

DOI: 10.13382/j.jemi.B2003223

基于差分进化算法的 ICP-AES 谱线重叠 干扰校正方法研究*

廉小亲^{1,2} 陈彦铭^{1,2} 刘 钰^{1,2} 黄 静^{1,2} 龚永罡^{1,2} 霍亮生^{1,2}(1. 北京工商大学 人工智能学院 北京 100048; 2. 北京工商大学 中国轻工业工业
互联网与大数据重点实验室 北京 100048)

摘 要:在电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测量系统中,光谱的叠加现象会导致大部分谱线受到不同程度的重叠干扰,引起后续的定量分析误差。根据光谱叠加产生机理,重点阐述谱线重叠干扰校正思路,建立干扰校正评价函数;基于有限差分法计算重叠谱线的近似二阶导数,根据其极小值分布确定重叠谱线中子峰谱线特征波长的最小取值区间,并以此作为差分进化算法的初始条件之一,然后利用差分进化算法求解评价函数的最优解,作为重叠谱线的最佳特征向量,进而解析出重叠谱线中的干扰谱线和目标谱线。通过构造的模拟重叠谱线数据,研究差分进化算法的种群数量和进化代数对算法性能的影响,并通过实测重叠谱线数据验证了提出的谱线重叠干扰校正方法在工程领域中应用的可行性。实验结果表明,差分进化算法能够较为准确地计算出评价函数的最佳特征向量,并解析出重叠谱线中的目标谱线和干扰谱线,从而实现谱线重叠干扰校正,为待测溶液中元素含量的定量分析奠定了基础。

关键词: ICP-AES; 谱线重叠; 干扰校正; 差分进化算法; 有限差分法

中图分类号: TP301.6 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510.40

Research on corrections method of ICP-AES spectral overlap interference based on differential evolution algorithm

Lian Xiaoqin^{1,2} Chen Yanming^{1,2} Liu Yu^{1,2} Huang Jing^{1,2} Gong Yonggang^{1,2} Huo Liangsheng^{1,2}(1. School of Artificial Intelligence, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;
2. China Light Industry Key Laboratory of Industrial Internet and Big Data, Beijing Technology and
Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: In the ICP-AES measurement system, the phenomenon of spectral superposition causes most of the spectral lines to be interfered by different degrees of overlap, which results in subsequent quantitative analysis errors. In this paper, the method of spectral overlap interference correction is explained and the evaluation function is established according to the mechanism of spectral superposition; By using the finite difference method to calculate the approximate second derivative and the distribution of the minimum value of the approximate second derivative, the minimum range of the characteristic wavelength of the neutron peak in the overlap spectral lines can be determined, and use the range as one of the initial conditions of the differential evolution algorithm. Then use the differential evolution algorithm to get the optimal solution of the evaluation function as the optimal eigenvector of the overlap spectral lines. The interference spectral lines and target spectral lines in the overlap spectral lines are analyzed by the optimal eigenvector. The effect of parameters NP and G on the performance of the differential evolution algorithm is tested by simulated overlap spectral lines data, and the feasibility of the spectral line overlap correction method proposed in this paper in the field of engineering is verified by measured overlap spectral lines data. The experimental results show that the differential evolution algorithm can be used to calculate the optimal eigenvector of the overlap spectral lines, and parse out the target spectral lines and the interference lines in the overlap spectral lines, thereby achieving the overlap spectral line interference correction, which lays the foundation for the subsequent quantitative analysis of element content.

Keywords: ICP-AES; overlap spectral lines; interference correction; differential evolution algorithm; finite difference method

收稿日期: 2020-06-09 Received Date: 2020-06-09

* 基金项目: 国家自然科学基金(61807001)、北京工商大学研究生培养-研究生教育质量提升计划项目(19008020144)资助

0 引言

电感耦合等离子体原子发射光谱法 (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES) 是一种以电感耦合等离子体为激发光源的原子发射光谱分析技术,在热或电的激发下,处于激发态的每种原子或离子回到基态时辐射出不同特征波长的复合光,通过检测元素特征波长处的光强,定性和定量地进行元素分析。ICP-AES 具有多元素同时检测、分析速度快以及准确度高等特点,被广泛应用于稀土、冶金、化工、无机材料和医学等众多领域^[1-3]。

然而在 ICP-AES 测量过程中,由于存在谱线重叠现象,待测元素特征波长对应的目标谱线会受到邻近波长的干扰谱线的影响,因此在测量元素特征波长值对应的光强时出现误差,从而影响元素标准曲线的线性度,导致无法精确地计算出元素的含量。常见的谱线重叠干扰校正方法包括标准加入法、干扰系数校正法以及谱线拟合法等。孙玲玲等^[4]利用标准加入法建立工作曲线,结合样品的特异性,对海洋浮游生物中的磷元素谱线进行观测并分析含量,但标准加入法步骤繁琐,背景等效浓度较高且不稳定^[5]。胡家明^[6]利用 ICP-AES 测定地质样品中的钨,并通过干扰系数校正法 (IEC) 消除干扰,GB/T 20125-2006 也给出了干扰系数的计算方法,但干扰系数值与分光系统和 ICP 测量条件都有关,因此在不同的实验环境下需要重新测定^[5]。沈兰荪等^[7]运用数学计算方法,提出谱线拟合法,并利用 DFP (Davidon-Fletcher-Powell) 算法进行计算,扣除谱线重叠干扰,尽管 DFP 算法的局部收敛速度很快,但对于很多优化模型往往无法得知其先验信息^[8],例如优化参数的初值和评价函数的梯度。相比之下,粒子群 (PSO) 算法和差分进化 (DE) 算法等新型直接寻优算法能够较好的克服上述局限性,并且在大规模复杂模型的优化问题上具有更好的全局搜索能力^[9-13]。

本文在沈兰荪等^[7]的研究基础上,阐述了谱线重叠干扰校正思路,并建立干扰校正评价函数;基于有限差分法计算重叠谱线数据的近似二阶导数,根据近似二阶导数极小值的分布确定子峰谱线特征波长的最小取值区间,并以此作为差分进化算法的初始条件之一,然后利用差分进化算法求解评价函数的最优解,作为重叠谱线的最佳特征向量,通过最佳特征向量解析出重叠谱线中的干扰谱线和目标谱线。通过构造模拟重叠谱线数据研究差分进化算法的种群数量和进化代数对算法性能的影响,并通过实测重叠谱线数据验证本文提出的谱线重叠干扰校正方法在工程领域中应用的可行性。

1 谱线重叠干扰校正思路与评价函数

文献[14-15]研究表明,ICP-AES 的谱线峰形无法用单一的数学模型进行描述。对于大部分原子或离子的发射谱线,其峰形由于不均匀展宽而服从 Gaussian 分布,如图 1 所示,而对于均匀展宽的峰形则服从 Lorentz 分布,如图 2 所示^[14]。

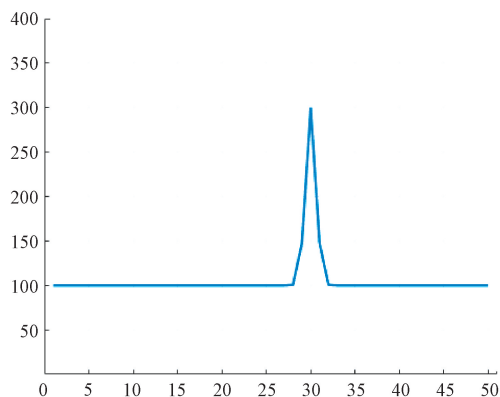


图 1 Gaussian 分布

Fig. 1 Gaussian distribution

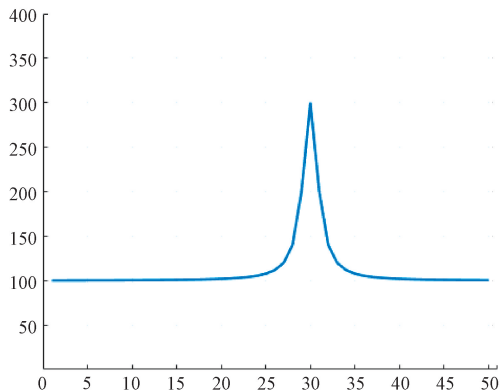


图 2 Lorentz 分布

Fig. 2 Lorentz distribution

然而,对于典型的激光诱导击穿光谱而言,在 Doppler 展宽、碰撞展宽、Stark 展宽和仪器展宽等因素的综合影响下,单条谱线最终呈现的轮廓服从 Voigt 分布^[15],其表达式形式是 Lorentz 函数和 Gaussian 函数的卷积,如式(1)所示。

$$I_V(\lambda) = I_G(\lambda) * I_L(\lambda) = \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\Delta\lambda_c} \cdot \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-\lambda'^2)}{a^2 + (v - \lambda - \lambda')^2} d\lambda' \quad (1)$$

其中, $v = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_c}$, $a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_c}$, λ 表示波长,

λ_0 表示谱线特征波长, $\Delta\lambda_G$ 和 $\Delta\lambda_L$ 分别表示 Gaussian 函数和 Lorentz 函数对应展宽峰形的半宽度。由于式(1)过于复杂, 计算过程中运算量较大, 因此对式(1)进行简化^[15], 如下:

$$I_V(\lambda, \theta) = \alpha \left\{ \eta \frac{\Delta\lambda_V^2}{\Delta\lambda_V + 4(\lambda - \lambda_0)^2} \right\} + \alpha \left\{ (1 - \eta) \exp \left[-\frac{4(\lambda - \lambda_0)^2}{\ln 2 \Delta\lambda_V^2} \right] \right\} \quad (2)$$

其中, $\theta = (\alpha, \lambda_0, \Delta\lambda_V, \eta)$, 为单个谱线的特征向量, α 为谱线峰值, λ_0 为谱线特征波长, $\Delta\lambda_V$ 为谱线半宽度, η 为 Lorentz-Gaussian 比例系数, $\eta \in [0, 1]$ 。

由于光谱的叠加为线性叠加, 因此, 由 M 条服从 Voigt 分布的谱线和背景基线叠加而成的重叠谱线的数学模型如下:

$$f_V(\lambda, \xi) = \sum_{i=1}^M I_V(\lambda, \theta_i) + BK(\lambda) \quad (3)$$

其中, $BK(\lambda) = A + B\lambda + C\lambda^2$, 表示重叠谱线的背景基线, $\xi = (\alpha_1, \lambda_{01}, \Delta\lambda_{V1}, \eta_1, \alpha_2, \lambda_{02}, \Delta\lambda_{V2}, \eta_2, \dots, \alpha_M, \lambda_{0M}, \Delta\lambda_{VM}, \eta_M, A, B, C)$, 为重叠谱线的特征向量。

以均方根误差作为重叠谱线数学模型对实测重叠谱线数据逼近程度的度量准则, 建立谱线重叠干扰校正评价函数, 如下:

$$F(\xi) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (f_V(\lambda_k, \xi) - I_k)^2} \quad (4)$$

其中, N 为重叠谱线数据点个数, (λ_k, I_k) 为实测重叠谱线数据点的坐标, λ_k 表示实测重叠谱线数据点的波长, I_k 表示实测重叠谱线数据点的强度值。

求解使得评价函数 $F(\xi)$ 取最小值时的最佳特征向量 ξ^* , 并将 ξ^* 分解为子峰最佳特征向量 θ^* , $i = 1, 2, \dots, M$, 如下:

$$\xi^* \Rightarrow \begin{cases} \theta_1^* = (\alpha_1^*, \lambda_{01}^*, \Delta\lambda_{V1}^*, \eta_1^*) \\ \theta_2^* = (\alpha_2^*, \lambda_{02}^*, \Delta\lambda_{V2}^*, \eta_2^*) \\ \vdots \\ \theta_M^* = (\alpha_M^*, \lambda_{0M}^*, \Delta\lambda_{VM}^*, \eta_M^*) \end{cases} \quad (5)$$

对比目标谱线的波长和 θ_i^* 中的波长, 筛选得到目标谱线的最佳特征向量, 并代入式(2)所示的光谱模型 $I_V(\lambda, \theta)$, 即可解析出重叠谱线中的目标谱线, 达到谱线重叠干扰校正的目的。

综上所述, 谱线重叠干扰校正问题可转化为, 求使得评价函数 $F(\xi)$ 取最小值时, 最佳特征向量 ξ^* 的取值问题。

2 差分进化 (DE) 算法

DE 算法具有浮点实数编码和随机直接搜索等优点,

被广泛应用于多元评价模型全局优化问题^[16-18]。将阐述差分进化算法的流程以及通过差分进化算法实现谱线重叠干扰校正的思路。

2.1 差分进化算法流程

差分进化算法主要包括种群初始化、变异、交叉和选择四个步骤。种群初始化后, 循环执行变异、交叉和选择操作, 直到达到最大进化代数; 在每一轮进化中对种群所有个体向量执行变异操作, 得到变异向量; 然后将变异向量与个体向量进行交叉操作, 得到交叉向量; 最后对比交叉向量与个体向量的适应度, 选取适应度较小的向量作为下一代种群的个体向量^[16]。差分进化算法流程如图 3 所示。

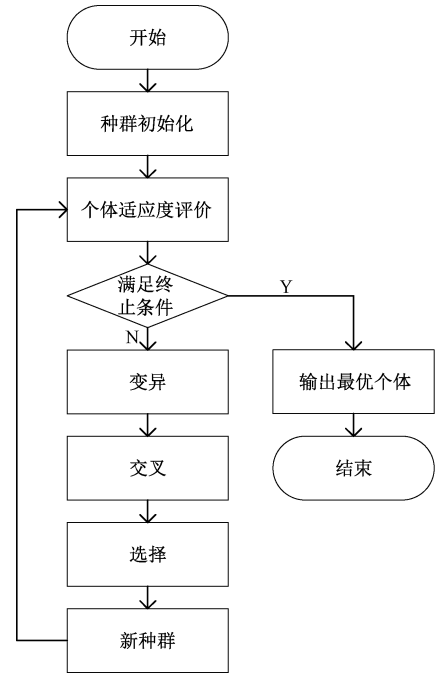


图 3 差分进化算法流程

Fig. 3 Differential evolution algorithm flow chart

1) 种群初始化

初始种群应尽可能的覆盖整个搜索空间, 因此在种群初始化前需要设定最大个体向量 $\mathbf{X}_{\max} = \{x_{\max}^1, x_{\max}^2, \dots, x_{\max}^D\}$ 和最小个体向量 $\mathbf{X}_{\min} = \{x_{\min}^1, x_{\min}^2, \dots, x_{\min}^D\}$, 其中 D 为个体向量维度; 通过初始化生成 NP 个向量, 表示种群的所有个体; 第 G 代种群中第 i 个个体向量表示为 $\mathbf{X}_{i,G} = \{x_{i,G}^1, x_{i,G}^2, \dots, x_{i,G}^D\}$, $i = 1, 2, \dots, NP$, 个体向量中第 j 个参数的生成规则如下:

$$x_{i,G}^j = x_{\min}^j + rand(0, 1) \cdot (x_{\max}^j - x_{\min}^j) \quad j = 1, 2, \dots, D \quad (6)$$

2) 个体适应度评价

将当前进化代数内所有的个体向量 $\mathbf{X}_{i,G}$ 代入适应度函数 $F(\cdot)$, 输出的结果 $F(\mathbf{X}_{i,G})$ 为个体的适应度值, 适

应度值越小,则相应的个体越优。

3) 变异

每一轮进化中,对当前进化代数 G 下的所有的个体向量 $X_{i,G}$ 执行变异操作得到变异向量 $V_{i,G}$, $V_{i,G} = \{v_{i,G}^1, v_{i,G}^2, \dots, v_{i,G}^D\}$ 。常用的变异算子为 DE/rand/1/bin 和 DE/best/1/bin,前者具有更强的全局搜索能力,后者则具有更强的局部优化能力^[19]。本文采用 DE/rand/1/bin 算子,其表达式如下:

$$V_{i,G} = X_{r_1,G} + F \cdot (X_{r_2,G} - X_{r_3,G}) \quad (7)$$

式中: $X_{r_1,G}$ 、 $X_{r_2,G}$ 和 $X_{r_3,G}$ 为当前进化代数内种群中的 3 个随机个体向量,下标 $r_1 \neq r_2 \neq r_3 \neq i$, F 为 $[0,1]$ 内的常数,表示缩放因子。

4) 交叉

将所有个体向量 $X_{i,G}$ 与对应的变异向量 $V_{i,G}$ 的信息成分交叉互换,得到交叉向量 $U_{i,G}$, $U_{i,G} = \{u_{i,G}^1, u_{i,G}^2, \dots, u_{i,G}^D\}$ 。交叉规则如式(8)所示。

$$u_{i,G+1}^j = \begin{cases} v_{i,G+1}^j, & \text{rand}(0,1) < CR \text{ or } j = j_{\text{rand}} \\ x_{i,G}^j, & \text{其他} \end{cases} \quad (8)$$

其中, $CR \in (0,1)$, 为交叉概率, j_{rand} 为 $[1,D]$ 内的随机整数。

5) 选择

将所有个体向量 $X_{i,G}$ 和交叉向量 $U_{i,G}$ 代入适应度函数进行比较,选择适应度较小的向量作为下一代进化的新个体向量,如下:

$$X_{i,G+1} = \begin{cases} U_{i,G+1}, & F(U_{i,G+1}) < F(X_{i,G}) \\ X_{i,G}, & \text{其他} \end{cases} \quad (9)$$

2.2 差分进化算法的应用

由式(4)可知,谱线重叠干扰校正问题可转化为,求使得评价函数 $F(\xi)$ 取最小值时,最佳特征向量 ξ^* 的取值问题,即多元函数的全局最优解问题。因此可以将特征向量 ξ 视为种群个体向量,评价函数 $F(\xi)$ 视为适应度函数,利用差分进化算法求解最佳特征向量 ξ^* ,并分解为子向量 θ_i^* , $i = 1, 2, \dots, M$, 将 θ_i^* 代入式(2) 解析出目标谱线,从而达到谱线重叠干扰校正的目的。

3 特征波长取值区间选定

根据差分进化算法的流程,在求解评价函数的最佳特征向量时,首先要确定重叠谱线特征参数的取值区间。理论上对于任何评价函数,特征参数取值区间都可以设为足够大的实数区间,根据差分进化算法的全局优化特点,只要种群数量 NP 和进化代数 G 足够大,最终一定能够计算出满足条件的最佳特征参数;但 NP 和 G 的增大也会导致计算量的增加,在工程领域的实际应用中会严重影响计算效率。而对于谱线重叠干扰校正问题,子峰

谱线特征波长的取值区间对计算效率影响最大^[7],如果能够确定出子峰谱线特征波长的最小取值区间,即可大幅度减小差分进化算法的运算量。

另一方面,对于谱线重叠干扰校正问题,当两条子峰谱线特征波长十分接近时,如果特征波长取值区间选取不合适,则可能会出现假收敛现象^[5]。因此选择合适的特征波长取值区间十分重要。

3.1 特征波长最小取值区间

由于探测器分辨率的限制,采样所得的谱线数据会丢失一部分真实信息,如图 4 所示。

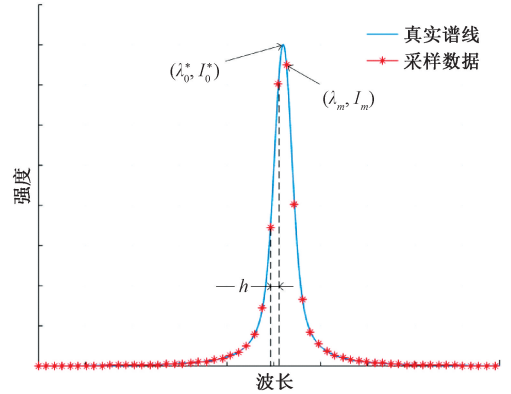


图 4 真实谱线与采样数据

Fig. 4 Theoretical spectral line and sampled data

由图 4 可知,采样得到的谱线峰值对应的波长 λ_m 不一定为谱线特征波长。通常情况下,谱线特征波长位于采样数据峰值对应波长的最小邻域内,即:

$$\lambda_0^* \in [\lambda_m - h, \lambda_m + h] \quad (10)$$

式中: λ_0^* 为谱线特征波长; h 为采样间隔。

因此,如果能够确定出谱线采样数据中子峰的峰值点,就可以通过峰值波长和采样间隔计算子峰谱线特征波长的最小取值区间。但不同类型的重叠谱线,其特征信息也有所不同,因此需要寻找一种通用的重叠谱线子峰峰值点确定方法。

3.2 谱线重叠类型与峰值点计算方法

根据谱线的重叠区域大小和峰形完整程度,可以将谱线重叠类型定义为 I 类重叠和 II 类重叠,分别如图 5 和 6 所示。

对于 I 类重叠谱线,可以通过谱线采样数据点的极大值判断子峰谱线的峰值点,但对于 II 类重叠谱线,极大值判断方法并不适合,因此本文利用重叠谱线二阶导数的分布判断上述两种情况下子峰谱线峰值点的分布。

构造 I 类重叠谱线和 II 类重叠谱线的特征参数,如表 1 和 2 所示。

将表 1 和 2 的数据代入式(3),并求相应的二阶导函数,分别得到 I 类重叠谱线、II 类重叠谱线、I 类重叠谱

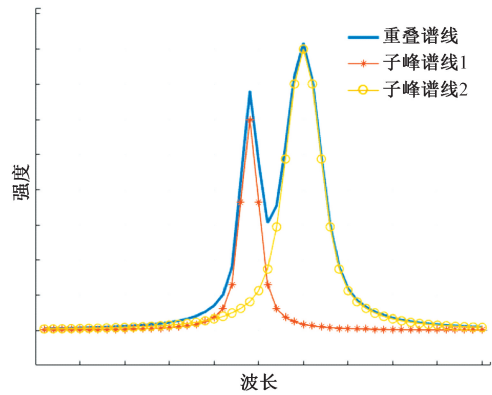


图 5 I 类重叠谱线

Fig. 5 Type I overlap spectral line

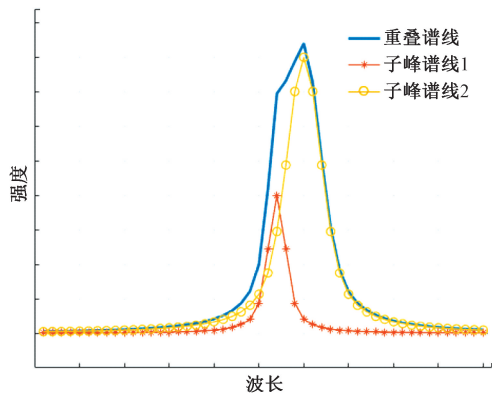


图 6 II 类重叠谱线

Fig. 6 Type II overlap spectral line

线二阶导数以及 II 类重叠谱线二阶导数;同时,将表 1 和 2 的数据代入式(2)分别得到两类重叠谱线的子峰谱线。在同一坐标系中绘出重叠谱线、子峰谱线与重叠谱线二阶导数的图像,分别如图 7 和 8 所示。

表 1 I 类重叠谱线特征参数

Table 1 Characteristic parameters of type I overlap spectral line

编号	α	λ_0/nm	$\Delta\lambda_V/\text{nm}$	η	A	B	C
子峰 1	400	400.00	0.03	0.5	0	0	100
子峰 2	800	400.06	0.06	0.5			

表 2 II 类重叠谱线特征参数

Table 2 Characteristic parameters of type II overlap spectral line

编号	α	λ_0/nm	$\Delta\lambda_V/\text{nm}$	η	A	B	C
子峰 1	400	400.03	0.03	0.5	0	0	100
子峰 2	800	400.06	0.06	0.5			

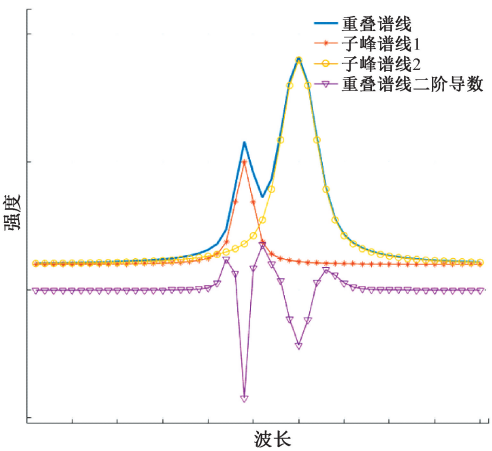


图 7 I 类重叠谱线、子峰谱线以及重叠谱线二阶导数

Fig. 7 Type I overlap spectral line, neutron peak spectral lines and the second derivative of overlap spectral line

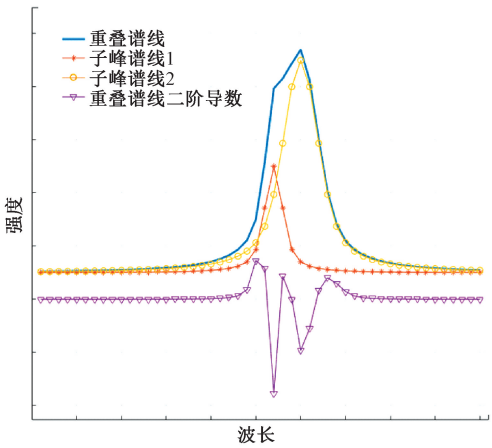


图 8 II 类重叠谱线、子峰谱线以及重叠谱线二阶导数

Fig. 8 Type II overlap spectral line, neutron peak spectral lines and the second derivative of overlap spectral line

通过图 7 和 8 可以发现,对于 I 类重叠谱线和 II 类重叠谱线,其二阶导数的极小值所在位置恰好是子峰谱线峰值点所在位置,因此可以通过计算重叠谱线的二阶导数确定子峰谱线特征波长最小取值区间。

然而实测的谱线数据是离散数据点,传统的离散数据近似二阶导数计算方法是根据散点图的大致分布,采用合适的近似函数对离散数据进行逼近,然后对近似函数进行求导,从而计算离散数据的近似二阶导数;但本文的目的本质上就是拟合测量数据的最佳逼近,与上述方法形成悖论。因此本文将采用有限差分法求解重叠谱线数据的近似二阶导数。

利用泰勒公式可以快速推导出有限差分法求导公式^[20]。泰勒展开的一般形式如式(11)所示。

$$f(x) = f(x_i) + f'(x_i)(x - x_i) + \frac{f''(x_i)}{2!}(x - x_i)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_i)}{n!}(x - x_i)^n + R_n(x) \quad (11)$$

其中, $R_n(x)$ 为泰勒余项。同理, 将 $f(x_i + h)$ 和 $f(x_i - h)$ 按照式(11)展开, 如下:

$$f(x_i + h) = f(x_i) + f'(x_i)((x_i + h) - x_i) + \frac{f''(x_i)}{2!}((x_i + h) - x_i)^2 + \dots \quad (12)$$

$$f(x_i - h) = f(x_i) + f'(x_i)((x_i - h) - x_i) + \frac{f''(x_i)}{2!}((x_i - h) - x_i)^2 + \dots \quad (13)$$

将式(12)和(13)相减, 整理可得:

$$f''(x_i) = \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x_i} \approx \frac{f(x_i + h) + f(x_i - h) - 2f(x_i)}{h^2} \quad (14)$$

对于离散数据, 某一点的近似二阶导数值可表示为:

$$k_i^{(2)} \approx x[i + 1] + x[i - 1] - 2x[i] \quad (15)$$

由于在实际应用中, 泰勒展开式通常都需要截断并舍弃余项, 因此通过式(15)计算的近似二阶导数值相对于真实二阶导数值会存在误差; 另一方面, 由于光谱仪采样率的限制, 谱线数据点会丢失一部分真实信息, 导致计算近似二阶导数值时误差再次增大。但是, 误差值的增大并不会影响近似二阶导数的分布, 因此, 仍然可以通过式(15)计算重叠谱线各点的近似二阶导数值, 从而判断子峰谱线的峰值点; 通过两组谱线数据验证上述结果, 如图 9 和 10 所示。

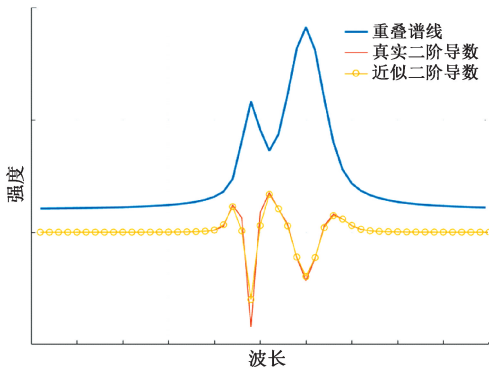


图 9 I 类重叠谱线、真实二阶导数以及近似二阶导数

Fig. 9 Type I overlap spectral line, actual second derivative and approximate second derivative

4 实验结果与分析

本文利用模拟重叠谱线作为测试数据, 在不同种群数量 NP 和进化代数 G 取值组合的条件下, 测试差分进化算法的收敛性和最佳特征向量的准确度, 分析种群数量 NP 和进化代数 G 对差分进化算法性能的影响; 根据

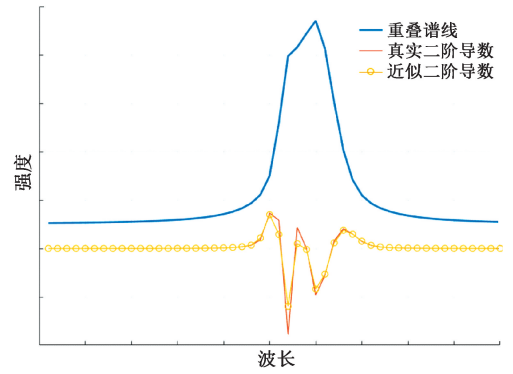


图 10 II 类重叠谱线、真实二阶导数以及近似二阶导数

Fig. 10 Type II overlap spectral line, actual second derivative and approximate second derivative

差分进化算法性能测试结果, 选择其中最佳的一组 NP 和 G 的取值组合, 作为谱线重叠干扰校正测试中差分进化算法种群数量和进化代数的取值, 并利用 ICP-AES 系统的实测重叠谱线, 验证本文提出的谱线重叠干扰校正方法在工程领域中的可行性。

4.1 误差评价模型

为能够定量描述最佳特征向量的准确度, 建立误差评价模型, 如下:

$$Errors = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{k=1}^N \frac{\text{abs}[f_v(\lambda_k, \xi_{(NP, G)}^*) - I_k]}{I_k} \right\} \quad (16)$$

式中: $\xi_{(NP, G)}^*$ 为评价函数 $F(\xi)$ 的最佳特征向量; $f_v(\cdot)$ 为重叠谱线模型。

本文用于测试的模拟重叠谱线数据和实测重叠谱线数据均包含 50 个数据点, 即 $N=50$ 。

4.2 特征参数取值范围

利用差分进化算法计算评价函数 $F(\xi)$ 的最佳特征向量前, 需要确定特征参数的取值范围, 以便于对种群群体进行初始化。对于大部分谱线数据, 其特征参数的取值范围如表 3 所示。

表 3 特征参数取值范围参考

Table 3 Reference range of characteristic parameters

特征参数	α	λ_0	$\Delta\lambda_v$	η	A	B	C
最大值	$1.25I_m$	$\lambda_m + h$	$10(\lambda_{k+1} - \lambda_{k-1})$	1	0.5	50	$I_0 + 100$
最小值	$I_{\min}$	$\lambda_m - h$	$\lambda_{k+1} - \lambda_{k-1}$	0	-0.5	-50	$I_0 - 100$

其中, I 表示谱线数据点, λ_0 的取值范围参考本文第 3 节; α 、 $\Delta\lambda_v$ 、 A 、 B 以及 C 的取值范围由 ICP-AES 系统实测谱线数据统计归纳得出, 不具有绝对普适性, 可根据实际情况进行调整。

4.3 差分进化算法性能测试

1) 构造模拟重叠谱线

模拟重叠谱线特征参数值如表 4 所示。

表 4 模拟重叠谱线特征参数
Table 4 Characteristic parameters of simulated overlap spectral lines

编号	α	λ_0/nm	$\Delta\lambda_V/\text{nm}$	η	A	B	C
子峰 1	400	400.00	0.02	0.5	-0.1	5	100
子峰 2	800	400.04	0.04	0.5			

将表 4 的特征参数代入式 (2) 和 (3), 生成模拟子峰谱线和模拟重叠谱线, 如图 11 所示。

2) 进化代数 G 对算法性能的影响

按表 3 所示的特征参数取值范围进行种群初始化; 设 NP 取值集合为 $\{300, 400, \dots, 1\,000\}$, G 取值集合为 $\{500, 600, \dots, 5000\}$, 缩放因子 $F = 0.1$, 交叉概率 $CR = 0.1$, 按遍历原则将 NP 和 G 依次代入差分进化算法, 计算评价函数 $F(\xi)$ 在每一种 NP 和 G 取值组合下的最佳特征向量 $\xi_{(NP, G)}^*$, 并代入式 (16) 计算最佳特征向量对应的平均相对误差; 不同 NP 和 G 组合情况下的平均相对

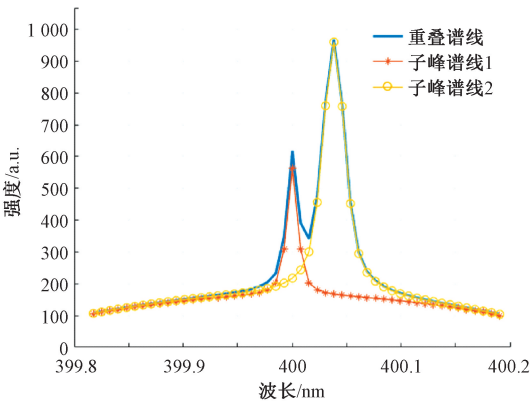


图 11 模拟重叠谱线和模拟子峰谱线
Fig. 11 Simulated overlap spectral line and neutron peak spectral lines

误差如图 12 所示。

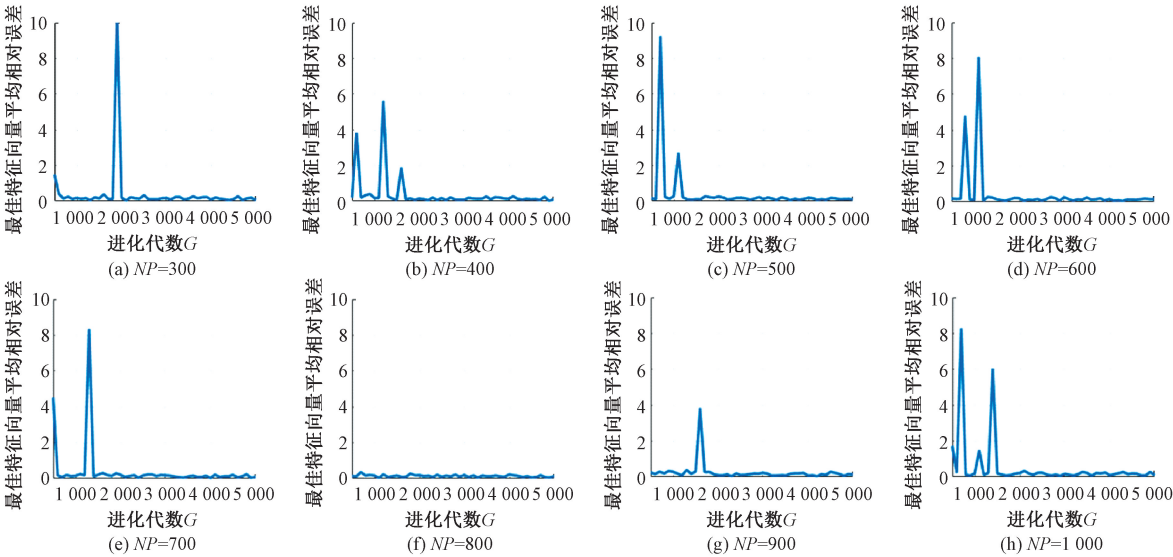


图 12 不同 NP 和 G 取值组合下平均相对误差

Fig. 12 Average relative error under different combinations of NP and G values

由图 12 可知, 在不同 NP 取值下、相同的 G 的取值集合内, 有一定概率出现平均相对误差较大的异常点, 且异常点出现的概率与 NP 无明显关系, 但对于大部分的异常点, 对应 G 的取值主要集中在 $[300, 1500]$ 内; 因此可以推断, 进化代数 G 对最佳特征向量的准确度有较大的影响, 当 G 增大时, 出现异常点的概率会随之减小, 相应的最佳特征向量的准确度也更高。

3) 种群数量 NP 对算法性能的影响

当进化代数 G 相同时, 取不同的 NP 值, 则差分进化算法的收敛情况有所区别。当 $G = 1500$, NP 取值集合为 $\{400, 500, 600, 700\}$ 时, 差分进化算法的收敛情况如图

13 所示。

图 13 表示在 NP 一定的情况下, 每一轮进化中特征向量对应的评价函数值随进化代数 G 的变化关系; 由图 13 可知, 当进化代数 G 相同时, 若种群数量 NP 增大, 则种群群体的多样性也会增加, 搜索到最优解的概率相应提高, 差分进化算法的收敛速度和收敛程度也相应的提高。

通过以上数据可知, 增大种群数量 NP 可以提高差分进化算法收敛速度和收敛程度, 而增大进化代数 G , 能够保证最佳特征向量更准确; 但 NP 和 G 的增大也会造成运算量的增加, 因此在实际应用中, 可以减小种群数量

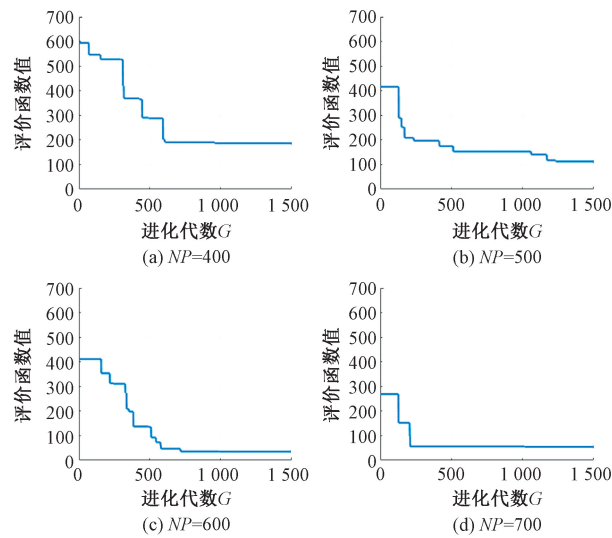


图 13 不同 NP 取值下差分进化算法收敛情况
Fig. 13 Algorithm convergence under different NP values

NP ,增大进化代数 G ,通过牺牲收敛速度和收敛程度平衡运算量,同时获取最优解。

表 5 预设特征参数与拟合特征参数对比

Table 5 Comparison of preset feature parameters and fitted feature parameters								
	编号	α	λ_0/nm	$\Delta\lambda_V/\text{nm}$	η	A	B	C
预设特征参数	子峰 1	400	400.00	0.02	0.5	-0.1	5	100
	子峰 2	800	400.04	0.04	0.5			
拟合特征参数	子峰 1	397.919	400.056	0.022	0.479	-0.095	4.871	93.648
	子峰 2	789.178	400.081	0.053	0.431			

4.4 谱线重叠干扰校正测试

通过 ICP-AES 系统分别对一组标准溶液和汞灯进行全谱扫描,检查各元素特征波长处的谱线是否发生谱线重叠干扰现象,若存在谱线重叠干扰现象,则通过评价函数和差分进化算法进行解析。标准溶液配置信息如表 6 所示,其中,各元素含量均为 $8.0\text{ }\mu\text{g/ml}$,基体为 0.5 mol/L 的 HNO_3 。

表 6 标准溶液配置信息

Table 6 Configuration information of standard solution					
元素	波长/nm	元素	波长/nm	元素	波长/nm
铈 Eu	381.967	铬 Cr	205.552	锑 Sb	206.833
铁 Fe	238.204	钼 Mo	202.03	锡 Sn	189.989
钡 Ba	455.403	钆 Gd	342.247	铈 Rh	233.477
钇 Y	371.03	镍 Ni	231.604	钕 Nd	430.358
镉 Cd	214.438	镧 La	333.749	钐 Sm	359.26
锶 Sr	407.771	锆 Zr	343.823	铈 Ce	413.765
镁 Mg	279.553	铝 Al	396.152	钯 Pd	340.458
钪 Sc	361.384	钌 Ru	240.272	镨 Pr	390.844

4) 拟合结果

当 $NP=500, G=3\ 200$ 时,最佳特征向量对应的平均相对误差值最小,为 $0.017\ 3$;将最佳特征向量 $\xi^*_{(500,3\ 200)}$ 代入式(3),生成拟合谱线,并与模拟重叠谱线进行对比,如图 14 所示;最佳特征向量 $\xi^*_{(500,3200)}$ 的拟合特征参数与模拟重叠谱线预设特征参数对比结果如表 5 所示。

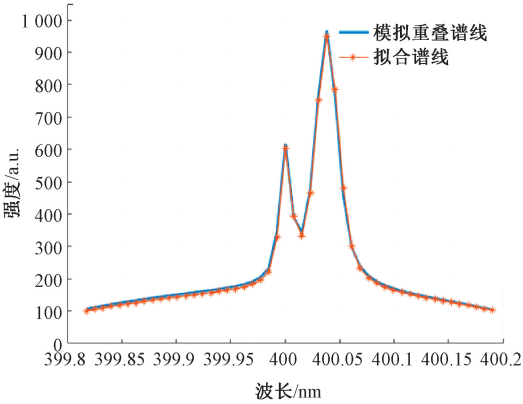


图 14 模拟重叠谱线与拟合谱线对比
Fig. 14 Comparison of simulated overlap spectral line and fitted spectral line

1) Pr 390.844 nm 谱线重叠干扰校正测试

通过 ICP-AES 系统对标准溶液进行全谱扫描,在波长为 390.844 nm 处元素 Pr 的谱线存在谱线重叠现象,如图 15 所示。

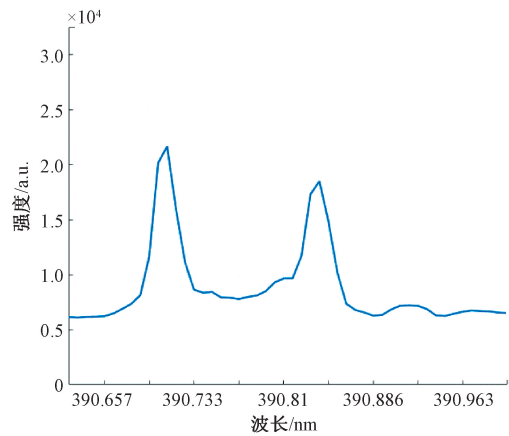


图 15 Pr 390.844 重叠谱线
Fig. 15 Overlap spectral line of Pr 390.844

按表 3 方法确定特征参数范围,取 $NP = 500$, $G = 3\ 200$, 缩放因子 $F = 0.1$, 交叉概率 $CR = 0.1$, 重复进

表 7 Pr 390.844 计算结果

Table 7 Calculation results of Pr 390.844									
结果编号	$\overline{Errors}$	子峰谱线类型	α	λ_0/nm	$\Delta\lambda_V/\text{nm}$	η	A	B	C
1	0.070 6	干扰谱线	15 871.09	390.711	0.031	0.419	0	0	6 245
		目标谱线	12 480.05	390.848	0.030	0.759			
2	0.070 5	干扰谱线	16 000.29	390.714	0.029	0.492	0	0	6 245
		目标谱线	12 614.20	390.843	0.031	0.646			
3	0.070 8	干扰谱线	16 154.85	390.711	0.029	0.503	0	0	6 245
		目标谱线	12 346.62	390.847	0.032	0.670			
4	0.071 3	干扰谱线	15 580.28	390.716	0.031	0.455	0	0	6 245
		目标谱线	12 199.26	390.839	0.032	0.705			
5	0.071 6	干扰谱线	16 202.74	390.712	0.029	0.541	0	0	6 245
		目标谱线	12 851.79	390.843	0.028	0.844			

选择第 2 组结果中的特征参数代入式(3),生成拟合谱线,并与重叠谱线进行对比,如图 16 所示;代入式(2)生成干扰谱线和目标谱线,并与重叠谱线进行对比,如图 17 所示。

2) Hg 313.183 nm 谱线重叠干扰校正测试
通过 ICP-AES 系统对汞灯进行全谱扫描,在波长为 313.183 nm 处元素 Hg 的谱线存在谱线重叠现象,如图 18 所示。

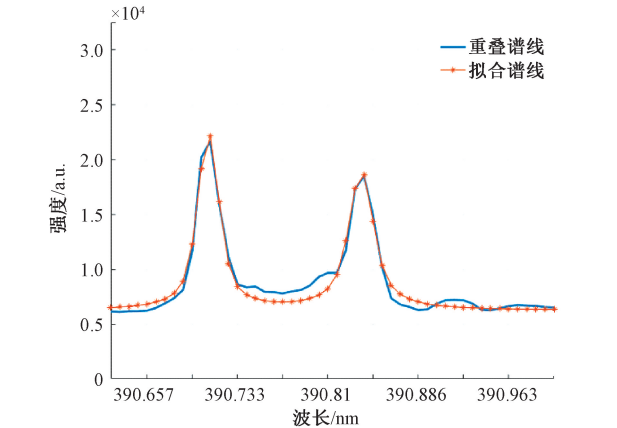


图 16 重叠谱线与拟合谱线

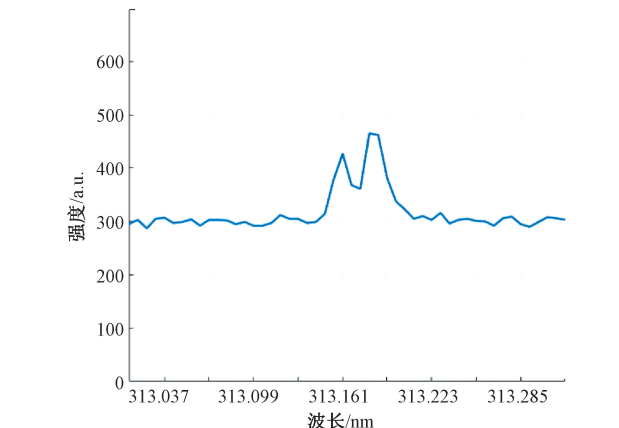


图 18 Hg313.183 nm 重叠谱线

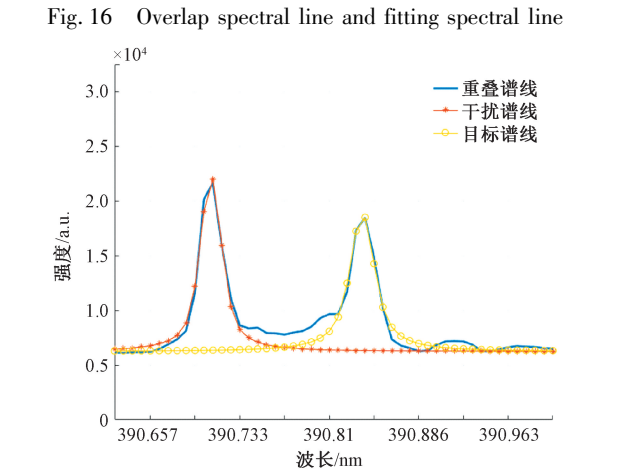


图 17 重叠谱线、干扰谱线以及目标谱线

Fig. 18 Overlap spectral line of Hg313.183

按表 3 所示方法确定特征参数范围,取 $NP = 500$, $G = 3\ 000$, 缩放因子 $F = 0.1$, 交叉概率 $CR = 0.1$, 重复进行 5 次差分进化迭代,计算结果如表 8 所示。

选择第 1 组特征参数作为计算结果,代入式(3),生成拟合谱线,并与重叠谱线进行对比,如图 19 所示;代入式(2)生成干扰谱线和目标谱线,并与重叠谱线进行对比,如图 20 所示。

通过对实测重叠谱线数据进行谱线重叠干扰校正测试,结果表明,差分进化算法能够较为准确地计算出最佳特征向量,通过最佳特征向量中的特征参数能够较为准确的解析出重叠谱线中的目标谱线和干扰谱线,达到谱线重叠干扰校正的目的。

表 8 Hg313.183 算法迭代结果

Table 8 Algorithm iteration result of Hg313.183

结果编号	$\overline{Errors}$	子峰谱线类型	α	λ_0/nm	$\Delta\lambda_v/\text{nm}$	η	A	B	C
1	0.022 1	干扰谱线	287.04	313.165	0.014	0.381	0	0	299.779
		目标谱线	312.36	313.184	0.019	1			
2	0.022 2	干扰谱线	287.56	313.162	0.014	0.395	0	0	300.269
		目标谱线	312.44	313.186	0.019	1			
3	0.022 4	干扰谱线	287.14	313.161	0.014	0.397	0	0	300.221
		目标谱线	312.92	313.184	0.019	1			
4	0.022 3	干扰谱线	287.55	313.167	0.014	0.387	0	0	301.184
		目标谱线	312.76	313.182	0.018	1			
5	0.022 3	干扰谱线	287.43	313.167	0.014	0.372	0	0	301.729
		目标谱线	312.18	313.186	0.018	1			

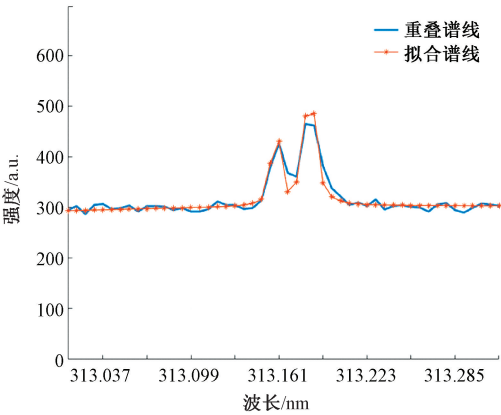


图 19 重叠谱线与拟合谱线

Fig. 19 Overlap spectral line and fitting spectral line

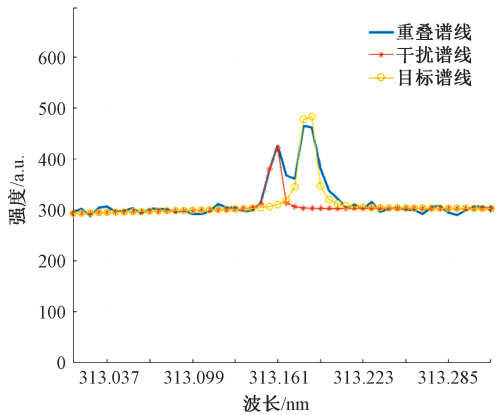


图 20 重叠谱线、干扰谱线以及目标谱线

Fig. 20 Overlap spectral line, interference spectral line and target spectral line

5 结 论

本文根据光谱叠加产生机理,重点阐述了谱线重叠干扰校正思路,建立了干扰校正评价函数,分析了差分进化算法关键参数对算法性能的影响,然后利用差分进化

算法计算干扰校正评价函数的最佳特征向量;通过 ICP-AES 系统实测重叠谱线数据验证本文提出的谱线重叠干扰校正方法在工程领域的可行性,实验结果表明:差分进化算法能够较为准确地计算出最佳特征向量,进而解析出重叠谱线中的目标谱线和干扰谱线,达到谱线重叠干扰校正的目的,为后续元素含量的定量分析奠定了基础。

本文提出的谱线重叠干扰校正方法在确定特征波长取值区间时,利用有限差分法求解重叠谱线的近似二阶导数存在一定局限性:当两条谱线严重混叠,其中一条谱线包含另一条谱线时,近似二阶导数极小值的分布无法真实反应出子峰谱线峰值点所在位置,因此无法按本文所示的方法确定子峰谱线特征波长的取值区间。在此情况下只能以重叠谱线最大值所在位置为中心,增大波长邻域范围作为两条子峰谱线特征波长的取值区间,以此作为差分进化算法的初始条件之一进行计算,并适当增加种群个体数量和进化代数。

本文在进行实验时采用的重叠谱线均由两条子峰谱线叠加构成,但本文涉及的思想、模型和求解方法同样适用于多条子峰谱线的叠加;若存在多条子峰谱线叠加,相应的同比增加特征参数数量即可。

参考文献

[1] 霍亮生,王鑫,夏凯旋,等. 扫描式 ICP-AES 控制系统研究[J]. 分析仪器,2019(2):101-106.
HUO L SH, WANG X, XIA K X, et al. Study on the control system hardware of scanning inductively coupled plasma atomic emission spectrometer [J]. Analytical Instrumentation, 2019(2): 101-106.
[2] 韩涛,余晓平,郭亚飞,等. 高盐样品中锂的电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(4): 1214-1220.
HAN T, YU X P, GUO Y F, et al. Determination of lithium in high salinity samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40 (4):

- 1214-1220.
- [3] 刘佳,刘冰冰,韩梅,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水中总磷的方法研究[J].光谱学与光谱分析,2018,38(6):1880-1883.
- LIU J, LIU B B, HAN M, et al. Methodology research for determination of total phosphorus in water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38 (6): 1880-1883.
- [4] 孙玲玲,宋金明,刘瑶,等.电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定海洋浮游生物中总磷的方法优化[J].海洋科学,2020,44(3):85-92.
- SUN L L, SONG J M, LIU Y, et al. Optimization of ICP-OES for the determination of total phosphorus in marine plankton[J]. Marine Sciences, 2020,44(3):85-92.
- [5] 赵君威,梅坛,鄢国强,等.电感耦合等离子体原子发射光谱分析中的光谱干扰及其校正的研究进展[J].理化检验(化学分册),2013,49(3):364-369.
- ZHAO J W, MEI T, YAN G Q, et al. Recent progress of researches on spectral interference and its correction in icp-aes analysis [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49 (3): 364-369.
- [6] 胡家明.电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中钨时对钨的光谱干扰校正[J].分析测试技术与仪器,2015,21(3):171-175.
- HU J M. Correction of spectral interference of Zn to W in geological samples by ICP-AES[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2015, 21(3): 171-175.
- [7] 沈兰荪,白梅. ICP-AES 中光谱干扰及其校正方法的研究[J].光谱学与光谱分析,1990(3):72-76.
- SHEN L S, BAI M. Research in ICP-AES spectral interferences and their subtraction methods [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1990(3): 72-76.
- [8] 马震远,叶树锦,林智勇,等.基于 Memetic 框架和改进 DFP 局部搜索的改进差分进化算法[J].计算机应用,2015,35(10):2766-2770,2776.
- MA ZH Y, YE SH J, LIN ZH Y, et al. Enhanced differential evolution algorithm with non-prior knowledge DFP local search under memetic framework[J]. Journal of Computer Applications, 2015, 35 (10): 2766-2770, 2776.
- [9] 王顺,智同生,施建强.自适应差分进化算法在燃气轮机转速控制中的应用[J].热能动力工程,2018,33(10):28-34.
- WANG SH, ZHI T SH, SHI J Q. Application of self-adaptive differential evolution algorithm in speed control of gas turbine [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2018, 33(10): 28-34.
- [10] MATSUSHITA H, KINOSHITA W, KUROKAWA H, et al. Particle swarm optimization-based strategy for detecting border-collision bifurcation points in piecewise smooth maps [J]. Applied Soft Computing, 2020:106319.
- [11] 丁阳征,贾建芳.改进 PSO 优化 ELM 预测锂离子电池剩余寿命[J].电子测量与仪器学报,2019,33(2):72-79.
- DING Y ZH, JIA J F. Improved PSO optimized extreme learning machine predicts remaining useful life of lithium-ion battery [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrument, 2019, 33(2): 72-79.
- [12] 任彬,李思雯,杨绍普,等.基于多元函数粒子群的齿轮箱检测优化方法[J].仪器仪表学报,2019,40(12):26-35.
- REN B, LI S W, YANG SH P, et al. Gearbox detection optimization method based on multivariate function particle swarm [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2019, 40(12): 26-35.
- [13] 许川佩,李克梅.基于粒子群算法的多约束 3D Noc 协同测试规划[J].仪器仪表学报,2017,38(3):765-772.
- XU CH P, LI K M. Cooperative test scheduling of 3D Noc under multiple constraints based on the particle swarm optimization algorithm [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2017, 38(3): 765-772.
- [14] 沈兰荪,白梅.校正电感耦合等离子体原子发射光谱中光谱干扰的一种新方法[J].分析化学,1990(10):920-924.
- SHEN L S, BAI M. A new method for correcting spectral interferences in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1990(10): 920-924.
- [15] 张鹏,孙兰香,于海斌,等. Voigt 函数拟合的 LIBS 谱线自吸收校正方法在磷矿镁元素分析中的应用[J].光谱学与光谱分析,2020,40(1):266-270.
- ZHANG P, SUN L X, YU H B, et al. A LIBS spectral self-absorption correction method using voigt profile fitting for the application of magnesium analysis in phosphorus ore [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(1): 266-270.
- [16] 张楠楠.差分进化算法的性能研究[D].兰州:西北师范大学,2019.
- ZHANG N N. Research on the performance of differential evolution algorithm [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2019.

- [17] 薛萍,周仁鹤,王宏民. 差分进化算法在四旋翼飞行姿态中的应用[J]. 哈尔滨理工大学学报,2019,24(3): 93-99.
- XUE P, ZHOU R H, WANG H M. Application of differential evolution algorithm in quadrotors attitude[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2019,24(3):93-99.
- [18] 韩颖. 基于改进差分进化算法的 RBF 神经网络在股指预测中的应用[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2014,37(11):1397-1401.
- HAN Y. Application of RBF neural network based on improved differential evolution algorithm to stock index forecasting [J]. Journal of Hefei University of Technology, 2014,37(11):1397-1401.
- [19] 刘琛,林盈,胡晓敏. 差分演化算法各种更新策略的对比分析[J]. 计算机科学与探索, 2013, 7(11): 983-993.
- LIU CH, LIN Y, HU X M. Analyses and comparisons of different update strategies for differential evolution[J]. Journal of Frontiers of Computer Science & Technology, 2013,7(11):983-993.
- [20] ZHANG Y N, JIN L, GUO D S, et al. Taylor-type 1-step-ahead numerical differentiation rule for first-order derivative approximation and ZNN discretization [J].

Journal of Computational and Applied Mathematics, 2015, 273.

作者简介



廉小亲,1989 年于北方工业大学获得学士学位,1992 年于北京理工大学获得硕士学位,1995 年于北京理工大学获得博士学位,现为北京工商大学教授,主要研究方向为物联网测控技术。

E-mail:lianxq@263.net

Lian Xiaoqin received her B. Sc. degree from North China University of Technology in 1989, M. Sc. degree from Beijing Institute of Technology in 1992, and Ph. D. degree from Beijing Institute of Technology in 1995. Now she is a professor at Beijing Technology and Business University. Her main research interest is internet of things measurement and control technology.



陈彦铭,2019 年于北京工商大学获得学士学位,现为北京工商大学硕士研究生,主要研究方向为物联网和光电检测技术。

E-mail:chenym_btbu@163.com

Chen Yanming received his B. Sc. degree from Beijing Technology and Business University in 2019. Now he is a M. Sc. candidate at Beijing Technology and Business University. His main research interests include IoT and photoelectric detection technology.