

2000-05-28

A Study for the Data Analysis of Electrochemical Noise with Wavelet Analysis

Hong-bo DING

Bao-Yun XIA

Zhong-xiao PAN

Chang-jian LIN

Recommended Citation

Hong-bo DING, Bao-Yun XIA, Zhong-xiao PAN, Chang-jian LIN. A Study for the Data Analysis of Electrochemical Noise with Wavelet Analysis[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(2): Article 18.

DOI: 10.61558/2993-074X.3222

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss2/18>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

研究简报 ·

文章编号: 1006-3471(2000)02-0238-06

电化学噪音数据小波分析法研究

丁红波¹, 夏保云¹, 潘忠孝^{1*}, 林昌健²

(1. 中国科学技术大学应用化学系, 安徽 合肥 230026; 2. 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 电化学动力系统演化过程中, 其状态参量(如电极电位、电解池电流等)的随机波动现象被称为“电化学噪音”(ECN). 小波变换是近年来数学与信号处理领域获得突破性进展的一种数据处理方法. 本文首次用连续小波变换的方法对混凝土中钢筋腐蚀产生的“电化学噪音”信号进行初步研究, 通过将原始的时域信号变换至时-频相平面来观察其结构特征, 并揭示出电化学腐蚀过程的混沌动力学行为.

关键词: 电化学噪音, 腐蚀, 小分析, 混沌

中图分类号: O646, TG174.3 **文献标识码:** A

绝大多数的金属腐蚀是电化学过程, 在腐蚀科学与防护工程中, 电化学方法扮演着重要角色. 电化学噪音(ECN)的测量^[1,2], 既有助于腐蚀的电极过程机理研究, 又可用于腐蚀系统的监测, 受到金属腐蚀科学工作者的关注, 然而, 由于 ECN 信号的随机性和非平稳性, 尚缺乏理想的数据解析方法, 已成为当前 ECN 技术的一个关键问题.

小波分析^[3]这一重要的数学理论方法自 80 年代中后期获得重大突破以来, 已在科技界引起广泛的重视, 并在信号处理、量子场论、地质勘探、语音识别与合成、雷达、CT 成像、流体湍流、天体识别、机器视觉、机械故障诊断与监控、分形以及数字电视等科技领域得到应用. 化学工作者也已开始涉及这一数学方法, 并开展了相关的研究^[4~18]. 由于小波分析在时域和频域同时具有良好的局部化性质, 是解析非平稳信号的理想工具, 本文首次用连续小波变换的方法对混凝土中钢筋腐蚀产生的“电化学噪音”信号进行初步研究, 通过将原始的时域信号变换至时-频相平面来观察其结构特征, 并揭示出电化学腐蚀过程的混沌动力学行为.

1 小波分析方法原理简介

小波是指一满足容许性条件:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) dx = 0, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx < +\infty \quad (1)$$

() 指 (x) 的傅里叶变换)

收稿日期: 1998-11-17, 修订日期: 1999-09-25

* 通讯联系人

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29775001)

的平方可积函数 $\psi(x)$ ，通过平移和伸缩而产生的函数族 $\psi_{a,b}(x)$ ：

$$\psi_{a,b}(x) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \psi\left(\frac{x-b}{a}\right), \quad a, b \in R, \quad a \neq 0$$

其中 $\psi(x)$ 被称为小波母函数， a 和 b 分别为伸缩和平移因子，信号的连续小波变换为：

$$Wf(a, b) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{a,b}(t) f(t) dt \quad a, b \in R$$

参数 b 起平移作用，遍及整个时间(空间)，参数 a 起伸缩作用，它的变化改变小波 $\psi(x)$ 的频谱结构， $|a|$ 越小， $\psi(x)$ 的频谱向高频移动； $|a|$ 越大，则反之。这就满足信号频率高相应的窗口应该大，从而它在时间(或空间)域上的分辨率亦高的要求。这可用一时-频相平面图来形象地表示。

通过以上变换，可将信号随时间(空间)变化的低维信号转化为兼含时-频信息的高维信号。更便于研究其时-频特征，达到既见“森林”又见“树木”的要求。因此是解决非平稳信号的理想手段。小波变换既有深刻的理论又有成熟的快速计算方法，有着极丰富的内容。这里只是极简单地介绍其连续变换的内容，更详细的阐述请参阅文献[19~22]。小波分析已在信号处理领域得到极广泛的应用。

从某种意义上说，现代化学量测和表征的结果都可以看作是一种信号(量测信号)，小波分析在化学研究中应大有作为。因内外的化学工作者已在此方面开展了有成效的工作^[4~17]。目前主要涉及一些平稳的分析信号的滤波、重叠峰的分辨及一些谱图的压缩研究，而对随机非平稳信号处理，则少有触及。

2 试验方法

腐蚀体系：由普通碳钢加工成一圆柱，外

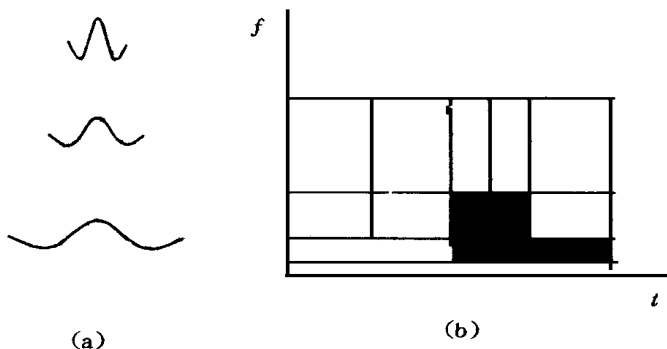


图 1 小波变换的基函数(a)及其相应的时-频相平面(b)表示
Fig. 1 Basis functions and their corresponding time-frequency resolutions in wavelet transform:
(a) basis functions, (b) the relevant time-frequency phase plane map

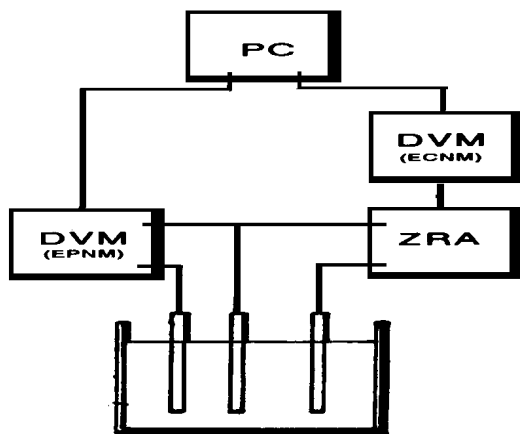


图 2 电化学噪音测量装置示意图(DVM, 数字电压表; ZRA, 零阻检流表; PC, 计算机)
Fig. 2 Schematic arrangement for electrochemical noise measurement (DVM, digital voltmeter; ZRA, zero resistant amplifier; PC, personal computer)

面包上一层由水泥沙石加工成的混凝土,用铜导线引出,成一试块,置于腐蚀介质(普通自来水加 3.5%的 NaCl)中养护 100 天,然后作“电化学噪音”测量。

试验所用的电化学噪音测量装置如图 2 所示(所用电流计输入阻抗为 100 M Ω ,精度为 1 μ A.采样频率为 1 Hz,一次采样 1 024 个数据,测量温度为 25 \pm 2 $^{\circ}$ C,小波变换软件用 Matlab 编写,P- II 微机运行.这里,采用 Morlet 小波母函数,尺度 a 的变化范围为 4 ~ 128,步长为 2)。

3 结果与讨论

所测得的钢筋在混凝土中腐蚀过程的电化学噪音见图 3,应用小波变换对图 3 进行变换,得到的时-频相平面图如图 4 所示。

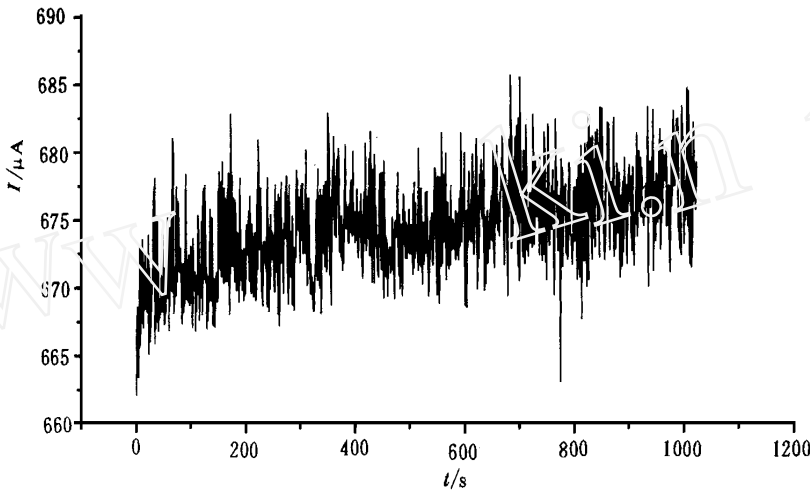


图 3 钢筋在混凝土腐蚀过程记录所得的原始电化学噪音

Fig. 3 The original electrochemical noise recorded during the process of corrosion of iron in reinforced concrete

图 4 中,横轴代表时间,1 024 s,归一化为 1.纵轴为尺度变量倒数的对数值,代表频率(由上到下,尺度渐小,相应地频率渐增).小波变换后的系数值大小用不同的灰度表示,由浅至深代表小波系数由大到小的分布.尺度较小时,左右两端的阴影部分为边缘效应,此处结果不可靠.可以看出,当尺度较大时,只含有几个频率成分,随着放大倍数的增加,噪音信号中所包含的频率成分也增多,并显示出复杂的分岔^[23~25]结构,最后出现无限多个周期,进入混沌^[23~25]状态.从大尺度周期状态到小尺度混沌状态只要几次分岔即可达到.另外,在上述时-频相平面中还存在着一种“自相似”的分形^[23~25]结构,任何局部的结构均与整体结构有相似的特征,由此也可推测出在金属腐蚀过程中,其状态参量的演化具有一种“混沌吸引子”^[23~25]的结构,从而首次观察到反映“自相似”特征的分形现象,且随着控制参数—尺度之由大到小,会出现一种倍周期分岔直至混沌的规律,相关问题的研究还在深入进行之中。

由于混沌现象只有在非线性条件下才能产生,它是一种确定性的随机,具有对初始条件的

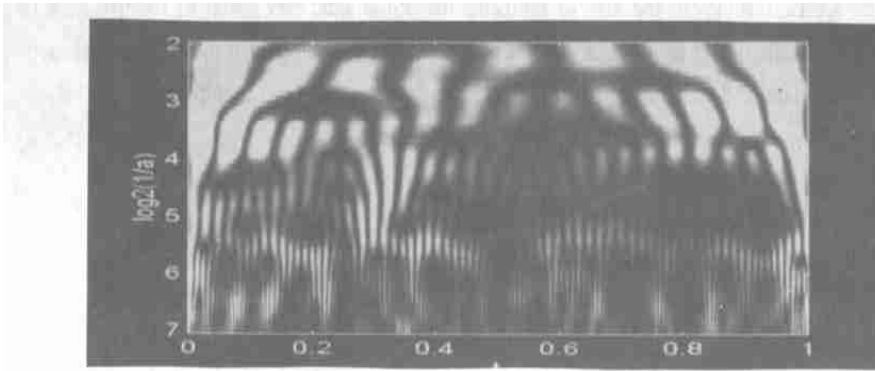


图 4 钢筋在混凝土中腐蚀过程的电化学噪音的时频相平面图

Fig. 4 The characteristic of time-frequency phase plane map of electrochemical noise for the corrosion of steel in concrete

敏感性及由此导致长期预测的不可靠性. 混沌中蕴含着有序, 有序的过程也可能出现混沌. 金属腐蚀过程是一种远离平衡的过程, 其影响因素众多, 其中包含着丰富的非线性过程. 金属腐蚀过程的混沌现象告诉我们, 非线性科学的知识可以帮助我们揭示腐蚀过程中的深层规律, 指导我们更好地去研究控制腐蚀过程的方法.

4 结 论

ECN 方法具有测量方法简单, 电极反应过程机理信息丰富的优点, 应用小波分析方法兼具时-频分析的功能, 必将会对腐蚀电化学机理的研究和腐蚀过程的检测产生重要的促进作用.

A Study for the Data Analysis of Electrochemical Noise with Wavelet Analysis

DING Hong-bo¹, XIA Bao-Yun¹, PAN Zhong-xiao^{1*}, LIN Chang-jian²

(1. Dept. of Applied Chem., University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Dept. of Material Science, State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen Univ, Xiamen 361005, China)

Abstract: In the process of electrochemical dynamics system, the phenomenon of the random fluctuations of electrochemical parameters (electrode potential, cell current, etc.) is called "Electrochemical Noise" (ECN). Wavelets analysis is one new data analysis technique which has

undergone a breakthrough in the area of mathematics and signal processing in recent years. In this paper, the technique of continuous wavelet transform has been employed to investigate electrochemical noise data, and the chaotic nature of corrosion process has been manifested.

Key words: Electrochemical noise, Corrosion, Wavelet analysis, Chaos

References:

- [1] YU Xing-zeng, QIU Fu-rong. Progress of research on electrochemical noise [J]. Corrosion & Protection, 1995, 16(4): 192~195.
- [2] Iverson W P. Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys [J]. J. Electrochem. Soc., 1968, 115: 617~618.
- [3] DENG Dong-gao, PENG Li-zhong. Wavelet analysis [J]. Advances in Mathematics, 1991, 20: 294~310.
- [4] PAN Zhong-xiao, SHAO Xue-guang, ZHONG Hobo, et al. Correction of baseline drift in Highperformance liquid chromatography by wavelet transform [J]. Chinese J. of Analytical Chem., 1996, 24: 149~153.
- [5] LU Xiao-quan, MO Jin-yuan. Wavelet analysis as a new method in analytical chemometrics [J]. Chinese J. of Analytical Chem., 1996, 24: 100~106.
- [6] CHEN Jie, SHAN Jun, ZHANG Mao-sen et al. Wavelet transform of infrared spectra of poly (acrylamidum acrylate) hydrogel copolymers [J]. Chinese J. of Analytical Chem., 1997, 25: 172~174.
- [7] SHAO Xue-guang, CAI Wen-sheng, SUN Peiyan, et al. Quantitative determination of the components in overlapping chromatographic peaks using wavelet transform [J]. Anal. Chem., 1997, 69: 1722~1725.
- [8] CHEN Jie, ZHONG Ho-bo, PAN Zhong-xiao, et al. Application of wavelet transform in differential pulse voltammetric data processing [J]. Chinese J. of Analytical Chem., 1996, 24: 1002~1006.
- [9] WANG Hong, PAN Zhong-xiao, LIU Wei, et al. The determination of potentiometric titration end-point by using wavelet transform [J]. Chemical J. of Chinese Universities, 1997, 18: 1286~1290.
- [10] YAN Li, MO Jin-yuan. Application of a novel real-time digital wavelet filters in the electrochemical signals processing [J]. Chinese Science Bulletin, 1995, 40: 1567~1570.
- [11] LIU Wei, LI Jin-ping, PAN Zhong-xiao, et al. The compression of IR spectra by using wavelet neural network [J]. Chinese Science Bulletin, 1997, 42: 822~825.
- [12] Liu Wei, Xiong Jian-hui, Wang Ho, et al. The recognition of UV spectra by using wavelet neural network [J]. Chinese Universities, 1997, 18: 860~863.
- [13] Bos M, Hoogendam E. Wavelet transform for the evaluation of peak intensities in flow-injection analysis [J]. Anal. Chim. Acta, 1992, 267: 73~80.
- [14] Bos M, Vrieling J A M. Application of the fast wavelet transform method to compress ultraviolet-visible spectra [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory system, 1994, 23: 115.
- [15] FANG H, CHEN H Y. Wavelet analysis of electrochemical chemistry responses and adaptive wavelet filter [J]. Anal. Chim. Acta, 1997, 346: 319~325.
- [16] LU Xiao-quan, Mo Jin-yuan, KANG Jin-wan, et al. Method of processing discrete data for deconvolution voltammetry [J]. Analytical Letters, 1998, 31: 529~540.

- [17] LU Xiao-quan, Mo Jin-yuan. Spline wavelet multi-resolution analysis for high-noise digital signal processing in ultraviolet-visible spectrophotometry [J]. The Analyst, 1996, 8: 1 019 ~ 1 024.
- [18] ZOU Xiao-yong, MO Jin-yuan. Spline wavelet analysis for voltammetric signals [J]. Anal. Chim. Acta, 1997, 340: 115 ~ 121.
- [19] 崔锦泰著. 小波分析导论[M]. 程正兴译. 西安: 西安交通大学出版社, 1995.
- [20] 刘贵忠, 邸双亮等. 小波分析及应用[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1992.
- [21] 秦前清, 杨宗凯编著. 实用小波分析[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1994.
- [22] Proceedings of the IEEE, April, 1996.
- [23] Argoul F, Arneodo A, Elezgary J, et al. Wavelet transform of fractal aggregates[J]. Physics Letter A, 1989, 135: 327 ~ 336.
- [24] Arneodo A, Grasseau G, Holschreider M. Wavelet of multifractals[J]. Physics Review Letters, 1988, 61: 2 281 ~ 2 284.
- [25] Ding Hongbo, Pan Zhongxiao, Yu Xingzeng, et al. The preliminary study of electrochemical noise with continuous wavelet transform. J. Corr. Sci. & Eng., Vol. 1, Paper 10 (<http://www.cp.umist.ac.uk/JCSE/>)

www.cnki.net