

Schnelle Messdatenverarbeitung in der Chemie

Autor(en): **Walter, Volker**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Berichte der St. Gallischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft**

Band (Jahr): **87 (1994)**

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-832723>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Schnelle Messdatenverarbeitung in der Chemie

Volker Walter

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	237
1. Einleitung	238
2. Ergebnisse	238
3. Beispiel und Diskussion.	242
Literaturverzeichnis	243

Zusammenfassung

In mikroprozessorgesteuerten Analysengeräten müssen häufig verrauschte Messsignale verarbeitet und ausgewertet werden. Durch schnelle Rechenverfahren, die nur wenige Operationen des Mikroprozessors beanspruchen, können die Kosten der verwendeten Hardware gering gehalten werden. Es wird ein schneller und flexibler Algorithmus für polynomiale digitale Glättungsfiler des Savitzky-Golay Typs vorgestellt. Dieser Algorithmus ist besonders für die on-line-Messdatenverarbeitung geeignet.

1. Einleitung

Um aus verrauschten Messwerten die entsprechende Nutzinformation zu extrahieren, werden digitale Filter eingesetzt. Polynomiale glättende Filter wurden durch SAVITZKY und GOLAY (1964) besonders für die Spektroskopie populär gemacht. Diese Savitzky-Golay-Filter sind durch ihre feste Glättungsweite, ihren Polynomgrad und ihre Ableitung eindeutig bestimmt.

Ihre mathematischen Eigenschaften als Tiefpass-Filter, in bezug auf Veränderung der Signalform, Rauschverminderung und Erhaltung der Momente sind weitgehend untersucht worden, z.B. von BROMBA et al. (1979). Verbesserungen wurden von verschiedenen Autoren vorgeschlagen, z.B. TURTON (1992), BROMBA et al. (1981) und STERLINSKI (1975).

Die Rechenzeit der Savitzky-Golay-Filter für einen gefilterten Punkt steigt linear mit der Glättungsweite. Daher werden diese Filter meist nur in Batch-Anwendungen eingesetzt.

Die on-line-Anwendung wurde erst durch eine rekursive Formulierung (BROMBA et al., 1981) möglich. Die Rechenzeit für einen gefilterten Messwert steigt nicht mehr linear mit der Glättungsweite, sondern sie hängt nur noch von Polynomgrad und Ableitung ab.

Beim neuen Rechenverfahren bleiben alle mathematischen Eigenschaften unverändert. Für praktische Anwendungen bringt es folgende Verbesserungen:

1. Mehrere Ableitungen können gleichzeitig ermittelt werden.
2. Die Glättungsweite des Filters kann zur Messzeit an die Messdaten angepasst werden.
3. Für längere Glättungsweiten sind Ergebnisse schon nach wenigen Messwerten verfügbar.
4. Durch die Implementierung aller rekursiven Zwischenresultate mit ganzen Zahlen arbeitet der Algorithmus rundungsfehlerfrei.

5. Dadurch wird kein numerischer Koprozessor benötigt.
6. Eine Angabe über die Qualität der Anpassung des polynomialen Modells an die Originaldaten wird zur Laufzeit mitgerechnet.

2. Ergebnisse

2.1 Definitionen

Für eine lokale Approximation von $n+1$ Messpunkten (x_i, y_i) ; $i = 0 \dots n$, durch eine Parabel dritten Grades

$$y(x_i) = a_0 + a_1 \cdot x_i + a_2 \cdot x_i^2 + a_3 \cdot x_i^3 \quad (1)$$

sind die Koeffizienten a_0 bis a_3 zu bestimmen. Dazu wird das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} a_0 \cdot \sum x_i^0 + a_1 \cdot \sum x_i^1 + a_2 \cdot \sum x_i^2 + a_3 \cdot \sum x_i^3 &= \sum x_i^0 y_i \\ a_0 \cdot \sum x_i^1 + a_1 \cdot \sum x_i^2 + a_2 \cdot \sum x_i^3 + a_3 \cdot \sum x_i^4 &= \sum x_i^1 y_i \\ a_0 \cdot \sum x_i^2 + a_1 \cdot \sum x_i^3 + a_2 \cdot \sum x_i^4 + a_3 \cdot \sum x_i^5 &= \sum x_i^2 y_i \\ a_0 \cdot \sum x_i^3 + a_1 \cdot \sum x_i^4 + a_2 \cdot \sum x_i^5 + a_3 \cdot \sum x_i^6 &= \sum x_i^3 y_i \end{aligned} \quad (2)$$

aufgestellt und nach den Koeffizienten a_0 bis a_3 aufgelöst. Die Summen laufen von $i = 0 \dots n$.

Damit können auch die Ableitungen leicht berechnet werden:

$$\begin{aligned} y' &= a_1 + 2a_2x + 3a_3x^2 \\ y'' &= 2a_2 + 6a_3x \end{aligned} \quad (3)$$

Eine Vereinfachung kann durch eine Koordinatentransformation der x_i erreicht werden. Äquidistante x_i mit konstantem

$$dx = x_i - x_{i-1} \quad (4)$$

werden zu

$$t_i = \frac{2}{dx} \cdot (x_i - \frac{x_0 + x_n}{2}) = -n + 2i \quad (5)$$

transformiert (LUDWIG, 1969). Das Gleichungssystem (2) geht dann in das Gleichungssystem (6) über. Dabei ergeben sich auf der linken Seite alle Summen über t_i mit ungeraden Exponenten zu Null. Man

erhält so zwei unabhängige lineare Gleichungssysteme mit je zwei Unbekannten:

$$\begin{aligned} a_0 \cdot \sum t_i^0 + a_2 \cdot \sum t_i^2 &= \sum t_i^0 y_i \\ a_0 \cdot \sum t_i^2 + a_1 \cdot \sum t_i^4 + a_3 \cdot \sum t_i^6 &= \sum t_i^2 y_i \\ a_0 \cdot \sum t_i^4 + a_1 \cdot \sum t_i^6 + a_2 \cdot \sum t_i^8 &= \sum t_i^4 y_i \\ a_0 \cdot \sum t_i^6 + a_1 \cdot \sum t_i^8 + a_2 \cdot \sum t_i^{10} &= \sum t_i^6 y_i \end{aligned} \quad (6)$$

Als Lösung resultieren

$$\begin{aligned} d1 &= (\sum t_i^0 \cdot \sum t_i^4 - \sum t_i^2 \cdot \sum t_i^2) \\ a_0 &= (\sum y_i \cdot \sum t_i^4 - \sum t_i^2 y_i \cdot \sum t_i^2) / d1 \\ a_2 &= (\sum t_i^0 \cdot \sum t_i^2 y_i - \sum y_i \cdot \sum t_i^2) / d1 \end{aligned} \quad (7)$$

und

$$\begin{aligned} d2 &= (\sum t_i^2 \cdot \sum t_i^6 - \sum t_i^4 \cdot \sum t_i^4) \\ a_1 &= (\sum t_i^1 y_i \cdot \sum t_i^6 - \sum t_i^3 y_i \cdot \sum t_i^4) / d2 \\ a_3 &= (\sum t_i^2 \cdot \sum t_i^3 y_i - \sum t_i^1 y_i \cdot \sum t_i^4) / d2 \end{aligned} \quad (8)$$

Die rekursive Rechnung erstreckt sich nun auf die Ermittlung der acht Summenterme

$St0, St2, St4, St6, St0y, St1y, St2y, St3y$

die mit

$$t_i = -n + 2 \cdot i; \quad i = 0 \dots n \quad (9)$$

wie folgt definiert sind:

$$\begin{aligned} St0 &= \sum t_i^0 &= n+1 \\ St2 &= \sum t_i^2 &= n \cdot (n+1) \cdot (n+2) / 3 \\ St4 &= \sum t_i^4 &= n \cdot (n+1) \cdot (n+2) \\ &&\quad \cdot (3n^2 + 6n - 4) / 15 \\ St6 &= \sum t_i^6 &= n \cdot (n+1) \cdot (n+2) / 21 \\ &&\quad \cdot (3n^4 + 12n^3 - 24n + 16) \\ St0y &= \sum y_i \\ St1y &= \sum (-n+2i) y_i = -n \sum y_i + 2 \sum i y_i \\ St2y &= \sum (-n+2i)^2 y_i = n^2 \sum y_i - 4n \sum i y_i \\ &&\quad + 4 \sum i^2 y_i \\ St3y &= \sum (-n+2i)^3 y_i = -n^3 \sum y_i + 6n^2 \sum i y_i \\ &&\quad - 12n \sum i^2 y_i \\ &&\quad + 8 \sum i^3 y_i \end{aligned} \quad (10)$$

Aus diesen Definitionen werden alle benötigten Rechengänge abgeleitet.

Die Güte der Anpassung des Modells an die Originaldaten wird anhand der Fehlerquadratsumme beurteilt. Diese kann aus

$$S_{yy} = \sum y_i y_i \quad (11)$$

berechnet werden.

2.2 Strukturierung der Glättung

Für eine gut angepasste Glättung ist es notwendig, dass die Glättungsweite zur Laufzeit variiert werden kann. Dazu sollen unterschiedliche Phasen der Glättung betrachtet werden, siehe Abb. 1.1–1.4.

1. Verlängerungsphase

Zu Beginn der Glättung sind alle Summenterme auf Null zu initialisieren. Eine Verlängerung wird direkt nach dem Initialisieren der Glättung benötigt. Die Anzahl der in die Glättung einbezogenen Messwerte ist zuerst kleiner als die vorgegebene Standardweite des Glättungsintervalls. Bei stark verrauschten Messwerten kann eine stärkere Glättung durch ein verlängertes Intervall erwünscht sein. In beiden Fällen wird das Intervall mit jedem neuen Messwert um genau einen Punkt verlängert.

2. Verkürzungsphase

Bei scharfen Peaks kann eine zu starke Glättung das Originalsignal übermäßig verfälschen. Dann muss die Glättungsweite verkleinert werden. Auch am Ende eines Signales muss das Intervall verkürzt werden. Dabei wird der jeweils älteste Wert eliminiert.

3. Gleiten des Glättungsintervalls

Bei konstanter Länge des Intervalls wird gleichzeitig der neuste Messwert in die Glättung einbezogen und der älteste eliminiert. Nur diese Phase wird von den herkömmlichen digitalen Filtern beherrscht.

4. Überschreiben von Messwerten

Sollen zwar immer der aktuelle Messwert aber nicht alle älteren Messwerte in der Glättung berücksichtigt werden, wird der Messwert (x_i, y_i) zu (p_i, x_i, y_i) mit $p_i = 0 \dots n$ parametrisiert. Zwei Glättungen $x(p)$ und $y(p)$ werden simultan durchgeführt. Der aktuelle Messwert überschreibt den vorhergehenden Messwert.

Während der Phasen 3 und 4 bleibt die Anzahl der Punkte im Glättungsintervall

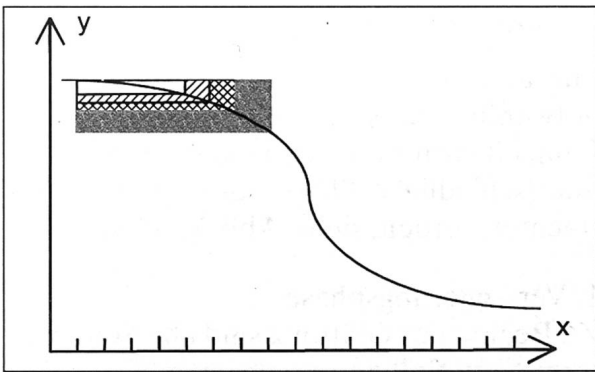


Abb. 1.1: Verlängerungsphase

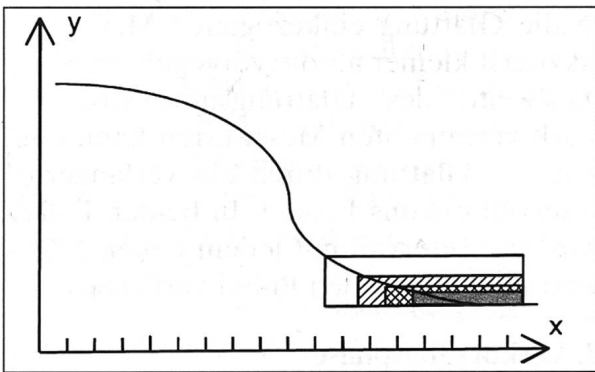


Abb. 1.2: Verkürzungsphase

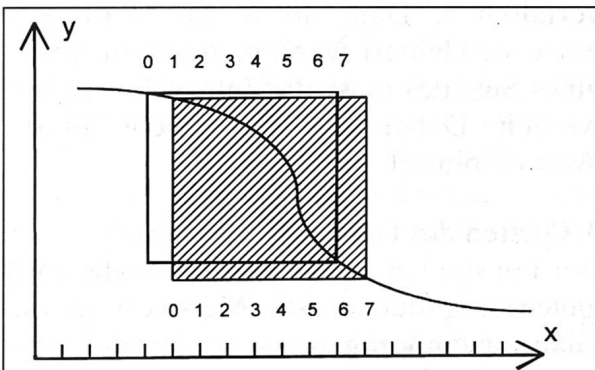


Abb. 1.3: Gleiten des Glättungsintervalls

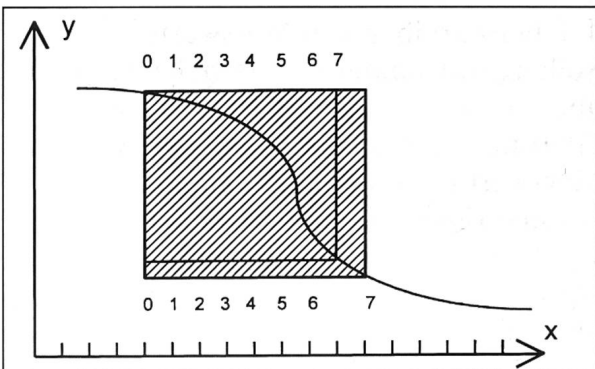


Abb. 1.4: Überschreiben von Messwerten

konstant. Deshalb brauchen die Summen St_0, St_2, St_4, St_6 und damit die Determinanten d_1, d_2 nicht neu berechnet werden.

2.3 Detaillierte Rechengänge

Um den Zugriff auf die $n+1$ letzten Messwerte zu ermöglichen, werden sie in einem zyklischen Puffer (FIFO, First In First Out) gespeichert. Der älteste Messwert aus dem Puffer wird im folgenden mit y_{old} , der neueste wird mit y_{new} bezeichnet.

1. Verlängerungsphase

In der Verlängerungsphase wird zuerst n inkrementiert und mit den Hilfsvariablen

$$h_2 \leftarrow n \cdot (n + 1)$$

$$h_4 \leftarrow h_2 \cdot (h_2 - 1)$$

werden die t-Summen

$$St_0 \leftarrow St_0 + 1$$

$$St_2 \leftarrow St_2 + h_2$$

$$St_4 \leftarrow St_4 + h_4$$

$$St_6 \leftarrow St_6 + h_4 \cdot (h_2 - 2) + h_2$$

die Determinanten

$$d_1 \leftarrow St_0 \cdot St_4 - St_2 \cdot St_2$$

$$d_2 \leftarrow St_2 \cdot St_6 - St_4 \cdot St_4$$

und die y-Summen

$$St_3y \leftarrow St_3y - 3 \cdot (St_2y - St_1y) - St_0y + n^3 \cdot y_{new}$$

$$St_2y \leftarrow St_2y - 2 \cdot St_1y + St_0y + n^2 \cdot y_{new}$$

$$St_1y \leftarrow St_1y - St_0y + n \cdot y_{new}$$

$$St_0y \leftarrow St_0y + y_{new}$$

$$Syy \leftarrow Syy + y_{new} \cdot y_{new} \tag{12}$$

in genau dieser Reihenfolge neu berechnet. Damit stehen alle Zwischenresultate für die Koeffizientenberechnung bereit.

2. Verkürzungsphase

Entsprechend werden bei der Verkürzung des Intervalls um den ältesten Punkt y_{old}

$$h_2 \leftarrow n \cdot (n + 1)$$

$$h_4 \leftarrow h_2 \cdot (h_2 - 1)$$

die t-Summen

$$\begin{aligned}
 St0 &\leftarrow St0 - 1 \\
 St2 &\leftarrow St2 - h2 \\
 St4 &\leftarrow St4 - h4 \\
 St6 &\leftarrow St6 - h4 \cdot (h2 - 2) - h2
 \end{aligned}$$

die Determinanten

$$\begin{aligned}
 d1 &\leftarrow St0 \cdot St4 - St2 \cdot St2 \\
 d2 &\leftarrow St2 \cdot St6 - St4 \cdot St4
 \end{aligned}$$

und die y-Summen

$$\begin{aligned}
 St0y &\leftarrow St0y - y_{old} \\
 St1y &\leftarrow St1y - St0y + n \cdot y_{old} \\
 St2y &\leftarrow St2y - 2 \cdot St1y - St0y - n^2 \cdot y_{old} \\
 St3y &\leftarrow St3y - 3 \cdot (St2y + St1y) - St0y + \\
 &\quad + n^3 \cdot y_{old} \\
 Syy &\leftarrow Syy - y_{old} \cdot y_{old}
 \end{aligned} \quad (13)$$

in genau dieser Reihenfolge neu berechnet und dann n dekrementiert.

3. Gleiten des Glättungsintervalls

In dieser Phase werden y_{old} und y_{new} gleichzeitig verarbeitet. Dafür bleiben die t-Summen und Determinanten unverändert. Mit

$$\begin{aligned}
 y_{diff} &\leftarrow y_{new} - y_{old} \\
 h2 &\leftarrow (n + 2)
 \end{aligned}$$

werden die y-Summen

$$\begin{aligned}
 St3y &\leftarrow St3y + h2^3 \cdot y_{old} + n^3 y_{new} - 6 \cdot St2y \\
 &\quad + 12 \cdot St1y - 8 \cdot St0y \\
 St2y &\leftarrow St2y - h2^2 \cdot y_{old} + n^2 \cdot y_{new} + \\
 &\quad + 4 \cdot (St0y - St1y) \\
 St1y &\leftarrow St1y + h2 \cdot y_{old} - 2 \cdot St0y + n \cdot y_{new} \\
 St0y &\leftarrow St0y + y_{diff} \\
 Syy &\leftarrow Syy + y_{diff} \cdot (y_{old} + y_{new})
 \end{aligned} \quad (14)$$

in genau dieser Reihenfolge neu berechnet.

4. Überschreiben von Messwerten

Da die Gewichtung des überschriebenen Punktes y_{old} und des überschreibenden Punktes y_{new} gleich ist, ergeben sich mit

$$y_{diff} \leftarrow y_{new} - y_{old}$$

die y-Summen

$$\begin{aligned}
 St3y &\leftarrow St3y + n^3 \cdot y_{diff} \\
 St2y &\leftarrow St2y + n^2 \cdot y_{diff}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 St1y &\leftarrow St1y + n \cdot y_{diff} \\
 St0y &\leftarrow St0y + y_{diff} \\
 Syy &\leftarrow Syy + y_{diff} \cdot (y_{old} + y_{new})
 \end{aligned} \quad (15)$$

2.4 Ganzzahlige Arithmetik

Dies alles kann mit ganzzahligen Datentypen berechnet werden, da digitale Messwerte immer ganzzahlig formuliert werden können und bei diesen rekursiven Rechnungen keine Divisionen auftreten. Üblicherweise liefern A/D-Wandler 14-Bit Daten, d.h. Zahlen von 0 bis 16383. Bei den Zwischenrechnungen treten dann Quadrate dieser Zahlen auf, d.h. 28-Bit Zahlen. Da übliche interne Ganzzahlformate 32 Bit gross sind, können dann nur 16 solcher Quadrate ohne numerische Überlaufsfehler sicher summiert werden. Entweder muss also diese Arithmetik mit 64-Bit Datentypen implementiert werden oder man muss die y-Werte skalieren. Vorteilhaft ist die Subtraktion eines Schätzwerts y_{est} von jedem Messwert y_i . Besonders eignet sich dazu der ganzzahlige Anteil des arithmetischen Mittels aller in die Glättung einbezogenen Messwerte:

$$y_{est} \leftarrow \text{INT} (\sum y_i / (n + 1)) \quad (16)$$

Dieser Schätzwert wird während der Glättung dynamisch angepasst. Wenn der Betrag von $St0y$ grösser wird als $(n+1)$, muss ein neues y_{est} berechnet werden. $St0y$, $St2y$ und Syy werden angepasst. Wegen der Definition der t_i sind $St1y$ und $St3y$ gegenüber dieser Operation invariant.

$$\begin{aligned}
 y_{diff} &\leftarrow - (St0y \text{ DIV } St0) \\
 y_{est} &\leftarrow y_{est} - y_{diff} \\
 St0y &\leftarrow St0y + St0 \cdot y_{diff} \\
 St2y &\leftarrow St2y + St2 \cdot y_{diff} \\
 Syy &\leftarrow Syy + y_{diff} \cdot (2 \cdot St0y - St0 \cdot y_{diff})
 \end{aligned} \quad (17)$$

Erst diese Rechenoperationen erlauben die effiziente Ganzzahl-Implementierung der Rechenvorschrift.

3. Beispiel und Diskussion

Die beschriebene Methode der optimierten variablen Glättung kann vorteilhaft bei der driftkontrollierten Messwertübernahme in potentiometrischen Messungen eingesetzt werden. Wenn Messwerte nicht

monoton einschwingen, ist die alleinige Beachtung der ersten Ableitung nicht ausreichend.

In Abb. 2.1 und 2.2 wird der Einschwingvorgang einer Glaselektrode in isopropanolischer Lösung bei einer Messfrequenz von 5 Hz gezeigt. Nach der Zugabe

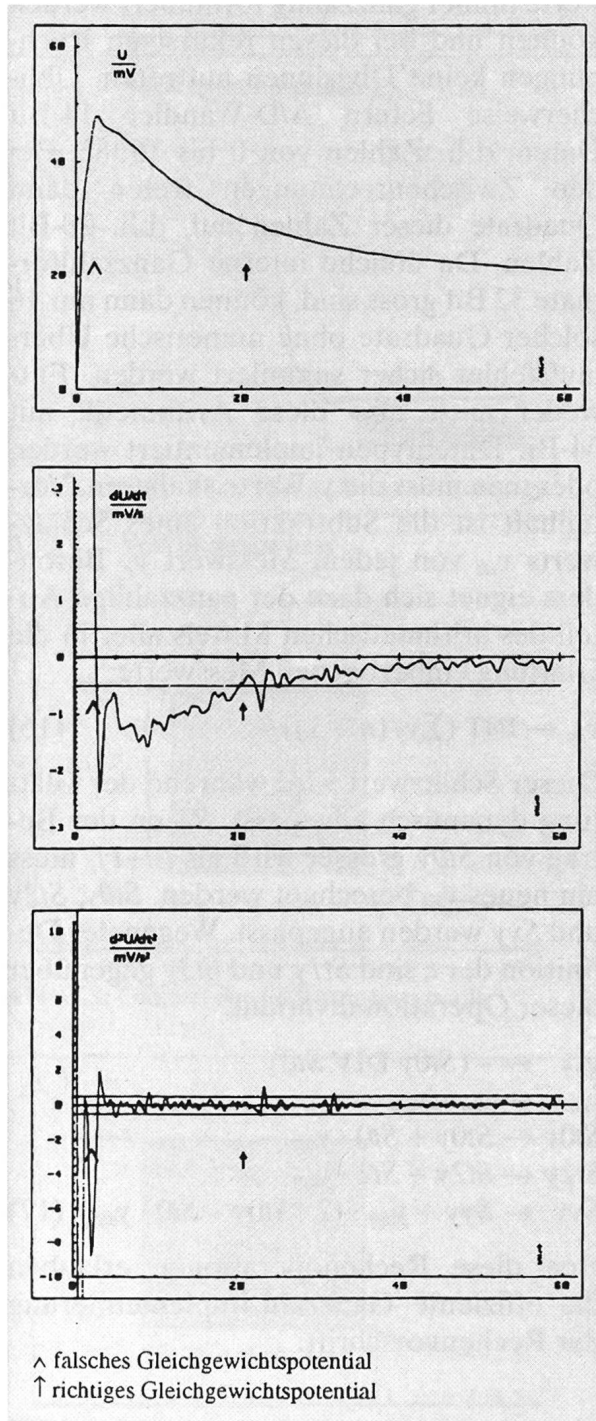


Abb. 2.1: Glättungsintervall 1 s

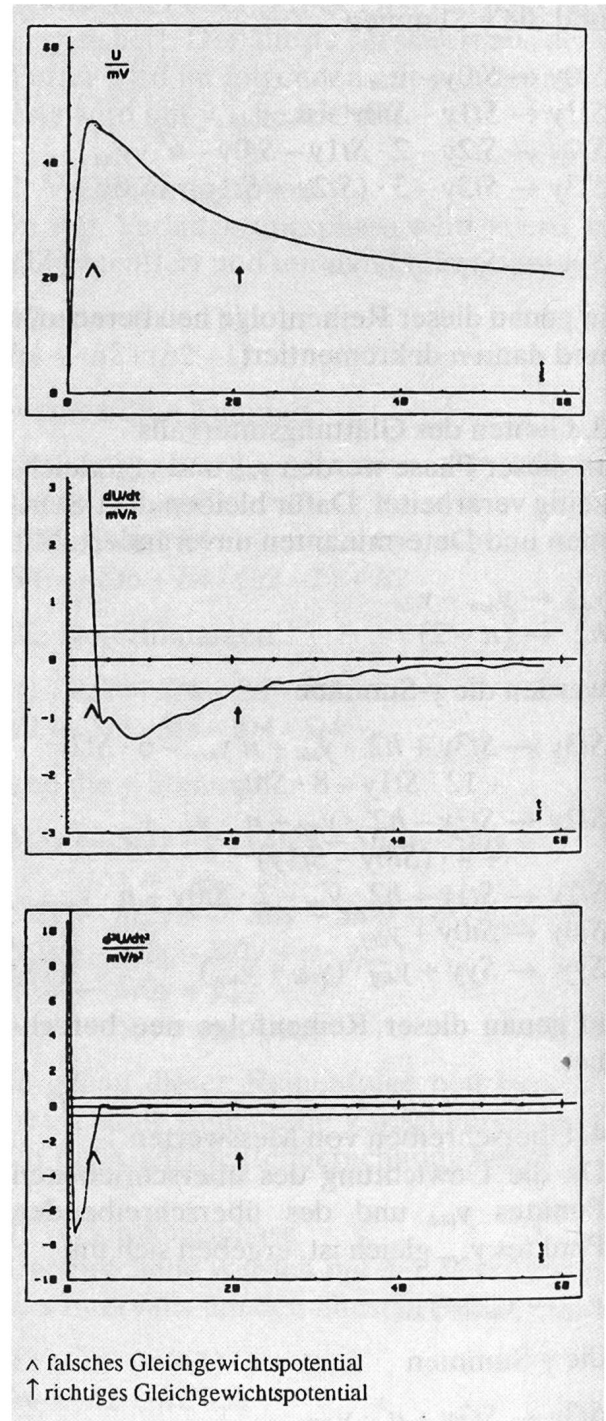


Abb. 2.2: Glättungsintervall 4 s

einer Masslösung durchläuft die gemessene Spannung ein Maximum nach etwa 3 Sekunden. Die gesetzte Driftschwelle von 0.5 mV/s ist zwar unterschritten, aber der Betrag der zweiten Ableitung ist so gross, dass keine Messwertübernahme erfolgt. Erst nach etwa 22 Sekunden sind die Beiträge von Drift und zweiter Ableitung klein genug, so dass ein Messwert von 28 mV als stabil angesehen wird. In Abb. 2.1 sind die erste und zweite Ableitung über 5 Punkte berechnet worden. Wegen des starken Rauschens wird die Driftschwelle von 0.5 mV/s mehrmals gekreuzt. Erst eine Glättung über ein längeres Intervall (maximal 21 Punkte, 4 Sekunden) führt zu weniger verrauschten Ableitungen (Abb. 2.2). Nach den ersten vier Messwerten sind bereits erste und zweite Ableitung verfügbar. Mit der Verlängerung des Glättungsintervalls werden die Ableitungen immer genauer approximiert.

Die Glättungsweite des Filters kann während des Verarbeitungsvorgangs variiert und dadurch die Qualität der Auswertung optimiert werden, ohne dass längere Rechenzeiten auftreten.

Die beschriebene numerische Aufarbeitung erlaubt zusätzlich ein rundungsfehlerfreies Arbeiten. Sie hat ausserdem den Vorteil, gleichzeitig mehrere Ableitungen ohne Mehraufwand bereitzustellen. Der weiterentwickelte Algorithmus führt direkt zu einer präziseren Darstellung des Messdatenverlaufs. Damit kann die Genauigkeit nachfolgender herkömmlicher Auswertungen mit Verfahren deutlich verbessert werden. Ein realisiertes praktisches Beispiel dafür sind Endpunktbestimmungen von Titrationsen.

Literaturverzeichnis

- BROMBA, M.U.A. & ZIEGLER, H. (1979): *Anal. Chem.* 51, 1760.
- BROMBA, M.U.A. & ZIEGLER, H. (1981): *Anal. Chem.* 53, 1583.
- LUDWIG, R. (1969): *Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung*. – Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.
- SAVITZKY, A. & GOLAY, M.J.E. (1964): *Anal. Chem.* 36, 1627.
- STERLINSKI, S. (1975): *Nucl. Instrum. Methods* 124, 285.
- TURTON, B. C. H. (1992): *Meas. Sci. Technol.* 3, 858.

