

激光诱导击穿光谱谱峰元素自动识别方法研究

檀兵, 黄敏*, 朱启兵, 郭亚, 张宏阳

江南大学轻工过程先进控制教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)中通常含有丰富的元素特征谱峰,谱峰的准确识别是利用 LIBS 技术进行元素定性、定量分析的前提和基础。针对传统谱峰元素识别方法准确率偏低、可靠性不足的缺点,提出了一种元素谱峰自动识别的新方法。该方法首先利用 Voigt 函数对实验光谱进行拟合,以克服谱峰重叠和噪声干扰;通过滤波处理后提取拟合谱峰的中心波长、光强、半峰全宽和谱峰质心作为谱峰特征参数向量,并将待识别光谱的谱峰特征参数向量与美国国家标准与技术研究院(NIST)标准谱线数据库中的元素谱线进行相似性分析,从而实现谱峰元素的自动识别。分别利用 NIST 标准数据库和茶叶样品 LIBS 光谱数据进行实验研究,验证了该方法在 LIBS 谱峰元素识别上的有效性。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 谱峰识别; 光谱分解; 特征向量; 相似度分析

中图分类号 O433.5+4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0811002

Method on Elements Automatic Identification of Spectral Peaks in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Tan Bing, Huang Min*, Zhu Qibing, Guo Ya, Zhang Hongyang

Key Laboratory of Advanced Process Control for Light Industry (Ministry of Education), Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) usually contains rich element characteristic spectrum peaks. The accurate identification of spectral peaks is the premise and basis for qualitative and quantitative elements analysis in LIBS technique. In this paper, a new method for automatic identification of spectral peaks is proposed to overcome the disadvantages of low accuracy and reliability of traditional spectral peak recognition methods. Firstly, the Voigt function is used to fit the experimental spectrum to overcome the overlapping spectrum and noise interference. Then, the center wavelength, light intensity, full width at half maximum and peak centroid of the fitting spectrum are extracted as the characteristic parameter vector of spectral peak after fitting process. Finally, the similarity analysis of the characteristic parameter vector of spectral peak between the spectrum to be recognized and the spectrum in National Institute of Standards and Technology (NIST) standard spectral database is carried out, so as to realize the automatic recognition of the spectral peak corresponding elements. Experiments are carried out using NIST standard database and LIBS spectra of tea samples, and the effectiveness of the method for spectral element recognition based on LIBS is verified.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; spectral peaks recognition; spectral decomposition; feature vector; similarity analysis

OCIS codes 300.6365; 300.6360; 300.6170

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是利用激光照

射在被测物体表面产生等离子体,通过采集等离子体光谱实现对被测物质中所含元素的成分及浓度进行分析的一种技术^[1]。由于 LIBS 技术具备多元素

收稿日期: 2017-12-27; 修回日期: 2018-02-11; 录用日期: 2018-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(61275155, 61271384)、江苏省政策引导类计划(产学研合作)-前瞻性联合研究项目(BY2016022-32)

* E-mail: huangmzqb@163.com

同时检测与分析、无损(或微损)检测等优点^[2],因此在食品^[3]、农业^[4]、生物医学^[5]、水质勘测^[6-7]等多个领域得到了广泛应用。LIBS中通常含有大量的元素特征谱峰,对于这些谱峰的准确识别是进行元素检测与分析的前提和基础^[8]。

目前,LIBS谱峰的识别方法大致可归纳为三类。第一类称之为波长最近邻法则^[9-10],其基本思想是将实验光谱中谱峰的波长信息与标准数据库中元素的发射波长进行比较,与实验光谱谱峰波长较为接近的标准数据库元素即可判断为该波长对应的元素。由于材料特性、实验设备等因素的影响,实验光谱中谱峰的波长都会与标准数据库中的存在一定程度的谱峰偏移,从而导致这类方法识别的准确性较差。第二类是模拟光谱比较法^[11-12],该方法的主要思路是通过美国国家标准与技术研究院(NIST)标准数据库获得相关元素的拟合谱峰,然后将其与实验得到的光谱数据在谱峰处进行对比观察来识别谱峰元素。这种通过数据库模拟得到的光谱与实验光谱进行对比分析的方法要依赖于人眼的判定,不仅费时费力,而且对较复杂的光谱,识别的可靠性难以保证。第三类是相关性分析法^[13-14],该方法利用标准数据库建立各元素的模拟谱峰,并在一定波长范围内与实际光谱数据进行相关性分析,并依据相关性大小确定实验光谱谱峰的元素归属。该方法在相关性分析中多是简单地使用谱峰附近的光谱强度作为特征向量,不考虑光谱数据本身的波形结构,也不考虑波形结构与样本待测参数之间固有的物理联系,往往得到的相关系数较小(甚至是负相关),从而导致元素无法被识别。因此,在物质成分较为复杂、谱峰之间存在较多重叠峰干扰的情况下,实现谱峰元素的准确识别一直是一个亟待解决的难题。本文在已有研究工作的基础上,提出了一种LIBS谱峰元素自动识别的新方法。该方法首先利用Voigt函数对光谱进行拟合,以减小谱峰重叠和背景噪声的干扰;在此基础上,构建包括谱峰中心波长、中心光谱强度、半峰全宽、谱峰质心在内的谱峰特征参数向量,并依据相似度分析实现谱峰元素的自动识别。

2 算法原理与步骤

2.1 算法原理

理论上,LIBS的谱峰是洛伦兹线型,可以由以下公式表示:

$$I(\lambda) = \frac{I_c \omega^2}{(\lambda - \lambda_c)^2 + \omega^2}, \quad (1)$$

式中: $I(\lambda)$ 为波长 λ 处的光谱强度; λ_c 、 I_c 、 ω 分别为谱峰信号的中心波长、光谱强度和谱峰的半峰全宽。 λ_c 、 I_c 、 ω 是反映谱峰波形特征三个重要参数,可以通过查阅相关数据库获得。由于受仪器和被测样本自身特性的影响,实际测量得到的LIBS谱峰波形通常可由Voigt函数来近似表达,其近似表达式为^[15]:

$$I(\lambda) = I_c \left\{ \theta \frac{\omega^2}{(\lambda - \lambda_c)^2 + \omega^2} + (1 - \theta) \exp \left[\frac{(\lambda - \lambda_c)^2}{2\omega^2} \right] \right\}, \quad (2)$$

式中: θ 为高斯-洛伦兹系数,取值范围为(0,1)。目前在相关数据库中无法直接得到 θ 值,考虑到波形特征参数 θ 的取值主要影响谱峰附近各光强的大小,因此将测量光谱进行Voigt函数拟合后得到的谱峰质心 A 作为波形特征参数 θ 的替代特征参数:

$$A = \frac{\sum I(\lambda) \times \lambda}{\sum I(\lambda)}, \lambda \in [\lambda_L, \lambda_R], \quad (3)$$

式中: $[\lambda_L, \lambda_R]$ 为谱峰区间。因此对于一个待识别的谱峰,可以获得其识别特征参数向量 $F = [I_c, \lambda_c, \omega, A]$,将该特征参数向量与数据库所提供的特征参数向量进行相似度分析,即可实现谱峰的准确识别。

在实际测量中,谱峰重叠是一个普遍现象,为了获得更为准确的谱峰特征参数,此时(2)式可以由下式代替:

$$I(\lambda) = \sum_{i=1}^l I_i \left\{ \theta_i \frac{\omega_i^2}{(\lambda - \lambda_i)^2 + \omega_i^2} + (1 - \theta_i) \exp \left[\frac{(\lambda - \lambda_i)^2}{2\omega_i^2} \right] \right\}, \quad (4)$$

式中: l 为重叠谱峰个数; λ_i 、 I_i 、 ω_i 和 θ_i 分别为第 i 个谱峰的中心波长、光谱强度、谱峰的半峰全宽和高斯-洛伦兹系数。

2.2 算法步骤

在本研究中,LIBS谱峰元素识别方法的主要步骤如下:

Step1:采用model-free背景校正方法^[16]对原始光谱进行背景校正处理,以降低连续背景光谱和噪声的影响。利用Voigt函数对背景校正后的光谱进行谱峰拟合和分解,构建待识别谱峰信号的特征向量。

1) 利用相邻点极大值法获取待识别光谱区间 $[\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$ 内的所有极大值点信息 (λ_j^b, I_j^b) , λ_j^b 和 I_j^b 分别为第 j 个极值点处的波长位置与强度。对极值点 (λ_j^b, I_j^b) 进行判断筛选,以去除虚假谱峰和强度较低的微弱谱峰(实际应用时微弱谱峰通常不予识

别)。设 I_j^{bg} 为光谱位置 λ_j^{b} 对应的背景光强值,若 $I_j/I_j^{\text{bg}} \geq T_h$,则极值点 $(\lambda_j^{\text{b}}, I_j^{\text{b}})$ 将作为有效待识别谱峰予以识别,否则舍弃。 T_h 为选择阈值(本研究中选择 $T_h=2$)。所有被保留的极值点(待识别谱峰)记为 $D = \{(\lambda_1^{\text{p}}, I_1^{\text{p}}), \dots, (\lambda_i^{\text{p}}, I_i^{\text{p}}), \dots, (\lambda_M^{\text{p}}, I_M^{\text{p}})\}$,其中 M 为待识别谱峰个数, λ_i^{p} 和 I_i^{p} 是第 i 个待识别谱峰的波长与谱峰强度。

2) 设 $(\lambda_i^{\text{m}}, I_i^{\text{m}})$ 、 $(\lambda_{i+1}^{\text{m}}, I_{i+1}^{\text{m}})$ 分别为谱峰区间 $[\lambda_{i-1}^{\text{p}}, \lambda_i^{\text{p}}]$ 和 $[\lambda_i^{\text{p}}, \lambda_{i+1}^{\text{p}}]$ 的光强极小值位置及强度,如图 1 所示。若其斜率 $K = (I_{i+1}^{\text{m}} - I_i^{\text{m}})/(\lambda_{i+1}^{\text{m}} - \lambda_i^{\text{m}})$ 小于给定的阈值 T_k ,则可判断待识别谱峰 $(\lambda_i^{\text{p}}, I_i^{\text{p}})$ 为非重叠谱峰,并记待拟合谱峰区间 $H = [\lambda_i^{\text{m}}, \lambda_{i+1}^{\text{m}}]$ 。反之,则待识别谱峰 $(\lambda_i^{\text{p}}, I_i^{\text{p}})$ 和 $(\lambda_{i+1}^{\text{p}}, I_{i+1}^{\text{p}})$ 为重叠谱峰。对于重叠峰,在 $[\lambda_{i+1}^{\text{p}}, \lambda_{i+2}^{\text{p}}]$ 谱峰区间寻找光强极小值位置及强度 $(\lambda_{i+2}^{\text{m}}, I_{i+2}^{\text{m}})$,计算斜率 $K = (I_{i+2}^{\text{m}} - I_i^{\text{m}})/(\lambda_{i+2}^{\text{m}} - \lambda_i^{\text{m}})$;若 $K \geq T_k$,重复这一过程,直到斜率小于给定的阈值 T_k ,记录待拟合谱峰区间 $H = [\lambda_i^{\text{m}}, \lambda_{i+l}^{\text{m}}]$,其中 l 为待拟合区间谱峰个数。

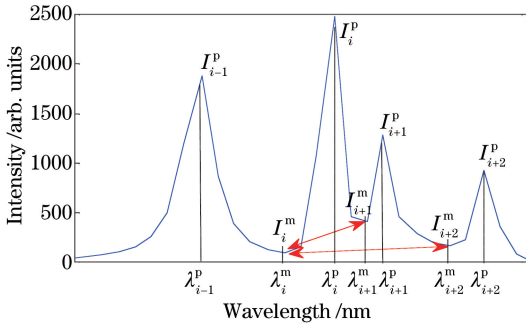


图 1 重叠光谱示意图

Fig. 1 Diagram of overlapping spectrum

3) 在待拟合谱峰区间 $H = [\lambda_i^{\text{m}}, \lambda_{i+l}^{\text{m}}]$,利用(4)式对光谱曲线进行拟合,得到 $I_t, \omega_t, \lambda_t, \theta_t$ ($t=1, 2, \dots, l$), $t=1, 2, \dots, l$ 分别为第 $i, i+1, \dots, i+l$ 个待识别谱峰。

4) 重复步骤 2)~3),对于待识别谱峰 $(\lambda_i^{\text{p}}, I_i^{\text{p}})$,利用 Voigt 函数分解获得的参数构建其识别特征向量 $\mathbf{F}_i = [I_i, \lambda_i, \omega_i, A_i]$ 。

Step2: 利用 LIBS 标准光谱数据库构建元素的特征参数向量,并进行相似度分析,以实现谱峰识别。在利用标准数据库构建元素的特征参数向量时,由于等离子体的电子密度 N_e 和电子温度 T 对特征参数向量中的 I_c, ω 具有一定的影响,因此本研究采用网格搜索结合相似度分析方法来获取较为合适的等离子体电子密度 N_e 和电子温度 T 下的特征参数 I_c, ω 。具体步骤如下:

根据有关文献^[12],设定等离子体电子密度 N_e 和电子温度 T 的取值范围为: $\lg(N_e) = [15, 20]$, $T = [0.5 \text{ eV}, 2 \text{ eV}]$;其对应的搜索步长分别为 1 和 0.25,共得到 42 个网格节点,见表 1。对于任意给定的一个 $u_j = [\lg(N_e), T]$ 组合,依据待识别谱峰 λ_i ,获取 NIST 标准光谱数据库中 $[\lambda_i - \Delta\lambda, \lambda_i + \Delta\lambda]$ 范围内的所有可能的 s 个元素,计算其谱峰特征参数向量 $\mathbf{F}_i^{s,u_j} = [I_i^{s,u_j}, \lambda_i^{s,u_j}, \omega_i^{s,u_j}, A_i^{s,u_j}]$,其中 $t=1, 2, \dots, s, \Delta\lambda$ 为实验光谱相对于标准光谱可能的波长偏移量,本研究选择 $\Delta\lambda=0.2$ 。采用 Cosin 相似度计算第 i 个谱峰信号特征向量 $\mathbf{F}_i = [I_i, \lambda_i, \omega_i, A_i]$ 与 $\mathbf{F}_i^{s,u_j} = [I_i^{s,u_j}, \lambda_i^{s,u_j}, \omega_i^{s,u_j}, A_i^{s,u_j}]$ 的相似度:

$$c_{it}^{u_j} = \frac{\mathbf{F}_i (\mathbf{F}_i^{s,u_j})'}{[\mathbf{F}_i \mathbf{F}_i' \times \mathbf{F}_i^{s,u_j} (\mathbf{F}_i^{s,u_j})']^{1/2}}, \quad (5)$$

式中: $c_{it}^{u_j}$ 为在等离子体电子密度和电子温度组合 u_j 条件下,待识别谱峰信号特征向量 \mathbf{F}_i 和标准数据库中第 t 个疑似元素 \mathbf{F}_i^s 的 Cosin 相似度。依据相似度大小,将与待识别谱峰信号特征向量 \mathbf{F}_i 具有最大相似度 $c_{it}^{u_j}$ 的标准数据库元素作为待识别谱峰的对元素,记为 $e_{ij}^{u_j}$,其相似度记为 $C_{ij}^{u_j}$,并获得所有待识别谱峰元素的平均相似度。选择最大平均相似度所对应的 u_j 作为最佳等离子体的电子密度和电子温度;此条件下的元素识别结果为最终结果。

3 实验过程及结果

3.1 模拟光谱谱峰元素的识别结果

本研究从 NIST 数据库中选取了 232~250 nm 范围内 33 个元素的标准谱峰数据,并利用 Voigt 函数构建模拟光谱。在构建模拟光谱时,对峰值波长 λ_c 和半峰全宽 ω 进行 0.01~0.05 nm 和 0.01~0.1 nm 的随机偏移,并设置 Voigt 函数的波峰形态参数 θ 为 (0,1) 之间的随机数;将实际测量获得的背景信号和噪声信号添加到模拟光谱中,最终的仿真模拟光谱信号以及光谱中谱峰的对元素如图 2 所示。获得的仿真信号充分考虑到了实际光谱中存在的背景噪声以及波长信息偏移等干扰因素,可充分验证本方法的性能。

表 1 给出了不同等离子体电子密度和电子温度条件下 33 种模拟光谱的识别结果。从表 1 中可以看出:在不同的等离子体电子密度和电子温度条件下,计算得到的平均相似度存在差异,其正确识别结果也存在差异。但总体来说,较大的平均相似度对应着较高的识别精度,因此可以通过平均相似度来间接获得最佳的等离子体电子密度和电子温度,从

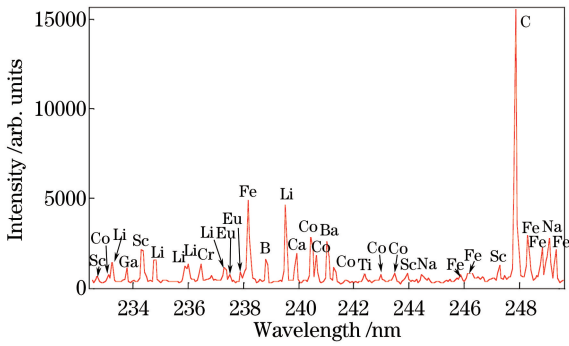


图 2 模拟光谱
Fig. 2 Simulated spectrum

表 1 模拟光谱在不同等离子体电子密度和电子温度下的谱峰识别结果

Table 1 Spectral peaks recognition results for simulating spectrum at different N_e and T

$\lg N_e$	T / eV	Average similarity	Recognition number	$\lg(N_e)$	T / eV	Average similarity	Recognition number
15	0.5	0.6926	27	18	0.5	0.6158	24
15	0.75	0.6598	25	18	0.75	0.6336	25
15	1	0.6466	25	18	1	0.6406	25
15	1.25	0.6720	26	18	1.25	0.6919	27
15	1.5	0.6501	25	18	1.5	0.6288	24
15	1.75	0.6228	24	18	1.75	0.6191	24
15	2	0.5994	24	18	2	0.6039	24
16	0.5	0.6639	26	19	0.5	0.6170	24
16	0.75	0.6320	25	19	0.75	0.6530	26
16	1	0.6512	25	19	1	0.6678	26
16	1.25	0.6193	24	19	1.25	0.6085	24
16	1.5	0.6216	24	19	1.5	0.6058	24
16	1.75	0.6320	25	19	1.75	0.6018	24
16	2	0.6921	27	19	2	0.5977	24
17	0.5	0.6183	24	20	0.5	0.6261	24
17	0.75	0.6367	24	20	0.75	0.6437	25
17	1	0.6639	25	20	1	0.6937	29
17	1.25	0.6756	26	20	1.25	0.6806	26
17	1.5	0.6883	26	20	1.5	0.6782	26
17	1.75	0.6838	27	20	1.75	0.6239	24
17	2	0.6929	28	20	2	0.6107	24

表 2 给出了两种方法对图 3(a)所示 5 个谱峰的具体计算结果(C 表示 Cosin 相似度, R 表示相关性)。可见,两种方法都可以准确识别这 5 个待识别谱峰。对于任意一个谱峰,所提方法得到的最大相似度值(对应于识别元素)均大于滑动窗口相关分析法的相关性系数;且所提方法获得的元素相似度差异比(最大相似度与次大相似度的差

而构造出最佳的标准数据库元素特征向量。

图 3 给出了原始光谱背景校正后的光谱[图 3(a)]、Voigt 函数分解重构后光谱[图 3(b)]、所提方法的识别结果[图 3(c)]和窗口滑动相关分析法^[14]的识别结果[图 3(d)]。该重构光谱与原始光谱的相似度为 0.9969,说明分解得到的谱峰信号能够较好地代表光谱中有用的谱峰信息。从图 3(c)中可以看出:对于 33 个模拟谱峰,所提方法有 1 次误判和 3 次漏判(分别如黑框和蓝框所示),其正确识别率为 87.88%;该结果优于窗口滑动相关分析法的识别结果(4 次误判和 3 次漏判,正确识别率为 78.79%)。

值和最大相似度的比值)大于滑动窗口法获得的相关性差异比(最大相关性系数与次大相关性系数的差值和最大相似度的比值)。相似度(相关性)差异比越大,表示识别结果的可靠性越好。经计算,滑动窗口相关分析法得到的平均差异性的值为 0.44,所提方法为 0.53,表明所提方法识别结果的可靠性较高。

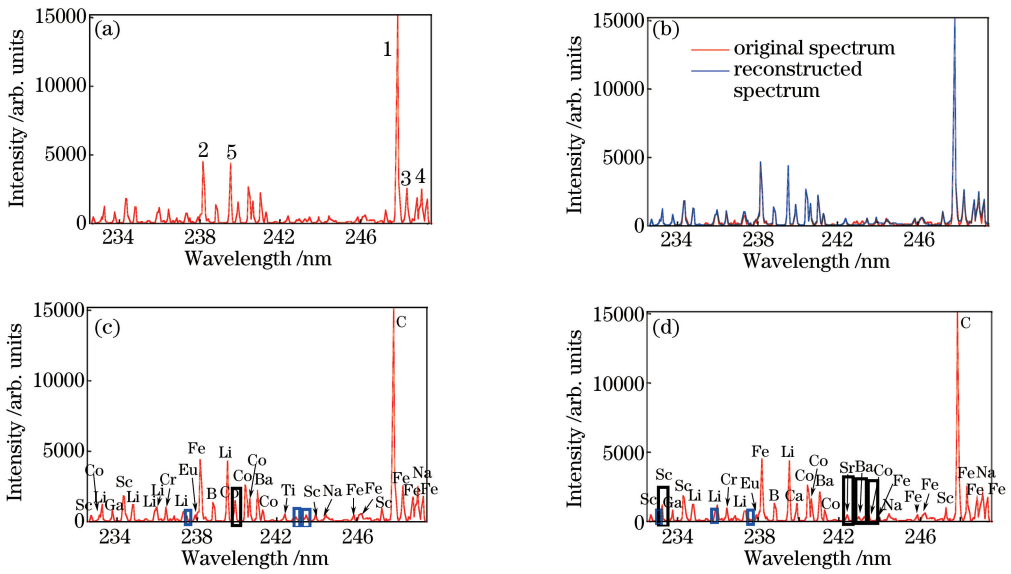


图 3 (a)背景校正后的光谱;(b) Voigt 函数分解重构后的光谱;(c)所提方法的识别结果;(d)窗口滑动相关分析法的识别结果
Fig. 3 (a) Spectrum after background correction; (b) spectrum after decomposition and reconstitution with Voigt function; (c) recognition results with the proposed method; (d) recognition results with window sliding correlation analysis method

表 2 谱峰识别结果

Table 2 Recognition results of spectral peak

Spectral peak	Suspected elements and their similarity						
1	C	Fe	Mn	Cr	Co	Hg	W
(247.85 nm)	C=0.9224 R=0.8163	C=0.3594 R=0.2790	C=0.1069 R=0.1258	C=0.1887 R=0.0692	C=0.2255 R=0.0816	C=0.1073 R=0.1008	C=0.0694 R=0.0311
2	Fe	Li	Mn	Cr	Co	Cs	W
(238.17 nm)	C=0.9068 R=0.6375	C=0.1667 R=0.1794	C=0.3223 R=0.3522	C=0.1581 R=0.2265	C=0.0176 R=0.0805	C=0.0249 R=0.0302	C=0.0316 R=0.0647
3	Fe	Mn	Cr	Ti	Co	Tc	Hg
(248.31 nm)	C=0.9671 R=0.8990	C=0.1513 R=0.4213	C=0.4086 R=0.1008	C=0.2390 R=0.2790	C=0.0625 R=0.0618	C=0.0324 R=0.0816	C=0.0309 R=0.0311
4	Na	Cr	Fe	Mn	Co	Cd	W
(249.07 nm)	C=0.8065 R=0.7604	C=0.5577 R=0.5780	C=0.4125 R=0.4961	C=0.1525 R=0.4254	C=0.1264 R=0.2267	C=0.1308 R=0.2158	C=0.0675 R=0.1861
5	Li	Mn	Fe	Co	Ti	Sb	W
(239.48 nm)	C=0.7447 R=0.4574	C=0.2373 R=0.2451	C=0.3514 R=0.2950	C=0.2375 R=0.1133	C=0.1252 R=0.1490	C=0.0123 R=0.1490	C=0.0076 R=0.1091

3.2 茶叶谱峰元素的识别结果

为进一步验证所提方法的实用性,采集了龙井绿茶的光谱,对谱峰识别方法进行验证。所使用的采集系统主要部件包括法国 Quantel 公司生产的波长为 1064 nm 的 Ultra100 型 Nd:YAG 调 Q 脉冲激光器,以及波长为 200~500 nm、分辨率为 0.1~0.2 nm 的光谱仪(型号为 AVS-DESKTOP-USB2)。在收集龙井绿茶 LIBS 光谱过程中,通过调节延迟时间和门宽等实验参数来保证采集的光谱信号较平稳且尽量避免劈裂峰的干扰。通过多次重复实验确定最佳延迟时间为 1.5 μs,门宽为 2.5 μs。

图 4(a)给出了 292~310 nm 波长范围内茶叶的 LIBS 光谱(背景校正)和 Voigt 函数拟合后的重构光谱,共获得 41 个待识别谱峰(用数字序号 1~41 标出)。从图 4(b)的识别结果来看,茶叶中 Mg、Fe、Mn 元素及 Co、Cr、V 等微量元素均有体现^[17-18]。原始光谱中被识别为 Fe、Cr、Mn 元素的谱峰数量较多。为验证识别结果的正确性,对 Fe、Cr、Mn 元素的识别结果进行进一步分析。依据 NIST 标准数据库,在 292~310 nm 光谱范围内,Fe 元素的谱峰存在于 292.58, 293.69, 294.13, 294.73, 294.84, 295.35, 296.68, 296.95, 297.31, 300.04,

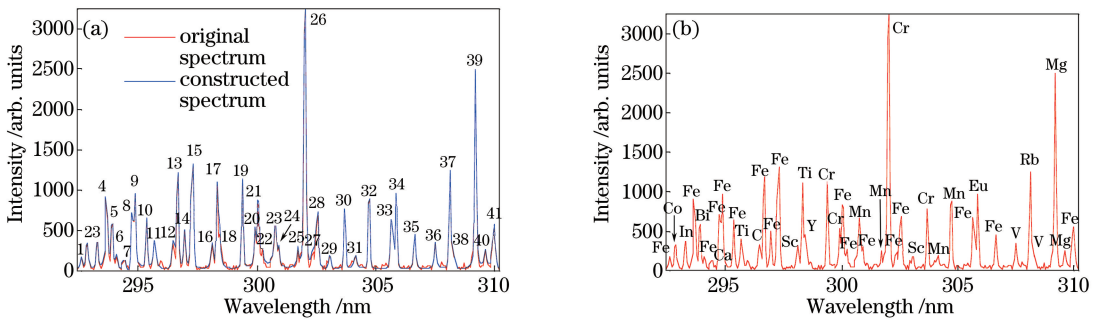


图 4 龙井绿茶光谱的谱峰识别结果。(a)背景校正和光谱分解;(b)识别结果

Fig. 4 Recognition results of the spectrum of Longjing green tea. (a) Background correction and spectral decomposition; (b) recognition results

302.56, 305.74, 306.69, 309.99 nm 波段。通过相似度计算可知,所提方法均将上述谱峰附近的第 1、第 4、第 6、第 8、第 9、第 10、第 13、第 14、第 15、第 21、第 28、第 33、第 35、第 41 谱峰识别为 Fe 元素。根据标准数据库可知 Cr 元素的谱峰可能存在于 299.41, 299.88, 302.07, 303.70 nm 等波段,经相似度计算,上述谱峰附近的第 19、第 20、第 26、第 30 谱峰均被所提方法识别为 Cr 元素。同理,标准数据库中 Mn 元素在 300.76, 301.66, 304.12, 304.70 nm 处都有谱峰,上述谱峰附近的第 23、第 25、第 31、第 32 谱峰也均被所提方法识别为 Mn 元素。

图 4(b)中谱线强度较高的第 34 谱峰和各元素的相似度分别为 Fe (0.6458)、Eu (0.6529)、Na(0.6433)和 Cr(0.5986);谱线强度较高的第 37 谱峰和各元素的相似度为 Fe (0.8805)、Rb(0.8827)、Mn(0.8731)和 Ti(0.7824)。本研究依据相似度最大化分别将上述谱线识别为 Eu 和 Rb 元素,但由各元素的相似度来看,它们的相似度区别较小,导致识别结果的置信度不高,存在错误识别的可能。引入更为综合性的判别标准,对上述识别结果进行进一步分析判断是提高识别可信度的可能途径。

4 结 论

研究了一种基于 Voigt 拟合并结合相关性分析的 LIBS 谱峰元素自动识别方法。该方法利用 Voigt 函数对原始光谱进行拟合以解决多元素共存条件下的谱峰重叠问题;在此基础上,利用拟合后谱峰的中心波长、光强、半峰全宽和谱峰质心构建特征参数向量,解决了传统谱峰识别方法难以提取谱峰波形形态特征导致的识别率难以保证的问题。利用模拟光谱和茶叶实验光谱进行实验研究,结果表明所提方法能够较为准确地实现 LIBS 光谱谱峰对应

元素的识别。

当原始光谱中存在共振吸收导致的劈裂峰,或两种元素因谱峰极度重叠而呈现单峰形态时,所提重叠峰判别方法存在误判的情况,导致错误的识别结果。如何提高劈裂峰、极度重叠峰的识别效果是需要进一步解决的问题。同时,如何引入更为全面的判别标准,以进一步提高识别的可靠性也是下一步需要解决的问题。

参 考 文 献

- [1] Shao Y, Zhang Y B, Gao X, *et al.* Latest research on and applications progress in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(10): 2593-2598.
邵妍, 张艳波, 高勋, 等. 激光诱导击穿光谱技术的研究与应用新进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(10): 2593-2598.
- [2] Wang Y, Zhao N J, Liu W Q, *et al.* The research on separating and extracting overlapping spectral feature lines in LIBS using damped least squares method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(2): 309-314.
王寅, 赵南京, 刘文清, 等. 阻尼最小二乘法用于激光诱导击穿光谱重叠特征谱线分离提取[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(2): 309-314.
- [3] Yao M Y, Yang H, Huang L, *et al.* Detection of heavy metal Cd in polluted fresh leafy vegetables by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2017, 56(14): 4070-4075.
- [4] Peng J Y, Liu F, Zhou F, *et al.* Challenging applications for multi-element analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in agriculture: a review[J]. *TrAc Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 85(15): 260-272.
- [5] Liu X N, Huang J M, Wu Z S, *et al.* Microanalysis of multi-element in *Juncus effusus* L. by LIBS

- technique[J]. *Plasma Science and Technology*, 2015, 17(11): 904-908.
- [6] Wang C L, Liu J G, Zhao N J, *et al.* Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of heavy metals in water based on support-vector-machine regression[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 33(3): 0330002.
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 基于支持向量机回归的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. *光学学报*, 2012, 33(3): 0330002.
- [7] Xu Y, Yao M Y, Liu M H, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy of chromium in water solution[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(12): 282-286.
徐媛, 姚明印, 刘木华, 等. 水溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱研究[J]. *光学学报*, 2011, 31(12): 282-286.
- [8] Zhang B, Yu H B, Sun L X, *et al.* A method for resolving overlapped peaks in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2013, 67(9): 1087-1097.
- [9] Wu S B, Ye L H. Automatic recognition method of element emission lines in composition analysis with LIBS[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2014, 35(3): 670-675.
吴少波, 叶连慧. LIBS成分分析中元素谱线的自动识别方法[J]. *仪器仪表学报*, 2014, 35(3): 670-675.
- [10] Ding Y, Tian D, Chen F P, *et al.* Development of an automated LIBS analytical test system integrated with component control and spectrum analysis capabilities [J]. *Plasma Science and Technology*, 2015, 17(8): 704-710.
- [11] Mateo M P, Nicolás G, Piñón V, *et al.* Versatile software for semiautomatic analysis and processing of laser-induced plasma spectra[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60(7): 1202-1210.
- [12] Labutin T A, Zaytsev S M, Popov A M, *et al.* Automatic identification of emission lines in laser induced plasma by correlation of model and experimental spectra [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(4): 1985-1990.
- [13] Liu L T, Liu J G, Zhao N J, *et al.* Study on the automatic recognition method of elemental spectra in laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(1): 20-24.
刘立拓, 刘建国, 赵南京, 等. 激光诱导击穿光谱元素谱线自动识别方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(1): 20-24.
- [14] Liu L T, Liu J G, Zhao N J, *et al.* Application of correlative analysis with an alterable and scannable window in spectral automatic recognition laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(10): 1030002.
刘立拓, 刘建国, 赵南京, 等. 窗口可变滑动相关分析法在激光诱导击穿光谱谱线自动识别中的应用[J]. *光学学报*, 2012, 32(10): 1030002.
- [15] Liu M H, Dong Z R, Xin G F, *et al.* Discrimination method of Raman spectral peaks based on Voigt function fitting[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(5): 0511003.
刘铭晖, 董作人, 辛国锋, 等. 基于 Voigt 函数拟合的拉曼光谱谱峰判别方法[J]. *中国激光*, 2017, 44(5): 0511003.
- [16] Yaroshchuk P, Eberhardt J E. Automatic correction of continuum background in laser induced breakdown spectroscopy using a model-free algorithm [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2014, 99(9): 138-149.
- [17] Peng C Y, Zhu X H, Xi J J, *et al.* Macro-and micro-elements in tea (*camellia sinensis*) leaves from Anhui Province in China with ICP-MS technique: levels and bioconcentration [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(6): 1980-1986.
彭传焱, 朱晓慧, 奚军军, 等. 安徽茶园茶叶中四种大量元素和七种微量元素的含量分析及生物富集研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(6): 1980-1986.
- [18] Liu A L, Shen Y, Gong H G, *et al.* Determination of trace elements in tea from Taishun County by ICP-AES with microwave digestion [J]. *Food Science*, 2015, 36(24): 186-189.
刘爱丽, 沈燕, 龚慧鸽, 等. 微波消解-ICP-AES法测定泰顺茶叶中的微量元素[J]. *食品科学*, 2015, 36(24): 186-189.