

水污染拉曼现场快检分析仪及特异性 SERS 基板的研制

李 琪¹ 于亚琴¹ 张正东^{1*} 严勇² 宋小平¹ 张海洋¹ 李 轲¹

(1.中国计量科学研究院 环境计量中心, 北京 100029;

2.北京工业大学 环境与生命学部, 北京 100124)

摘要: 基于拉曼散射和 SERS 增强的光谱快检技术因为具有无需样品预处理, 测量速度快, 能检出微、痕量成分的优势, 正成为水污染检测中的重要技术之一。目前基于此原理的水污染拉曼快检分析仪器及 SERS 基板严重依赖国外进口, 国内缺少同类型检测仪器, 已有的近似仪器性能上难以满足现场环境下水中微量污染物的检测需求。中国计量科学研究院因此研制了便携式水污染拉曼现场快检分析仪及水污染检测用 SERS 基板, 不但能够对微、痕量水中污染物进行定性分析, 同时对特定污染物的浓度能进行定量计算。仪器研制过程中发表学术论文 9 篇, 申请发明专利 4 项。目前该仪器已在企业和市场监管机构中得到示范性的推广应用。

关键词: 水污染; 拉曼散射; SERS; 微、痕量检测; 便携式; 定量计算

中图分类号: O657.33 **文献标识码:**

The development of Raman on-site rapid analyzer and specific SERS substrate for water pollution measurement

LI Qi¹, YU Yaqin¹, ZHANG Zhengdong^{1*}, YAN Yong², SONG Xiaoping¹,
ZHANG Haiyang¹, LI Ke¹,

(1.Center for Environmental Metrology, National Institute of Metrology, Beijing, 100029, China;

2. Beijing University of Technology, Faculty of Environment and Life, Beijing, 100124, China)

Abstract: Since the superiority in no pre-sample preparation, fast measurement speed and micro/trace amount of limit of detection(LOD), fast measurement technology combining Raman scattering and SERS chip intensifying has emerged as a crucial tool in water pollution monitoring. Currently fast water pollution measurement devices based on Raman scattering principle and SERS chip are heavily reliant on foreign imports, meanwhile, similar products are rarely seen from domestic manufacturers, the existed domestic products adopting the same Raman scattering principle are hard to satisfy the requirements for micro/trace amount of pollution compounds detecting in site environments. the National Institute Metrology of China has researched a portable Raman site rapid analyzer and specialized SERS chip for water contamination detection, it can not only qualitatively analyze the categories of pollution compounds in micro/trace amount, but also quantitatively measure and calculate the concentrations of specific pollution. In the process of development, a total of 9 essays were published and 4 patents were applied. The device has been on trial in enterprises and market regulatory agencies demonstratively.

Keywords: Water pollution; Raman scattering; SERS; Micro/trace amount measurement ;
Portable; Quantitative calculation

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(2022MK181)资助。

作者简介: 李琪(1982-), 博士, 副研究员, 研究方向: 测控技术与仪器, 邮箱: liqi@nim.ac.cn; 通

1、引言

水污染是当今全世界面临的一项迫切威胁^[1-2]。我国高度重视水污染问题，习近平总书记强调“绿水青山就是金山银山”。现在我国水体环境总体有了较大改善，但是污染治理仍然任重道远。我国水中污染物主要为有机、无机及重金属污染物^[3]，这些污染物渗入土壤、污染水源，对人体致病、致畸、致癌，将严重危害我国城镇居民的健康。因此水环境保护的一项重要内容是对江河湖渠塘等水网中的污染物进行监测，并在发生突发水环境污染事件时，能够快速鉴别污染物的成分、浓度、源头、扩散范围及流向趋势。

目前对水污染可以使用 PH 试纸法^[4-5]、电化学法^[6-9]、质谱法^[10]、色谱法^[11]和光谱法^[12-15]进行检测。其中 PH 试纸法简单快捷，但是准确性差；电化学方法不能很好的分辨污染物种类；质谱法和色谱法虽然准确度高、能够进行定量分析，但是这两种方法对环境要求高、设备昂贵、操作耗时，只适应于实验室使用。相较而言采用光谱法进行水污染检测具有无需复杂样品准备、分辨污染物种类多、检测灵敏度高、可进行定量分析以及检测迅速准确的优点，十分适合于现场检测。由于水污染监测要求时效性高，而取样水质送实验室检测不但耗时长，而且运送过程中受振动、光照或温度等条件影响，污染物可能会产生沉淀、分解或反应，使得测量不再准确，因此光谱法已成为水污染检测的主要方法。根据美国环保署(EPA)和其他国外对比研究表明，拉曼光谱技术是最适于现场快速检测水环境污染物的技术之一^[16-18]。目前国内便携式水污染拉曼现场快检分析仪^[19-20]基本进口自赛默飞、海洋光学、必达泰克等国外公司；国内厂商缺少性能与国外相匹的便携水污染拉曼现场分析仪器。我国水污染检测需求量大面广，如果仪器严重依赖国外进口，不但国外将垄断价格，使我国遭受重大经济损失，而且将使整个行业失去独立自主，被国外“卡脖子”。此外，水污染物检测最低要到微量及痕量级，如此低的检出限除研究高分辨率仪器外还需要研究针对污染物的特异性 SERS 表面增强基板放大拉曼信号^[21-28]，以及相应的自动匹配化学组分的分析软件。

本项目研发的水污染拉曼现场快检分析仪采用 *M* 型光栅衍射结构，FPGA 嵌入式模块采集及处理光谱数据，具备 GPS 定位及无线网络传输功能。项目还针对水体污染物研制了特异性 SERS 增强基板，实现微、痕量污染物检测，并研发了根据拉曼特征光谱自动匹配识别化学组分的软件，搭配硬件仪器使用。本研究旨在发展国产化的水污染现场快速检测仪器，促进拉曼光谱快检技术在环境监管和环保产业中的推广应用，保障我国人民健康及生态可持续发展。

2、硬件原理及关键技术

拉曼散射原理如图 1 所示，当单色激光照射样品时，少部分受激发分子能态未回到振动基态，光子与分子之间的能量交换有损失，发生非弹性散射，最终产生与入射光频率不同散射光谱。拉曼散射^[29-30]产生的光谱只取决于分子本身振动和转动能级的变化，因此是一种与分子中原子团和化学键相对应的特征光谱，通过测量样品拉曼散射光谱，可以分析确定样品分子结构。

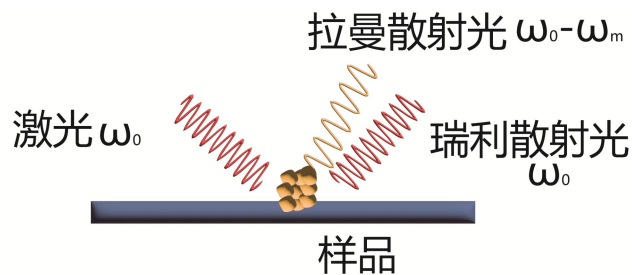


图1 拉曼散射原理图

中国计量科学研究院研制的便携式水污染拉曼分析仪组成见图2。仪器硬件主要包括785 nm 激光光源及准直光路、拉曼测头光路、M型切尼-特纳光栅分光光路以及光谱信号FPGA 电路采集及嵌入式计算部分。仪器原理为半导体激光器发出激光经准直、滤光后，聚焦到样品；样品滴在特异性 SERS 基板有效区域，在表面增强效应下拉曼散射信号被放大，使检测结果更显著；拉曼散射光被 Dichroic 透镜分光后经过低通滤波片和带阻滤波片，在进一步滤除原频率的瑞利散射光后进入光谱仪狭缝；在光谱仪中，衍射光栅采用闪耀光栅，衍射光路为 M 型切尼--特纳光栅分光光路，经过衍射后不同频率的光聚焦在线阵 CCD 探测器表面不同像素位置；最终光信号经过光电转换被 FPGA 控制电路采集，同时信号将在 FPGA 中进行快速计算处理。

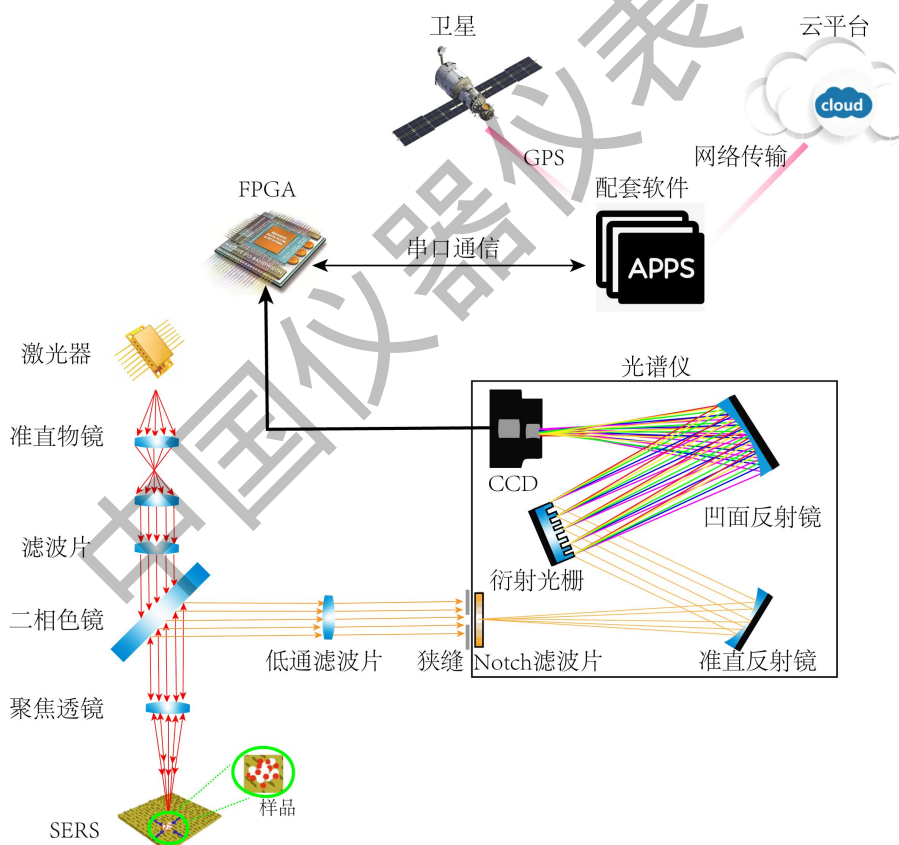


图2 便携式拉曼光谱仪光电系统结构图

项目开发了785 nm 半导体激光器驱动控制电路。电路提供恒流驱动激光器，并精确控制电子制冷单元稳定输出功率，同时由FPGA 脉宽调制实现光强可调，使激光能够有效抑

制外界干扰造成电流波动，产生光束质量好、频率稳定性高的激光，进而提高便携式拉曼光谱仪的测量精度和可靠性。

项目研发了基于闪耀光栅的 M 型切尼-特纳光栅分光光路，光路在全光谱范围内波长分辨率有较好的一致性。在光谱仪的信号接收端采用 FPGA 控制拉曼信号采集及信号处理。FPGA 编程首先实现光电荷的双采样、行合并，并通过时钟同步信号存入缓存，然后通过嵌入式数据处理实现坐标变换、滤波去噪等预处理后经过 FPGA 通讯接口发送自研软件进行后续分析与处理。

在水污染监测和应急预警中，要求检测仪器能够现场快速检测，并实时传输数据以供决策。为此仪器开发了网络传输功能，并搭建了水环境污染物检测云平台。单台拉曼现场快检分析仪即时测得的水污染数据通过无线网络传输到云平台存储；多台仪器可以构建起一个水污染的分布式现场监测网络，将检测数据汇总到云平台可供环境监管机构进行综合分析及决策。同时云平台上也存储并不断更新污染物标准拉曼光谱模型库，并发送数据至仪器，从而对仪器本地数据库进行更新和维护。为实现水污染网格化动态监测，仪器还开发了 GPS 定位功能，将检测时的位置信息记录，并与检测结果打包发送至云平台，保证水污染可追踪、可溯源。

项目研发的便携式水污染拉曼光谱分析仪为箱体结构，具有便携、安全、稳定的特点。箱内分为三层，上层箱盖部分为液晶电脑及 USB 接口模块，用于操作仪器并保存、分析数据；中层为操作层，放置光纤测头、被测样品支架以及激光电流开关及显示单元；中层可升降，既方便操作，又易于收纳；底层为光路结构与电路层。为保证仪器在现场及野外条件下的自持力，箱体内部配备了大容量锂电池，能够保证仪器持续工作 3~4 个小时。仪器还配备了温度控制系统，进行了防尘防震防水设计，仪器结构见图 3。



图 3 便携式拉曼光谱仪结构示意图

项目研发仪器在现场和野外环境下有良好的自持力，可实现即取即测，结果即测即得。

仪器主要参数为：激光功率在 0~500 mW 区间可调，光谱分辨率达 11 cm^{-1} (FWHM)，信噪比优于 1000:1，拉曼光谱范围为 $200\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 。针对水污染主要多环芳烃与有机磷农药污染物，配合特异性 SERS 基板，仪器的检出限可达 ppm 量级。

3、软件及方法

仪器的软件见图 4，功能包括拉曼光谱采集及参数设置、拉曼光谱处理、污染物匹配识别及定量分析等功能。



图 4 “水环境污染现场快检分析仪”软件界面

已知化学物质的性质由结构决定，而分子中的官能团和化学键在拉曼散射中对应这特殊的指纹光谱^[31]。通过分析特征拉曼光谱可以识别特定污染物，通过拉曼光谱峰值计算可获得污染物的浓度量值。

目前水中污染物的识别仍主要靠人工分析光谱，耗时耗力，同时对分析人员有很高的要求。另一方面，多种物质间的拉曼光谱可发生互相重叠^[32-37]，给物质识别带来极大困扰。基于此，项目研发了一种基于连续小波变换和卷积神经网络相结合的水中污染物识别匹配算法。

算法研究采用洛伦兹函数作为小波尺度函数，并通过相应算法构建小波基。之后对测得的水污染物的拉曼光谱数据进行小波变换得到光谱信号在尺度和频率两个维度上的小波系数谱图。通过获取大量多组分水污染物的拉曼光谱数据小波数据谱图，可用于训练验证，建立卷积神经网络模型。接着软件构建残差网络模型，将拉曼小波系数图谱转变为特征向量输入模型中训练模型，用交叉熵损失函数衡量预测与真实值差异，用反向传播和随机梯度下降算法优化训练模型，实现优化迭代。接着用另外一组拉曼小波系数图谱进行交叉验证，并调整网络层数或残差块数量等神经网络模型参数。最后将现场实测水污染物拉曼光谱输入训练好的卷积神经网络模型，给出可能包含特定污染物的概率估计。该方法实现了拉曼光谱物质识别的精确与高效。

在识别污染物质组成的基础上，根据朗伯-比尔定律所确定的拉曼光谱的谱峰强度和所对应的体积浓度的函数关系^[38-40]，项目还开发了多组分水污染物拉曼光谱快速定量分析方法。在多种污染物的拉曼光谱中，建立每种污染物不同浓度下的多维光谱峰值数组，使用多维回归分析得到不同物质峰值和浓度函数模型并存入数据库。对现场实测未知多组分拉曼信号光

谱,经物质识别匹配得到确定物质组分信息后,逐次调用数据库模型拟合,由此获取得到该物质浓度值。

4、SERS 基板研制

为实现对水中微、痕量污染物的检测,项目研发了特异性水污染物表面增强拉曼光谱(SERS)基板。SERS 基板表面的纳米金属材料镀层将吸附污染物分子,而金属表面的等离子体激元共振效应使分子的振动模式显著增强,达到放大拉曼散射信号目的,增强倍数可达 $10^3\sim 10^7$,从而在 ppm、ppb 浓度下探测污染物分子的存在、结构信息。

项目在 SERS 基板研制中创新性地开发了脱合金-酸洗刻蚀法,优化了磁控溅射涂覆 Au 与 Ag 薄膜前驱体条件, Au/Ag 合金化煅烧温度,及酸洗过程的刻蚀液浓度,制备出一种 3D-Au 基板。经过实际测试,该基板可将蒽、芘和萘等多环芳烃物溶液以及杀螟硫磷、丙溴磷和氧化乐果等有机磷农药溶液的拉曼散射信号放大约 10^4 倍,检出限可达到(3.9~7.8) ppm,不同基板的相对标准差(RSD)可达到 1.63%~3.04%。

为了提高一些亲水性污染物检测灵敏度,在 3D-Au 基板的基础上,通过循环湿法镀 Ag 法在其表面可控负载 Ag 纳米颗粒,又制备出了二维 Au-Ag 自组装涂层基板。经过实际测试,该基板可将罗丹明 6G、孔雀石绿等溶液拉曼散射信号放大约 10^6 倍,检出限可达到(4.37~20) ppb,不同基板的 RSD 值可达到 1.63%~3.04%。

将自研 3D-Au 基板、二维 Au-Ag 自组装涂层基板与自研便携式拉曼光谱仪配套使用,可实现对各类有机磷和多环芳烃污染物的高效检测。

5、应用

目前中国计量科学研究院研制的水污染拉曼现场快检分析仪已得到了业内专家的认可,认为仪器的性能指标基本达到了国外同类设备水平。目前该仪器已用于中化集团水污染检测项目,并对白洋淀等地区水质开展了现场监测。根据国家《水环境质量标准》、《地表水环境质量标准》等文件中规定的污染物名录,项目研发的水污染拉曼现场快检分析仪,搭配特异性 SERS 基板,测定了测定不同浓度多环芳烃(蒽、芘和萘)与有机磷农药(杀螟硫磷、丙溴磷和氧化乐果)拉曼响应光谱信号,图 5 给出了多环芳烃-萘的拉曼谱图以及萘的标准曲线。

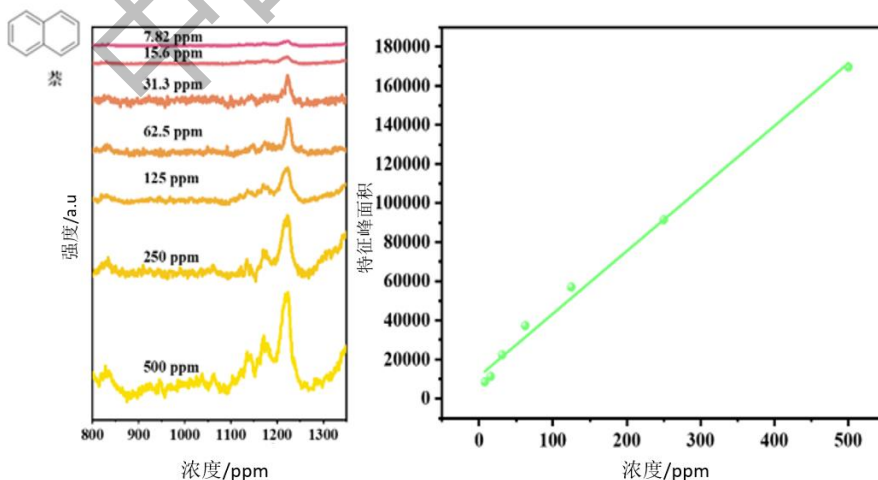


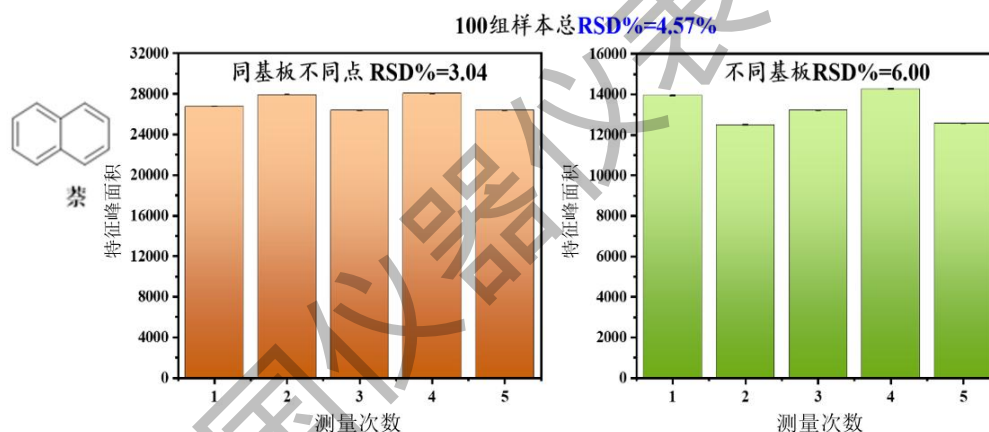
图 5 多环芳烃-萘的拉曼谱图以及萘的标准曲线

图 5 中当萘的浓度降低至 15.6 ppm 后，拉曼峰值强度明显减弱，其中归属于 C-C 伸缩振动的 1218 cm^{-1} 处特征峰最为明显。以此特征峰的峰面积为纵坐标，萘浓度为横坐标建立标准曲线，在 7.8-500 ppm 范围内两者呈现良好的线性关系，线性回归方程为 $y=320.14x + 11445.57(R^2=0.99372)$ ，其实际检出限约为 7.8 ppm。表中列出了其他污染物的检出限。

表 1 污染物检出限

污染物	检出限
葱	7.8 ppm
茈	3.9 ppm
杀螟硫磷	7.8 ppm
丙溴磷	3.9 ppm
氧化乐果	7.8 ppm

为了进一步验证便携式拉曼光谱仪搭配 SERS 基板对于多环芳烃与有机磷农药污染物的检测重复性与稳定性，本项目分别采用同一基板不同点进行检测，以及不同基板不同点进行重复性实验，每组多环芳烃样本数目为 100 组。如图 6 所示，在 50 ppm 的萘污染物条件下，100 组检测样本的总 RSD 值为 4.57%，同一基板不同点的 RSD 值为 3.04%，不同基板的 RSD 值为 6.00%。



对于葱、茈两种污染物，其 100 组检测样本的总 RSD 值均小于 3.24%，同一基板不同点的 RSD 值均小于 3.42%，不同基板的 RSD 值均小于 5.52%。对于杀螟硫磷、丙溴磷和氧化乐果四种有机磷农药其 100 组检测样本的总 RSD 值均小于 4.12%，同一基板不同点的 RSD 值均小于 4.39%，不同基板的 RSD 值均小于 4.92%。

在白洋淀地区不同水域位置，随机采取多份水样。使用便携式拉曼光谱仪配合 SERS 基板进行检测，并将拉曼光谱数据送入连续小波变换与卷积神经网络 (CNN) 结合的污染物表征算法模型中进行预测，以实验室色谱仪检测结果为真值，将预测结果与实验室色谱仪检测结果进行对比，模型预测的综合准确率可达 90.8%。

6、结论

项目成功研制了水污染拉曼现场快检分析仪，包括硬件上设计了半导体激光器电路、光谱仪线阵探测器电路及 M 型光栅分光光路；软件上编写了连续小波变换结合卷积神经网络识别污染物的算法以及浓度定量计算方法；同时还为仪器研发了 GPS 定位和 4G 无线网络

连接云平台组网等功能。仪器具有便携、抗震、防水以及控温的特点。为实现水中微、痕量污染物检测,项目研发了特异性 SERS 基板,结合便携式拉曼现场快检分析仪可实现水中特点污染物的拉曼光谱信号增强 10^3 倍以上,检出限最低可达 ppb 量级。目前中国计量科学院所研制的便携式拉曼光谱仪已在部分水污染检测企业和环境监测机构中得到应用,该仪器有望在水污染检测行业的更多企业和政府机构中得到应用,为水资源的保护和管理提供支持,保障人民健康和生态环境的可持续发展。

参考文献

- [1] Li Z, Wang J, Li D. Applications of Raman spectroscopy in detection of water quality[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2016, 51(4): 333-357.
- [2] Fernandes T, Martins N C T, Daniel-da-Silva A L, et al. Dendrimer-based magneto-plasmonic nanosorbents for water quality monitoring using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 283: 121730.
- [3] 韦嘉兴. 石墨烯基复合材料的制备及去除水环境中污染物的性能研究[D]. 广西:广西大学,2021.
- [4] 涂雪芹. 一种带有检测水污染功能的简易型采样瓶:CN202020578294.7[P]. 2021-01-08.
- [5] 广州环投环境服务有限公司. 一种垃圾填埋场地下水污染修复法:CN201910785415.7[P]. 2019-12-03.
- [6] 王振全,陈家军. 地下水主要无机污染物快速检测方法研究进展[J]. *环境学*,2022,41(10):3167-3181.
- [7] 刘梓锋. 电化学处理印染行业反渗透浓水的条件优化及工程实践[D]. 浙江:浙江工业大学,2022.
- [8] 李贵霞,岳琳,潘贵芳,等. 2-乙基蒽醌修饰石墨毡催化电极电化学降解土霉素废水二级出水[J]. *环境工程学报*,2015,9(9):4326-4332.
- [9] 黄星星. 电催化氧化法高效处理制药废水研究[D]. 兰州交通大学,2021.
- [10] 甘志永,于佩,李艳荣,等. 自动固相萃取-超高压液相色谱—三重四极杆质谱法测定饮用水源地中的亚硝酸类污染物[J]. *能源环境保护*,2017,31(6):56-58,64.
- [11] 李军,李冠华,赵雅芳,等. 柱前衍生-高效液相色谱法同时测定固体废物中甲醛和乙醛的含量[J]. *理化检验(化学分册)*,2023,59(4):480-482.
- [12] 邢书才,田衍,樊强. 水污染分析校准用汞溶液的研制[J]. *化工环保*,2017,37(3):362-365.
- [13] 张峥. 紫外-可见光谱水质COD检测的原理、仪器及方法技术研究[D]. 重庆:重庆大学,2017.
- [14] Guo Y, Liu C, Ye R, et al. Advances on water quality detection by uv-vis spectroscopy[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(19): 6874.
- [15] Tripathi G, Yadav V K, Singh J, et al. Analytical methods of water pollutants detection[J]. *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*, 2020: 63-78.
- [16] Almaviva S, Artuso F, Giardina I, et al. Fast Detection of Different Water Contaminants by Raman Spectroscopy and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy[J]. *Sensors*, 2022, 22(21): 8338.
- [17] Kniggendorf A K, Wetzel C, Roth B. Microplastics detection in streaming tap water with Raman spectroscopy[J]. *Sensors*, 2019, 19(8): 1839.

- [18] Li Z, Deen M J, Kumar S, et al. Raman spectroscopy for in-line water quality monitoring—Instrumentation and potential[J]. *Sensors*, 2014, 14(9): 17275-17303.
- [19] 何蔚,孙贤君.拉曼光谱应用技术研究[J].*标准科学*.2018,(3).
- [20] 滕官宏伟. 便携式水产品品质多指标快速无损拉曼检测装置的研究[D]. 中国计量大学,2019.
- [21] 高锐. 新型SERS基底材料的构建及其在重金属和芳烃分析检测中的应用研究[D]. 上海应用技术大学,2021.
- [22] 赖春红,赖林,张芝峻,等. 基于金纳米颗粒-半胱胺SERS基底的水中硝酸根检测[J]. *中国激光*,2022,49(11):170-176. DOI:10.3788/CJL202249.1111002.
- [23] 康成龙. 基于SERS技术和GWO-SVR算法对水中污染物的检测研究[D]. 河北:燕山大学,2021.
- [24] Fernandes T, Fateixa S, Ferro M, et al. Colloidal dendritic nanostructures of gold and silver for SERS analysis of water pollutants[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 337: 116608.
- [25] Lafuente M, Pellejero I, Clemente A, et al. In situ synthesis of SERS-active Au@ POM nanostructures in a microfluidic device for real-time detection of water pollutants[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, 12(32): 36458-36467.
- [26] Tijunelyte I. Development of SERS nanosensor for detection of water pollution[D]. Université Sorbonne Paris Cité, 2016.
- [27] Zeng F, Mou T, Zhang C, et al. based SERS analysis with smartphones as Raman spectral analyzers[J]. *Analyst*, 2019, 144(1): 137-142.
- [28] Mariño-Lopez A, Sousa-Castillo A, Blanco-Formoso M, et al. Microporous plasmonic capsules as stable molecular sieves for direct SERS quantification of small pollutants in natural waters[J]. *ChemNanoMat*, 2019, 5(1): 46-50.
- [29] de Oliveira Penido C A F, Pacheco M T T, Lednev I K, et al. Raman spectroscopy in forensic analysis: identification of cocaine and other illegal drugs of abuse[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2016, 47(1): 28-38.
- [30] Mosca S, Conti C, Stone N, et al. Spatially offset Raman spectroscopy[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, 1(1): 21.
- [31] Fulong Deng , Hong Li , Ruxin Wang, An improved peak detection algorithm in mass spectra combining wavelet transform and image segmentation[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*,2021.465(7): p. 1969-1972.
- [32] Deng,Li,Yue, An improved peak detection algorithm in mass spectra combining wavelet transform and image segmentation[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2021, 93(25): 8889-8896.
- [33] Tong, X., Z.M. Zhang, F.J. Zeng, C.Y. Fu, P. Ma, Y. Peng, H.M. Lu, Y.Z. Liang, Recursive Wavelet Peak Detection of Analytical Signals[J]. *Chromatographia*, 2016. 79(19-20): p. 1247-1255.
- [34] Liu, M.H., Z.R. Dong, G.F. Xin, Y.G. Sun, R.H. Qu, An improved method based on a new wavelet transform for overlapped peak detection on spectrum obtained by portable Raman system[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2018. 182: p. 1-8.
- [35] Yang, Dai, Spectral feature extraction based on continuous wavelet transform and image segmentation for peak detection[J]. *Analytical Methods*,2018. 182: p. 1-8.
- [36] Deng,Li,Yue, An improved peak detection algorithm in mass spectra combining wavelet transform and image segmentation[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2021,

93(25): 8889-8896.

- [37] Zhou, Ma, Chen, An Improved Algorithm for Peak Detection Based on Weighted Continuous Wavelet Transform[J]. IEEE Access,2022,91(22): 118779-118788.
- [38] 荣康. 基于深度学习的拉曼光谱定性与定量分析方法研究[D]. 河北:燕山大学,2019.
- [39] 李原鹰,徐德刚,桂卫华,等.基于拉曼光谱高斯分峰拟合的硫化锑含量检测方法[J].光谱学与光谱分析,2017,37(12):3743-3748.
- [40] 颜凡,朱启兵,黄敏,等.基于拉曼光谱的已知混合物组分定量分析方法[J]. 光谱学与光谱分析,2020,40(11):3594-3600.

中国仪器仪表表学会