

# 基于形态学与多项式拟合的紫外拉曼荧光背景扣除算法

司赶上<sup>1,2</sup>, 刘家祥<sup>1</sup>, 李振钢<sup>1,2</sup>, 宁志强<sup>1,2</sup>, 方勇华<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

<sup>2</sup>中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

**摘要** 紫外拉曼光谱技术相较于传统拉曼光谱技术, 具有灵敏度高、日盲性、人眼安全性高等优点, 被应用于多个领域。采用 266 nm 紫外激光器作为光源, 拉曼和荧光光谱可能存在部分重叠, 进而影响拉曼光谱特征的准确获取。针对此问题, 联合形态学和多项式拟合算法对紫外拉曼的荧光背景进行扣除, 该方法融合形态学较好地保留光谱特征、多项式拟合方法简单有效的优点, 实现对紫外拉曼光谱中荧光背景的准确扣除。为了验证方法的有效性, 采用该方法对 4 种不同类型背景的仿真光谱进行基线校正, 并与传统方法进行对比。结果表明: 相较于现有基线校正算法, 该方法在准确率方面优势明显, 获得更好的基线校正效果。进一步地, 采用该算法对紫外拉曼光谱装置获得的不同衬底硝酸钾样品的实测光谱进行基线校正, 结果表明该方法对于不同类型的衬底背景均可获得纯净的拉曼光谱, 这为下一步的样品分析提供了更准确的光谱信息。

**关键词** 光谱学; 拉曼光谱技术; 紫外拉曼; 背景扣除; 形态学; 多项式拟合

中图分类号 O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.2230001

## Fluorescence Background Subtraction Algorithm of UV Raman Based on Morphology and Polynomial Fitting

Si Ganshang<sup>1,2</sup>, Liu Jiexiang<sup>1</sup>, Li Zhengang<sup>1,2</sup>, Ning Zhiqiang<sup>1,2</sup>, Fang Yonghua<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China;

<sup>2</sup>University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China

**Abstract** Compared with traditional Raman spectroscopy, ultra-violet (UV) Raman spectroscopy has been used in many fields, with many advantages such as high sensitivity, solar blindness, and high safety for human eyes. When a 266 nm UV laser is used as the light source, the Raman spectrum and fluorescence spectrum may partially overlap, which affects the accurate acquisition of Raman spectrum characteristics. Considering this problem, the morphology and polynomial fitting algorithms are combined to subtract the fluorescence backgrounds of UV Raman spectra. This method integrates the morphology that preserves the spectral features and the simple and effective polynomial fitting algorithm to realize accurate subtraction of fluorescence backgrounds in UV Raman spectra. To verify the effectiveness of the method, we perform baseline corrections on the simulated spectra of four different backgrounds and compare this method with the traditional methods. The results reveal that the proposed method has obvious advantages in accuracy and obtains a better baseline correction effect compared with existing baseline correction algorithms. Furthermore, this method is used to perform baseline corrections on the measured spectra of potassium nitrate samples with different substrates obtained by the UV Raman spectroscopy setup. The results indicate that this method can obtain pure Raman spectra for different substrate backgrounds, which can provide more accurate spectral information for subsequent spectral analysis.

**Key words** spectroscopy; Raman spectroscopy; ultra-violet Raman; background subtraction; morphology; polynomial fitting

收稿日期: 2022-04-15; 修回日期: 2022-05-20; 录用日期: 2022-05-25

通信作者: \*yhfang@aiofm.ac.cn

## 1 引言

拉曼光谱技术作为一种“分子指纹”技术,具有多组分同时探测、检测周期短、无需样品制备等优势<sup>[1]</sup>,被广泛应用于生化分析<sup>[2-3]</sup>、食品药品安全检测<sup>[4]</sup>、危化品探测<sup>[5]</sup>等诸多领域<sup>[6]</sup>。在现场危化品分析中,紫外拉曼光谱技术相较于传统可见与近红外拉曼光谱技术具有日盲性、可全天候进行工作、较高的探测灵敏度等优势<sup>[7-8]</sup>。理论上,拉曼光谱中激发波长小于 250 nm,荧光和拉曼光谱可以较好地分离<sup>[9]</sup>。受限于激光器、探测器及光学元件的成本、体积、技术成熟度等因素,266 nm 紫外拉曼光谱技术受到研究人员的青睐<sup>[10-11]</sup>,但拉曼与荧光光谱可能存在重叠。因此发展一种有效的荧光背景分离方法对紫外拉曼光谱样品的准确分析具有重要意义。

常见的荧光背景分离方法有硬件和软件两类,硬件方法主要包括移频激发拉曼<sup>[12]</sup>、时间分辨拉曼<sup>[13]</sup>、深紫外拉曼<sup>[14-15]</sup>等,这些方法复杂度较大且仪器成本较高。软件方法包括多项式拟合、小波变换、形态学算法、平滑法、自适应迭代重加权惩罚最小二乘等<sup>[16-23]</sup>,其中多项式拟合方法简单,但拟合之前需要准确寻找拉曼峰位并对光谱峰进行去除,目前商业化仪器多采用此方法;小波变换的原理是将光谱信号分解成一系列不同频率的正弦波的叠加,计算量较大;形态学算法具有较好的光谱特征且用于荧光背景扣除算法时较简单,在复杂光谱背景校正方面优势明显,但存在峰值位置处背景较为粗糙且不平滑的问题;平滑法利用循环迭代的方式逼近真实背景光谱,计算量较大。

基于上述分析,虽然现有的针对拉曼光谱荧光背景的校正方法多种多样,但在计算量、准确性以及对不同背景基线适应性方面仍有很大的提升空间。本文结合形态学和多项式拟合方法对拉曼光谱中荧光背景进行分离,采用形态学对原始光谱进行处理,得到粗糙的背景光谱,进一步采用多项式算法对粗糙背景进行拟合,即可实现拉曼信号与荧光背景的准确分离。该方法综合了形态学较好地保留光谱特征及多项式拟合简单有效的优点,解决传统形态学信号位置处不够光滑以及多项式拟合前需要准确移除特征峰的问题。

本文通过理论分析了紫外拉曼光谱探测的优势及可能出现的荧光干扰现象,进一步对荧光背景扣除算法进行介绍,采用仿真光谱验证该方法在荧光背景扣除上的优势,并对紫外拉曼光谱装置实测的不同衬底硝酸钾样品拉曼光谱中的荧光背景进行扣除,进而为下一步样品定性或定量分析提供准确的光谱数据。

## 2 原理

### 2.1 紫外拉曼光谱原理

拉曼光谱是一种散射光谱,其基本原理是:激发光频率为  $\nu$  的光子入射到介质内部,光子与介质相互作用后发生能量交换,并发生弹性散射和非弹性散射。其中:大部分的散射光频率与入射光频率相等,即弹性散射;少部分的散射光与入射光频率不相等,称之为拉曼散射,即非弹性散射。拉曼散射强度  $I_{\text{Raman}}$ <sup>[11]</sup>可表示为

$$I_{\text{Raman}} = \frac{(\nu + \nu_m)^4 |E_0(\nu)|^2}{32\pi^2 \epsilon_0 c_0^3} \sum_{i,j} |\alpha_{ij}^{(\text{Ram})}|^2, \quad (1)$$

式中: $\nu_m$ 为分子振动频率; $E_0$ 为入射电场强度; $\epsilon_0$ 为介电常数; $c_0$ 为光速; $\alpha_{ij}^{(\text{Ram})}$ 为极化张量在 $(i,j)$ 方向上的分量。

从式(1)可以看出,拉曼散射强度与激发光频率4次方成正比(与波长4次方成反比),因此紫外拉曼技术相较于传统拉曼光谱技术具有较高的探测灵敏度。除此之外,紫外拉曼光谱还具有日盲性、人眼安全性高、易于荧光分离、可用于爆炸性材料分析等优点。通常拉曼光谱的探测范围为 200~4000  $\text{cm}^{-1}$ ,荧光光谱出现的光谱范围为 280~800 nm,因此当激发波长小于 250 nm 时,拉曼与荧光可以彻底分离<sup>[24-25]</sup>。但是,受限于目前激光器、探测器以及光学元件的体积、成本等因素,采用 266 nm 紫外激光作为激发光源或是较优的选择。但是,此时拉曼和荧光光谱可能会出现重叠(图 1),266 nm 激光激发样品的紫外拉曼光谱虽然与荧光光谱范围重叠范围较小,但是干扰较强。特别地,采用紫外拉曼光谱对不同衬底上微量样品进行探测时,衬底材料、实际复杂环境等因素会对拉曼光谱产生影响。因此针对紫外拉曼光谱探测中荧光背景干扰问题,发展一种简单有效的荧光背景分离技术是有必要的。

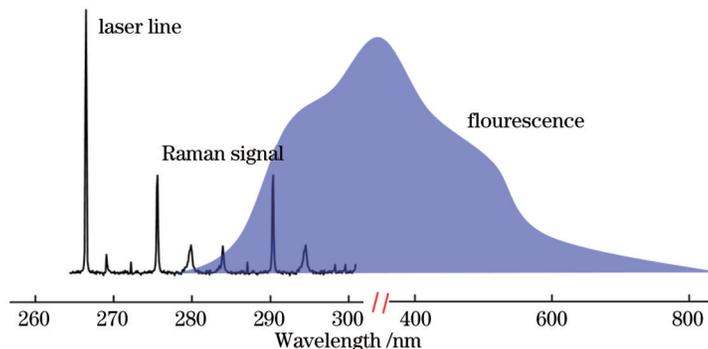


图 1 拉曼与荧光光谱范围(激发光波长为 266 nm)

Fig. 1 Raman and fluorescence spectral ranges (excitation light wavelength is 266 nm)

### 2.2 形态学和多项式拟合算法

针对利用紫外拉曼光谱对样品探测中的荧光背景干扰强且复杂多变的特点,采用形态学和多项式拟合相结合的算法对荧光背景进行扣除。该方法可同时发挥两种算法的优点,首先采用形态学将拉曼信号与荧光背景进行分离,得到粗糙背景,进一步采用多项式对粗糙背景进行拟合,即可得到准确的背景光谱。

数学形态学是一种基于经典集合论的非线性技术,最初被用于数字图像处理领域。形态学操作是根据函数的“形态”以及需要提取的特征来选择结构元素,并将原始函数转换为另一个寻找几何结构(即形状)的函数。形态学基本运算算子包括腐蚀运算、膨胀运算、开运算和闭运算<sup>[20]</sup>。采用形态学算法对一维拉曼光谱信号  $X$  进行处理,结构元素  $Y$  被定义为一个移动窗口,窗口半宽为  $l$ (全宽为  $2l+1$ ),其中  $x_i$  表示拉曼光谱  $X$  在第  $i$  个波数上的值,则形态学运算算子有以下表达。

腐蚀运算可表示为

$$E_Y(x_i) = \min(x_{i+j}), j = -l, -l+1, \dots, l, \quad (2)$$

式中:  $E_Y(\cdot)$  为期望。

膨胀运算可表示为

$$D_Y(x_i) = \max(x_{i+j}), \quad (3)$$

式中:  $D_Y(\cdot)$  为方差。

开运算  $O_Y(x_i)$  定义如下:

$$O_Y(x_i) = D_Y[E_Y(x_i)]. \quad (4)$$

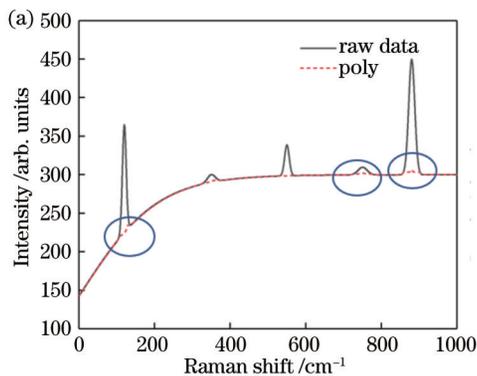
闭运算  $C_Y(x_i)$  定义如下:

$$C_Y(x_i) = E_Y[D_Y(x_i)]. \quad (5)$$

开平均运算  $A_{vg}$  定义如下:

$$A_{vg} = \frac{D_Y[O_Y(x_i)] + E_Y[C_Y(x_i)]}{2}. \quad (6)$$

对于 Perez-Pueyo 等<sup>[20]</sup>提出的 Mor (Morphology-based Baseline Separation) 信号分离方法,其主要思想是:对原始光谱进行开运算和开平均运算,然后取开运算和开平均运算后光谱中的最小值作为背景信号估计值,最后分离出拉曼和背景信号。该算法可以较好地保留光谱特征,但是分离出的背景不够光滑,在谱峰位置处有明显的跳跃,如图 2(a) 所示。



多项式拟合的基本思想是基于最小二乘法对光谱进行拟合,得到拟合基线,再将原始光谱与拟合基线作差,就可得到纯净的拉曼光谱信息。

对含有  $M$  个点的拉曼光谱  $S$  进行  $n$  阶多项式拟合的表达式为

$$y(x, a_0, a_1, \dots, a_n) = a_0 + a_1W + a_2W^2 + \dots + a_nW^n, \quad (7)$$

式中:  $a_i (i = 0, 1, 2, \dots, n)$  为多项式的系数;  $W$  为光谱的波数;  $y$  为拟合的光谱。

为了计算多项式的系数,找到光谱偏差  $I$  的最小值:

$$I = \sum_{i=1}^M [s_i - (a_0 + a_1W_i + a_2W_i^2 + \dots + a_nW_i^n)]^2, \quad (8)$$

式中:  $s_i$  为原光谱数据。

对式(8)求偏导,可得如下方程组:

$$\begin{cases} -2 \sum_{i=1}^M [s_i - (a_0 + a_1W_i + a_2W_i^2 + \dots + a_nW_i^n)] = 0 \\ -2 \sum_{i=1}^M [s_i - (a_0 + a_1W_i + a_2W_i^2 + \dots + a_nW_i^n)] W_i = 0 \\ \vdots \\ -2 \sum_{i=1}^M [s_i - (a_0 + a_1W_i + a_2W_i^2 + \dots + a_nW_i^n)] W_i^n = 0 \end{cases} \quad (9)$$

将式(9)化简,则可得到如下方程组:

$$\begin{cases} a_0M + a_1 \sum_{i=1}^M W_i + \dots + a_n \sum_{i=1}^M W_i^n = \sum_{i=1}^M s_i \\ a_0 \sum_{i=1}^M W_i + a_1 \sum_{i=1}^M W_i^2 + \dots + a_n \sum_{i=1}^M W_i^{n+1} = \sum_{i=1}^M s_i W_i \\ \vdots \\ a_0 \sum_{i=1}^M W_i^n + a_1 \sum_{i=1}^M W_i^{n+1} + \dots + a_n \sum_{i=1}^M W_i^{2n} = \sum_{i=1}^M s_i W_i^n \end{cases} \quad (10)$$

通过求解式(9),即可获得多项式的系数  $(a_0, a_1, \dots, a_n)$ ,完成曲线拟合,将原始光谱与拟合基线作差即可得到拉曼光谱信号。该方法的优点是简单、运算时间短,但特征峰的存在会影响光谱拟合效果,如

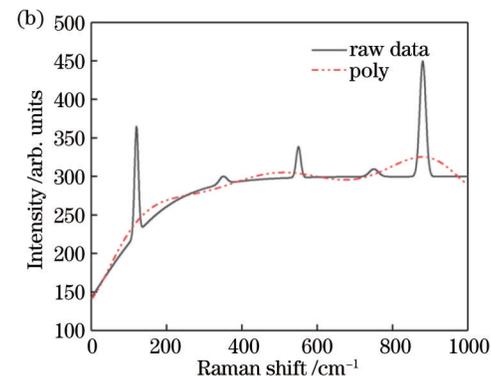


图 2 基线校正。(a)形态学算法;(b)多项式拟合算法

Fig. 2 Baseline correction. (a) Morphological algorithm; (b) polynomial fitting algorithm

图 2(b) 所示。因此,通常在进行拟合之前需要准确地寻找特征峰并将其去除,从而减小特征峰的存在对拟合效果的影响。

基于上述分析,形态学的优点在于可以很好地保留光谱特征,但是特征峰位置处基线不够平滑。多项式拟合基线校正方法的优点在于方法简单、运算量小,但运用该算法之前需要准确估计特征峰范围,并将特征峰准确去除。

本文采用联合形态学和多项式拟合(Mor+poly)对拉曼光谱中的荧光背景进行扣除,该方法可同时发挥两种算法的优点。两种方法联合,一方面解决了形态学算法在特征峰处不光滑的问题,另一方面解决了多项式拟合需要去除特征峰干扰的问题。最后通过计算原始光谱与最终光谱背景的差值即可得到纯净的拉曼光谱信息,如图 3 所示。

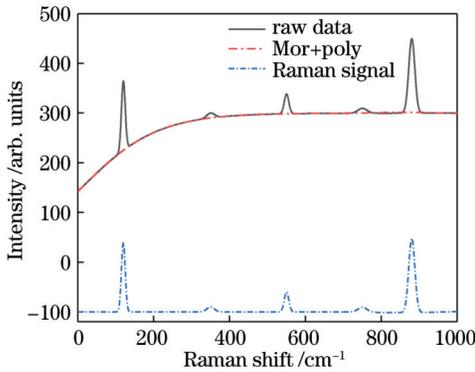


图 3 形态学和多项式联合的基线校正

Fig. 3 Baseline correction based on morphology and polynomial joint

Mor+poly 算法的具体步骤如下:

- 1) 输入原始光谱  $z(x)$ , 选择感兴趣的光谱范围  $Z_{\text{IOR}}(x)$ 。
- 2) 输入窗口半宽度  $w$ , 基于形态学算法求  $Z_{\text{IOR}}(x)$ 、开运算  $O_Y(x_i)$  和开平均运算  $A_{\text{VG}}$ 。
- 3) 求开运算  $O_Y(x_i)$  和开平均运算  $A_{\text{VG}}$  最小值作为新的光谱背景  $Z_{\text{New}}(x)$ :
 
$$Z_{\text{New}}(x) = \min [O_Y(x_i), A_{\text{VG}}] \quad (11)$$
- 4) 输入拟合阶数  $n$ , 采用多项式对  $Z_{\text{New}}(x)$  进行拟合, 得到最终光谱背景  $Z_B(x)$ 。
- 5) 将  $Z_{\text{IOR}}(x)$  与  $Z_B(x)$  作差, 即可获得纯净光谱信息  $Z_{\text{Raman}}(x)$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 模拟光谱验证校正效果

为了更好地说明联合形态学和多项式拟合算法对不同形状荧光背景扣除均有明显的优势, 仿真 4 条拉曼光谱。仿真光谱由背景信号  $f_B(x)$ 、拉曼特征峰  $f_{\text{peak}}(x)$  和白噪声  $f_{\text{noise}}(x)$  组成, 即仿真光谱 = 基线 + 高斯峰 + 噪声, 可表示为

$$f_{\text{Raman}}(x) = f_B(x) + f_{\text{peak}}(x) + f_{\text{noise}}(x) \quad (12)$$

采用 4 个不同形式的函数(正弦函数、对数函数、高斯函数和 Sigmoid 函数)生成背景信号  $f_B(x)$ , 4 个函数可分别表示为

$$f_{B1}(x) = 10 \sin \frac{x}{200}, \quad (13)$$

$$f_{B2}(x) = 3 \lg(10x + 10), \quad (14)$$

$$f_{B3}(x) = 50 \exp \left[ -\frac{(x-100)^2}{40000} \right], \quad (15)$$

$$f_{B4}(x) = \frac{300}{1 + \exp[-0.01(x-10)]} \quad (16)$$

拉曼特征峰由高斯函数生成, 高斯函数的表达式为

$$f_{\text{peak}}(x) = a \exp \left[ -\frac{(x-b)^2}{2c^2} \right], \quad (17)$$

式中:  $a$  为高斯峰高;  $b$  为高斯峰位;  $c$  为高斯峰宽的参数。仿真 5 个不同高斯峰, 如表 1 所示, 并在每个光谱中加入 20 dB 的白噪声。

表 1 高斯函数参数  
Table 1 Parameters of Gaussian function

Number	$a$	$b$	$c$
1	140	120	5
2	10	350	10
3	40	550	6
4	10	750	120
5	150	880	8

为了对比分析传统方法与本文方法的基线校正效果, 采用 4 种算法即基于多项式拟合的算法 (Modpoly)<sup>[26]</sup>、基于形态学算法 (Imor)<sup>[27]</sup>、自适应迭代重加权惩罚最小二乘 (airPLS)<sup>[23]</sup> 和形态学与多项式组合 (Mor+poly) 对上述 4 条不同光谱进行基线校正, 结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出: 针对 4 种不同类型的基线光谱, 相较于 Imor、Modpoly 这两种算法, airPLS 和 Mor+poly 算法处理后的光谱可以与真实基线较好地吻合, 但是 airPLS 算法在光谱两端表现不佳。采用 Imor 算法对不同类型基线的光谱进行处理, 在无特征峰的光谱范围, 这些光谱可以与真实基线较好地吻合, 但是在特征峰位置处基线有明显的跳跃, 不够光滑。Modpoly 算法对基线进行校正后会出现欠拟合现象。为了准确评估 4 种不同方法对不同形状基线校正的效果, 采用均方根误差 (RMSE)<sup>[28]</sup> 来衡量校正后基线与真实仿真基线之间的误差, 设  $y(i)$  为实际背景信号,  $\hat{y}(i)$  为算法拟合的背景信号,  $N$  为数据点个数,  $z_{\text{RMSE}}$  为拟合光谱和实测光谱之间的 RMSE, 结果如表 2 所示, 其中,  $w$  为窗口半宽度,  $n$  为拟合阶数。  $z_{\text{RMSE}}$  可表示为

$$z_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y(i) - \hat{y}(i)]^2}{N}} \quad (18)$$

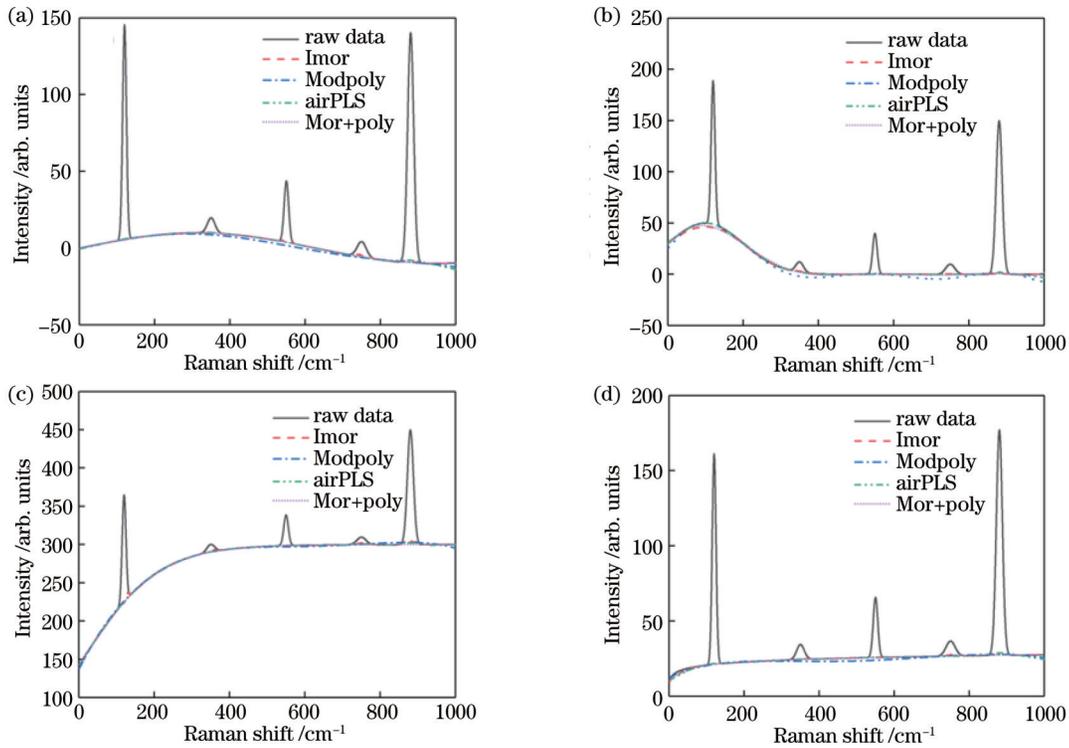


图 4 不同方法对不同基线校正效果的对比。(a)正弦函数;(b)高斯函数;(c) Sigmoid 函数;(d)对数函数  
Fig. 4 Comparison of correction effects for different baselines using different methods. (a) Sine function; (b) Gaussian function; (c) Sigmoid function; (d) logarithmic function

表 2 不同方法的基线校正效果对比

Table 2 Comparison of baseline correction effects of different methods

Baseline type	Parameter	Imor	Modpoly	airPLS	Mor+poly
Sine	Optimal parameters	$w=25$	$n=6$	—	$w=25, n=6$
	RMSE	0.305	1.115	0.204	0.134
Gaussian	Optimal parameters	$w=25$	$n=8$	—	$w=25, n=8$
	RMSE	1.068	2.537	1.041	1.032
Sigmoid	Optimal parameters	$w=25$	$n=8$	—	$w=25, n=8$
	RMSE	1.065	1.389	0.281	0.256
Logarithm	Optimal parameters	$w=25$	$n=7$	—	$w=25, n=7$
	RMSE	0.394	1.071	0.372	0.322

从表 2 可以看出:4 种方法对 4 种光谱的处理效果不同,本文提出的 Mor+poly 算法对 4 种不同基线背景的校正效果均优于 Imor、Modpoly 和 airPLS 算法。其中对于正弦、Sigmoid 和对数函数形式背景基线光谱的 RMSE 分别为 0.134、0.256 和 0.322,校正效果较好。对于高斯函数背景的基线校正的 RMSE 略高于对上述三种基线校正的结果,其原因在于基线背景较为复杂。该结果说明了 Mor+poly 算法相较于传统基线校正算法,对 4 种不同函数形式背景基线的拉曼光谱均有效且准确率高。

为了进一步分析该算法的两个关键参数(窗口半宽度  $w$ 、拟合阶数  $n$ )对基线校正效果的影响,以 Sigmoid 函数型基线的光谱为例。设定窗口半宽度为 20、25 和 30 时,分析多项式不同拟合阶数(4~9 阶)对校正效果的影响,结果如图 5 所示。

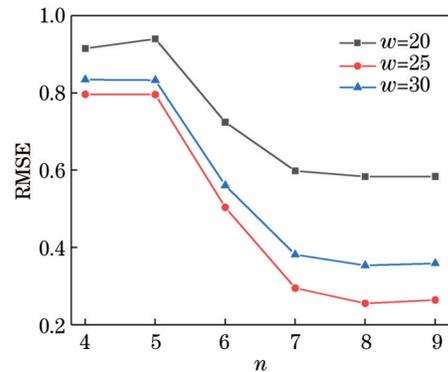


图 5 参数设置对基线校正效果的影响  
Fig. 5 Influence of parameter setting on baseline correction effect

从图 5 可以看出:基线校正效果即 RMSE 随窗口半宽度和多项式拟合阶数的变化均发生变化。保持窗口半宽度不变,拟合的 RMSE 随拟合阶数呈近似下降的变化趋势。当窗口半宽度为 20、拟合阶数为 5 时, RMSE 最大为 0.940;当窗口半宽度为 25、拟合阶数为 8 时, RMSE 最小为 0.256。从结果可以看出,虽然 RMSE 随窗口宽度及拟合阶数的变化而变化,但在参数变化范围内,该算法对基线的校正效果仍优于 Imor (1.065) 和 Modpoly (1.389) 算法。另外,拟合阶数对校正结果的影响大于窗口宽度对校正结果的影响;对于不同窗口,拟合阶数为 7~9 的校正效果优于拟合阶数为 4~6 的校正效果,因此在多项式拟合时应选取较大的拟合阶数。

### 3.2 实测光谱校正

准确分析不同表面污染物成分及含量在反恐、安检等领域具有重要意义,紫外拉曼光谱技术在现场危

化学品探测方面具有较大的优势,但实际环境较为复杂,尤其是存在荧光背景干扰,这给后期光谱的准确分析带来困难。为了研究基于 266 nm 紫外拉曼光谱装置对不同衬底的粉末样品的探测能力并验证 Mor+poly 算法对实测光谱的校正效果,在实验室采用紫外拉曼光谱装置对不同衬底(不同颜色亚克力板、铝板、纸质、布)表面上的硝酸钾粉末进行探测。

样品制备方法:将硝酸钾粉末溶于水,制成硝酸钾溶液,将硝酸钾溶液滴于不同衬底上待自然风干,样品将附着于衬底上。在实验室搭建了一套 266 nm 紫外拉曼光谱装置,用于对样品进行探测,如图 6(a)所示。激光器出射 266 nm 紫外光,利用凸透镜 L1 对光束进行整形,光束通过反射镜 P1、二向色镜 P2 以及凸透镜 L2 聚焦于样品上,激发样品产生拉曼信号,拉曼信号经 L2、P2、二向色镜 P3 以及凸透镜 L3 会聚至光纤并传输到光谱仪及计算机进行分析处理,如图 6(b)所示。

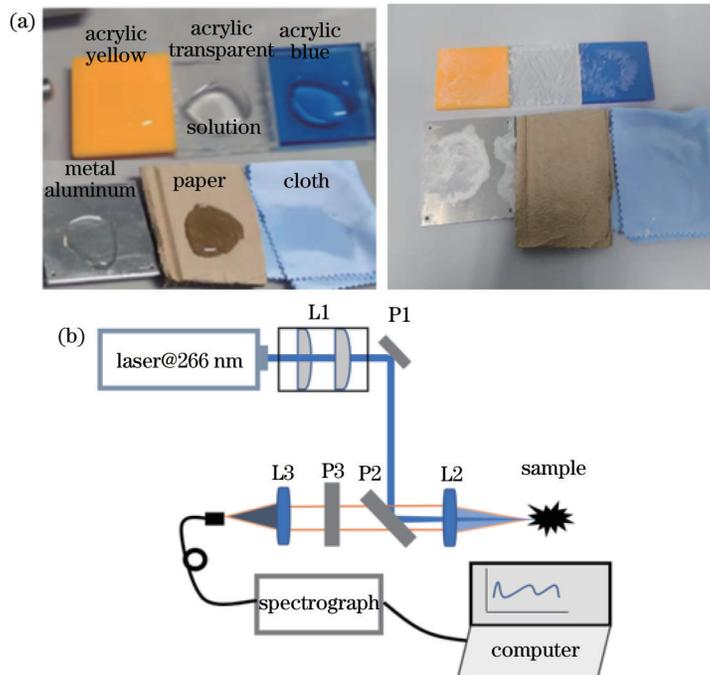


图 6 样品制备和实验装置。(a)样品制备;(b)紫外(UV)拉曼光谱装置

Fig. 6 Sample preparation and experimental device. (a) Sample preparation; (b) UV Raman spectroscopy setup

采用搭建的紫外拉曼光谱装置对不同衬底上的硝酸钾样品进行探测,激光功率为 30 mW,探测器的曝光时间为 1 s,所获原始光谱如图 7 所示。

从原始光谱可以看出,基于 266 nm 紫外拉曼光谱装置可探测到不同衬底上硝酸钾粉末样品的拉曼特征峰,其中  $1055\text{ cm}^{-1}$ 、 $1359\text{ cm}^{-1}$ 、 $1672\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰分别对应  $\text{NO}_3^-$  全对称伸缩振动( $\nu_1$ )、反对称伸缩振动( $\nu_3$ )和平面外变形振动的倍频( $2\nu_2$ )。多数衬底上样品的拉曼和荧光背景可以较好地分离,如铝、铁金属基质信号较强且无荧光背景干扰。但是,部分衬底产生的荧光背景对拉曼信号产生严重干扰,如透明亚克力板、蓝色亚克力板受荧光背景干扰较大,另外纸基质拉曼信号较弱,且存在荧光背景的干扰,进而影响后续光谱分析。

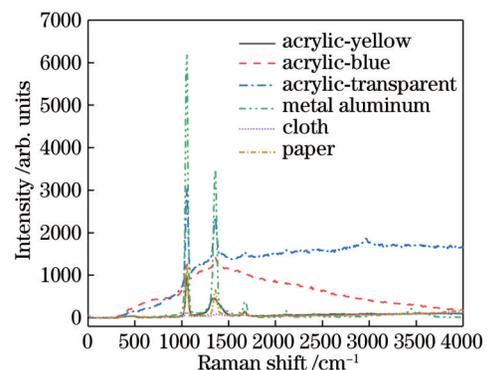


图 7 不同衬底硝酸钾样品的原始光谱

Fig. 7 Original spectra of potassium nitrate samples on different substrates

采用 Mor+poly 算法对 4 种典型衬底 (纸基质、透明亚克力板、蓝色亚克力板、铝基质) 上硝酸钾粉末的

光谱背景进行扣除并与 airPLS 算法进行对比, 结果如图 8 所示。

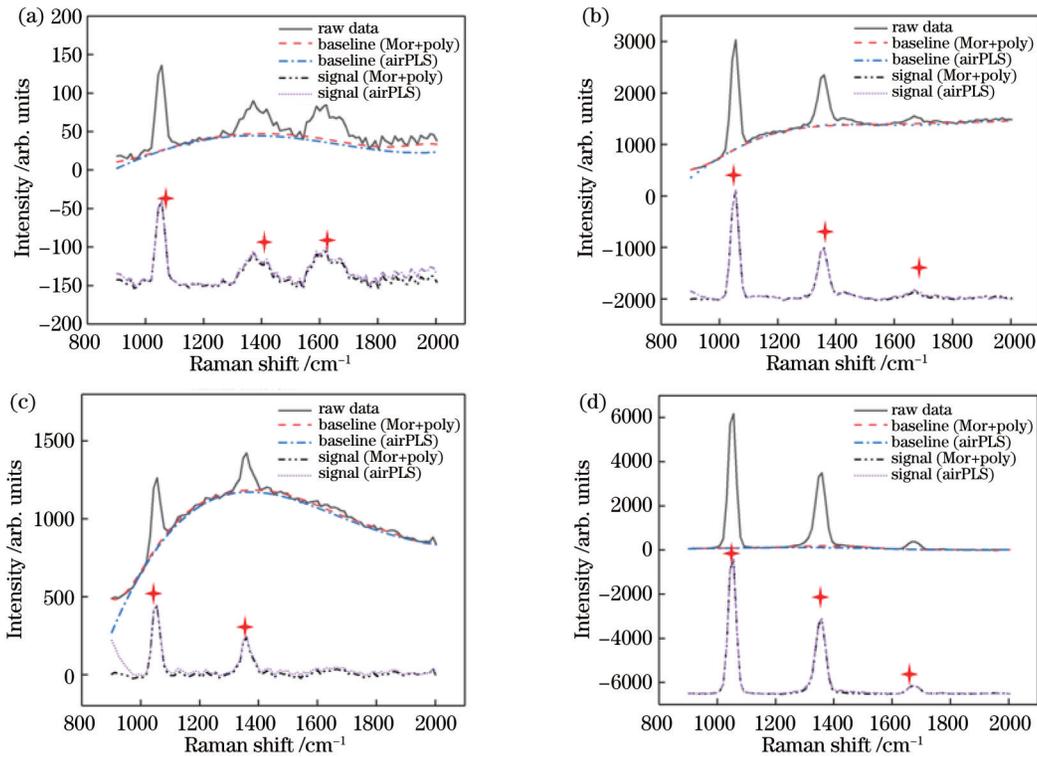


图 8 Mor+poly 和 airPLS 算法对不同衬底硝酸钾粉末的基线校正结果。(a)纸;(b)透明亚克力板;(c)蓝色亚克力板;(d)金属铝  
Fig. 8 Results of baseline correction of potassium nitrate powder on different substrates obtained by Mor+poly and airPLS algorithms. (a) Paper; (b) transparent acrylic sheet; (c) blue acrylic sheet; (d) metal aluminum

从上述结果可以看出:2种算法均可以对4种不同基底上硝酸钾样品的紫外拉曼光谱的荧光背景进行扣除,获得了较为纯净的硝酸钾拉曼光谱信息。但是,airPLS算法对光谱两端的处理效果不佳,起伏较大。本文采用Mor+poly算法:对于荧光背景较强的透明、蓝色亚克力板以及背景较弱的铝基质,该方法均可较好地拟合出荧光背景;对于信噪比稍低的纸基质,该方法同样有效,处理后的硝酸钾拉曼特征峰也十分明显。对于蓝色亚克力板基质上的硝酸钾粉末,紫外拉曼光谱装置只能探测到 $1055\text{ cm}^{-1}$ 和 $1359\text{ cm}^{-1}$ 处的两个特征峰,其原因在于荧光背景在 $1672\text{ cm}^{-1}$ 处较强,将特征峰湮没。

为了进一步说明Mor+poly算法在紫外拉曼实测光谱中可较好地对荧光背景进行扣除,将校正后光谱的拉曼特征峰所在区域的数据剔除,对基线部分数据求标准偏差(Stdev),标准偏差越小,说明校正后的基线越平稳,拟合效果越好。表3为不同方法进行基线校正后的方差对比。

从上述结果可以看出:与airPLS算法相比,Mor+poly算法对4种不同衬底上硝酸钾样品的紫外拉曼光谱处理后的基线数据方差较小,说明该方法处理后的基线更平滑,数据波动更小,校正效果较好。结果验证了Mor+poly算法对实测紫外拉曼光谱中荧光背景扣除同样有效。

表 3 不同方法进行基线校正后的方差对比

Table 3 Comparison of Stdev after baseline correction by different methods

Raman spectrum of different substrates	Stdev of airPLS algorithm	Stdev of Mod+poly algorithm
Paper	10.40	9.37
Acrylic-transparent	32.07	23.17
Acrylic-blue	22.07	13.12
Metal aluminum	13.75	11.65

## 4 结 论

针对 $266\text{ nm}$ 紫外拉曼光谱技术在实际应用中存在荧光背景干扰的问题,提出结合形态学和多项式拟合的基线校正方法,对荧光背景进行扣除。介绍了紫外拉曼光谱技术的原理及优势,分析了传统多项式拟合和形态学算法的原理及其优缺点。采用Mor+poly算法对仿真光谱(4种不同基线类型)进行基线校正,并与传统Imor、Modpoly和airPLS算法进行对比。结果表明:相较于现有算法,Mor+poly算法对不同基线类型的光谱均有效且准确率较高。最后,采用Mor+poly算法对紫外拉曼光谱装置探测到的不同衬底的硝酸钾粉末样品光谱进行荧光背景扣除,并与airPLS算法进行对比。结果表明:相较于airPLS算法,

Mor+poly 算法对于不同衬底上的实测光谱校正后的基线波动更小,校正效果较好。

该方法的提出为紫外拉曼用于实际场景危化品分析提供准确的光谱信息。目前,该方法仍需人工设置参数,下一步将对拉曼和荧光背景的特点进行详细研究并对算法进行优化,以实现紫外拉曼光谱中荧光背景的自动扣除。

#### 参 考 文 献

- [1] Das R S, Agrawal Y K. Raman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2011, 57(2): 163-176.
- [2] 白鹤轩, 杨峰, 李丹阳, 等. 基于表面增强拉曼光谱的多组物质分类识别[J]. *光学学报*, 2021, 41(20): 2024001.  
Bai H X, Yang F, Li D Y, et al. Multi-component substance classification and recognition based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(20): 2024001.
- [3] 王其, 曾万聃, 夏志平, 等. 基于随机森林算法的食源性致病菌拉曼光谱识别[J]. *中国激光*, 2021, 48(3): 0311002.  
Wang Q, Zeng W D, Xia Z P, et al. Recognition of food-borne pathogenic bacteria by Raman spectroscopy based on random forest algorithm[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(3): 0311002.
- [4] 徐荟迪, 林露璐, 李征, 等. 基于拉曼光谱和模式识别算法的软玉产地鉴别[J]. *光学学报*, 2019, 39(3): 0330001.  
Xu H D, Lin L L, Li Z, et al. Nephrite origin identification based on Raman spectroscopy and pattern recognition algorithms[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(3): 0330001.
- [5] Hwang J, Choi N, Park A, et al. Fast and sensitive recognition of various explosive compounds using Raman spectroscopy and principal component analysis[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1039: 130-136.
- [6] 刘金坤, 李春宇, 吕航, 等. 基于拉曼光谱和机器学习的一次性口罩分类识别[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(16): 1630004.  
Liu J K, Li C Y, Lü H, et al. Classification and recognition of disposable masks based on Raman spectroscopy and machine learning[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(16): 1630004.
- [7] 孟鑫, 王丽, 王静静, 等. 全固态 266 nm 激光拉曼光谱仪研究[J]. *光学学报*, 2021, 41(15): 1530002.  
Meng X, Wang L, Wang J J, et al. All solid-state 266 nm laser Raman spectrometer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(15): 1530002.
- [8] Almaviva S, Chirico R, Nuvoli M, et al. A new eye-safe UV Raman spectrometer for the remote detection of energetic materials in fingerprint concentrations: characterization by PCA and ROC analyzes[J]. *Talanta*, 2015, 144: 420-426.
- [9] Hug W F, Bhartia R, Sijapati K, et al. Improved sensing using simultaneous deep-UV Raman and fluorescence detection-II[J]. *Proceedings of SPIE*, 2014, 9073: 90730I.
- [10] Chirico R, Almaviva S, Colao F, et al. Proximal detection of traces of energetic materials with an eye-safe UV Raman prototype developed for civil applications[J]. *Sensors*, 2015, 16(1): 8.
- [11] Carroll J A. Eye-safe UV stand-off Raman spectroscopy for explosive detection in the field[D]. Brisbane: Queensland University of Technology, 2015.
- [12] Korinth F, Shaik T A, Popp J, et al. Assessment of shifted excitation Raman difference spectroscopy in highly fluorescent biological samples[J]. *The Analyst*, 2021, 146(22): 6760-6767.
- [13] Sharma S K, Misra A K, Lucey P G, et al. Remote pulsed Raman spectroscopy of inorganic and organic materials to a radial distance of 100 meters[J]. *Applied Spectroscopy*, 2006, 60(8): 871-876.
- [14] Lednev I K, Ermolenkov V V, He W, et al. Deep-UV Raman spectrometer tunable between 193 and 205 nm for structural characterization of proteins[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381(2): 431-437.
- [15] Sparrow M C, Jackovitz J F, Munro C H, et al. New 224 nm hollow cathode laser-UV Raman spectrometer[J]. *Applied Spectroscopy*, 2001, 55(1): 66-70.
- [16] Biswas S, Ghoshal D, Hazra R. A new algorithm of image segmentation using curve fitting based higher order polynomial smoothing[J]. *Optik*, 2016, 127(20): 8916-8925.
- [17] Rogers S S, Waigh T A, Zhao X B, et al. Precise particle tracking against a complicated background: polynomial fitting with Gaussian weight[J]. *Physical Biology*, 2007, 4(3): 220-227.
- [18] 方勇华, 孔超, 兰天鸽, 等. 应用小波变换实现光谱的噪声去除和基线校正[J]. *光学精密工程*, 2006, 14(6): 1088-1092.  
Fang Y H, Kong C, Lan T G, et al. Denoising and baseline correction of spectrum by wavelet transform[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2006, 14(6): 1088-1092.
- [19] Koch M, Suhr C, Roth B, et al. Iterative morphological and mollifier-based baseline correction for Raman spectra [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, 48(2): 336-342.
- [20] Perez-Pueyo R, Soneira M J, Ruiz-Moreno S. Morphology-based automated baseline removal for Raman spectra of artistic pigments[J]. *Applied Spectroscopy*, 2010, 64(6): 595-600.
- [21] Krishna H, Majumder S K, Gupta P K. Range-independent background subtraction algorithm for recovery of Raman spectra of biological tissue[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43(12): 1884-1894.
- [22] 王海朋, 褚小立, 陈瀑, 等. 光谱基线校正算法研究与应用进展[J]. *分析化学*, 2021, 49(8): 1270-1281.  
Wang H P, Chu X L, Chen P, et al. Research and application progress of algorithms for spectral baseline correction[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(8): 1270-1281.

- [23] Zhang Z M, Chen S, Liang Y Z. Baseline correction using adaptive iteratively reweighted penalized least squares[J]. *The Analyst*, 2010, 135(5): 1138-1146.
- [24] Hug W F, Nguyen Q, Reid M, et al. Deep UV Raman and fluorescence spectroscopy for real-time *in situ* process monitoring[J]. *Proceedings of SPIE*, 2020, 11390: 92-100.
- [25] Hug W F, Bhartia R, Taspin A, et al. Status of miniature integrated UV resonance fluorescence and Raman sensors for detection and identification of biochemical warfare agents[J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5994: 136-147.
- [26] Zhao J H, Lui H, McLean D I, et al. Automated autofluorescence background subtraction algorithm for biomedical Raman spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2007, 61(11): 1225-1232.
- [27] Chen Y L, Dai L K. An automated baseline correction method based on iterative morphological operations[J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, 72(5): 731-739.
- [28] di Genova D, Sicola S, Romano C, et al. Effect of iron and nanolites on Raman spectra of volcanic glasses: a reassessment of existing strategies to estimate the water content[J]. *Chemical Geology*, 2017, 475: 76-86.