

一种低原子序数元素 EDXRF 的多次导-样条小波解析方法研究

吴廉晖^{1, 2, 3}, 何剑锋^{1, 2, 3*}, 周世融^{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 能量色散 X 射线荧光(EDXRF)光谱分析待测元素的信息主要反映在能谱的特征峰峰位以及特征峰净峰面积中。对于特征峰的准确检测是 EDXRF 光谱分析的关键。特征 X 射线之间的能量在低原子序数元素中相差很小, 在实际测量过程中由其他一些因素干扰会导致 EDXRF 光谱中特征峰产生严重重叠, 以 EDXRF 光谱中低序列元素的重叠峰作为研究对象, 提出一种四次导数结合三样条小波变换处理低序列元素重叠峰的新方法。通过数学模型模拟重叠峰检测了该方法的可行性, 并仿真了实测 X 荧光光谱数据进行检测得到良好的效果, 通过使用了 CIT-3000SY X 荧光元素录井仪实测 T 铅黄铜数据和混合轻元素数据荧光光谱作为验证。首先, 介绍导数法以及三样条小波法分解重叠的原理。导数法阶数越高信号越畸形但可以有效提高重峰分离度, 而三样条小波变换对低分离度重峰处理较为无力但能有效的保持峰型。通过 Tsallis 峰信号模拟重叠峰, 模拟出 3 个峰信号, 第 1 个峰和第 2 个峰的分度度 $R=0.33$, 第 2 个峰和第 3 个峰的分度度 $R=0.67$, 导数处理后信号任仍具有一部分重叠, 但是导数处理后不仅保留了信号的峰位, 且出现了分离度变大的现象, 而三样条小波对低分离度重叠峰的分解较为无力, 但是对于分离度较大的重叠峰具有较好的效果, 信号通过四次导数增加分离度再进行三样条小波变换, 通过调节样条小波分解层次的次数, 然后对分解出的高频信号采取适当的系数进行放大, 最后进行信号重构。实验实现了对模拟信号的分解。验证了此方法针对重叠峰分解具有可行性。实验采用分解 4 层的三样条小波变换以及放大 6 倍的高频信号。然后, 处理仿真 K 元素的重叠光谱, 实现了重叠峰的分解, 通过仿真实验表明新方法能准确的识别峰位, 结果表明只有 1% 之内的误差, 证明了新方法对 X 荧光光谱重叠峰分解的适用性。最后用此方法对 CIT-3000SY X 荧光元素录井仪实测 T 铅黄铜元素数据以及混合轻元素数据 X 荧光光谱进行处理, 实现了对重叠峰的分解, 且分解后的峰位误差控制在 1% 之内, 具有较高的准确率。实验结果证明: 四次导数结合三样条小波变换能有效分离重叠峰, 并且在处理 X 荧光光谱的重叠峰分解上具有实用性。

关键词 X 射线荧光光谱; 四次导数; 三样条小波变换; 低分离度重叠峰分解

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2530-06

引言

能量色散 X 荧光分析(EDXRF)技术具有多元素无损测定、快速便携、安全可靠等优势, 引起了矿山采选冶、地质勘探、合金分析检测等诸多领域的广泛关注与应用^[1]。其中, X 荧光光谱的重叠峰分解是至关重要的环节。近年来, 针对这一热点难点问题, 国内外众多专家学者提出了多种解

决方法。主要包括: 傅里叶变换法、导数法^[2-3]、小波变换法^[4-5]、等等。但是傅里叶变换法实际操作中难度过大, 导数法对信噪比要求很高, 小波基的选择对小波变换法起至关重要的作用且重叠峰分离度较低时分峰误差过大。二次微分与近似对称的紧支集正交系列小波变换处理色谱的重叠峰由林兆培^[6]等提出, 但没有对分离度低于 0.4 的重叠峰进行分解且没有进行误差分析。罗海军^[7]等提出峰锐化法, 但易造成峰型失真。传统使用的离散小波处理低分离度重叠峰会造

收稿日期: 2020-07-29, 修订日期: 2020-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(11865002), 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: 吴廉晖, 1996 年生, 东华理工大学信息工程学院硕士研究生 e-mail: 569435013@qq.com

* 通讯作者 e-mail: hjf_10@yeah.net

成重叠现象^[8]。而四次导对比二次微分能有效的提高分离度和去除杂峰,结合三样条小波变换法可以更准确的分离重叠峰。当 X 射线能量与元素接近时,会出现 X 荧光光谱严重重叠甚至完全重叠的情况^[9]。对于低分离度重叠峰难以分离的重点热点问题,本文提出四次导数结合三样条小波变换的新方法处理这一问题。

1 原理

1.1 导数法

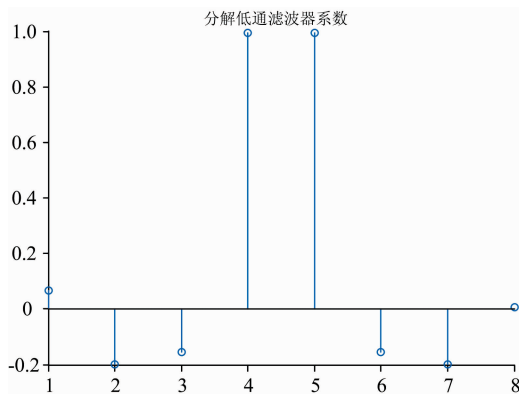
导数的定义:假设一个离散信号为 $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$,那么它的导数谱可以表示为

$$x'_i \approx \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{h} \quad (1)$$

式(1)中, n 为导数阶数, $n \geq 1$; h 为步长。导数谱有如下性质:

- (1)原始信号的极值点为偶数阶导数谱的极值与奇数阶导数谱的零点。
- (2)原始信号的形变点为偶数阶导数谱的零点与奇数阶导数谱的极值点。
- (3)原始信号形状会随着导数阶数的增加造成峰宽窄小、峰型尖锐等现象。

有文献表明,四阶导数法能有效去除谱中的细小杂峰,可将重叠的特征峰分离,四阶导数对重叠峰的分辨效果相较于一阶和二阶导具有更优秀的效果^[10]。导数谱应用于 X 荧光光谱特征峰的解析理论已经十分成熟。由导数性质可知,经导数处理之后的信号极值点以及零点均能表现出来,且使峰型尖锐,实现重叠峰初步分离。但随着导数阶数越高噪声也随之放大,实际使用中效果并不理想,所以急需一种方法让导数发挥作用。



1.2 三样条小波变换理论

对重叠峰处理的结果会随着选用的样条小波基的不同而发生变化。经二阶样条小波处理后的峰型表现为锯齿状,而四阶样条小波处理后会将对峰位造成较大误差^[11]。相较于二阶、四阶样条小波,三阶样条小波分解具有特征峰面积误差较小、特征峰位置基本不变的优点^[12]。所以选用三阶样条小波基。

(1)样条小波的性质和定义

利用小波变换对 EDXRF 光谱分析的基本思路为:首先选择适当的父函数和母函数,然后将原始信号进行离散小波变换,得到不同尺度上的信息,其中高频部分代表能谱峰信号,最后对高频信号进行乘以一个加权系数而将其进行分解。

设 m 为自然数,则定义 m 阶 B 样条 $N_m(x)$ 如下

$$N_1(x) = \begin{cases} 1 & x \in [0,1) \\ 0 & \text{其他} \end{cases} \quad (2)$$

$$N_m(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} N_m(x-t)N_1(t)dt \\ = \int_0^1 N_m(x-t)dt, m > 1 \quad (3)$$

B 样条小波可以通过递推得到,首先,取 $N_1(x)$ 为 Haar 尺度函数,然后通过 $N_{m-1}(x)$ 和 $N_1(x)$ 作卷积来定义 $N_m(x)$ 。如果将式(2)中取

$$M_1(x) = \begin{cases} 1 & x \in [-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}] \\ 0 & \text{其他} \end{cases} \quad (4)$$

并定义 $M_m(x) = \int_{-1/2}^{1/2} M_m(x-t)dt, m > 1$ 。这时,称 $M_m(x)$ 为 m 阶中心 B 样条。

图 1 和图 2 中的高通与低通滤波器系数取自三阶样条小波 bior3.5。

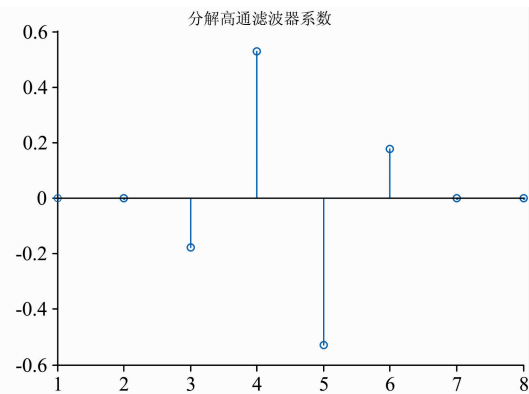


图 1 分解低通滤波器与高通滤波器系数

Fig. 1 Decompose low pass filter and high pass filter coefficients

(2)以下为四阶导数法结合三阶 B 样条小波算法实现步骤:

第 1 步,对待测信号进行四次导数初步处理,提高重叠峰分离度;

第 2 步,对处理后信号进行多分辨分析,找出最佳的重叠峰高频细节信号;

第 3 步,取一个加权因子对得到的高频细节信号进行一定的放大;

第 4 步,通过重构低通与高通滤波器系数对多分辨分析后的离散信号进行重构,最终得到分离之后的重叠峰。

1.3 四次导结合三样条小波变换分解低分离度重叠峰

式(5)中 R 为描述相邻两峰之间重叠度的一个指标^[13],

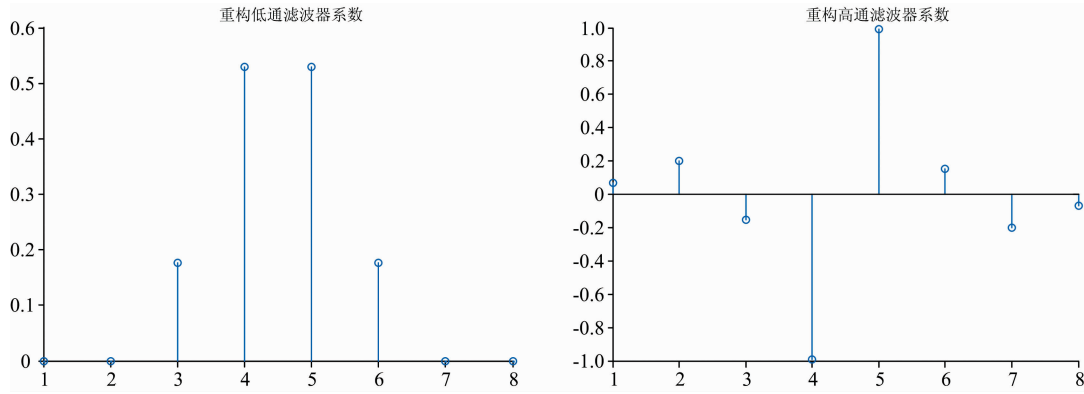


图 2 重构低通滤波器与高通滤波器系数

Fig. 2 Reconstructed low pass filter and high pass filter coefficients

其定义为

$$R = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2(\sigma_1 - \sigma_2)} \quad (5)$$

R 趋近于 0 则表明重叠峰重叠程度越高。

在实验建模中,通常模拟重叠峰的函数分别是 Lorentzian 峰信号、Gaussian 峰信号^[14]以及 Tsallis 峰信号^[15]。

Gaussian 峰信号

$$f(x) = Ae^{-(x-\mu)^2/(2\sigma^2)} \quad (6)$$

Lorentzian 峰信号

$$f(x) = A\sigma^2 / [(x-\mu)^2 + \sigma^2] \quad (7)$$

Tsallis 峰信号

$$f(x) = A \left[1 + \frac{q-1}{3-q} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2} \right]^{-\frac{1}{q-1}} \quad (8)$$

式(6)~式(8)中, σ 是峰的宽度, A 为峰值, μ 是峰的顶点位置。而 Gaussian 峰和 Lorentzian 峰可以通过 Tsallis 峰调节 q 得到。当 q 接近 1 为 Gaussian 峰, $q=2$ 的时候为 Lorentzian 峰。综上所述,采用 Tsallis 峰函数进行模拟更具有说服力。

取 $q=1.8$, 同时取 A 的值分别为 2, 1.5, 1.5。 σ 分别取 4, 2, 1。 μ 分别取 20, 24, 28。即峰位为 20, 24, 28。而峰 1 和峰 2 的 R_1 为 0.33, 峰 2 和峰 3 的 R_2 为 0.67。图 3 可以看出第 1 个峰与第 2 个峰严重重叠, 第 2 个峰与第 3 个峰部分重叠, 模拟信号更接近实测信号。

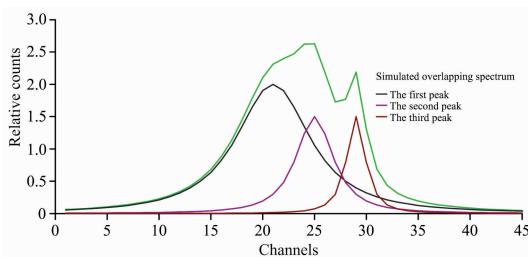


图 3 模拟信号重叠峰

Fig. 3 Analog signal overlap peak

进行四阶导初步处理后能清楚的辨别峰位以及峰数量, 所以利用四阶导进行初步处理是可行的, 但是经过初步处理之后模拟信号存在部分重叠, 因此需要结合另一种方法进行

进一步的处理。

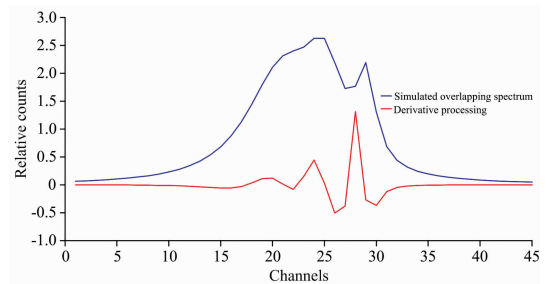


图 4 四次导初步处理模拟信号

Fig. 4 The fourth derivative processes the signal

通过对模拟信号进行四阶导初步处理再进行三样条小波处理, 模拟信号峰的峰位为 20, 24, 28。处理后的峰位为 19.9, 24.2 和 27.8, 峰位的误差分别为 0.05%, 0.83% 以及 0.71%。处理后的特征峰峰位误差较小, 满足进行定量定性分析要求。模拟实验结果证明四次导结合三样条小波变换可以有效分解低分离度重叠峰。

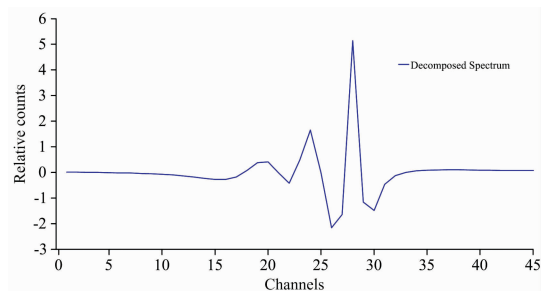


图 5 重叠峰分解模拟结果

Fig. 5 Overlapping peak decomposition results

表 1 峰位结果分析

Table 1 Peak position analysis

	重叠峰峰 1	重叠峰峰 2	重叠峰峰 3
标准峰位(道址)	20.0	24.0	28.0
检测峰位(道址)	19.9	24.2	27.8
误差/%	0.50	0.83	0.71

2 实验部分

从 X 射线能量表可知：K 元素的 $K_{\alpha}K_{\beta}$ 分别为 3.313 和 3.589 keV，能量仅差 0.279 keV；在实测 K 元素的过程中，由于能量差过小，会导致特征峰产生严重重叠。已知一组 K 系谱线不重叠的光谱，识别其能量峰道址为标准能量峰道址，用 $E=0.0307 \text{ keV} \cdot \text{ch}^{-1}$ 进行能量线性刻度。K 元素的 $K_{\alpha}K_{\beta}$ 能量道址分别为 113 和 122。用式(8)进行模拟 EDXRF 光谱中的低分离度重叠峰。 $K_{\alpha}K_{\beta}$ 能量峰的比值为 5 : 1。模拟表达式如式(9)所示，结果如图 6 所示。

$$f(x) = 20 \left[1 + \frac{1.8 - 1}{3 - 1.8} \frac{(x - 113)^2}{(5.3)^2} \right]^{\frac{-1}{(1.8-1)}} + 4 \left[1 + \frac{1.8 - 1}{3 - 1.8} \frac{(x - 122)^2}{(3.8)^2} \right]^{\frac{-1}{(1.8-1)}} \quad (9)$$

如图 6 所示，模拟 EDXRF 光谱的重叠峰得到了分解，且图 6 中的原始谱线中的重叠峰几乎完全重叠。使用寻峰法获得分解后的峰位，结果如表 2 所示，仿真 K 元素的重叠峰分解后的峰位结果误差小于 1%。结果表明，四次导结合三样条小波变换能较好的分解 EDXRF 光谱中的重叠峰。

表 2 峰位结果分析

Table 2 Peak position analysis

	模拟 K 的 K_{α} 能量峰	模拟 K 的 K_{β} 能量峰
能量/keV	3.313	3.589
标准峰位(道址)	113	122
检测峰位(道址)	112	121
误差/%	0.88	0.81

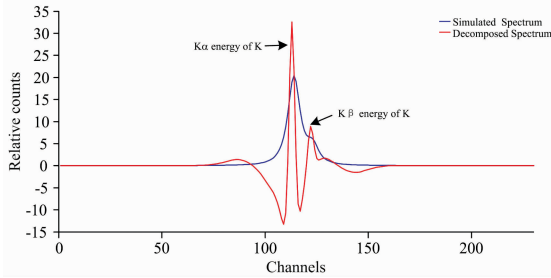


图 6 重叠峰分解仿真结果

Fig. 6 Overlapping peak decomposition results

3 结果与讨论

在本实验中采用的是 CIT-3000SY X 荧光元素录井仪实

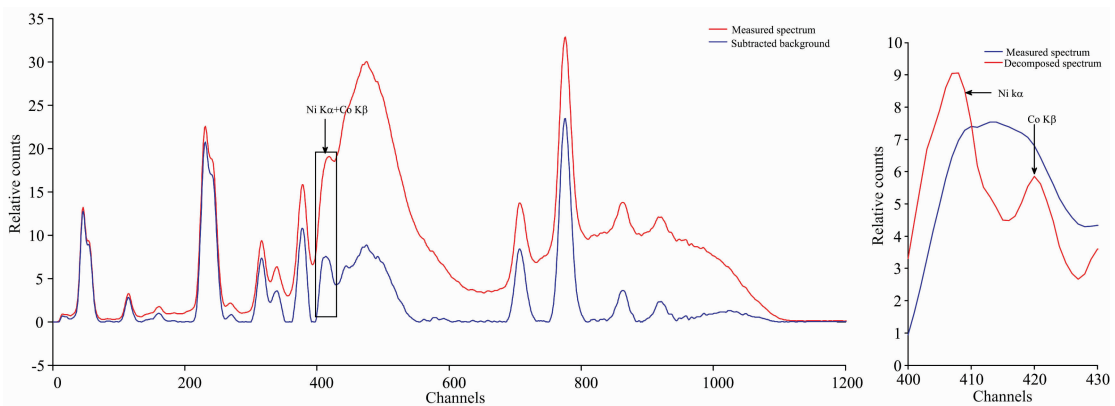


图 7 实测 T 铅黄铜元素 EDXRF 光谱重叠峰分解结果

Fig. 7 Decomposed results of measured T Leaded brass X-ray fluorescence spectrum

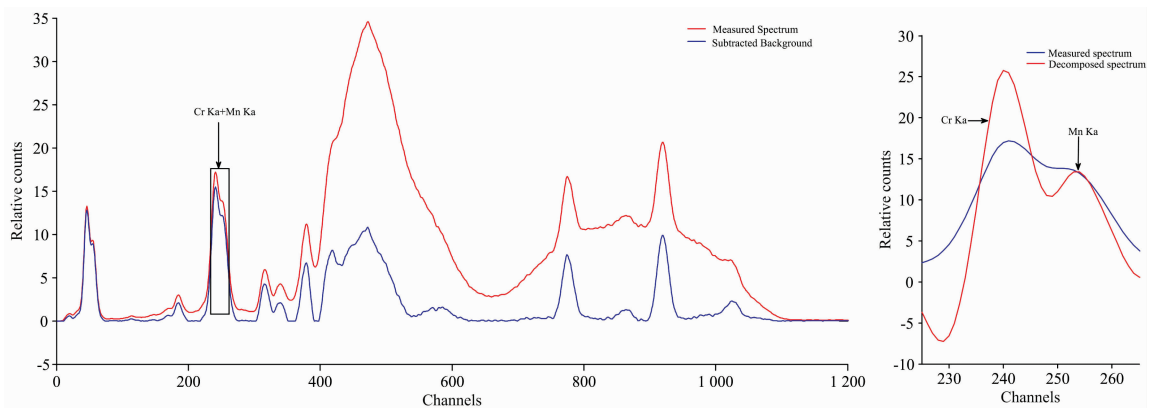


图 8 实测轻元素 EDXRF 光谱与分解结果

Fig. 8 X-ray Fluorescence spectrum of light element and Overlapping peak decomposition results

表 3 峰位值结果分析
Table 3 Peak position analysis

	Ni 的 K_{α} 峰	Co 的 K_{β} 峰	Cr 的 K_{α} 峰	Mn 的 K_{α} 峰
能量/keV	7.477	7.649	5.414	5.898
标准峰位(道址)	410	419	241	254
检测峰位(道址)	408	420	242	255
误差/%	0.5	0.2	0.4	0.4

测的 T 铅黄铜元素数据以及混合轻元素数据, 在 T 铅黄铜数据中在道址 400~430 之间 Ni 的 K_{α} 以及 Co 的 K_{β} 能量分别为 7.477 和 7.649 keV, 仅相差 0.172 keV, 处于严重重叠状态。而在轻元素数据中, 可以观察到在道址 230~270 之间的 Cr 和 Mn 元素存在严重重叠, 能量相差 0.484 keV, 对元素辨别造成较大困难。本组对这两组数据已经进行过谱光滑本底扣除等预处理, 然后进行四阶微分结合三样条小波分解, 其中使用 4 层的小波分解以及 6 倍的高频细节信号方法系数。分解结果如图 7 和图 8 所示。

References

- [1] CAO Li-guo(曹利国). Energy Dispersive X-ray Fluorescence Method(能量色散 X 射线荧光方法). Chengdu: Chengdu University of Science and Technology Press(成都: 成都科技大学出版社), 1998. 3.
- [2] 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.
- [3] Medeghini L, Mignardi S, De Vito C, et al. Microchemical Journal, 2016, 125: 224.
- [4] 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(华东理工大学学报 • 自然科学版), 2014, 40(6): 752.
- [5] 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): 0630001.
- [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(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] ZHAO Feng-kui, WANG Ai-min(赵奉奎, 王爱民). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2015, 35(7): 10.
- [9] ZHOU Shi-rong, HE Jian-feng, REN Yin-quan, et al(周世融, 何剑锋, 任印权, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(4): 1221.
- [10] YU Xin-yan, LIU Jian, YU Kun-yong, et al(俞欣妍, 刘 健, 余坤勇, 等). Journal of Northwest Forestry University(西北林学院学报), 2017, 32(3): 7.
- [11] ZHAO Feng-kui, WANG Ai-min(赵奉奎, 王爱民). Nuclear Techniques(核技术), 2013, 36(10): 54.
- [12] Wu S G, Nie L, Wang J W, et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 508: 11.
- [13] DU Yue, MENG Xiao-chen, ZHU Lian-qing(都 月, 孟晓辰, 祝连庆). Journal of Applied Optics(应用光学), 2019, 40(3): 461.
- [14] He Jianfeng, Yang Yaozong, Qu Jinhui, et al. Nuclear Science and Techniques, 2016, 27(3): 58.
- [15] LI Yuan-lu, YU Sheng-lin, ZHENG Gang(李远禄, 于盛林, 郑 罡). SCIENCE IN CHINA (SERIES B)(中国科学 B 辑: 化学), 2007, 37(4): 361.

已知 Ni 的 K_{α} 标准峰位道址为 410, Co 的 K_{β} 的道址为 419, 用寻峰法识别分解后的光谱峰位道址为 408 和 420, 误差仅为 0.5%, 0.2%, Cr 标准峰位道址为 241, Mn 的标准峰位道址为 254, 分解后的误差仅为 0.4%。且重叠峰分解效果明显, 结果表明: 四阶导数结合三样条小波分解实际 X 荧光光谱中分离度较低的重叠峰具有精确的结果。

4 结 论

本文分别研究了导数法以及样条小波变换法的基本原理, 结合两种方法的优点提出了四阶导数结合三样条小波变换处理低分离度重叠峰的新方法。通过模拟实验证明可以有效分解重叠峰。然后, 用此方法处理了仿真能量色散 X 荧光光谱以及实测 EDXRF 光谱, 都实现了重叠峰的分解且误差较小, 可以实现元素的辨别。结果证明: 此方法能有效的分解分离度较低的重叠峰, 且在解决 EDXRF 光谱的重叠峰现象具有实用性。

A Multi-Derivation-Spline Wavelet Analysis Method for Low Atomic Number Element EDXRF

WU Lian-hui^{1, 2, 3}, HE Jian-feng^{1, 2, 3*}, ZHOU Shi-rong^{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 The information of elements to be measured in the energy dispersion X-ray fluorescence(EDXRF) spectrum is included in the characteristic peak position and the characteristic peak net peak area. Accurate detection of characteristic peaks is the key to energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. The energy difference between the characteristic X-rays of many low sequence elements is very small, there are many kinds of interference in the process of fluorescence spectrum generation, resulting in serious overlapping peaks of measured X-ray fluorescence data, in this paper, overlapping peaks are taken as the research object, this paper presents a method to deal with overlapping peaks by combining the fourth derivative with the three-spline wavelet transform. The effectiveness of the method was tested by simulating overlapping peaks. The data of X-ray fluorescence spectrum and measured data are verified and analyzed. Firstly, the principle of the derivative method and three-spline wavelet method to decompose overlap is introduced in detail. The higher the derivative order, the more distorted the signal, but it can effectively improve the separation degree of the overlapping peak. The three-spline wavelet transform is weak for the to deal with peak with low separation degree, but it can effectively maintain the peak shape. By simulating the data. Among the three overlapping peaks, the separation degree of peak 1 and peak 2 is $R=0.33$. The separation degree of peak two and peak three $R=0.67$, after the fourth derivative there is some overlap in the signal, but the fourth derivative not only retains the peak position of the signal, and the degree of separation increases. Combined with the characteristics of the three-spline wavelet transform, by adjusting the value of the decomposition hierarchy, and reconstructed by scaling up the high frequency signal by a factor greater than 1, the simulated overlapping peaks are decomposed. The number of decomposition layers of the three-spline wavelet is four, and the amplification factor of high frequency is six times. Then, the overlapping spectrum of element K is simulated. The decomposition of overlapping peaks is realized. The simulation results show that the new method can accurately identify the peak position, and the error is within 1%. The applicability of the new method to X-ray fluorescence spectrum overlap peak decomposition is proved. It is verified that this method is feasible to decompose overlapping peaks. The last, is the Ca element X-ray fluorescence spectrum data and Mixed light element X-ray fluorescence spectrum data detected by the CIT-3000SY X-ray fluorescence element logging instrument were processed. Now the decomposition of the overlapping peaks and the peak position error after decomposition are controlled within 1%, with high accuracy. The experimental results show that: The fourth derivative combined with three-spline wavelet transform can effectively separate overlapping peaks. And it is practical to deal with the overlapping peak decomposition of X-ray fluorescence spectrum.

Keywords X-ray fluorescence spectrum; Four times the derivative; Three spline wavelet; Low separation overlap peak decomposition

(Received Jul. 29, 2020; accepted Dec. 6, 2020)

* Corresponding author