

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2023.06.002

激光诱导击穿光谱的 Gold 去卷积算法 自动寻峰

王永祥^{1*}, 姚明印², 陈万钧¹

(1 江西环境工程职业学院通讯与信息学院, 江西 赣州 341000;

2 江西农业大学, 江西省高校生物光电及应用重点实验室, 江西 南昌 330045)

摘要: 为提高激光诱导击穿光谱 (LIBS) 寻峰中重叠谱的分辨能力并抑制随机噪声的干扰, 提出用 Gold 去卷积算法结合平滑处理的自动寻峰方法。对于标准样品 NIST 1256b 和 NIST 1762 的 LIBS 光谱, 先进行平滑处理, 然后采用高斯形系统函数去卷积, 最后用五点法对去卷积结果进行自动寻峰。实验研究了平滑处理结合不同半峰全宽 (FWHM) 的系统函数对重叠峰分辨能力和抗随机噪声干扰能力的影响。结果表明, 采用 0.140 nm (比弱峰的 FWHM 稍大) 作为 Gold 去卷积系统函数的 FWHM, 结合平滑处理能取得高达 0.039 nm 的重叠谱分辨能力, 且寻峰峰位、峰值、曲线拟合与 NIST 数据库的数据都能较好地吻合。研究初步表明基于 Gold 去卷积算法的自动寻峰可应用于 LIBS 数据处理。

关键词: 光谱学; 光谱自动寻峰; 激光诱导击穿光谱; Gold 去卷积算法; 重叠峰分辨

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-5461(2023)06-00816-11

Automatic peak detection of laser-induced breakdown spectroscopy using Gold deconvolution algorithm

WANG Yongxiang^{1*}, YAO Mingyin², CHEN Wanjun¹

(1 School of Communication and Information, Jiangxi Environmental Engineering Vocational College, Ganzhou 341000, China;

2 Key Laboratory of Optics-Electrics Application of Biomaterials of Jiangxi Province, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: To effectively identify the overlapped peaks and diminish the interference of random noise in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), an automatic peak detection method using Gold deconvolution algorithm combined with smoothing is proposed. For the LIBS of standard samples NIST 1256b and NIST 1762, smoothing is performed first, followed by deconvolution using Gaussian system function, and finally, five-point method is used to detect the peak automatically from the deconvolution results. Thus, the effect of smoothing combined with system functions with different full width at half maximum (FWHM) on the ability to identify overlapped peaks and reduce the interference of random

基金项目: 国家自然科学基金 (31772072)

作者简介: 王永祥 (1975 -), 江西遂川人, 硕士, 副教授, 主要从事激光诱导击穿光谱分析方面的研究。E-mail: wyxjx@163.com

收稿日期: 2022-03-07; 修改日期: 2022-05-05

*通信作者。

noise is studied experimentally. The results show that when the FWHM of 0.140 nm (slightly larger than that of weak peaks) is used, combined with smoothing, the resolution of Gold deconvolution algorithm to identify overlapped peaks can be up to 0.039 nm, and the wavelength, intensity of the peaks, as well as curve fitting, are well matched with NIST database. The preliminary results indicate that the automatic peak detection based on Gold deconvolution algorithm can be applied to LIBS data processing.

Key words: spectroscopy; automatic peak detection; laser-induced breakdown spectroscopy; Gold deconvolution algorithm; resolving overlapped spectra

0 引言

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 作为一种新兴的光谱分析技术, 具有无需复杂的样品前处理、原位、在线、实时分析、远程检测等优点, 因此在各种材料物质成分分析领域具有广泛的应用^[1-4]。过去20年, LIBS主要用于生产控制和产品分析^[5,6]、环境分析^[7-9]等方面。研究人员设计了各种装置以提高LIBS光谱采集的效率^[10,11], 同时采用各种算法提高LIBS分析的可靠性。Zhou等^[12]建立了基于粒子群算法-支持向量机智能算法的LIBS定量分析模型, 得到测试集均方根误差为7.83 $\mu\text{g/g}$; Yuan等^[13]采用多元线性回归算法和反向传播算法, 有效降低了随机误差造成的不利影响; Zhang等^[14]使用含动量因子的自适应学习率三层BPNN算法, 其LIBS分析结果与原子吸收分光光度法的检测结果相比误差仅为8.32%; Liu等^[15]用离散小波变换结合Richardson-Lucy去卷积的算法对光谱干扰进行校正, 分析结果的交互验证均方根误差有明显改善。在光谱分析过程中, 需要方便可靠的寻峰方法以确定特征谱线信息。Wang等^[16]提出了一种综合利用高斯小波Gaus2和一阶导数对X射线荧光光谱进行寻峰的自适应算法, 该算法可对所有分解尺度的小波变换系数谱进行寻峰, 其效果优于常规小波变换寻峰法; Chen等^[17]采用连续小波变换, 通过参数优化和脊线校正实现对LIBS光谱数据的自动寻峰, 该方法可以有效抑制光谱背景和噪声产生的干扰, 寻峰准确率较高, 同时具备较强的重叠峰分辨能力。

Gold去卷积算法分离重叠谱线的能力强, 去卷积后的谱线非常窄, 适合用三点法或五点法自动寻峰。基于此, 本文采用Gold去卷积算法^[18]和五点法对LIBS自动寻峰, 先对谱线进行平滑处理, 以高斯函数产生去卷积系统函数, 调整系统函数的半峰全宽 (FWHM) 以提高算法的重叠峰分辨能力和抗噪声能力。将自动寻峰结果及曲线拟合结果与NIST数据进行比较, 得到最佳的Gold去卷积自动寻峰参数, 此时Gold去卷积算法具有收敛快、重叠谱识别能力强、识别出的峰位和峰值可靠等优点。

1 理论方法

光谱仪得到的光谱测量结果可以看成LIBS原始光谱与光谱仪系统函数卷积的结果, 用矩阵表示为

$$Y = H \otimes X, \quad (1)$$

式中: Y 为光谱仪得到的测量结果, 其维数为 $N \times 1$; H 为光谱仪系统函数, 其维数为 $N \times M$; X 为LIBS原始光谱, 其长度为 $M \times 1$ 。(1)式可以通过基本形式的Van Cittert迭代算法^[18]

$$X^{(n+1)} = X^{(n)} + U(Y - H^T \cdot H \cdot X^{(n)}) \quad (2)$$

求解。式中 n 为迭代次数, 松弛因子 $U \leq 2/\lambda_{\max}$ (λ_{\max} 为 $H^T \cdot H$ 的最大特征值), H 是用系统函数生成的Toeplitz

矩阵。若松弛因子的形式选取为

$$U(i) = \frac{X^{(n)}(i)}{\sum_{m=0}^{M-1} [(H^T \cdot H)_{im} X^{(n)}(m)]}, \quad (3)$$

把(3)式代入Van Cittert迭代算法,能得到(1)式的Gold去卷积算法解,可表示为^[18]

$$X^{(n+1)}(i) = \frac{Y(i)}{\sum_{m=0}^{M-1} [(H^T \cdot H)_{im} X^{(n)}(m)]} X^{(n)}(i). \quad (4)$$

Gold去卷积算法可以用如下步骤实现: 1) 开始; 2) 设置初始解 $X^{(1)} = [1, 1, \dots, 1]$, 选择高斯函数作为系统函数, 选取合适的半峰全宽和较小的常数 d , 根据光谱数据确定迭代次数 N , 用系统函数生成 H , 计算 $H^T \cdot H$; 3) 设置循环次数 R 、迭代变量 j 和 i 的始初值; 4) 计算 $G = \sum_{m=0}^{M-1} [(H^T \cdot H)_{im} X^{(n)}(m)]$; 5) 根据(4)式, 由 $X^{(j)}(i)$, $Y(i)$ 和 G 计算 $X^{(j+1)}(i)$, i 由 1 迭代到 N ; 6) 重复步骤 4)、5), 直到 $j = R$; 7) 计算 $E^{(R)} = \sum_{i=1}^N \text{abs}[X^{(R)}(i) - X^{(R-1)}(i)]$; 8) 判断 $E^{(R)}$ 的值是否小于 d , 否则在步骤 3) 中设置更大的 R 值; 9) 重复步骤 3)~8) 直到解收敛。

上述算法实现过程如图 1 所示。

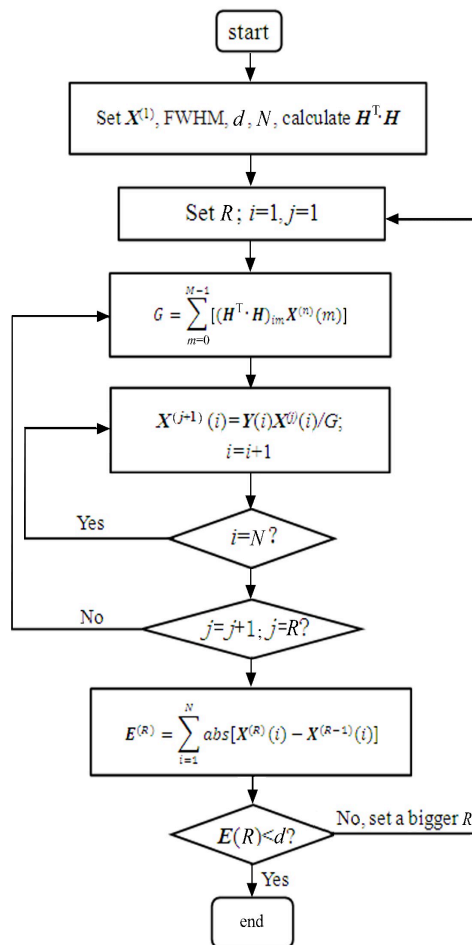


图 1 Gold 去卷积流程图

Fig. 1 Flowchart of Gold deconvolution

2 光谱测量实验

LIBS 实验装置如图 2 所示^[9], 由 KrF 准分子激光器 (Lambda Physik 公司, Compex 205 F 型) 产生用于激发等离子体的激光, 其波长为 248 nm、脉冲持续时间为 25 ns、单脉冲能量为 190 mJ, 激光器工作在外触发模式下进行同步操作。激光束经反射镜反射后由一紫外级石英透镜 (L1 的焦距为 20 cm) 在样品上聚焦为一个 $2\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$ 的光斑, 样品置于旋转平台上以避免过度烧蚀。实验样品为铝合金 NIST 1256b 和铁合金 NIST 1762, LIBS 光谱用于自动寻峰研究。

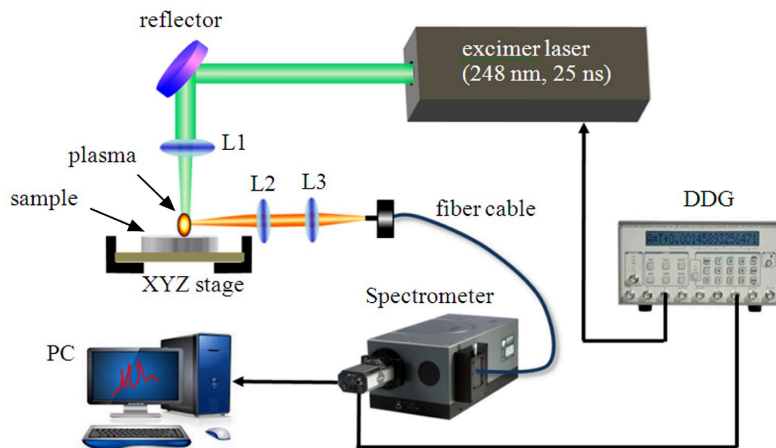


图 2 LIBS 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of LIBS experimental device

等离子体辐射的光谱经透镜 L2 (焦距为 5 cm) 和 L3 (焦距为 10 cm) 聚焦后, 通过光纤耦合到光谱仪系统 (Andor Tech., Shamrock 303i), 2400 线光栅的分辨率为 0.05 nm, 512×512 像素增强型 CCD 检测器 (ICCD: Andor Tech., iStar, DH-712) 连接到光谱仪的出口焦平面上。ICCD 检测器工作于门模式, 延时 t_d 相对于激光脉冲滞后 $1\ \mu\text{s}$, 门宽 t_g 为 $2\ \mu\text{s}$ 。为减少偏差, 所有光谱累计 3 个脉冲, 光谱仪和激光器由一数字延时发生系统 (DG 535, 斯坦福研究系统延时分辨率为 1 ps) 同步。

3 结果和讨论

3.1 光谱测量结果

实验得到的 LIBS 谱线半峰全宽在 $0.130 \sim 0.280\text{ nm}$ 范围, 大部分谱线的峰值在 10^4 数量级, 其半峰全宽在 0.180 nm 左右。基体为铝的样品的 LIBS 谱线有少数强度大于 10^5 arb. units 的谱峰, 其半峰全宽最大能达到 0.280 nm 。光谱信号中包含大量随机噪声和强度在 10^3 arb. units 量级的背景噪声。随机噪声主要包括读出噪声、光子噪声、微通道盘产生的噪声、暗电流噪声和光电阴极暗噪声等, 这些随机噪声可用多次检测求平均的方法减弱, 但是并不能消除。光谱中强度大的谱线会受到自吸收的影响, 自吸收使所测谱线的半峰全宽大而且谱线顶部平缓。由于光谱仪的分辨率有限, 有许多中心波长间隔小的谱线重叠在一起。

3.2 去卷积自动寻峰参数选择

由光谱仪得到的谱线轮廓可看成是光源信号函数和光谱仪系统函数的卷积。本研究提出的去卷积算法中系统函数取高斯函数形式, 在系统函数前加一个合适的系数, 使去卷积前后的谱线强度大致相等。

Gold 去卷积算法具有收敛快的特点。对于分辨率为 0.0196 nm 的上文实验得到的合金样品的光谱, 每次去卷积取 1000 个像素点运算, 当循环次数 $R = 2000$ 时, $E^{(R)}$ 都小于 10, 相当于平均每个像素点的 $E^{(R)}$ 小于 0.01。当 $R = 3000$ 时, $E^{(R)}$ 都小于 1。在 R 足够大 (大于 1500) 时, $E^{(R)}$ 主要来源于波长间隔很小、重叠在一起的谱峰, 包括大量强度小、叠加了随机噪声的背景噪声谱。为实现快速对大量谱线寻峰, 此处取 $R = 2000$, 在主频为 3.3 GHz 的微型计算机的 Matlab 2015a 平台上运行程序, 对每个样品共 1.2×10^4 个像素点的数据寻峰, 所需时间在 2 min 以内。

去卷积自动寻峰实验中, 如果系统函数半峰全宽太小, 受自吸收效应和随机噪声影响的谱线将被识别成两条或两条以上; 如果系统函数半峰全宽太大, 去卷积分辨重叠峰的能力降低。用半峰全宽为 0.130~0.200 nm 的高斯函数作为系统函数进行去卷积自动寻峰, 平滑处理的窗口宽度为 5, 并将寻峰结果与 NIST 数据和曲线拟合结果进行比较。

对于图 3 中样品 NIST 1762 (402.8~403.8 nm) 的谱线, 强峰用半峰全宽为 0.186 nm 的高斯函数拟合, 强度小于 1.4×10^4 arb. units 的峰用半峰全宽为 0.140 nm 的高斯函数去拟合效果最好。参与拟合的谱线中心波长分别为 402.8910、403.0861、403.3201、403.3396、403.4760、403.6515 nm, 强度分别为 2.1×10^3 、 1.95×10^4 、 1.53×10^4 、 5.3×10^3 、 1.31×10^4 、 4.7×10^3 arb. units。如果拟合的曲线中去掉中心波长为 403.3201 nm 的弱谱线, 图 3 中心波长为 403.3396 nm 的原始谱峰得不到很好的拟合。观察该原始谱峰可以看到其波形左右并不对称, 这种情形是强峰叠加了弱峰造成的。拟合中中心波长为 403.4761 nm 的谱线采用的半峰全宽为 0.140 nm, 如果用 0.186 nm 的半峰全宽则难以得到较好的拟合。

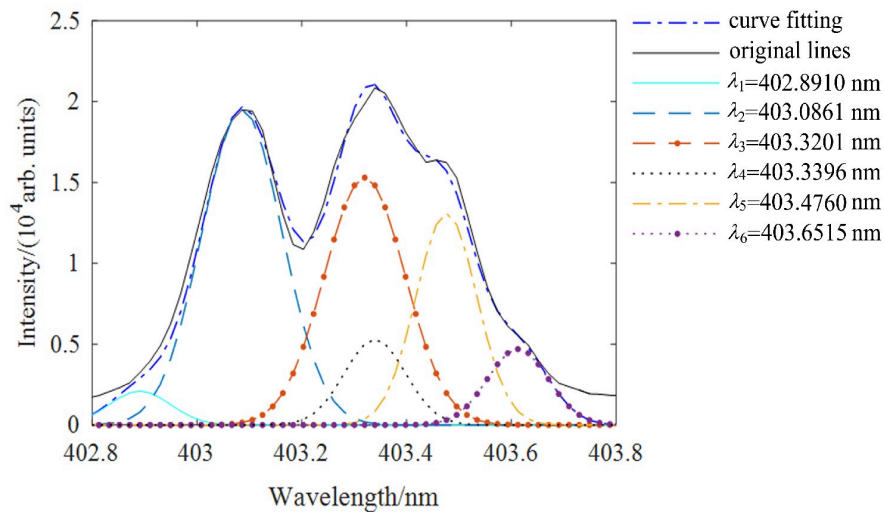


图 3 NIST 1762 LIBS 曲线拟合 (402.8~403.8 nm)

Fig. 3 Curve fitting for NIST 1762 LIBS from 402.8 nm to 403.8 nm

图 4 和图 5 是系统函数半峰全宽取不同值时对 NIST 1762 (402.0~408.0 nm) 和 NIST 1256b (250.0~254.0 nm) 去卷积的自动寻峰结果, 参数 W_s 为平滑窗口宽度。表 1 和表 2 列出了以上两段谱线半峰全宽分别为 0.186 nm 和 0.140 nm 时去卷积自动寻峰的结果与 NIST 数据的匹配情况。表 1 识别出的谱线大部分来源于 Mn I, 其中两条 NIST 数据库中相对强度较小、原始光强却很大的谱线 (405.5602 nm 和 406.3578 nm) 来源于 Fe I。表 2 识别出的谱线大部分来源于 Si I, 其中两条 NIST 数据库中相对强度较小、原始光强却很大的谱线 (256.7475 nm 和 257.4596 nm) 来源于 Al I。

表 1 NIST 1762 LIBS (402.0~408.0 nm) 寻峰结果

Table 1 Results of peak-finding for NIST 1762 from 402.0 nm to 408.0 nm

Peaks /nm	NIST /nm	Δ /nm	I_{NIST} /arb. units	I_0 /arb. units	I_D /arb. units
FWHM is 0.140 nm, $W_s = 5$					
403.0861	403.0755	0.0106	1000	19489	18936
403.3201	403.3068	0.0133	700	19860	15090
403.4761	403.4485	0.0276	400	16238	9310
404.1583	404.1357	0.0226	200	10114	6111
404.5868	404.5813	0.0055	300	33090	33767
405.5602	405.5548	0.0054	70	5635	5174
406.3578	406.3594	-0.0016	150	27388	25754
FWHM is 0.186 nm, $W_s = 5$					
403.0861	403.0755	0.0106	1000	19489	13037
403.3396	403.3068	0.0328	700	20851	11135
403.4956	403.4485	0.0471	400	15286	9294
404.1388	404.1357	0.0031	200	10177	9221
404.5868	404.5813	0.0055	300	33090	32664
405.5602	405.5548	0.0054	70	5635	3401
406.3578	406.3594	-0.0016	150	27388	26946
FWHM is 0.186 nm, without smoothing					
403.0861	403.0755	0.0106	1000	19489	18430
403.3396	403.3068	0.0328	700	20851	16677
403.4956	403.4485	0.0471	400	15286	9638
404.1388	404.1357	0.0031	200	1932	1019
404.5674	404.5813	-0.0140	300	32525	12718
405.5602	405.5548	0.0054	70	5635	3100
406.3578	406.3594	-0.0016	150	27388	25778

注: I_{NIST} : NIST relative intensity; I_0 : original intensity; I_D : deconvolved intensity

表 2 NIST 1256b LIBS (250.0~264.0 nm) 寻峰结果

Table 2 Results of peak-finding for NIST 1256b LIBS from 250.0 nm to 264.0 nm

Peaks /nm	NIST /nm	Δ /nm	I_{NIST} /arb. units	I_0 /arb. units	I_D /arb. units
FWHM is 0.140 nm, $W_s = 5$					
250.6079	250.6897	-0.0818	400	6807	4984
251.3641	251.4316	-0.0675	400	7783	7177
251.5479	251.6112	-0.0633	500	10296	10540
251.8543	251.9202	-0.0659	400	6312	5028
252.3444	252.4108	-0.0664	400	7148	5578

Continued

Peaks /nm	NIST /nm	Δ /nm	I_{NIST} /arb. units	I_0 /arb. units	I_D /arb. units
FWHM is 0.140 nm, $W_s = 5$					
252.7935	252.8509	-0.0574	400	7237	6788
256.7475	256.7984	-0.0509	25	23946	18570
257.4596	257.5094	-0.0498	50	35581	32803
263.0826	263.1282	-0.0456	200	2329	1447
FWHM is 0.186 nm, $W_s = 5$					
250.6079	250.6897	-0.0818	400	6807	5800
251.3436	251.4316	-0.0880	400	7267	5389
251.5479	251.6112	-0.0633	500	10296	8712
251.8543	251.9202	-0.0659	400	6312	3488
252.3240	252.4108	-0.0868	400	6984	5637
252.7731	252.8509	-0.0778	400	7366	7201
256.7271	256.7984	-0.0713	25	23894	18986
257.4596	257.5094	-0.0498	50	35581	17629
263.0624	263.1282	-0.0658	200	2319	2031
FWHM is 0.186 nm, without smoothing					
250.6079	250.6897	-0.0818	400	6807	6875
251.3232	251.4316	-0.1084	400	6818	4646
251.5479	251.6112	-0.0633	500	10296	8727
251.8543	251.9202	-0.0658	400	6312	6180
252.3444	252.4108	-0.0664	400	7148	7123
252.7731	252.8509	-0.0778	400	7366	7463
256.7475	256.7984	-0.0509	25	23946	13967
257.4596	257.5094	-0.0498	50	35581	36321
263.0826	263.1282	-0.0456	200	2329	1413

注: I_{NIST} : NIST relative intensity; I_0 : original intensity; I_D : deconvolved intensity

3.3 不同参数去卷积自动寻峰效果比较

实验表明,平滑处理后,采用半峰全宽为0.140 nm系统函数进行Gold去卷积可以取得很好的重叠谱分辨效果,此时寻峰结果与曲线拟合及NIST数据能较好地吻合(图4和图5)。系统函数半峰全宽为0.186 nm与0.140 nm对独立的谱峰寻峰效果差异很小,但是对于重叠谱的识别效果差异明显,前者寻峰峰位与NIST数据的偏差比后者大(表1中403.3396 nm、403.4956 nm,表2中251.3436、252.3240、252.7731、256.7271 nm),而且与曲线拟合结果的偏差也更大。NIST数据库中波长为403.0755、403.3068、403.4485 nm的谱线相对强度比为1:0.70:0.40。用半峰全宽0.186 nm识别出的谱线波长分别为403.0861、403.3396、403.4956 nm,对应的谱线强度之比为1:0.85:0.71;用半峰全宽0.140 nm识别出的谱线波长分别为403.0861、403.3201、403.4761 nm,对应的谱线强度之比为1:0.80:0.49。曲线拟合波长403.0861、403.3201、403.4761 nm谱线的相对强度比为1:0.78:0.67。以上强度数据中半峰全宽0.140 nm的结果与NIST数据最为接近。平

滑处理后半峰全宽在0.140 nm附近小范围波动(± 0.003 nm), 去卷积的效果不会有明显差异, 此时去卷积结合平滑处理的重叠谱分辨能力达到了0.039 nm。

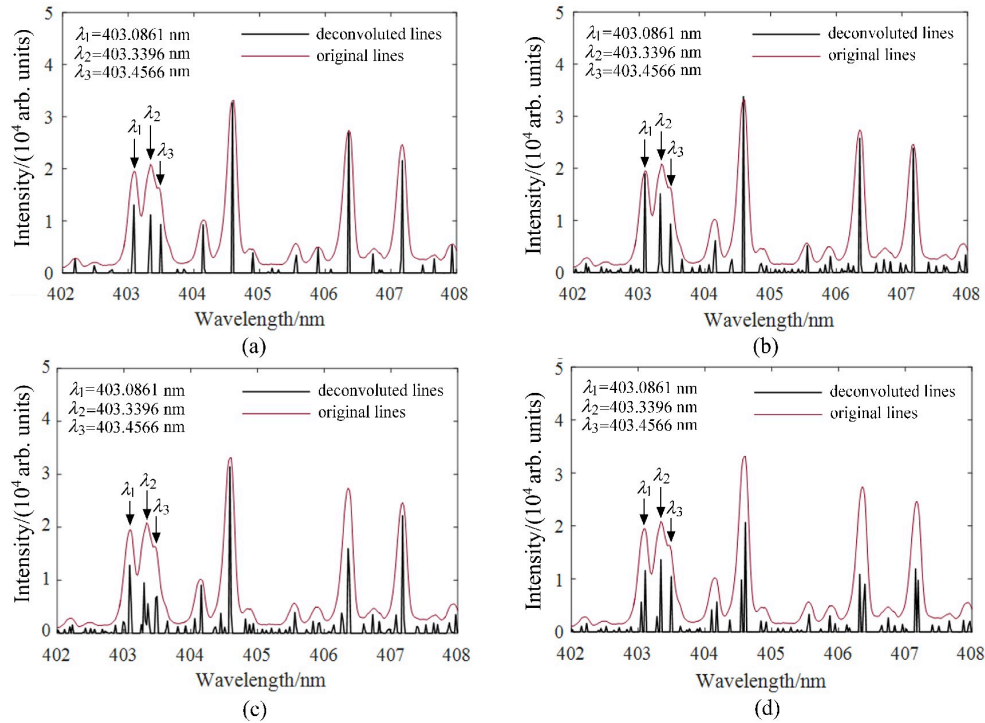


图4 Gold去卷积算法对NIST 1762 LIBS (402.0~408.0 nm) 寻峰结果。(a) $W_s = 5$, FWHM is 0.186 nm;
(b) $W_s = 5$, FWHM is 0.140 nm; (c) $W_s = 5$, FWHM is 0.130 nm; (d) 未做平滑处理, FWHM is 0.140 nm

Fig. 4 Peak-finding results of Gold deconvolution for NIST 1762 LIBS from 402.0 nm to 408.0 nm. (a) $W_s = 5$, FWHM is 0.186 nm;
(b) $W_s = 5$, FWHM is 0.140 nm; (c) $W_s = 5$, FWHM is 0.130 nm; (d) Without smoothing, FWHM is 0.140 nm

半峰全宽为0.186 nm时, 是否对原始数据进行平滑处理对谱峰识别结果的差别不明显(表1), 表明在合理范围内, 更大的系统函数半峰全宽有更强的抑制随机噪声干扰的能力。然而表2中未做平滑处理的识别结果中出现了中心波长为251.3232 nm的谱峰, 它与NIST数据相差-0.1084 nm, 原因是此时算法还在附近识别出中心波长为251.3641 nm、强度为953 arb. units的谱峰。从识别出的其他独立谱峰峰位与NIST数据的偏差趋势来看, 平滑处理后再去卷积的结果更为准确。因此即使采用较大的系统函数半峰全宽, 平滑处理仍有减弱随机噪声对自动寻峰不利影响的作用。

采用系统函数半峰全宽0.130 nm去卷积结合平滑处理时, 有许多不严格对称(受随机噪声影响)的独立峰被识别成两条谱线, 有些甚至被识别成峰值大小较接近的两条谱线, 重叠谱区域识别出的谱线比半峰全宽0.140 nm识别出的更多。通常这些多出来的峰位在NIST数据库中找不到依据, 因为半峰全宽0.130 nm去卷积的抗随机噪声干扰能力弱, 去卷积算法把随机噪声识别成光谱信号了。采用系统函数半峰全宽0.140 nm且不做平滑处理的结果与半峰全宽0.130 nm结合平滑处理的结果类似[图4(c)、(d)]。

NIST 1256b LIBS光谱中有数条强度大于 10^5 arb. units的谱线, 其中强度最大的接近 5.0×10^5 arb. units [图5(c)]。这些谱线受自吸收的影响严重, 表现为半峰全宽较大、顶部较为平缓且底部宽度很大, 谱线不再是高斯形, 平滑处理后采用半峰全宽为0.140 nm的系统函数去卷积, 中心强谱线左右两侧会识别出一些弱峰。这些弱峰多数在NIST数据库中找不到依据。因为附近存在识别出的弱峰, 所以去卷积后识别出的强峰

峰值比相应原始光谱的峰值小了很多。原始谱线强峰顶部并没有出现凹陷,所以平滑处理后去卷积寻峰的峰位与原始谱相同。如果要用谱峰强度大于某一很大的值(如 10^5)的谱线进行物质分析,可用识别出的谱线峰位对应的原始强度。

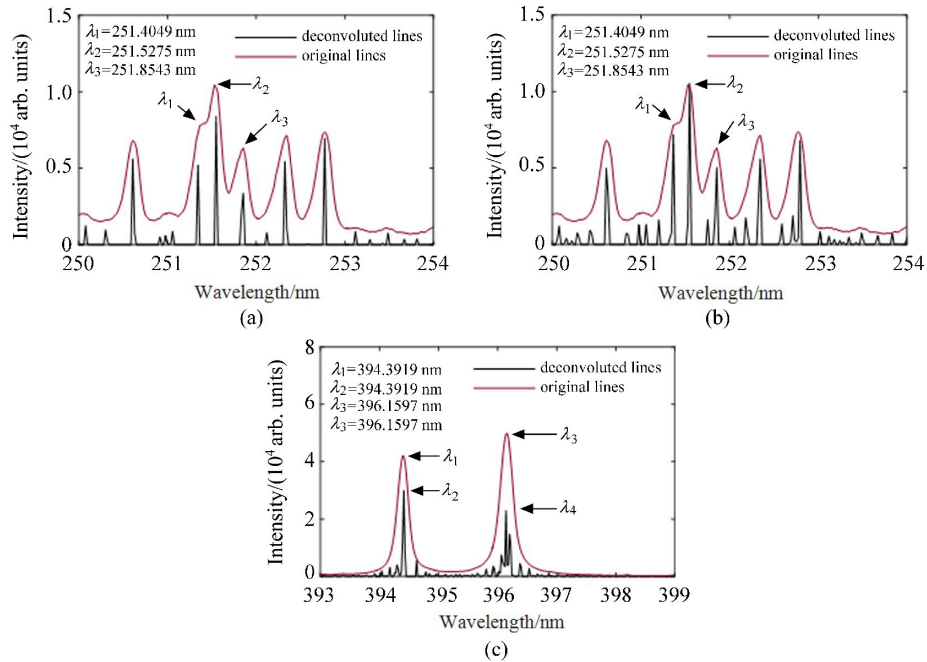


图5 Gold去卷积算法对NIST 1256b LIBS寻峰结果。(a) $250.0 \text{ nm} < \lambda < 254.0 \text{ nm}$, $W_s = 5$, FWHM is 0.186 nm; (b) $250.0 \text{ nm} < \lambda < 254.0 \text{ nm}$, $W_s = 5$, FWHM is 0.140 nm; (c) $393.0 \text{ nm} < \lambda < 399.0 \text{ nm}$, $W_s = 5$, FWHM is 0.140 nm

Fig. 5 Peak-finding results of Gold deconvolution for NIST 1256b LIBS. (a) $250.0 \text{ nm} < \lambda < 254.0 \text{ nm}$, $W_s = 5$, FWHM is 0.186 nm; (b) $250.0 \text{ nm} < \lambda < 254.0 \text{ nm}$, $W_s = 5$, FWHM is 0.140 nm; (c) $393.0 \text{ nm} < \lambda < 399.0 \text{ nm}$, $W_s = 5$, FWHM is 0.140 nm

4 结 论

用Gold去卷积算法结合平滑处理对LIBS谱线进行自动寻峰时,高斯型统函数的半峰全宽对寻峰结果有重要影响。较大的系统函数半峰全宽抑制随机噪声的能力强,但是识别重叠峰的能力弱;较小的系统函数半峰全宽有更强的重叠峰识别能力,但是识别结果易受随机噪声干扰的影响。采用比光谱中弱峰半峰全宽稍大的数值(0.140 nm)作为Gold去卷积系统函数半峰全宽,结合平滑处理能取得最高为0.039 nm的重叠谱分辨能力,寻峰峰位与峰值与NIST数据和曲线拟合的结果能很好地吻合。太小的系统函数半峰全宽(小于0.130 nm)或去卷积前不做平滑处理将导致识别出很多在NIST数据库中找不到依据的谱线;太大的半峰全宽(0.186 nm)识别重叠谱的效果不够理想。Gold去卷积算法具有关键参数容易确定、收敛快、重叠谱识别能力强、识别出的峰位和峰值可靠的特点,可应用于LIBS数据处理。

参考文献:

- [1] Huang Y, Zhao N J, Meng D S, *et al.* Study on quantitative methods of laser-induced two-dimensional fluorescence spectroscopy of multicomponent PAHs in soils [J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(6): 1401-1410.

- [2] Liu X L, Sun S H, Meng X T, *et al.* Measurement of Sm in rare earth mineral soil using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2022, 15(4): 712-721.
刘小亮, 孙少华, 孟祥厅, 等. 激光诱导击穿光谱法测定稀土矿区土壤中钐含量 [J]. 中国光学 (中英文), 2022, 15(4): 712-721.
- [3] Qin S, Li M L, Dai Y J, *et al.* The accuracy improvement of Fe element in aluminum alloy by millisecond laser induced breakdown spectroscopy under spatial confinement combined with support vector machine [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(2): 582-586.
秦爽, 李明亮, 戴宇佳, 等. 空间约束结合支持向量机提高毫秒激光诱导击穿光谱的铝合金中的Fe元素成分检测精度[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(2): 582-586.
- [4] Liu X Y, Zhang D C, Feng Z Q, *et al.* Discrimination of aviation alloy by remote laser-induced breakdown spectroscopy technology [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(10): 1030003.
刘旭阳, 张大成, 冯中琦, 等. 基于远程激光诱导击穿光谱技术的航空合金鉴别 [J]. 光子学报, 2021, 50(10): 1030003.
- [5] Li Z, Zhang Q Y, Kong L H, *et al.* Hardness characterization of GCr15 steel based on laser-induced breakdown spectroscopy and random forest [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(9): 0911002.
李铸, 张庆永, 孔令华, 等. 基于激光诱导击穿光谱与随机森林识别GCr15钢的硬度 [J]. 中国激光, 2022, 49(9): 0911002.
- [6] Fang L, Qian X L, Wu B K, *et al.* Identification method of Xuan paper based on laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2021, 38(3): 272-280.
方莲, 钱晓陆, 吴本科, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的宣纸鉴别方法研究 [J]. 量子电子学报, 2021, 38(3): 272-280.
- [7] Li M G, Liang J, Yan C H, *et al.* Rapid quantitative analysis of heavy metals in soil by laser induced breakdown spectroscopy with random forest algorithm [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(8): 1410-1418.
李茂刚, 梁晶, 闫春华, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术结合随机森林算法快速定量分析土壤中重金属元素 [J]. 分析化学, 2021, 49(8): 1410-1418.
- [8] Yu Y, Zhao N J, Meng D S, *et al.* LIBS detection of heavy metals in soil based on hemispherical constraint and partial least squares [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2019, 36(1): 87-92.
余洋, 赵南京, 孟德硕, 等. 基于半球形约束结合偏最小二乘法的土壤重金属LIBS检测研究 [J]. 量子电子学报, 2019, 36(1): 87-92.
- [9] Zhang Q H, Liu Y Z, Zhu R S, *et al.* Detection of Pb in atmospheric particulates with laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(12): 123002.
张启航, 刘玉柱, 祝若松, 等. 利用激光诱导击穿光谱技术探测大气颗粒物中的Pb元素 [J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(12): 123002.
- [10] Jiang Z W, Yan Y, Li Y, *et al.* Wide-range and high-precision microscopic focusing system for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(12): 1215004.
蒋章伟, 燕艳, 李阳, 等. 大范围高精度激光诱导击穿光谱显微对焦系统 [J]. 光学学报, 2018, 38(12): 1215004.
- [11] Cheng C, You L B, Yang L Z, *et al.* Design of excimer laser induced breakdown spectrum acquisition system based on LabVIEW [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2020, 37(3): 280-286.
程超, 游利兵, 杨礼昭, 等. 基于LabVIEW的准分子激光诱导击穿光谱采集系统设计 [J]. 量子电子学报, 2020, 37(3): 280-286.
- [12] Zhou H M, Chen T B, Liu M H, *et al.* Quantitative analysis of chromium in rice husks by laser induced breakdown spectroscopy based on particle swarm optimization-support vector machine [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(6): 811-816.
周华茂, 陈添兵, 刘木华, 等. 基于粒子群算法-支持向量机-激光诱导击穿光谱技术对稻壳中铬元素的定量分析模型 [J]. 分析化学, 2020, 48(6): 811-816.

- [13] Yuan R J, Wan X, He Q, *et al.* Research on olivine component analysis using LIBS combined with back-propagation algorithm [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(12): 3861-3867.
袁汝俊, 万雄, 何强, 等. LIBS 与反向传播算法结合的橄榄石成分分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(12): 3861-3867.
- [14] Zhang C, Zhu L, Guo J J, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for heavy metal analysis of Zn of ocean sediments [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(11): 3617-3622.
张超, 朱林, 郭金家, 等. LIBS 技术的沉积物中重金属元素 Zn 的分析研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(11): 3617-3622.
- [15] Liu K, Zhou R, Zhang W, *et al.* Interference correction for laser-induced breakdown spectroscopy using a deconvolution algorithm [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(4): 762-766.
- [16] Wang X Y, He J F, Liu L, *et al.* Research on adaptive peak detection of X-ray fluorescence spectrum with wavelet transform and derivative method [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(12): 3930-3935.
汪雪元, 何剑锋, 刘琳, 等. 小波变换导数法 X 射线荧光光谱自适应寻峰研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(12): 3930-3935.
- [17] Chen P F, Tian D, Qiao S J, *et al.* An automatic peak detection method for LIBS spectrum based on continuous wavelet transform [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(7): 1969-1972.
陈鹏飞, 田地, 乔淑君, 等. 一种基于连续小波变换的 LIBS 光谱自动寻峰方法 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(7): 1969-1972.
- [18] Morháč M, Matoušek V. Complete positive deconvolution of spectrometric data [J]. *Digital Signal Processing*, 2009, 19(3): 372-392.
- [19] Liu L, Li S, He X N, *et al.* Flame-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2014, 22(7): 7686-7693.