DOI: 10.3724/SP. J. 1096.2012.10777

基于高斯函数卷积的色散型拉曼光谱仪温度校正

董学锋 戴连奎*

(浙江大学工业控制技术国家重点实验室,杭州 310027)

摘 要 色散型拉曼光谱仪易受到温度影响,使测得的光谱重复性变差。针对这个问题,本研究提出了基于 高斯函数卷积的温度校正方法。利用标准物质获得光谱仪在不同温度下的仪器响应函数,并以此构造高斯函 数,通过卷积运算对温度造成的波数漂移以及分辨率变化进行校正。本方法直接基于拉曼谱分析,机理性强, 且无需测量大量样本。利用苯作标准物质,对间二甲苯与汽油样本的拉曼光谱进行温度校正。结果表明,本 方法能有效去除温度对色散型拉曼光谱仪的影响,使得不同温度下测得的光谱一致性显著提高。

关键词 拉曼光谱; 色散型; 高斯函数; 温度校正

1 引 言

随着现代科技的进步,拉曼光谱仪成本不断降低,其面向的对象逐渐从传统的学术研究拓展到工业领域^[1]。拉曼光谱是一种对分子结构进行"指纹"识别的分析技术,具有快速、无损、样品无需预处理及可实现在线分析等优点,目前已被广泛应用到石化、食品、材料、生物等领域^[2]。拉曼光谱仪按结构主要分为色散型与傅立叶变换型(FT)两种。其中,色散型拉曼光谱仪通常采用光栅分光与 CCD 检测器的结构 相比 FT 拉曼光谱仪,具有体积小、成本低、测量速度快等优势,因此在工业领域应用较广泛^[3]。

但是,色散型拉曼光谱仪容易受到环境温度的影响^[4]。光谱信号随仪器温度变化产生波动,即使 对于同一台光谱仪,温度对校正模型的影响也不容忽视。例如,对于实验室拉曼光谱仪,夏天与冬天的 室内环境温差会使测量光谱的重复性变差。对于工业在线拉曼分析系统,通常所处温度环境更加恶劣。 如果直接用实验室建立的校正模型预测在线数据,必定会造成较大误差。

解决温度影响的传统方法是模型传递 即在不同温度下分别测量一组标准样本 利用统计方法确定 一个传递模型 实现测试样本在不同温度之间的传递^[5]。该类方法虽然具有通用性 但是需要准备一组有 代表性的样本在不同温度下分别进行测量 ,工作量较大。而且 模型传递基于统计分析 不具有机理性。

拉曼光谱信号从原理上讲由样品自身的分子结构信息与仪器响应函数共同构成。温度对光谱仪的 影响体现在仪器响应函数的差异,直观的表现主要是波数的漂移与分辨率的变化^[67]。对于波数漂移, 通常的解决方法是利用标准物质或标准光源进行波数校正^[8]。对于分辨率的变化,Mann 等提出利用卷 积的思想将拉曼光谱从高分辨率传递到低分辨率^[9]。该方法无需测量一组传递样本,只需要确定一个 形状近似于"M"的卷积函数。本研究在此基础上,结合拉曼谱分析,提出了利用高斯卷积函数对色散型 拉曼光谱仪进行温度校正的方法。

本实验利用半导体恒温箱对色散型拉曼光谱仪进行恒温控制,测得标准样本与测试样本在不同温度下的拉曼光谱,利用标准样本获得高斯卷积函数,对测试样本进行了多组温度校正实验。结果表明,本方法能有效克服温度对色散型拉曼光谱仪的影响,使得同一个样本的光谱一致性显著提高。

2 原 理

根据分子振动转动原理,任何拉曼峰在本质上都可以用一个洛伦兹函数(Lorentzian function) 描述, 形式如下^[10]:

2011-07-14 收稿; 2011-09-19 接受

本文系国家"863"计划项目(No. 2009AA04Z123)资助

^{*} E-mail: lkdai@iipc.zju.edu.cn

$$L(v) = L_0 \frac{\omega_L^2}{(v - v_L)^2 + \omega_L^2}$$
(1)

式中 p 为波数变量 L_0 为峰高 p_1 为峰的中心位置 ω_1 为洛伦兹半宽。洛伦兹函数理想化表征了分子 基团的拉曼散射效应 而没有考虑测量仪器对它的影响。事实上 只有使用高分辨率的拉曼光谱仪测得 的拉曼峰才能近似成洛伦兹曲线。

由于光谱仪入射狭缝的影响以及多普勒效应^[11] 拉曼峰将受到高斯展宽的影响 导致谱峰变宽 中 心位置发生偏移。高斯函数的数学描述如下:

$$G(v) = G_0 \exp\left[-\left(\frac{v - v_{\rm G}}{\omega_{\rm G}}\right)^2\right]$$
(2)

式中 G_0 为峰高 $\mu_{\rm G}$ 为高斯半宽 $p_{\rm G}$ 为高斯偏移。

一个实际的拉曼峰可以用 Voigt 函数进行描述 ,它是洛伦兹函数与高斯函数的卷积:

$$V(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} L_0 \frac{\omega_L^2}{(v - v_L - v')^2 + \omega_L^2} G_0 \exp\left[-\left(\frac{v' - v_G}{\omega_G}\right)\right] dv'$$

$$V = L^* G$$
(3)

或者简化为:

式中,*代表卷积运算。

目前, Voigt 函数及其近似算法^[12]已被广泛应用于光谱的曲线拟合与其它有关领域。式(3)中,与 光谱仪有关的参数主要是高斯半宽 ω_c 与高斯偏移 v_c 。图 1 显示了不同的光谱仪高斯函数对 Voigt 峰 的影响 形象展示了展宽效果与位移效果。L是中心位置为 1000 cm⁻¹、半宽为 1 cm⁻¹ 的洛伦兹曲线 p_1 、 v_2 和 v_3 是在L基础上受不同高斯函数影响得到的 Voigt 曲线 高斯半宽 ω_c 与高斯偏移 v_c 参数值见图 1。为更清晰地进行对比,对所有曲线进行了最大值归一化处理。

由于拉曼光谱分析通常基于各个峰的相对强度 (需要归一化)因此峰高的影响可以不考虑。w_g是 一个重要参数, 它体现了光谱仪分辨率的高低, 即分 辨两个相邻谱峰的能力^[13]。对于色散型拉曼光谱 仪 分辨率由入射狭缝的宽度以及光栅的色散度共 同决定^[14]。而光谱仪的入射狭缝是一个温度敏感元 件,外界温度的变化会导致狭缝宽度的变化,从而引 起光谱仪分辨率的改变。在较高温度下 入射狭缝两 端膨胀导致狭缝宽度变小 使得 wc 变小 从而分辨率 提高:温度波动也会引起波数的漂移 这种漂移在全谱 范围内接近于线性^[15]。因此,对于一条拉曼光谱,各 个位置拉曼峰的高斯效应可以用同一个高斯函数表 示。

对于同一个样本、同一台光谱仪 在两个不同的

)5

图 1 不同高斯函数对拉曼光谱的影响

Fig. 1 Influence of Gaussian functions on Raman spectra 1. L; 2. v_1 : $w_0 = 0$; $v_0 = 1$; 3. v_2 : $w_0 = 1$; $v_0 = 0$; 4. v_3 : w_0 $=1; v_{G} = 1.$

温度条件下测得两条光谱,记为 S₁ 与 S₂。原理上,一条拉 浅性叠加 来表示。由于每个峰的洛伦兹函数只与分子基团本身有关 部分是相 同的 不同的只是高斯函数部分。因此 *S*₁ 与 *S*₂ 可以扩展成

$$S_1 = \sum V_1 = \sum L^* \ G_1 \ , S_2 = \sum V_2 = \sum L^* \ G_2$$
(5)

假设 S_1 的测量温度高于 S_2 ,即 S_1 的分辨率高于 S_2 。根据卷积的定义与性质 推知两个高斯函数的卷积 仍是一个高斯函数。因此,可以构造一个高斯函数 G⁻满足下式:

 $G'(v) = \exp\left[-\left(\frac{v - (v_{c_2} - v_{c_1})}{\sqrt{\omega_{c_2}^2 - \omega_{c_1}^2}}\right)^2\right]$

$$G_2 = G_1 * G' \tag{6}$$

(7)

其中

404

G^{*}称为校正函数或传递函数。式中 ω_{c_1} 和 ω_{c_2} 分别为 G_1 与 G_2 的高斯半宽; $\omega_{c_1} < \omega_{c_2}$; v_{c_1} 和 v_{c_2} 分别为 G_1 与 G_2 的高斯偏移。因此 ,在较高温度下测得的光谱 S_1 可以通过卷积高斯函数 G^{*}校正到较低温度 下。理论推导如下:

$$S_{2} = \sum L^{*} G_{2} = \sum L^{*} (G_{1}^{*} G') = (\sum L^{*} G_{1})^{*} G' = S_{1}^{*} G'$$
(8)

对于色散型拉曼光谱仪,只要获得在不同温度下的高斯半宽与偏移,就能构造一个高斯传递函数, 实现拉曼光谱从较高温度到较低温度的传递。

3 实验部分

3.1 实验仪器

所用的带温度控制的色散型拉曼光谱仪系统结构如图 2 所示,主要由拉曼光谱测量系统与半导体 恒温箱两大部分组成。与普通的拉曼光谱仪相比,其区别在于将激光器与检测器两大器件放入半导体

恒温箱内进行温控; 光纤与 USB 数据线通过恒温箱 正面的圆孔与外部的拉曼探头及 PC 连接。

3.1.1 拉曼光谱仪及其工作参数 由激光器、检测器、拉曼探头、光纤、采样池、石英比色皿等器件组成。其中 检测器为必达泰克公司(B&W Tek, Inc.) 的色散型拉曼光谱仪 BTC162E,采用前照式 CCD 线 阵,包含 2048 个像素,涵盖拉曼位移范围为 0~2600 cm⁻¹ 检测器的入射狭缝宽度为 25 μm。激 光器采用了中心波长为 785 nm 的 BRM-785 激光光



图 2 带温度控制的色散型拉曼光谱仪结构图



源。拉曼探头采用了带尾纤的 BAC100-785 拉曼探头,激发光纤直径为105 μm,收集光纤直径为 200 μm,长度均为1.5 m。

3.1.2 半导体恒温箱及其工作参数 采用 DWB1-06 型高精度半导体恒温箱(天津市精益工贸有限公司),使用半导体制冷或加热,控温范围为 0 ~ 30 ℃,控温精度为 ± 0.1 ℃。工作室容积为 280 mm × 220 mm × 100 mm,可容纳激光器与检测器,正面板开有圆孔方便光纤与数据线通过。

3.2 样本来源

样本包括苯(分析纯)、间二甲苯(*m*-Xylene,化学纯)及来自某炼油厂的一个成品汽油。所有样本均在5,9,14,19,25和29℃下分别测量其拉曼光谱。为保证重复性,对所有样本均多次测量取平均光谱进行实验分析。每个样品的平均次数由积分时间的长短决定,为5~20次不等,原则是使样本的总照射时间约为1 min。而积分时间由拉曼信号强度决定,要求是使强度达到合适的检测器量程位置。 3.3 程序计算与评价指标

实验涉及到的算法程序均由 Matlab 7.8 编写 在配置 Core II 与 Windows XP 的 PC 上运行。为方便 计算 在 Matlab 中对卷积运算进行离散化。为保证计算精度 ,待校正的光谱与高斯转换函数需以一个 较小的相同步长进行数据插值。

为了评价拉曼光谱的温度校正效果,采用相关系数,r评价两条光谱的相似性。相关系数,r定义如下

$$r = \frac{\operatorname{Cov}(X_1 \mid X_2)}{\sqrt{\operatorname{Var}(X_1) \operatorname{Var}(X_2)}}$$
(9)

式中 X₁ 与 X₂ 为两个光谱数据向量 符号 Cov 表示求取两个向量之间的协方差 Nar 表示求取一个向量的方差。利用相关系数可以体现一个样本在不同温度下的光谱经过校正后相似性的变化。

4 结果与讨论

4.1 构造传递函数

为了构造传递函数 G^{\prime} 需要测得光谱仪在不同温度下的高斯半宽 $\omega_{\rm c}$ 与高斯偏移 $v_{\rm c}$ 。选择苯为标 准物质 利用其在 987 cm⁻¹附近的谱峰进行 Voigt 函数拟合 ,并利用 Levenberg-Marquart(LM) 算法^[16] 迭 代优化获得参数 $\omega_{\rm G}$ 和 $v_{\rm G}$ 。

图 3 是在不同温度下,BTC162E 测得的苯拉曼光谱,并对 987 cm⁻¹峰进行放大对比。表 1 是苯峰在 不同温度下的中心位置 *v*_c 及 *w*_c 和的参数值。由于谱峰中心位置的理论值是固定不变的,因此中心位 置漂移来源于不同温度下高斯位移的偏差。表 1 中,高斯位移是以 5 ℃的苯峰中心位置为基准进行计 算的。随着温度升高,峰的中心位置向右偏移,而且

高斯半宽逐渐变小(分辨率提高)。

表1 不同温度下的987 cm⁻¹苯峰的中心位置、高斯位移以及 高斯半宽

Table 1 Position , v_c and ω_c of benzene 987 cm⁻¹ Raman peak at different temperatures

温度 Temperature (℃)	中心位置 Position (cm ⁻¹)	高斯位移 ^v G (cm ⁻¹)	高斯半宽 <i>ω</i> _G (cm ⁻¹)
5	986.18	0	2.5922
9	986.44	0.26	2.5447
15	986.48	0.30	2.2828
19	986.84	0.66	2.0684
25	987.45	1.27	1.8505
29	987.47	1.29	1.7443



图 3 不同温度(5~29 ℃)下 BTC162E 测得的苯的拉 曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of benzene measured by BTC162E under different temperatures ($5 \sim 29 \ ^{\circ}$ C)

4.2 标准样本的温度校正

根据表 1 数据 .按式(7) 求得一系列高斯传递函数 ,对苯在不同温度下的拉曼光谱进行校正。理论 上 ,对于任意两个温度 .都能构造一个高斯传递函数 将拉曼光谱从较高温度传递到较低温度。本研究 进行了 4 组校正实验 ,分别是 29 ~9 ℃ ,29 ~5 ℃ ,25 ~9 ℃ ,25 ~5 ℃。

图 4 为苯拉曼光谱从 29 ℃ 校正到 5 ℃ 后的结果,并对其中 4 段谱峰的变化情况进行放大对比。 结果表明,利用 LM 算法获得的参数准确反映了不同温度下仪器高斯函数的差异,通过高斯传递函数和 卷积运算能有效地对其进行校正。

4.3 测试样本的温度校正

为了验证本方法的有效性 将获得的高斯传递函数推广到对其它样本的温度校正。选择间二甲苯 试剂以及某个汽油样本进行了4 组实验。图5 为间二甲苯样本光谱 29~5 ℃的校正结果。为了更清楚 地看到校正效果,分别选择了两个波数段对其谱线进行放大显示。校正后不同温度下测得的光谱重叠 度得到了提高。表2 为温度校正前后 标准样本苯以及测试样本间二甲苯与汽油的全谱相关系数的对 比结果。结果表明,对于任意组实验,谱图相似性在校正后都能达到0.99 相比原始谱图得到了大幅度 提升。





图 4 苯不同波段的拉曼光谱从 29 ℃校正到 5 ℃





图 5 拉曼间二甲苯不同波段的光谱从 29 ℃ 校正到 5 ℃

表 2 经过温度校正后,苯、间二甲苯及汽油样本光谱相关系数的变化 Table 2 Improvements of correlation coefficients (r) of spectra after temperature correction

	苯 Benzene		间二甲苯	间二甲苯 m-Xylene		汽油 Gasoline	
-	校正前	校正后	校正前	校正后	校正前	校正后	
	Before	After	Before	After	Before	After	
25 °C→5 °C	0.96512	0.99834	0.96208	0.99815	0.98915	0.99902	
25 ℃→9 ℃	0.96266	0.99827	0.93346	0.99267	0.98818	0.99694	
29 ℃→5 ℃	0.94700	0.99821	0.95999	0.99756	0.98916	0.99875	
29 ℃→9 ℃	0.94403	0.99812	0.93164	0.99606	0.99011	0.99864	

5 结 论

色散型拉曼光谱仪易受温度影响,使测得的光谱产生波数漂移以及分辨率改变的现象。本实验对 拉曼光谱进行谱分析,研究了温度对光谱仪响应函数的影响机理。提出利用卷积一个高斯函数的方法, 对温度影响进行校正补偿。本方法具有机理性强、使用简单的优点,且无需重复测量一组精心选择的样 本。实验利用苯一个样本获得不同温度下的仪器响应函数,以此构造高斯函数,应用于不同温度下间二 甲苯与某个汽油样本的光谱校正。结果表明,本方法能有效克服温度对色散型拉曼光谱仪的影响,具有 较强的应用价值。

Fig. 5 Correction of m-xylene Raman spectra from 29 °C to 5 °C in different range of Raman shift

References

- 1 McCreeryR L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. John Wiley & Sons , New York , 2000: 1~14
- 2 YANG Xu-Gang, WU Qi-Lin. Raman Spectroscopy Analysis and application. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 1 ~ 3

杨序刚,吴琪琳. 拉曼光谱的分析与应用. 北京: 国防工业出版社, 2008: 1~3

- 3 Clarke R H , Londhe S , Premasiri W R , Kagi H. J. Raman Spectrosc. , 1999 , 30(9): 827 ~ 832
- 4 Fukura S , Mizukami T , Odake S , Womble M E. Appl. Spectrosc. , 2006 , 60(8): 946 ~ 950
- 5 Feudale R N, Woody N A, Tan H, Myles A J, Brown S D, Ferre J. Chemom. Intell. Lab. Syst., 2002, 64(2): 181 ~ 192
- 6 Mestari A , Gaufres R , Huguet P. J. Raman Spectrosc. , 1997 , 28(10): 785 ~ 789
- 7 Carter D A , Pemberton J E. Appl. Spectrosc. , 1995 , 49(11): 1550 ~ 1560
- 8 Vickers T J , Mann C K. Appl. Spectrosc. , 1999 , 53(12): 1617 ~ 1622
- 9 Mann C K , Vickers T J. Appl. Spectrosc. , 1999 , 53(7): 856 ~ 861
- 10 Meier R J. Vib. Spectrosc. , 2005 , 39(2): 266 ~ 269
- 11 Ingle J D , Crouch S R. Spectrochemical Analysis. Prentice-Hall , New Jersy , 1988: 209 ~ 214
- 12 Wells R J. J. Quant. Spectrosc. Ra. , 1999, 62(1): 29~48
- 13 Bowie B T , Griffiths P R. Appl. Spectrosc. , 2003 , 57(2): 190 ~ 196
- 14 LIU Zhao-Jun, ZHAO Cun-Hua, HAN Li-Gang, MO Yu-Jun. Spectrosc. Spect. Anal., 2010, 30(2): 567~570
 刘照军 赵存华 韩礼刚 莫育俊. 光谱学与光谱分析 2010, 30(2): 567~570
- 15 Tedesco J M , Davis K L. Proc. SPIE , Bellingham , 1999 , 3537: 200 ~ 212
- 16 Moré J J. Lect. Notes Math. , 1978 , 630: 105 ~ 116

Correction of Temperature Effect on Dispersive Raman Spectrometer Based on Convolution with Gaussian Function

DONG Xue-Feng , DAI Lian-Kui*

(State Key Lab of Industrial Control Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract Dispersive Raman spectrometer is sensitive to the temperature of environment, which affects the consistency of measured spectra. To solve the problem, a method was proposd for correcting the temperature effect on instruments by applying convolution with a Gaussian function. A standard material was used to represent the instrumental response functions under various temperature conditions, then a Gaussian function for convolution was built, the problems of wave number drift and resolution variation were corrected. Based on spectral analysis and curve fitting, this method does not need to measure a set of well-prepared samples. Benzene was used as standard material in the experiment, and the temperature correction was performed on Raman spectra of m-xylene and a gasoline sample. Results show that it is an effective method to reduce temperature influence on dispersive Raman spectrometer, and the consistency of Raman spectra measured at different temperatures was greatly improved after correction.

Keywords Raman spectroscopy; Dispersive; Gaussian function; Temperature correction

(Received 14 July 2011; accepted 19 September 2011)