编写了 AFS 的信号采集与处理软件, 实现了 AFS 与 HPLC 联用时的连续信号采集和处理, 并以镉为例, 验证了该软件对 HPLC-AFS 联用形态分析的适用性。

### 1 仪器与试剂

原子荧光光谱仪 (AF-610A, 北京瑞利分析仪器公司), 岛津 LC10ADvp 高效液相色谱泵 (Shimadzu Corporation, Tokyo Japan), Rheodyne 7725i 进样阀 (Rheodyne L.P., CA, USA), 蠕动泵 (Masterflex C/L, Cole Parmer, IL, USA)。

所用试剂: 硼氢化钾 (中国医药集团上海化学试剂公司)、盐酸 (上海振兴化工二厂)、酒石酸钾钠 (江苏徐州试剂二厂) 和乙二胺四乙酸 (中国医药集团上海化学试剂公司) 均为分析纯; 镉的标准溶液由  $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的镉标准储备液 (光谱纯) 稀释而成。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 数字信号的采集

AFS 分析的原理是通过以脉冲供电的空心阴极灯激发待测原子, 受激原子去激发产生原子荧光, 然后由光电倍增管把荧光信号转化为电信号。光电倍增管的输出信号是以脉冲形式存在的微弱信号, 因此必须进行采样积分, 然后把电信号转换为数字信号通过接口传输给计算机。本工作中的 AFS 仪器是通过串口和计算机进行指令与数据的传输。通过研究该 AFS 仪的硬件和软件, 以及分析该仪器内的单片机与计算机的通讯指令, 我们成功地实现了通过计算机的串口进行光谱信号的实时采集。计算机使用串口可对仪器的灯电流、光电倍增管的负高压、原子化器炉温进行控制, 并实时采集数字信号, 计算机从串口采集的光谱数据的频率是 100 Hz。图 1 是 AFS 仪与计算机之间串口通信示意图。

我们选择了 Visual C++ 作为软件编写工具, 它具有面向对象编程, 以及能够充分利用操作系统底层资源等优点, 使得开发出的软件结构清楚, 代码利用率高, 运行速度快。类 (Class) 是 C++ 的精华, 是进行封装和数据隐藏的工具, 也是实现程序模块化设计的手段。图 2 是该数据采集与处理程序的类结构图。CWinApp 和 CMainFrame 分别是应用程序与主窗口类。在文档类 CDocument 中, CSavitzkyGolay, CFourierTransform 和 CWaveletTransform 分别是对光谱数据进行平滑处理、傅里叶变换和小波变换的类, CArchive 类负责对光谱数据进行存取。而视图类 CView 中, 串口通讯的类 CSerialPort 的作用是对串口的数据进行发送和接收, 信号

收稿日期: 2002-10-10, 修订日期: 2002-12-26

基金项目: 国家自然科学基金 (20005006, 20175019)、教育部高等学校博士学科点专项科研基金 (20020384003) 资助项目

作者简介: 洪煜琛, 1976 年生, 厦门大学化学系硕士研究生; \* 通讯联系人

曲线的实时绘制由 CGraphics 类完成。

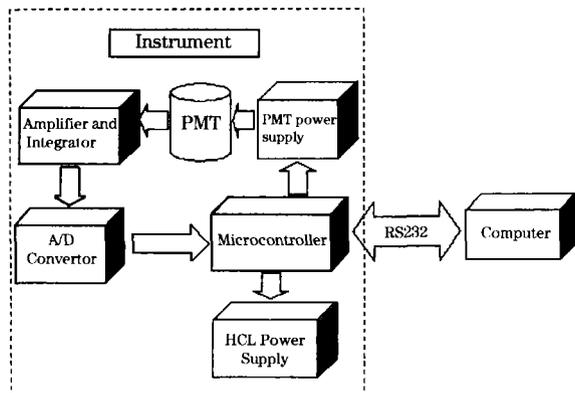


Fig. 1 Schematic diagram of communication between PC and AFS

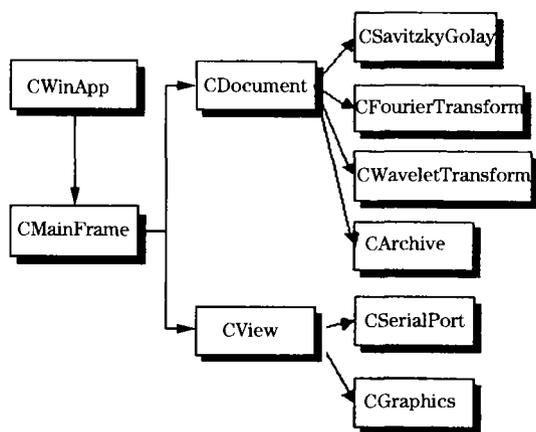


Fig. 2 Class Structure of AFS data collection and processing program

2.2 光谱数据的处理

光谱数据的处理常常由于噪声的存在而变得复杂。数据处理<sup>[7,8]</sup>是要从繁杂的数据中提取需要的有用信息,通过滤波处理<sup>[9]</sup>去除噪声、平滑信号,可提高信号准确度。本工作中使用的是非色散原子荧光光谱仪,利用氢化物发生进样技术进行分析时得到的辐的 AFS 数据含有大量的噪声(如图 3A),因此,对采集数据进行处理是十分必需的。本文应用 Savitzky-Golay 平滑、傅里叶变换滤波以及小波噪声滤除技术对所采集的 AFS 数据进行处理并进行了比较。

2.2.1 Savitzky-Golay 数字平滑滤波

Savitzky-Golay 平滑是一种卷积平滑技术<sup>[10]</sup>。它是对数据窗口(包含奇数个数据点,  $2m + 1$ )中的数据点进行  $n$  次多项式的拟合,应用最小二乘法法则,解方程组求得数据点的拟合方程,把经过拟合处理之后的窗口中间点的拟合值代替原始数据,窗口每次向前移动一个点直至信号点结束,从而实现平滑处理。我们应用了已有的 Savitzky-Golay 平滑滤波 C 语言程序<sup>[11]</sup>并进行了改编,把用于卷积的数据和函数进行了封装,编写了 CSavitzkyGolay 类实现实时的曲线平滑。图 3B 是对实验信号(A)进行 Savitzky-Golay 平滑以后的结果,其中  $n = 2, m = 20$  时,即窗口大小为 41 个数据点的二次多项式拟合。

2.2.2 傅里叶变换滤波

对数字时间序列信号进行频率分析时,通常采用离散傅里叶变换<sup>[12]</sup>。利用傅里叶变换滤波<sup>[13,14]</sup>对时域信号进行傅里叶变换,得到频域上的信息,通过滤除超过一定频率值的高频噪声信号,再经过傅里叶逆变换回到时间域。由于噪声的频率在高频区,此操作可以滤除噪声得到平滑信号。快速傅里叶变换<sup>[15]</sup>是一个简便的对大量数据进行平滑处理的方法,它已经被广泛地应用于分析仪器中的数据处理。本工作中的 CFourierTransform 类可对采集数据进行快速傅里叶变换,然后用梯形平滑函数乘以转换后的实部和虚部,经过傅里叶逆变换后实现对高频噪声的滤除。图 3C 是对原始信号进行傅里叶滤波处理的结果,滤除截止频率为 1 Hz。

2.2.3 小波变换用于信号的平滑滤波

小波变换<sup>[16]</sup>是傅里叶变换的扩展,傅里叶变换以正弦和余弦函数为基底(basis),而小波变换则以小波函数为基底,它具有时-频局部化的性质。小波函数定义为满足一定条件的函数  $\Psi(t)$  通过平移和伸缩产生的一个函数族。连续小波变换可由下式表示

$$Wf(a, b) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \Psi_{a,b}(t) dt$$

其中  $a$  为尺度参数,  $b$  为平移参数。它的物理意义表示为函数  $f(t)$  在不同尺度  $a$  和不同位置  $b$  的小波函数  $\Psi_{a,b}(t)$  上投影得到一系列的小波系数  $Wf(a, b)$ ,实现了  $f(t)$  从时间域到小波域的变换。离散数字信号的小波变换,必须用到离散小波变换<sup>[17]</sup>。Mallat<sup>[18]</sup>提出了一种快速金字塔算法进行离散小波分解。在快速小波分解算法中,数据分别通过高通滤波器和低通滤波器,输出的数据长度变为原来的一半。高通滤波的输出包含了信号的细节(detail)成分,而低通输出包含了信号的逼近(approximation)成分。把信号的逼近成分作为两个滤波器的输入,进行信号的下一级分解,以此类推实现信号的多尺度分析。小波滤波便是把高频的细节成分选择性滤除,留下逼近部分,该技术已经成功的应用于多种分析化学方法的数据处理<sup>[19,20]</sup>。在工作中,我们发现对于分解级数小的细节系数可采取全部滤除的方法,而较高级数的细节系数则进行部分的去除,这样可以得到较为理想的噪声滤除效果。图 3D 是用 Daubechies 10 小波分解含噪声信号(A)后进行滤噪处理的结果,分解级数是 7。

2.3 三种平滑技术的比较

如上所述, Savitzky-Golay、傅里叶变换和小波变换是光谱数据处理最常用的滤波方法。显然在这三种方法中,小波处理得到了较好的噪声滤除和平滑效果,因为它在去除大部分噪声的同时对信号峰形没有损坏。对于 Savitzky-Golay 平滑和傅里叶变换来说,通过增加窗口尺寸和降低滤除频率,可以得到更好的平滑信号,但是这将损坏信号的峰形状和面积为代价。一方面, Savitzky-Golay 实际是加权的平均处理,当信号数值的变换很大时,该方法会带来较大的误差;另一方面,在傅里叶变换滤波处理中,尖锐信号峰和噪声的频率是相似的,会一并被除去而影响滤波结果。由于小波变换的特有属性,它可以区分高频的信号成分和噪声成分,是一种用于光谱数据处理的理想滤波技术。在本工作中我们利

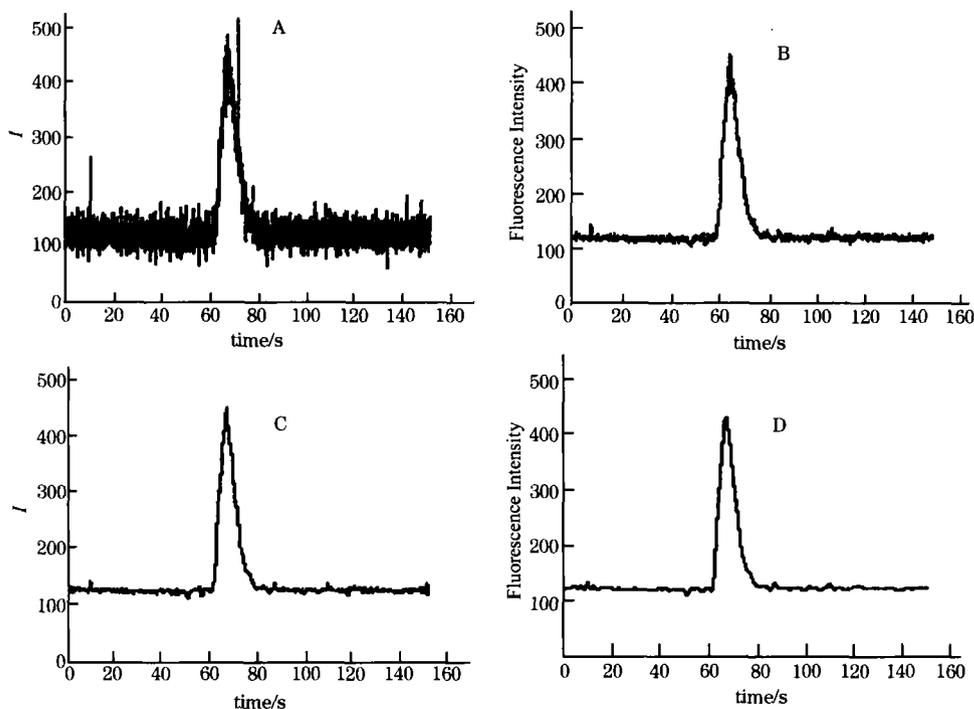


Fig.3 AFS Signal profiles

A: original experimental data. B: after Savitzky-Golay smoothing of signal A,  $n = 2$ ,  $m = 20$ . C: after Fourier transform noise filtering of signal A, cutoff frequency = 1Hz. D: after Wavelet denoising of signal A using Daubechies 10, decomposition level = 7

用 Savitzky-Golay 卷积进行在线的平滑, 再用小波变换进行噪音滤除, 得到了令人满意的信号处理结果。

#### 2.4 应用

为了验证本工作的可行性, 我们把 HPLC 和 AFS 联用, 对溶液中含有不同量的  $\text{Cd}^{2+}$  和 乙二胺四乙酸 (EDTA) 时, Cd 的存在状态进行分析。20  $\mu\text{L}$  的样品经高效阳离子交换色谱分离, 洗脱液是 20  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的酒石酸钾钠 (pH 3.7, 流速 1.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 色谱流出液与 5% ( $m/V$ ) 的 HCl (流速 3.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 以及 3% ( $m/V$ ) 的硼氢化钾溶液 (流速 3.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 通过两个三通混合进行氢化物发生 (HG)。然后进入气液分离器并由载气带入原子化器进行原子荧光检测。图 4 是该实验的色谱分离-氢化物发生-原子荧光检测的装置图。

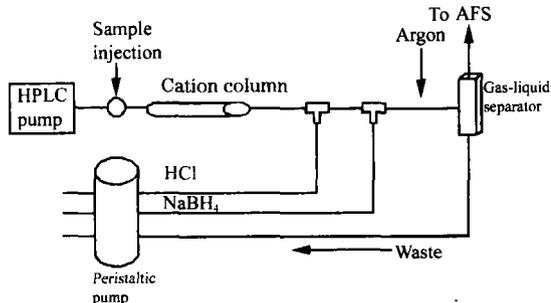


Fig.4 Schematic diagram of the HPLC-HG-AFS system

图 5 是含不同比例的 Cd 和 EDTA (2:1, 1:1 和 1:10) 的溶液经过分离检测后的色谱图。首先流出的是 Cd-EDTA

的配合物, 然后是游离的无机 Cd 离子。从图上可以看出随着样品中 EDTA 的比例增大, 游离的 Cd 离子相应减少, 其结果与文献 [21] 利用离子对色谱-HQS 分子荧光检测的结果一致。结果表明我们的工作很好地解决了原子荧光光谱仪作为联用技术的在线检测器时数据采集和处理的问题。

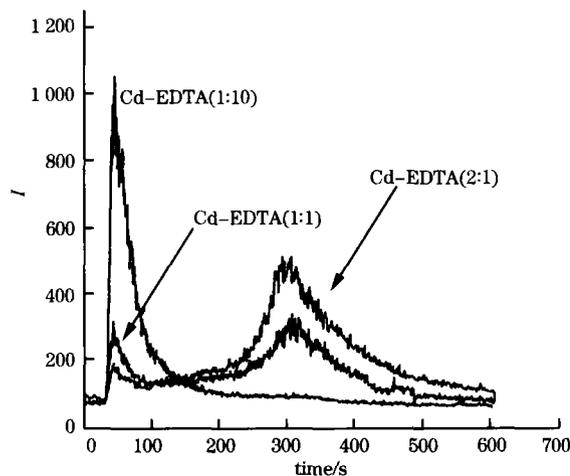


Fig.5 Speciation of Cadmium by HPLC-HG-AFS ( $1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  of Cd)

### 3 结论

本文用 Visual C++ 进行编程, 成功开发了原子荧光光

谱仪作为联用技术的在线检测器时数据采集与处理软件。氢化物发生原子荧光光谱中的氢氩焰有很大的噪音干扰,因此对原始信号进行平滑是十分必要的。本文分别使用了 Savitzky-Golay 平滑、傅里叶变换滤波和小波滤噪技术对数据进行处理。小波滤噪技术在滤除噪音提高信噪比性能上优于另外的两种技术,但它只能对采集数据进行后处理,而 Savitzky-Golay 平滑具有实时处理的优势,所以可以把这两种技术综

合起来处理数据。该软件现在已经成功地应用于原子荧光与高效液相色谱的联用技术中,高灵敏、高选择性的原子荧光光谱检测与分离技术相结合将在痕量元素形态分析中发挥作用。

致谢:感谢北京瑞利分析仪器公司提供的原子荧光光谱仪。

#### 参 考 文 献

- 1 Cai Y. Trends of Analytical Chemistry, 2000, **19**: 62.
- 2 LU Yun-kai, SUN Han-wen, YUAN Chun-gang, and YAN Xiu-ping. *Anal. Chem.*, 2002, **74**: 1525.
- 3 LIANG Li-na, JIANG Gui-bin, HU Jing-tian (梁立娜, 江桂斌, 胡敬田). *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (分析化学), 2001, **29**: 403.
- 4 YAN Xiao-mei, WANG Xiao-ru, YANG Peng-yuan, HANG Wei, HUANG Ben-li (颜晓梅, 王小如, 杨芃原, 杭 伟, 黄本立). *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 1993, **14**: 1506.
- 5 Petzold C. Programming Windows, Fifth Edition, Microsoft Press, 1998.
- 6 Prosiise J. Programming Windows with MFC, Second Edition, Microsoft Press, 1999.
- 7 Binkley D, Dessy R. *J. Chem. Educ.*, 1979, **56**: 148.
- 8 Dulaney G. Computerized Signal Processing, *Anal. Chem.*, 1975, **47**: 24A.
- 9 Bialkowski S E. *Anal. Chem.*, 1988, **60**: 355, 403A.
- 10 Savitzky A, Golay M J E. *Anal. Chem.*, 1964, **36**: 1627.
- 11 Press W H, Teukolsky S A, Flannery B P. Numerical Recipies in C: The Art of Scientific Computing, Second Edition, Cambridge University Press, 1992.
- 12 Smith S W. The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing, Second Edition, California Technical Publishing, 1999.
- 13 Horlick G. *Anal. Chem.*, 1972, **44**: 943.
- 14 Lam R B, Isenhour T L. *Anal. Chem.*, 1981, **53**: 1179.
- 15 YANG Li, XU Guo-wang, ZHANG Yu-kui and LU Pei-chang (杨 黎, 许国旺, 张玉奎, 卢佩章). *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), 1998, **16**: 386.
- 16 Alsberg B K, Woodward A M, Kell D B. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1997, **37**: 215.
- 17 Walczak B. *Trends of Analytical Chemistry*, 1997, **16**: 451.
- 18 Mallat S. *IEEE Pattern Anal. And Machine Intell.*, 1989, **11**: 674.
- 19 Barclay V J, Bonner R F. *Anal. Chem.*, 1997, **69**: 78.
- 20 Perrin C, Walczak B. *Anal. Chem.*, 2001, **73**: 4903.
- 21 LI Bin, WANG Qiu-quan, YAN Hua, YANG Li-min, HUANG Ben-li (李 彬, 王秋泉, 严 华, 杨利民, 黄本立). *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2002, **23**: 1692.

## Digital Signal Acquisition and Processing Software for Atomic Fluorescence Spectrometry and Its Application to Elemental Speciation

HONG Yu-chen, WANG Qiu-quan, YAN Hua, LIANG Jing, GUO Xu-ming and HUANG Ben-li\*

Department of Chemistry and the MOE Key Laboratory of Analytical Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China

**Abstract** A program was developed to collect and process digital signal by using Visual C++ for atomic fluorescence spectrometry (AFS). The software solves the data acquisition problem of coupling AFS with HPLC and other successive separation techniques. This program employs three signal processing techniques, i.e. Savitzky-Golay smoothing, Fourier filter and wavelet denoising, to smooth and filter the noisy data. The processes and comparisons of these techniques have been discussed. The program was successfully applied to the preliminary study of Cd speciation by using cation exchange HPLC coupled to AFS, and will provide a new possibility for extending the application of atomic fluorescence spectrometry to the field of elemental speciation analysis.

**Keywords** Atomic fluorescence spectrometry; HPLC; Hyphenated techniques; Signal acquisition and processing; Wavelet transforms

(Received Oct. 10, 2002; accepted Dec. 26, 2002)