

光谱干扰实时校正器的研究*

王金成 宇正武 白梅 沈兰荪

(中国科学技术大学, 合肥)

摘要 复杂的光谱干扰限制了 ICP-AES 分析技术的进一步发展。最近提出的一些光谱干扰校正算法都因运算量大, 而难以在一般微机上实时运行。本文基于算法和处理速度的综合考虑, 采用 VLSI 数字信号处理器 (DSP 芯片) 构成光谱干扰校正硬件与 Shen Lansun (沈兰荪) 等人 (1989) 提出的算法相结合, 初步实现了对 ICP-AES 光谱干扰的实时校正, 从而为光谱干扰实时校正的研究开辟了一条新路。

关键词 原子发射光谱; 光谱干扰; 退卷积

1. 前言

自 Greenfield 和 Fassel 把 ICP (Inductively Coupled Plasma) 光源用于光谱分析以来, ICP 光源以其稳定、高温、宽分析范围和低化学干扰为原子发射光谱分析 (Atomic Emission Spectroscopy, AES) 技术开拓了新的前景。但由于 ICP 光源激发能高, 几乎每条元素分析线均受到不同程度的干扰。光谱干扰已成为 ICP-AES 技术进一步发展的一个难题^[1]。

现已提出的一些校正光谱干扰的方法, 通常必须预先了解分析线及其附近的光谱结构, 操作相当麻烦, 且易引入新的误差。近年来, 随着计算机在分析技术中的应用, 一些退卷积的拟合算法受到人们的关注^[2], 但这类算法在一般微机中, 运行时间较长, 不能实现对光谱干扰的快速校正。

本文提出一种采用 VLSI 数字信号处理器 (DSP 芯片) TMS32020 (指令周期为 200ns) 的光谱干扰校正硬件与文献[3]提出的算法相结合的方法, 实现了对 ICP-AES 光谱干扰的实时校正。实验结果表明, 校正速度比一般微机 IBM-PC/AT 快 50~100 倍。

2. 一种新的光谱干扰校正算法

在原子发射光谱分析中, 大多数原子或离子的谱线波形由不均匀展宽所致。不均匀展宽具有 Gauss 分布。当谱线重叠时, 光谱强度具有加和性。文献[3]指出, 任何实际的光谱干扰波形均可分解为若干个 Gauss 曲线与一个直流背景的迭加。即谱线波形可用下述数学模型表示:

$$f(x, p) = \sum_{i=1}^M I_i(0) \exp \left\{ -\ln \left[2 \left(\frac{x - r_i}{w_i} \right)^2 \right] \right\} + BK$$

1990年7月23日收到, 1990年11月27日修改定稿。

* 国家自然科学基金资助项目

其中 $I_i(0)$, r_i , w_i ($i = 1, 2, \dots, M$) 分别表示各 Gauss 曲线的峰强值、峰位置和半宽度; BK 为背景干扰值; p 为一个 $(3M + 1)$ 维的参数向量,

$$p = \{I_1(0), \dots, I_M(0); r_1, \dots, r_M; w_1, \dots, w_M; BK\}$$

因而光谱干扰的校正问题, 即如何根据实际情况完成这一波形分解以确定各谱线的峰位和峰强, 从而进行定性和定量分析的问题。

以 N 个样点上误差平方和作为上述模型函数对实际光谱波形的逼近程度的度量准则, 则此曲线拟合问题可归纳为求参数向量 p , 使准则函数

$$F(p) = \sum_{k=1}^N [f(x_k, p) - I_k]^2$$

为最小。其中, (x_k, I_k) 为实验曲线上的第 k 个数据点。

考虑到谱线展宽机制的复杂性, 文献[3]将上述光谱干扰的数学模型进一步推广到包含 Lorentz 型和 Pseudo Voigt 型等函数的情况, 而且将干扰背景值看作谱线波长的线性函数, 从而更精确地模拟实际干扰谱线波形。

文献[3]采用 Davison-Fletcher-Powell 变尺度法 (DFP 法) 求解这一多元函数的极小值。DFP 法是将非线性问题逐次线性化, 形成迭代, 使准则函数逐步减小直达最小值。在迭代过程中, 采取了一系列措施使得该法具有收敛范围广、收敛速度快等优点, 取得了较好的效果。

3. 实时光谱干扰校正器的设计

80 年代以来, 随着 VLSI 技术的发展, 一些专用 DSP 芯片不断涌现, TI 公司的 TMS32020 便是一个典型代表。TMS32020 采用将程序与数据存储器分驻在独立地址空间的 Harvard 结构, 使取指与执行重叠进行。在芯片内程序总线与数据总线彼此独立, 从而具有全速运行能力, 指令周期只有 200ns。TMS32020 在执行指令时具有高度并行性, 它不仅有中央算术逻辑单元 (CALU), 而且还有辅助寄存器算术单元 (ARAU), 当数据在 CALU 中处理的同时, 还可以在 ARAU 中实现算术运算, 因而导致较强的数据处理能力。TMS32020 还对 DSP 运算提供了很强的指令系统。

干扰校正器的硬件是在 PC 机上采用个人仪器形式设计了一块以 TMS32020 为核心的信号处理模板^[4], 从而构成主从式系统, 其结构框图如图 1 所示。在此系统中, 从机 TMS32020 专作光谱干扰校正计算, 双端口 RAM 使得主从机之间可以快速地进行数据交换, 双向数据通信口的设置亦为主从机的数据通讯提供了通道, 方便了编程。

干扰校正器的软件由在主机上运行的主控程序和从机上运行的干扰校正程序构成。图 2 为主控程序的流程图。主控程序不仅要进行分析方法和分析函数的选择, 而且还要为干扰校正程序准备数据, 待数据处理完毕后, 再取走数据并按选定方式输出结果。程序设计时我们采用了模块化结构, 便于适应校正算法的更新发展。同时我们还实现了基本浮点运算库, 数据处理中的各种浮点运算都是通过对库的功能调用而实现的。

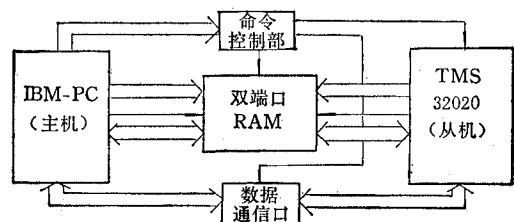


图 1 实时光谱干扰校正器硬件结构框图

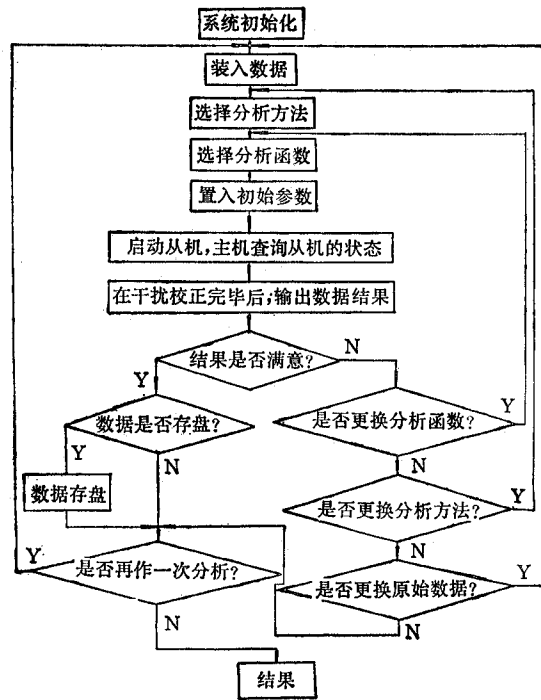


图 2 主控程序的程序流程图

表 1 ICP-AES 干扰校正的模拟实验

线 型	峰 号	初始参数			光谱干扰校正器的运行结果					PC/AT 的运行结果						
		WA	HM	AM	拟合结果			相对误差	迭代次数	运行时间 (s)	拟合结果			相对误差	迭代次数	运行时间 (s)
					WA	HM	AM				WA	HM	AM			
Gauss	I	10.06	0.60	110.00	10.00	0.50	99.95	3×10^{-5}	4	0.825	10.00	0.50	100.00	8×10^{-7}	4	45
	II	10.44	0.60	160.00	10.50	0.50	149.98				10.50	0.50	150.00			
Lorentz	I	10.06	0.60	110.00	10.00	0.50	100.00	2×10^{-5}	4	0.320	10.00	0.50	100.00	1×10^{-6}	4	30
	II	10.44	0.60	160.00	10.50	0.50	150.00				10.50	0.50	150.00			
Pseudo Voigt	I	10.06	0.60	110.00	10.00	0.50	100.02	2×10^{-5}	3	0.660	10.00	0.50	100.00	2×10^{-6}	5	65
	II	10.44	0.60	160.00	10.50	0.50	149.71				10.50	0.50	150.00			

注: WA、HM 和 AM 分别表示谱线的波长、半宽度和峰强值。

4. 实验结果和讨论

我们分别在快速校正器和 PC/AT 上进行了干扰校正的模拟实验, 表 1 列出了一组谱线线型不同的对照模拟结果。这组数均是 100 个样点, 相邻样点间距为 0.015, 图 3 是在校正器上校正前后的谱图结果。

从模拟实验结果可以看出, 尽管迭代次数没什么改进, 但干扰校正快速校正器上比

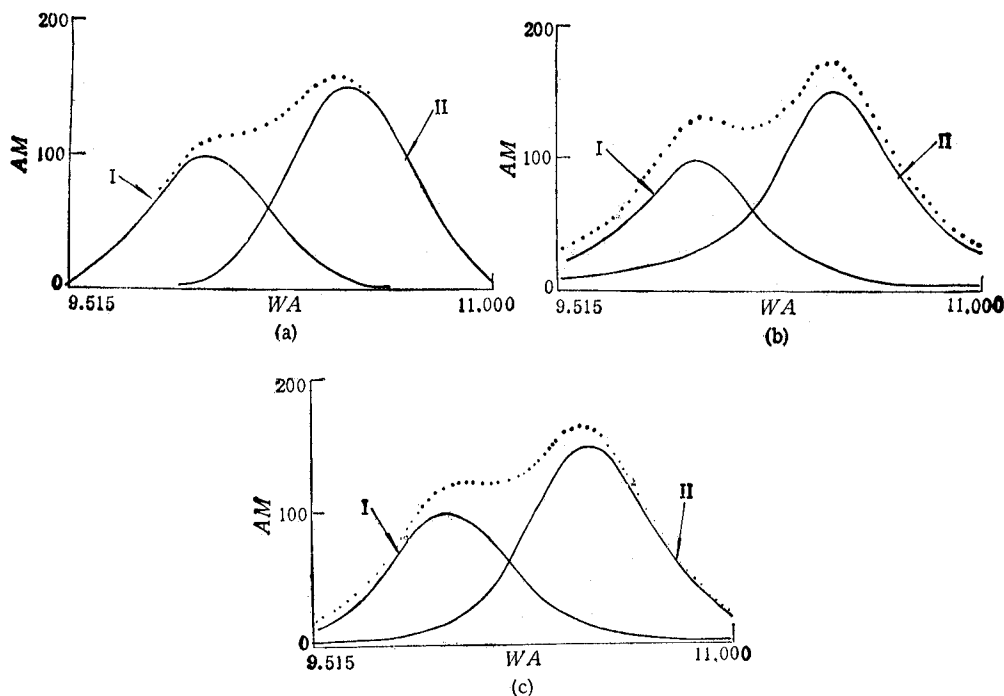


图3 实时干扰校正器上干扰校正前后的谱图

..... 光谱干扰谱图, —— 校正后分峰谱线的谱图

	WA1	WA11	HMI	HMI1	AM1	AM11
(a)	10.00	10.50	0.50	0.50	99.95	149.98
(b)	10.00	10.50	0.50	0.50	100.00	150.00
(c)	10.00	10.50	0.50	0.50	100.02	149.71

在 PC/AT 上快 50~100 倍。在精度方面, 因为目前采用的 TMS32020 不直接支持标准浮点操作, 致使快速校正器的模拟结果误差较大。如果采用 TMS320C30 (浮点操作每秒 3.3 亿次) 则可大大提高精度, 减少误差, 而且将进一步提高校正速度。对文献[3]算法作进一步优化改进, 使得 DSP 芯片用于 DSP 运算的指令系统的潜能充分发挥出来, 也将进一步改善干扰校正速度。

显然, 基于新型 DSP 芯片的光谱干扰校正器的提出, 使计算数学方法、信号处理技术与 VLSI 快速处理硬件相结合, 从而为光谱干扰的实时校正的研究开辟了一条新路。

参 考 文 献

- [1] 林丽霞, 沈兰荪, 曹有江, 光谱学与光谱分析, 9(1988)2, 35—38.
- [2] Geoffrey C. Allen 等, 用最小平方差拟合法计算频谱退卷积, 国外分析仪器技术与应用, 1989年, 第4期, 第69—75页.
- [3] Shen Lansun, Baimei, Research in ICP-AES Spectral Interferences and Its Correction, Proc. BCEIA-89, Beijing, C29—C30, (1989).
- [4] 宇正武, 沈兰荪, PC 环境下的 TMS32020 DSP 系统, 电子测量与仪器学报, 1989年, 第3期, 第10—15页.

STUDY ON THE REAL-TIME SPECTRAL INTERFERENCE CORRECTOR

Wang Jincheng Yu Zhengwu Bai Mei Shen Lansnn

(University of Science and Technology of China, Hefei)

Abstract The inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICPAES) analytic technique is difficult to develop because of its complex spectral interferences. The algorithms for correcting interferences need a large computation, thus the real-time correction is hard to reach on general microcomputer. A spectral interference fast correcting system (SIFCS) is discussed on algorithms and processor performance. The hardware of SIFCS is a TMS32020 signal processing board on IBM-PC I/O channel. The dual-port RAM is deposited in hardware design. The software of SIFCS consists of a correction program based on a new efficient algorithm and a master program on IBM-PC. Experiments show that the interference correction on SIFCS is 50~100 times faster than on IBM-PC7AT, so that the real-time interference correction is possible.

Key words Atomic Emission Spectroscopy (AES); Spectral interferences; Deconvolution