

X射线荧光光谱中低分离度重叠峰分解的方法研究

周世融^{2,3}, 何剑锋^{1,2,3*}, 任印权^{2,3}, 汪雪元^{1,2}, 叶志翔^{2,3}

1. 东华理工大学放射性地质与勘探技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330013
2. 东华理工大学江西省放射性地质大数据技术工程实验室, 江西 南昌 330013
3. 东华理工大学信息工程学院, 江西 南昌 330013

摘要 由于轻元素自身特征 X 射线以及测量元素间特征 X 射线的相互干扰, 受仪器能量分辨率的影响, 实测 X 射线荧光光谱会产生严重重叠。以谱分离度 R_s 作为计算谱峰重叠程度的指标, R_s 低于 0.5 的重叠峰作为研究对象, 提出一种峰锐化法结合双树复小波变换分解低分离度重叠峰的新方法, 并对模拟 X 射线荧光光谱和实测 X 射线荧光光谱进行了新方法的验证。首先, 在详细介绍峰锐化法和双树复小波变换分解重叠峰原理的基础上, 通过仿真结果发现: 当 $R_s=0.38$ 时, 两种方法皆不能单独实现重叠峰的分解; 然而, 峰锐化法处理后的信号不仅保留了原始信号的峰位特征, 还出现了分离度明显变大的现象。因此, 可以通过调节峰锐化法的权值实现对低分离度重叠峰的初步锐化, 再对锐化后的信号做双树复小波变换, 结果实现了对模拟重叠峰的分解, 验证了新方法分解低分离度重叠峰的优越性。其中, 双树复小波变换的分解层数为 2~6 层, 第一层选择 near_sym_b 滤波器, 第一层以上选择 qshift_d 滤波器, 且当细节系数放大倍数为 1~10 时, 重叠峰的分解结果更准确。然后, 模拟了 K 元素 K_{α} 能量峰与其 K_{β} 能量峰的重叠光谱($R_s=0.44$)以及 Fe 元素 K_{β} 能量峰与 Co 元素 K_{α} 能量峰的重叠光谱($R_s=0.34$), 用新方法对谱线进行处理, 结果实现了重叠峰分解, 且分解后峰位和峰面积的相对误差分别在 1% 和 6% 以内, 验证了该方法分解光谱中低分离度重叠峰的可行性。最后, 用新方法对实测的 Ca 元素 X 射线荧光光谱进行处理, 最终也实现了重叠峰分解, 且分解后的峰位相对误差分别为 0.8% 和 0.7%。结果证明: 峰锐化法结合双树复小波变换能够有效分解低分离度重叠峰, 且在解决 X 射线荧光光谱中谱峰严重重叠的问题上具有实用性。

关键词 X 射线荧光光谱; 低分离度重叠峰; 峰锐化; 双树复小波变换; 重叠峰分解

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1221-06

引言

X 射线荧光光谱分析是一种重要的放射性检测方法, 广泛的应用在地质、环境和考古等领域。重叠峰分解是 X 射线荧光光谱分析中至关重要的一步。近年来, 国内外研究人员提出了多种重叠峰分解方法, 主要包括: 导数法^[1]、小波变换法^[2-3]以及 Boosted-Gold 反卷积法^[4-5]等。当重叠峰分离度较低时, 上述方法很难实现分峰或分峰结果误差大。林兆培等^[6]将二阶微分与小波变换结合用于分解色谱重叠峰, 其仿

真实验仅对分离度大于 0.4 的重叠峰实现了分离, 且没有对其分离结果的误差进行分析。罗海军等^[7]提出峰锐化法可以减小峰宽, 从而提高信号的分辨率。朱晨超等^[8]将双树复小波变换与实数小波变换进行对比, 结果发现双树复小波变换能够分解分离度更低的重叠信号且分峰结果更准确。当试样中存在 X 射线能量十分接近的元素时, X 射线荧光光谱的谱峰会严重重叠甚至完全重叠。针对这一问题, 提出了一种峰锐化法结合双树复小波变换分解低分离度重叠峰的新方法, 来解决 X 射线荧光光谱中谱峰严重重叠的问题。

收稿日期: 2019-03-25, **修订日期:** 2019-07-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(11865002), 江西省自然科学基金项目(20161BAB201035), 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ160556, GJJ170433), 放射性地质与勘探技术国防重点学科实验室开放基金项目(RGET1609), 江西省放射性地质大数据技术工程实验室开放基金项目(JELRGBDT201703)资助

作者简介: 周世融, 女, 1996 年生, 东华理工大学硕士研究生 e-mail: 1694738891@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: hjf_10@yeah.net

1 原理

1.1 峰锐化法理论

传统峰锐化法是通过将原始信号与其负的二阶微分处理后的信号的加权相加^[7], 表达式如式(1)

$$F = f - kf^{(2)} \quad (1)$$

式(1)中, F 为经过锐化后的重叠信号, f 为原始重叠信号, $f^{(2)}$ 为二次微分处理后的信号, k 为加权因子。经二阶微分运算后的信号极值点位置与原始信号极值点位置一致, 用式(1)对重叠信号进行变换, 可以突出原始信号的峰位特征, 从而实现重叠峰分解。其中, k 的值越大, 峰的锐化程度越大。

1.2 双树复小波变换理论

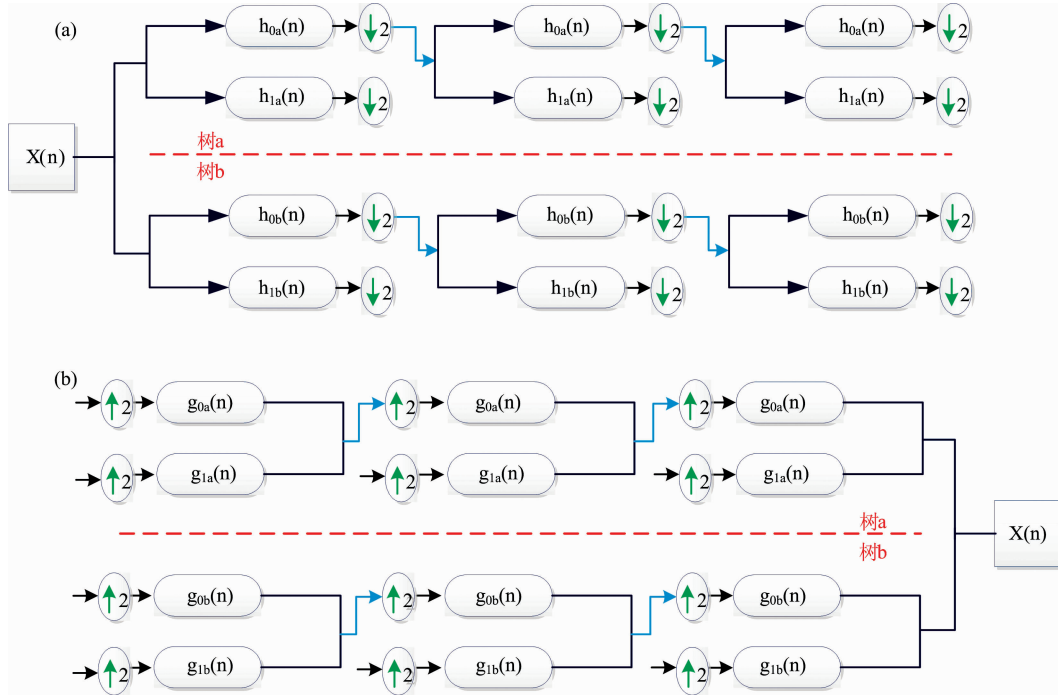


图 1 双树复小波的分解(a)与重构(b)过程

Fig. 1 The procedure of decomposition (a) and reconstruction (b) with DT-CWT

双树复小波变换分解重叠峰的步骤如下:

(1) 选择适当的分解层数和滤波器组, 对原始重叠信号进行双树复小波分解, 分解后可以得到各个尺度的细节系数 $\{d_1; d_2; \dots; d_i\}$ 和最终分解尺度的近似系数 c_i 。

(2) 选择某一分解尺度 L 下, 能表征原始信号的细节系数 d_j , 并用大于 1 的倍数 n 乘以该细节系数, 对其放大。

(3) 用放大后的细节系数代替原细节系数, 与其他复小波系数进行重构, 通过调节放大倍数 n , 实现对重叠峰不同程度的分解。

1.3 峰锐化法结合双树复小波变换分解低分离度重叠峰

分离度 R_s 是色谱分析中用来判断两相邻色谱峰分离情况的一个指标。其定义为两峰保留时间的差值与两个单峰峰宽平均值的商^[11]。

近年来, 利用小波变换对重叠峰进行分解受到了广泛使用。传统离散小波变换系数存在正负震荡, 且在下采样过程中, 容易产生混叠现象^[9]。Kinsbury 等提出双树复小波变换 (DT-CWT) 算法, 该算法具有近似平移不变性以及完美重构性的特点^[10]。

双树复小波变换算法采用两棵独立的实数小波变换树对信号进行分解与重构, 表达式如式(2)

$$\Psi(t) = \Psi_h(t) + i\Psi_g(t) \quad (2)$$

其中, $\Psi_h(t)$ 为实部实数小波, $\Psi_g(t)$ 为虚部实数小波。在双树复小波分解与重构过程中, 两棵实数小波变换树的采样点具有互补性, 使得两树的分解系数可以充分利用。双树复小波变换的分解与重构过程 (三层为例) 如图 1 所示。其中, h_{0a}, h_{0b}, g_{0a} 和 g_{0b} 为低通滤波器, h_{1a}, h_{1b}, g_{1a} 和 g_{1b} 为高通滤波器。

$$R_s = \frac{2(t_2 - t_1)}{\omega_1 + \omega_2} \quad (3)$$

其中, t_2 和 t_1 分别为两相邻谱峰的保留时间, 即 $t_2 - t_1$ 为相邻峰的峰位差; ω_1 和 ω_2 分别为两个峰的峰宽。即 R_s 越小, 谱峰重叠程度越高。

多个高斯函数叠加模拟重叠峰可用式(4)形式表示

$$f(x) = \sum_{i=1}^m a_i e^{-\frac{(x-b_i)^2}{2c_i^2}} \quad (4)$$

其中, $i=1, 2, \dots, m$ 表示重叠的高斯峰个数; a_i 表示各个高斯函数的峰值; b_i 表示各个高斯峰的峰位; c_i 表示各个高斯峰的标准差。

即两组分高斯重叠信号的分离度表达式如式(5)

$$R_s = \frac{t_2 - t_1}{2(c_1 + c_2)} \quad (5)$$

模拟两组重叠峰如式(6)和式(7)

$$y = 40e^{\frac{-(x-100)^2}{2 \times (8)^2}} + 30e^{\frac{-(x-118)^2}{2 \times (8)^2}} \quad (6)$$

$$y = 40e^{\frac{-(x-100)^2}{2 \times (8)^2}} + 30e^{\frac{-(x-112)^2}{2 \times (8)^2}} \quad (7)$$

分离度 R_s 分别为 0.56 和 0.38。实验采用 Kingsbury 等^[12]设计的 Q-shift 结构的双树复小波变换进行信号处理。在双树复小波变换分解重叠峰的过程中,随着细节系数的放大,信号的高频部分变大,则重叠峰的分离程度会变大。但

当选取的放大倍数太大时,峰形会严重失真,造成重叠峰分解的结果不准确。通过大量仿真结果发现:双树复小波变换的细节系数放大倍数控制在 1~10 范围内,分解层数在 2~6 之间,第一层采用 near_sym_b 滤波器,第一层以上采用 qshift_d 滤波器时,重叠峰的分解结果更准确。分别使用峰锐化法和双树复小波变换对两组重叠信号进行处理,结果如图 2 所示。

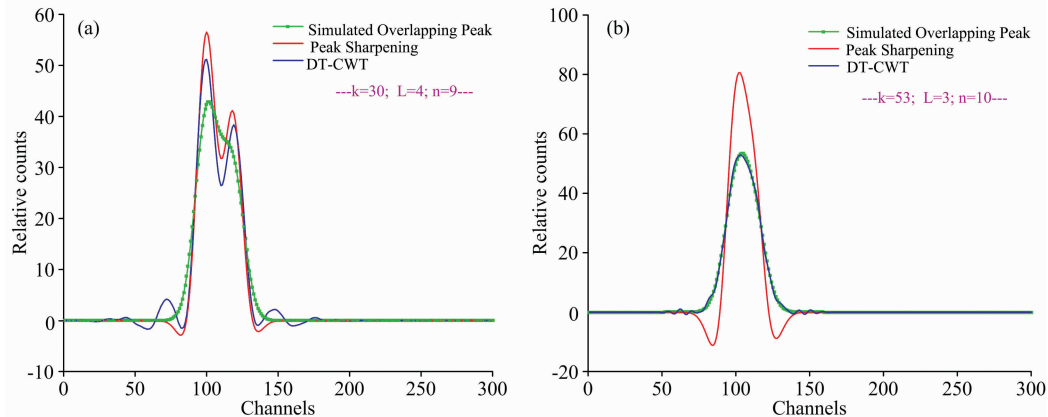


图 2 模拟重叠峰分解结果对比

(a): $R_s=0.56$; (b): $R_s=0.38$

Fig. 2 Decomposed results of simulated overlapping peak

(a): $R_s=0.56$; (b): $R_s=0.38$

得出结论:当 $R_s=0.56$ 时,两种方法都实现了重叠峰分解;当 $R_s=0.38$ 时,后一组分高斯峰的特征已经几乎无法识别,两种方法都没有实现对该低分离度重叠峰的分解。而用峰锐化法处理后的信号出现峰形变尖,谱宽变窄,即分离度 R_s 增大的现象。对锐化后的信号进行双树复小波变换。图 3 中, d_1, d_2, \dots, d_5 为原始信号复小波分解的五层细节系数,

dd_1, dd_2, \dots, dd_5 为锐化后信号复小波分解的五层细节系数。可以发现, dd_3 和 dd_4 能较好表征两组分重叠峰的特征,且分离度较大。选择第三层细节系数进行放大,式(7)的重叠峰分解结果如图 4 所示,结果表明:峰锐化法结合双树复小波变换能够实现对低分离度重叠峰的分解。

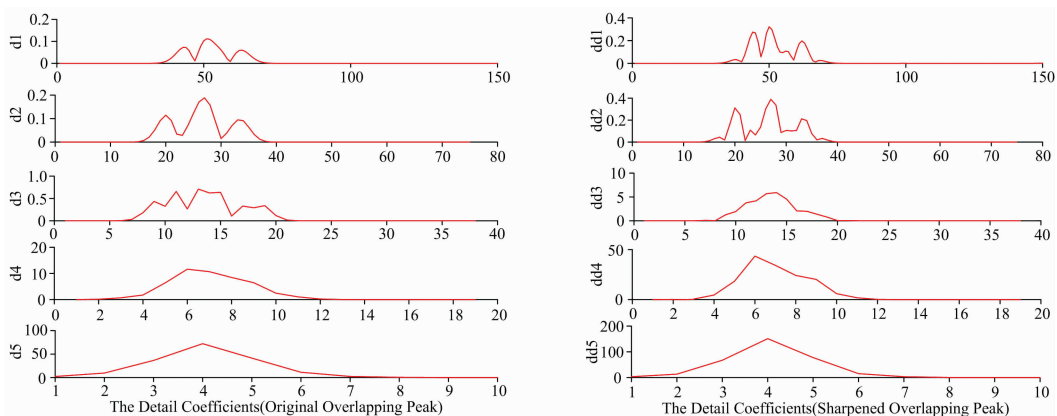


图 3 双树复小波分解的细节系数

Fig. 3 The detail coefficients of the dual-tree complex wavelet decomposition

2 仿真实验

对照 X 射线能量表: K 元素的 K_α 为 3.313 keV, K_β 为

3.589 keV, 能量相差 276 eV; Fe 元素的 K_β 为 7.057 keV 和 Co 元素的 K_α 为 6.930 keV, 他们之间的能量差为 127 eV 等。当光谱仪测量试样中包含上述元素时,光谱谱峰会严重重叠。已知一组 K 系谱线不重叠的光谱,识别其能量峰道址

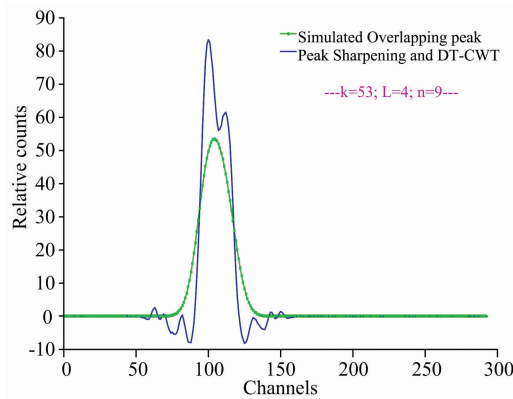


图 4 低分离度 ($R_s=0.38$) 重叠峰分解结果

Fig. 4 Decomposed results of low-resolution overlapping peak ($R_s=0.38$)

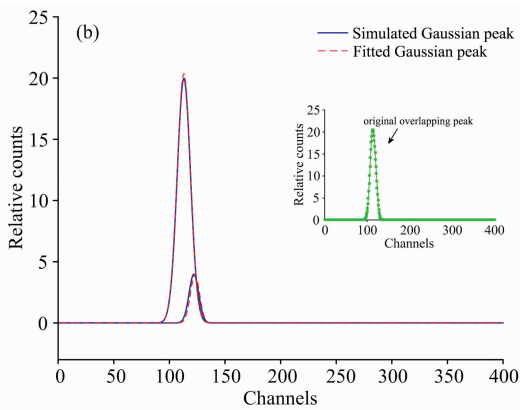
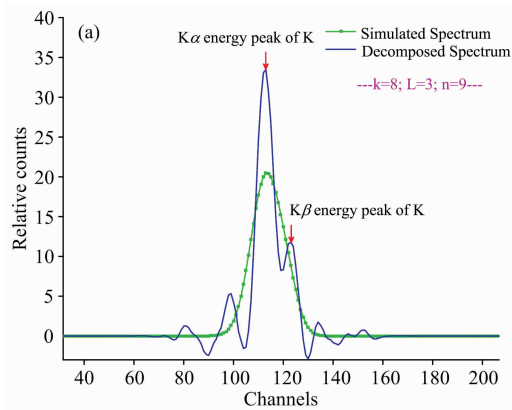


图 5 模拟重叠光谱分解 (a) 结果和特征峰拟合 (b) 结果

Fig. 5 Results of simulated spectrum decomposition (a) and characteristic peak fitting (b)

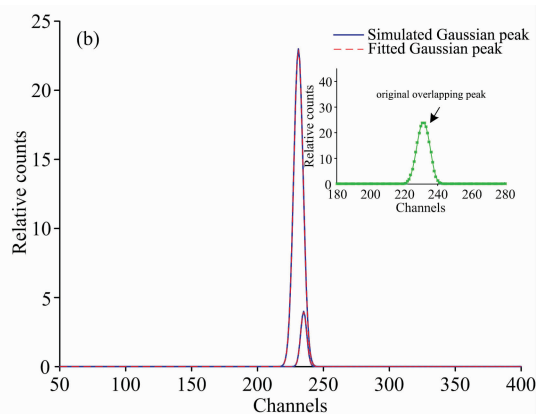
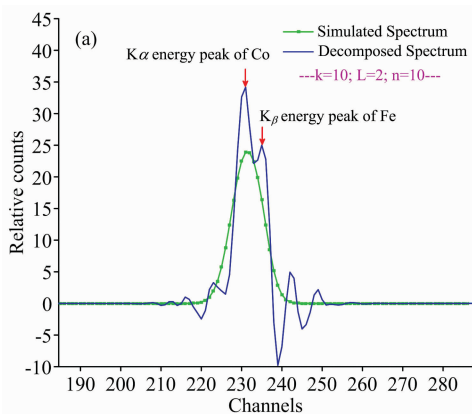


图 6 模拟重叠光谱分解 (a) 结果和特征峰拟合 (b) 结果

Fig. 6 Results of simulated spectrum decomposition (a) and characteristic peak fitting (b)

作为标准能量峰道址, 进行能量线性刻度: $E = 0.0307 \text{ keV} \cdot \text{ch}^{-1}$ ($0 \sim 5 \text{ ch}$ 的相对计数值为噪声, 无实际意义)。即 K 元素 K_α 能量峰道址与其 K_β 能量峰道址分别为 $113(+5)$ 与 $122(+5)$; Fe 元素 K_β 能量峰道址与 Co 元素 K_α 能量峰道址分别为 $235(+5)$ 与 $231(+5)$ 。用式(4)模拟 X 射线荧光光谱中存在的两组低分离度重叠峰, 模拟表达式如式(8)和式(9)。采用峰锐化法结合双树复小波变换对两组模拟重叠光谱进行分解, 如图 5 和图 6 为重叠峰分解和特征峰拟合的结果。

$$y = 20e^{\frac{-(x-113)^2}{2 \times (6)^2}} + 4e^{\frac{-(x-122)^2}{2 \times (4.3)^2}} \quad (8)$$

$$y = 23e^{\frac{-(x-231)^2}{2 \times (3.6)^2}} + 4e^{\frac{-(x-235)^2}{2 \times (2.3)^2}} \quad (9)$$

如图 5 和图 6 所示, 模拟 X 射线荧光光谱的重叠峰都实现了分解。图 6 中, 重叠峰的分离度 R_s 已经低至 0.34。识别分解后信号的峰位, 并求出拟合后的峰面积。结果如表 1 所示, 峰位和峰面积的相对误差分别在 1% 和 6% 以内。结果表明, 峰锐化法结合双树复小波变换能较好的分解 X 射线荧光光谱中的低分离度重叠峰, 具有可行性。

3 实测 X 射线荧光光谱重叠峰分解结果

实验室采用 Si-PIN 探测器测量样品, 受测量环境的影

响, 实测谱线的分辨率达到了 340 eV 左右。图 7(a) 为实测的 Ca 元素 X 射线荧光光谱。可以看出: 该谱线存在严重重叠且无法识别出 K_β 能量峰的位置。先对光谱进行平滑以及扣除本底处理, 再用峰锐化法结合双树复小波变换分解重叠

表 1 峰位、峰面积误差分析

Table 1 Error analysis of peak position and peak area

低分离度 重叠峰	模拟重叠峰 1		模拟重叠峰 2	
	K 元素的 K _α 能量峰	K 元素的 K _β 能量峰	Co 元素的 K _α 能量峰	Fe 元素的 K _β 能量峰
能量/keV	3.313	3.589	6.930	7.057
标准峰位值	113	122	231	235
实验峰位值	113	123	231	235
相对误差/%	0	0.8	0	0
标准峰面积	300.8	43.1	207.5	23.1
实验峰面积	305.0	40.6	207.5	23.1
相对误差/%	1.4	5.8	0	0

光谱, 重叠峰分解结果如图 7(b)所示。

已知实测光谱与上述进行能量刻度的光谱是在同一仪器

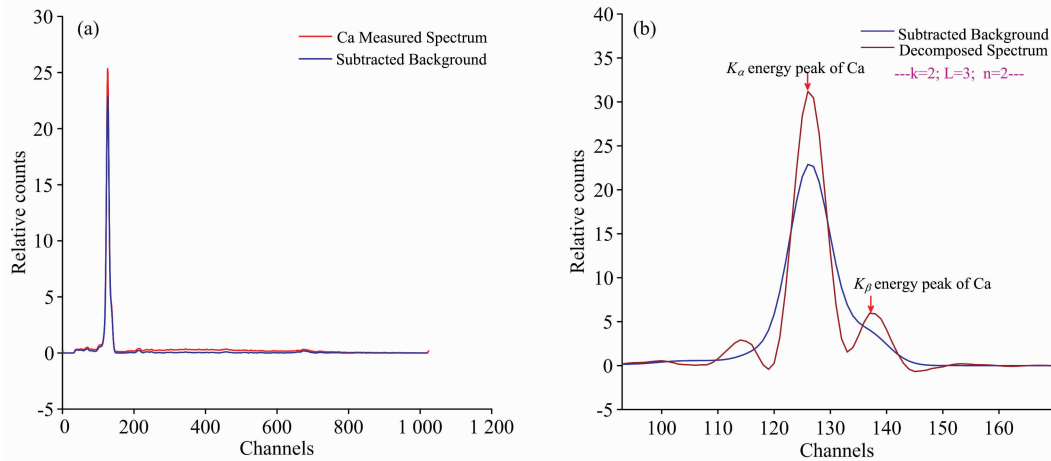


图 7 实测的 Ca 元素 X 射线荧光光谱和分解结果

Fig. 7 Measured Ca X-ray fluorescence spectral and decomposition result

4 结 论

研究了峰锐化法以及双树复小波变换分解重叠峰的原理, 提出了一种峰锐化法结合双树复小波变换分解低分离度重叠峰的新方法。通过仿真实验结果表明, 该方法能够实现

References

[1] DONG Da-chuan, KONG Zhen, YANG Wei-xi, et al(董大川, 孔 振, 杨伟晰, 等). Journal of Zhejiang A&F University(浙江农林大学学报), 2011, 28(6): 893.

[2] LI Yu, WANG Sheng-wei, LIN Zhao-pei(李 钰, 王圣伟, 林兆培). Journal of East China University of Science and Technology • Natural Science Edition(华东理工大学学报 • 自然科学版), 2014, 40(6): 752.

[3] FENG Fei, WANG Fu-bei, XIE Fei, et al(冯 飞, 王府北, 谢 非, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2015, 44(6): 0630003.

[4] He Jianfeng, Yang Yaozong, Qu Jinhui, et al. Nuclear Science and Techniques, 2016, 27(3): 111.

[5] He Jianfeng, Wu Qifan, Cheng Jianping, et al. Nuclear Science and Techniques, 2016, 27(4): 76.

[6] LIN Zhao-pei, LI Yu, WU Hui-wen(林兆培, 李 钰, 吴慧文). Journal of East China University of Science and Technology • Natural Science Edition(华东理工大学学报 • 自然科学版), 2014, 40(1): 91.

[7] LUO Hai-jun, LIAO Yong, PAN Hai-tao, et al(罗海军, 廖 勇, 潘海涛, 等). Journal of Electronics & Information Technology(电子与信息学报), 2018, 40(8): 1847.

[8] ZHU Chen-chao, WANG Ai-min, XU Long(朱晨超, 王爱民, 徐 龙). Measurement & Control Technology(测控技术), 2018, 37

和相同测试环境下测得的, 即该光谱的标准峰位仍然可用上述能量刻度公式求出。识别分解后光谱的峰位, 结果如表 2 所示: Ca 元素的 K_α 能量峰与其 K_β 能量峰分解后的峰位相对误差分别为 0.8% 与 0.7%。结果证明了峰锐化法结合双树复小波变换能够分解 X 射线荧光光谱中的低分离度重叠峰且分解结果较精确, 具有实用性。

表 2 峰位值结果分析

Table 2 Peak position analysis

	Ca 元素的 K _α 能量峰	Ca 元素的 K _β 能量峰
能量/keV	3.691	4.012
标准峰位值	125	136
检测峰位值	126	137
相对误差/%	0.8	0.7

(10): 85.

- [9] ZHAO Feng-kui, WANG Ai-min(赵奉奎, 王爱民). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2015, 35(7): 10.
- [10] Selesnick I W, Baraniuk R G, Kingsbury N C. IEEE Signal Processing Magazine, 2005, 22(6): 123.
- [11] TAO Wei-liang, LIU Yan, WANG Xian-pei, et al(陶维亮, 刘 艳, 王先培, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(12): 3664.
- [12] Kingsbury N. Proceedings 2000 International Conference on Image Processing, 2000. 375.

Research on a Decomposing Method of Low-Resolution Overlapping Peaks in X-Ray Fluorescence Spectra

ZHOU Shi-rong^{2,3}, HE Jian-feng^{1,2,3*}, REN Yin-quan^{2,3}, WANG Xue-yuan^{1,2}, YE Zhi-xiang^{2,3}

1. Fundamental Science on Radioactive Geology and Exploration Technology Laboratory, East China University of Technology, Nanchang 330013, China
2. Jiangxi Engineering Laboratory on Radioactive Geoscience and Big Data Technology, East China University of Technology, Nanchang 330013, China
3. Information Engineering College, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

Abstract Since the element's own characteristic X-rays with low atomic number and the characteristic X-rays between different elements interfere with each other, the measured spectra will be seriously overlapped due to the limitation of the energy resolution of the instrument. In this paper, chromatographic resolution R_s is used to calculate the separation degree of spectral peaks. Taking the overlapping peaks with R_s below 0.5 as the research object, a new method of decomposing low-resolution overlapping peak by using a peak sharpening method combined with the double-tree complex wavelet transform method is proposed, which is verified by decomposing the simulated X-ray fluorescence spectra and the measured X-ray fluorescence spectra. First, based on the principle introduction of the peak sharpening method and the double-tree complex wavelet transform to decompose overlapping peak in detail, the simulation results showed that when $R_s=0.38$, both methods can not decompose the overlapping peaks with low-resolution separately. However, the spectrum processed by the peak sharpening method not only retains the peaks position characteristics of the original spectrum, but also has the phenomenon that the resolution becomes larger. Therefore, it can realize the initial sharpening of the low-resolution overlapping peak by adjusting the weight of the peak sharpening method, then, using the double-tree complex wavelet transform is performed on the sharpened spectrum. The results showed that the simulated overlapping peak is decomposed. It is proved that the new method is superior to the decomposition of low-resolution overlapping peak. Wherein, the decomposing level of the double-tree complex wavelet is set to 2~6, the first level selects the near_sym_b filter, the higher level selects the qshift_d filter, and when the detail coefficient magnification is set to 1~10, the decomposing results of the overlapping peak is more accurate. Second, the overlapping spectrum of the K_α energy peak and the K_β energy peak of K ($R_s=0.44$) and the overlapping spectrum of the K_β energy peak of Fe and the K_α energy peak of Co ($R_s=0.34$) are simulated. The new method is used to decompose the spectra, and the two overlapping spectra are decomposed. The relative error of peak position and peak area of the decomposed spectra is within 1% and 6% respectively, which verified the feasibility of the new method to decompose the low resolution overlapping peaks in the spectrum. Finally, the actual measurement Ca X-ray fluorescence spectrum is decomposed by a new method, and the errors of the peak position are 0.8% and 0.7% respectively. The results showed that the peak sharpening method combined with the double-tree complex wavelet transform can effectively decompose the low-resolution overlapping peaks, and it has practicality in solving the problem of severe overlapping of X-ray fluorescence spectra.

Keywords X-ray fluorescence spectrum; Low-resolution overlapping peak; Peak sharpening; The double-tree complex wavelet transform; Overlapping peak decomposition

* Corresponding author

(Received Mar. 25, 2019; accepted Jul. 20, 2019)