

一种用于化学成分定量测定的 自适应卡尔曼滤波方法

李树英

(华南理工大学自动化系, 广州)

黎建强

(华南自动化工程联合公司, 广州)

张 瑾

(广州军区后勤部药品检验所)

摘 要

本文提出了一种新的多组分定量的卡尔曼滤波模型。由极大似然法估计模型中未知、缓慢变化的参数。结合参数估计和卡尔曼滤波, 构成了一种自适应的卡尔曼滤波方法。它在理论上对量测偏差和非线性组分的影响有很好的补偿作用。实验结果表明, 这种方法具有满意的定量精度。

关键词: 化学成分测定; 模型化; 参数估计; 自适应滤波

一、引 言

所谓组分, 是指物质的组成成分。我们经常需要对含有多种成分样品进行定量测定。传统的化学分析方法是通过一些化学实验将样品中各种成分分离开来, 以便在单组分状态下求它的定量。近年来, 出现了一种多组分定量的数学分析方法, 这种方法, 不必经过化学分离实验, 直接处理某些分析仪器所提供的样品的量测数据, 来求得各组分的定量。

在分析化学领域中, 扫描分光光度仪是广泛使用的一类分析仪器, 由于吸收光谱在理论上具有线性、加和的性质, 易于建立直观的数学模型, 因此, 一般的多组分定量分析方法都是以扫描分光光度系统作为分析对象的。

扫描分光光度系统有两大定律:

1. 比尔-朗白定律: 组分对某一波长的光的吸收值, 与其浓度成正比, 即

$$a_k = h_k \cdot C \quad (1)$$

其中 h_k 为第 k 波长处组分的吸收系数, 它理论上为一定值, 可在单组分状态下测得。

2. 光谱加和定律: 一个多组分共存的样品, 在每一波长处的吸收值, 是样品中各组分在这一波长处的吸收值之和。

从这两个定律出发, 可建立多组分体系的总吸收值量测与各组分浓度之间的定量关系^[1]:

$$Z_k = h_{1k} \cdot C_1 + h_{2k} \cdot C_2 + \cdots + h_{nk} \cdot C_n + V_k = H(k)C + V_k \quad (2)$$

其中 Z_k 为多组分体系在第 k 波长处的总吸收值的量测值; h_{ik} 为第 i 组分在第 k 波长处的吸收系数; C_i 为第 i 组分的浓度; V_k 为量测误差; $H(k) = [h_{1k} \ h_{2k} \ \cdots \ h_{nk}]$; $C = [C_1 \ C_2 \ \cdots \ C_n]^T$ 。

目前, 有关文献都采用(2)式作为多组分定量的数学模型。确定组分浓度向量 C , 最早是用最小二乘法^[1]。后来, Poullisse^[2] 首先将卡尔曼滤波引入扫描分光光度系统, 它的数学模型是在(2)式的基础上改写成:

$$C(k+1) = C(k) \quad (3a)$$

$$Z_k = H(k)C(k) + V_k \quad (3b)$$

由此得到组分浓度向量 $C(k)$ 的一个递推估计算法。事实上, 由于量测误差 V_k 不是白噪声, 因而(3a)和(3b)并不构成真正的 Kalman Filter 模型。可以看到, 由(2)式或(3a)、(3b)式作为多组分定量的数学模型是非常粗糙的。首先, 量测偏差 V_k 具有不确定性, 当它的值较大时, 实验结果表明, 由这类模型导出的各种算法都不能得到满意的估计精度。其次, 当多组分体系中存在非线性组分时, 由于它的吸收系数 h_{ik} 不再是定值, 吸收值与浓度之间的线性关系不再成立, 需要用到非线性模型^[1], 但这却增加了建模的困难。

量测偏差和非线性组分的存在是影响多组分定量精度的两大主要因素。根据大量的实例分析, 我们认为, 量测误差是一个未知形状的漂移和近似的高斯白噪声的加和, 称为差谱。基于这一结论, 本文先提出一种新的多组分定量的卡尔曼滤波模型, 它能补偿差谱的干扰和消除非线性组分的影响。模型中存在两个未知参数, 它们可由递推算算法求得, 这样, 结合参数估计和卡尔曼滤波, 得到一种自适应的卡尔曼滤波方法。

二、多组分定量体系的建模

设某组分吸收曲线上相邻两个采样点的吸收值分别为 a_k 和 a_{k+1} , 两点之间有如下定量关系:

$$a_{k+1} = \varphi_{k+1,k} a_k \quad (4)$$

如果有 m 个采样点, 便得到一组数据 $\varphi_{k+1,k}$, $k=1, 2, \cdots, m$ 。这组数据代表了此条光谱曲线所包含的“信息”, 称为状态转移参数。在固定的溶剂下, 任何组分吸收曲线的形状是固定的。因而两个采样点之间的比值不随浓度的改变而改变。因此, 组分的吸收曲线和它的状态转移参数之间有一一对应关系, 由这组数据, 可准确地表达该组分的吸收曲线的形状特征。由光谱加和定律, n 个组分共存下的多组分体系有如下的定量关系:

$$A(k+1) = \tilde{\Phi}(k+1, k)A(k) \quad (5a)$$

$$Z_{k+1} = HA(k+1) + V_{k+1} \quad (5b)$$

$$A(k) = [a_k^1 \ a_k^2 \ \cdots \ a_k^n]^T_{n \times 1} \quad H = [1 \ 1 \ \cdots \ 1]_{1 \times n}$$

$$\tilde{\Phi}(k+1, k) = \begin{bmatrix} \varphi_{k+1, k}^1 & & & 0 \\ & \varphi_{k+1, k}^2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \varphi_{k+1, k}^n \end{bmatrix}$$

应当指出, 虽然非线性组分的吸收系数不再是固定的, 但其吸收曲线的形状是不变的, 因此, 即使存在非线性组分, 由(5a)、(5b)两式所描述的多组分体系的线性加和关系也是完全准确的, 没有任何的近似。

在(5b)的量测方程中, 差谱 V_{k+1} 仍然存在, 因此, (5a)、(5b)还不能构成真正的卡尔曼滤波模型。前面已经指出, 差谱是一未知的漂移和高斯白噪声的加和, 即

$$V_{k+1} = y_{k+1} + \xi_{k+1} \quad (6)$$

其中 ξ_{k+1} 为高斯白噪声, 它主要由仪器的量测误差引起, 期望为 0, 方差先验已知。 y_{k+1} 为未知漂移, 它可由受白噪声驱动的线性系统的输出来近似表示, 即

$$y_{k+1} = \theta_k y_k + W_k \quad (7)$$

其中 θ_k 为差谱的模型参数, W_k 是虚拟的系统噪声, 它反映了模型参数 θ_k 的不准确程度。(5a)、(5b)可表示为

$$X(k+1) = \Phi(k+1, k)X(k) + \Gamma W_k \quad (8a)$$

$$Z_{k+1} = HX(k+1) + \xi_{k+1} \quad (8b)$$

$$X(k) = [a_k^1 \ a_k^2 \ \cdots \ a_k^n \ y_k]^T \quad (8c)$$

其中

$$\Phi(k+1, k) = \begin{bmatrix} \varphi_{k+1, k}^1 & & & 0 \\ & \varphi_{k+1, k}^2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \varphi_{k+1, k}^n \\ & & & & \theta_k \end{bmatrix}_{(n+1) \times (n+1)} \quad (8d)$$

$$H = [1 \ 1 \ \cdots \ 1]_{1 \times (n+1)}, \quad \Gamma = [0 \ 0 \ \cdots \ 0 \ 1]_{(n+1) \times 1} \quad (8e)$$

由此可见, 对多组分体系进行定量分析问题, 就归结为对模型(8a)、(8b)的状态估计问题。

三、参数估计

状态转移矩阵 $\Phi(k+1, k)$ 中含有一个未知参数 θ_k , 由于差谱一般具有比较平缓的形状, 其起伏程度不会强于某一组分, 因此, θ_k 总是在 1 左右缓慢变化的。在各种参数估

计方法中,文献[4]表明,对于缓慢变化、统计特性未知的参数,极大似然法能得到最好的估计性能。

极大似然法的实质是在固定的样本条件下,在参数所能取值的范围内,选取使这一样本出现的概率最大的那个数值,作为参数估计。由于参数 θ_k 是缓慢变化的,我们总可以找到这样的 N 值,使在 N 步内参数认为是基本不变的,因此,这 N 步量测数据可作为参数估计的一个样本。为了保证足够的参数跟踪性能,这里选取第 k 步两边的 N 个量测数据,作为参数 θ_k 估计的样本,并且对每一采样点的参数都必须重新估计。实验结果表明,这样选择样本比经典的方法对变化参数有更好的估计性能。显然,似然函数可定义为

$$L(k) = \ln f \left(Z_N \left(k + \frac{N}{2} \right) \middle| Z \left(k - \frac{N}{2} \right), \theta_k \right) \quad (10)$$

其中 $Z_N \left(k + \frac{N}{2} \right)$ 为 N 步量测: $Z_{k-\frac{N}{2}+1}, \dots, Z_{k+\frac{N}{2}}$

$Z \left(k - \frac{N}{2} \right)$ 为历史量测: $Z_1, Z_2, \dots, Z_{k-\frac{N}{2}}$

文献[5]指出,估计参数 $\hat{\theta}_k$ 可由一步的高斯-牛顿迭代法求出,即

$$\hat{\theta}_k = \theta_k^0 + J[\theta_k]^{-1} \cdot \frac{\partial L[\theta_k]}{\partial \theta_k} \bigg|_{\theta_k = \theta_k^0} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{其中 } \frac{\partial L(\theta_k)}{\partial \theta_k} \bigg|_{\theta_k = \theta_k^0} &= \sum_{j=k-\frac{N}{2}+1}^{k+\frac{N}{2}} \left\{ \frac{\partial \hat{X}(j|j-1)}{\partial \theta_k} \cdot H^T B(j)^{-1} \epsilon_j \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} [B(j)^{-1} - B(j)^{-1} \epsilon_j \epsilon_j^T B(j)^{-1}] \frac{\partial B(j)}{\partial \theta_k} \right\} \bigg|_{\theta_k = \theta_k^0} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} J[\theta_k] \bigg|_{\theta_k = \theta_k^0} &= \sum_{j=k-\frac{N}{2}+1}^{k+\frac{N}{2}} \left\{ H \frac{\partial \hat{X}(j|j-1)}{\partial \theta_k} \cdot B(j) \cdot \frac{\partial [\hat{X}(j|j-1)]^T}{\partial \theta_k} H^T \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{4} \left[B(j)^{-1} \frac{\partial B(j)}{\partial \theta_k} \right]^2 \right\} \bigg|_{\theta_k = \theta_k^0} \end{aligned} \quad (13)$$

(12)、(13)式中的 $B(j)$ 、 ε_j 、 $\hat{X}(j|j-1)$ 、 $\frac{\partial B(j)}{\partial \theta_k}$ 、 $\frac{\partial \hat{X}(j|j-1)}{\partial \theta_k}$ ，可由下面

的算法递推求得：

1. 当量测数据未获得时

$$\hat{X}(j|j-1) = \Phi(j, j-1) \hat{X}(j-1) \quad (14)$$

$$P(j|j-1) = \Phi(j, j-1) P(j-1) \Phi^T(j, j-1) + \Gamma Q_{j-1} \Gamma^T \quad (15)$$

$$B(j) = H P(j|j-1) H^T + R \quad (16)$$

$$K(j) = P(j|j-1) H^T B(j) \quad (17)$$

$$\frac{\partial \hat{X}(j|j-1)}{\partial \theta_k} = \Phi(j, j-1) \frac{\partial \hat{X}(j-1)}{\partial \theta_k} + \frac{\partial \Phi(j, j-1)}{\partial \theta_k} \hat{X}(j-1) \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(j|j-1)}{\partial \theta_k} = & \frac{\partial \Phi(j, j-1)}{\partial \theta_k} P(j-1) \Phi^T(j, j-1) \\ & + \Phi(j, j-1) P(j-1) \frac{\partial \Phi^T(j, j-1)}{\partial \theta_k} \\ & + \Phi(j, j-1) \frac{\partial P(j-1)}{\partial \theta_k} \Phi^T(j, j-1) \end{aligned} \quad (19)$$

$$\frac{\partial B(j)}{\partial \theta_k} = H \frac{\partial P(j|j-1)}{\partial \theta_k} H^T \quad (20)$$

2. 当量测数据已获得时

$$\varepsilon_j = Z_j - H \hat{X}(j|j-1) \quad (21)$$

$$D(j) = I - K(j) H \quad (22)$$

$$\hat{X}(j) = \hat{X}(j|j-1) + K(j) \varepsilon_j \quad (23)$$

$$P(j) = P(j|j-1) - K(j) H P(j|j-1) \quad (24)$$

$$\frac{\partial \hat{X}(j)}{\partial \theta_k} = D(j) \left[\frac{\partial \hat{X}(j|j-1)}{\partial \theta_k} + \frac{\partial P(j|j-1)}{\partial \theta_k} H^T B(j) \varepsilon_j \right] \quad (25)$$

$$\frac{\partial P(j)}{\partial \theta_k} = D(j) \frac{\partial P(j|j-1)}{\partial \theta_k} D^T(j) \quad (26)$$

初始条件为： $\theta_k^0 = \hat{\theta}_{k-1}$ ， $\frac{\partial \hat{X}\left(k - \frac{N}{2}\right)}{\partial \theta_k} = 0$ ， $\frac{\partial P\left(k - \frac{N}{2}\right)}{\partial \theta_k} = 0$ ，

$\hat{X}\left(k - \frac{N}{2}\right)$ 和 $P\left(k - \frac{N}{2}\right)$ 已知。

应当注意的是这里递推结果,我们会得到 N 个状态估值,但这些结果是基于参数取 $\hat{\theta}_{h-1}$ 下得到的,因此,它们不能作为最优状态估计值。

此外,因(8a)、(8b)中虚拟系统噪声 W_k 的方差和量测噪声 ξ_k 的方差 R_k 是未知的,但使用递推滤波方程求状态估值时,必须要知道噪声 W_k 的方差 Q_k 和 ξ_k 的方差 R_k 。由噪声统计估计器设计知, Q_k 、 R_k 可由下面的递推方程求得它们估值:

$$\hat{Q}_{k+1} = \frac{1}{k+1} [k\hat{Q}_k + \Gamma^T K(k+1) \varepsilon_{k+1} \varepsilon_{k+1}^T K(k+1) \Gamma + \Gamma^T P(k+1) \Gamma - \Gamma^T \Phi(k+1, k) P(k) \Phi^T(k+1, k) \Gamma] \quad (27)$$

$$\hat{R}_{k+1} = \frac{1}{k+1} [k\hat{R}_k + \varepsilon_{k+1} \varepsilon_{k+1}^T - H P(k+1|k) H^T] \quad (28)$$

式中 Γ 、 H 、 $\Phi(k+1, k)$ 、 ε_{k+1} 分别由(8e)式、(8d)式、(21)式确定。 $K(k+1)$ 和 $P(k+1)$ 及 $P(k+1|k)$ 分别是系统(8a)、(8b)的卡尔曼滤波方程的增益矩阵、滤波误差方差阵及一步预测滤波误差方差阵。

四、自适应卡尔曼滤波算法及框图

多组分定量分析系统(8a)、(8b), 它的状态最佳估值, 由下列的卡尔曼滤波方程递推求得:

$$\hat{X}(k+1) = \hat{X}(k+1|k) + K(k+1)[Z_{k+1} - H\hat{X}(k+1|k)] \quad (29a)$$

$$\hat{X}(k+1|k) = \Phi(k+1, k)\hat{X}(k) \quad (29b)$$

$$K(k+1) = P(k+1|k)H^T[HP(k+1|k)H^T + \hat{R}_{k+1}]^{-1} \quad (29c)$$

$$P(k+1|k) = \Phi(k+1, k)P(k)\Phi^T(k+1, k) + \Gamma\hat{Q}_k\Gamma^T \quad (29d)$$

$$P(k+1) = [I - K(k+1)H]P(k+1|k) \quad (29e)$$

在进行递推计算时, 从 $k=0$ 开始, 选定初值后, 首先由(11)式求参数 θ_k 的估值 $\hat{\theta}_k$, 并以 $\hat{\theta}_k$ 代替(8d)式中的 θ_k 求得 $\Phi(k+1, k)$, 接着由噪声统计估计器递推方程(27)和(28)求出 $\hat{\theta}_{k+1}$ 和 $\hat{R}_{k+1}$, 然后, 按卡尔曼滤波方程(29a)~(29e)求出估值

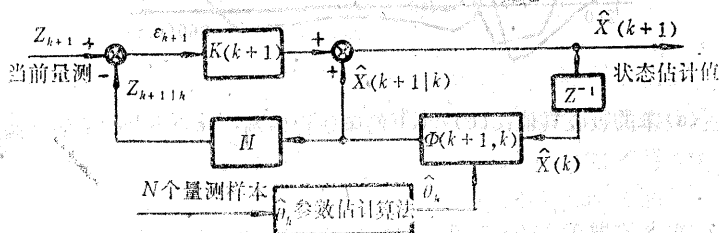


图 1 自适应卡尔曼滤波器框图

$\hat{X}(k+1)$ 。随着量测值的不断获得, 交替运用 (11) 式、(27) 式、(28) 式及 (29a) — (29e) 式便得到多组分体系的定量估值。这种自适应的卡尔曼滤波器算法结构图如图 1 所示。

五、实验与验证

苯胺-硝基苯-苯-苯酚四组分体系定量:

1. 实验

按标准系列居中浓度配制样品溶液, 量测范围为 210nm—360nm, 采样间隔为 6nm。首先在单组分状态下测定各组分的吸收曲线 (图 2 中 a—d), 并求得各自的吸收系数 ((1) 式中的 h_k) 和状态转移参数 ((4) 式中的 $\varphi_{k+1,k}$)。把四组分的样品混合, 在同样的采样点测量混合物的吸收值, 这是实际分析中唯一能得到的量测数据。由验后分析可知, 量测值不等于各组分的吸收值之和, 因此实际上混有量测误差 (图 2 中 f, 放大到 5 倍)。

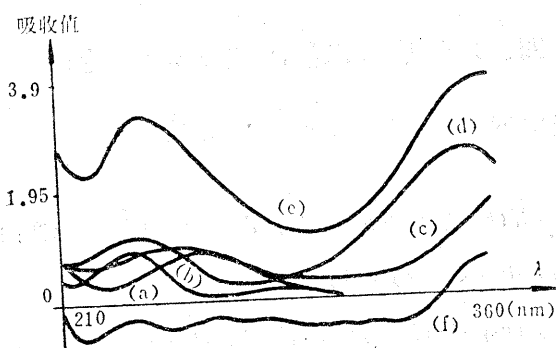


图 2 苯胺(a)-硝基苯(b)-苯(c)-苯酚(d)四组分体系的 UV-VIS 吸收曲线

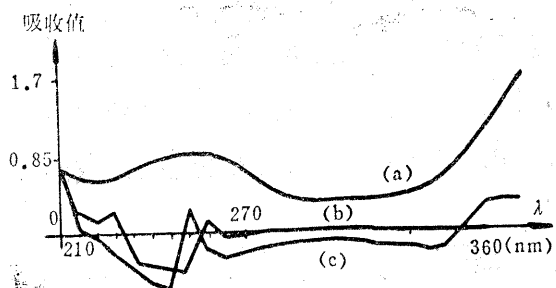


图 3 (a) 苯的吸收真值, (b) AKF 的苯估计偏差, (c) BKF 的苯估计偏差

2. 验证

自适应卡尔曼滤波器的初始条件设置: $X(0) = 0$, $P_0 = 100 \cdot I$, $N = 8$, $R_0 = 10^{-5}$, $\theta_0 = 1$, $Q_0 = 0$ 。

图 3 中 a 为苯的真正吸收曲线, b 为自适应卡尔曼滤波法 (简称 AKF) 得到的苯的状态估计偏差, 作为比较, c 给出了在相同条件下, 采用模型 (5a)、(5b), 即由基本卡尔曼滤波法 (简称 BKF) 所得到的苯的状态估计偏差。

图 4 中分别给出了苯酚的真正吸收曲线 (a)、AKF 得到的状态估计偏差 (b) 和 BKF 得到的状态估计偏差 (c)。

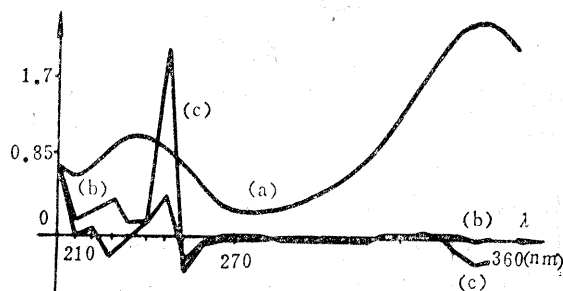


图 4 (a) 苯酚的吸收真值; (b) AKF 的苯酚估计偏差; (c) BKF 的苯酚估计偏差

下表列出了由最小二乘法 (LS) 和 Poullisse 提出的卡尔曼滤波法 (PKF) 以及他后来提出的具有漂移补偿能力的卡尔曼滤波法 (DCKF)^[3] 对各组分的定量结果。由于 LS 和 PKF 是等效的, 故结果基本相同。另外, 由于 AKF 下的状态估计是收敛的, 因此, 我们选择最后几步比较大的状态估计值, 由它与真值的偏离程度作为定量标准。从表中可知, AKF 基本满足实际的要求。

表 1

组分名称	浓度	LS		PKF		DCKF		AKF	BKF
		估计值	相对误差	估计值	相对误差	估计值	相对误差	相对误差	相对误差
苯 胺	1.0	1.07	7%	1.07	7%	1.04	4%	4%	2%
硝基苯	1.0	1.27	27%	1.29	29%	1.13	13%	3%	24%
苯	1.0	0.78	22%	0.77	23%	0.78	22%	3%	20%
苯 酚	1.0	1.10	10%	1.10	10%	1.03	3%	4%	6%

六、结 束 语

多组分体系定量的数学模型由系统模型和量测模型组成, 模型中状态为组分在每一采样点处的吸收值。系统模型由组分吸收谱线的形状特征来建立, 使得即使存在非线性组分, 模型的线性、加和关系完全准确地成立。差谱是一种未知的漂移和随机白噪声迭加的结果, 我们将差谱看成是受白噪声干扰的一个“未知组分”的吸收曲线, 从而使多组分定量问题归结为对 (8a)、(8b) 的卡尔曼滤波模型的状态估计问题。由极大似然法估计未知、缓慢变化的差谱模型参数, 结合参数估计和卡尔曼滤波方法, 构成一种用于多组

分定量的自适应卡尔曼滤波方法。

参 考 文 献

- [1] 胡鑫尧等, 计算机在分析化学中的应用, 清华大学出版社, 北京, (1979)。
- [2] Poullisse, H. N. J., *Anal. Chim. Acta.*, Vol. 112, (1979), 261—373.
- [3] Poullisse, H. N. J., The Kalman Filter as an Online Drift Compensator in Multicomponent, *Anal. Chim. Acta.*, V160, (1984), 99—119.
- [4] Maybeck, P. S., *Stochastic Models, Estimations and Control*, Vol. 2, Academic Press INC, (1982)。
- [5] Gupta, N. K. and R. K. Mehra, Compentional Aspects of Maximum Likelihood Estimation and Reduction in Sensitivity Function Calculations, *IEEE Trans.*, AC-19, 6, (1974), 774—783.
- [6] 邓自立、郭一新, 多重时滞系统的自适应递推滤波器, *控制理论与应用* 1, 3, (1984), 124—128.
- [7] 李树英、吴捷编著, 动态系统的滤波方法, 广东科技出版社, 广州, (1983)。

An Adaptive Kalman Filter for Quantitative Analysis of Chemical Composition

Li Shuying, Li Jianqiang, Zhang Cui

(Department of Automation, South China University of Technology, Guangzhou)

Abstract

This paper presents a new kind of kalman Filter for quantitative analysis of multicomponent composition. The slowly time-varying unknown parameters are estimated by the maximum likelihood method. Combining parameter estimation and state estimation, this adaptive Kalman Filter has good compensation for measurement drift and non-linear components.

Key words—Chemical components determination, Modelling, Parameter estimation, Adaptive filtering