

小波变换在岩屑样品红外漫反射光谱中的应用

邓大为^{1,2}, 宋宁^{1,2}, 李奇楠³, 徐晓轩^{1,2}, 张存洲^{1,2*}

1. 南开大学物理科学学院光子学中心, 天津 300071

2. 南开大学弱光非线性光子学材料先进技术及制备教育部重点实验室, 天津 300457

3. 中国科学院物理研究所光物理实验室, 北京 100080

摘要 测定了不同粒度烃源岩粉末的红外漫反射光谱。结果表明, 样品原始光谱吸光度的测量值随着粒径的减小而减小; 利用小波变换对原始光谱进行预处理, 消除了由散射引起的背景和基线漂移后, 发现光谱的吸光度测量值随着粒径的减小而增加。这说明粉末样品的散射对光谱线形的影响很大, 因此在定量分析中应保持被测样品的粒度与建模时样品的粒度一致, 以减小由散射差异所带来的误差。小波变换滤掉的光谱低频信息反映了样品的散射强弱, 利用该低频信息在特征吸收峰 2820 cm^{-1} 附近建立预测样品粒径的模型, 并与利用原始光谱信息建立的模型比较, 前者相关性远高于后者, 并且相关系数达到 $r=0.9997$, 可用于预测和控制样品的粒度分布, 从而提高红外光谱定量分析的精确度。同时文章还验证了散射系数 S 和吸收系数 K 都与粒径 d 成反比关系。

关键词 烃源岩; 粒度; 小波变换; 漫反射光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)01-0037-04

引言

红外光谱分析中, 大多数固体样品均采用漫反射方式进行测量。一般来说, 漫反射光谱不需要对样品进行任何处理而直接测量, 但对有些类型的样品, 做适当的处理是保证得到准确分析结果的前提^[1]。样品的粒径大小及均匀度对光的漫反射强度有很大的影响, 尤其是对粉末样品的测量^[2-5], 因为样品的粒度影响光对样品的穿透特性和反射特性, 所以粒度变化, 吸光度也随之变化, 导致整个图谱发生变化, 如果建立模型时的样品粒度和后来用于分析的样品粒度不同, 则用此模型分析当前样品光谱将产生较大的误差, 因此准确掌握样品粒度分布十分必要, 文章以烃源岩为研究对象, 实验分析了粒度对烃源岩粉末漫反射光谱线形的影响及根源。光谱分析中的一个重要问题就是背景扣除和基线校正, 小波变换^[6-8]具有很好的时频分离特征, 信息处理能力强, 通过小波变换扣除原始信号中的低频成分, 可以实现背景信号的扣除或基线的校正目的。文章利用小波变换对不同样品的红外漫反射光谱进行预处理, 并利用从中提取的低频信息, 通过偏最小二乘的方法建立了预测样品粒度的模型, 结果显示

该低频信息与粒度的相关性高, 优于直接利用原始光谱所建的模型。

1 实验和原理部分

1.1 实验

实验样品: 烃源岩样品研磨后经标准分样筛分成不同粒度的粉末。按粒径大小共分为6个样品, (1) 50目(约290 μm); (2) 90目(约160 μm); (3) 130目(约125 μm); (4) 140目(约110 μm); (5) 180目(约80 μm); (6) 220目(约65 μm)。

实验仪器: BRUKE TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪(带有漫反射附件)。

实验条件: 扫描次数: 16次; 分辨率: 2 cm^{-1} ; 扫描谱区: $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.2 原理

有关小波变换的原理已有文献报道^[9-11]。其中Mallat提出的多尺度信号分解(MRSD)是对信号进行背景扣除和基线校正时最常用的方法, 计算过程如下,

收稿日期: 2006-09-15, 修订日期: 2006-12-16

基金项目: 教育部“振兴计划”项目(A01504)资助

作者简介: 邓大为, 1981年生, 南开大学物理学院博士研究生 e-mail: ddwnk@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 e-mail: zhangcz@nankai.edu.cn

$$\begin{array}{ccccccc}
 C^0(n) & \rightarrow & C^1(n) & \rightarrow & \dots & C^{J-1}(n) & \rightarrow & C^J(n) \\
 \downarrow & & \downarrow & & & \downarrow & & \\
 D^1(n) & & D^2(n) & & & D^J(n) & &
 \end{array} \quad (1)$$

其中 $C^0(n)$ 为仪器测量数据, $C^J(n)$ 和 $D^J(n)$ 分别称为离散逼近和离散细节, $C^J(n)$ 为原始数据中的低频成分, 而 $D^J(n)$ 为高频成分, J 是最大分解次数, n 为实验数据的点数, $C^J(n)$ 和 $D^J(n)$ 可由下式计算

$$C^J(n) = \sum_{l \in Z} \tilde{h}(2n-l) C^{J-1}(l) \quad (2)$$

$$D^J(n) = \sum_{l \in Z} g(2n-l) C^{J-1}(l) \quad (3)$$

$\tilde{h}(l)$, $l \in Z$ 和 $g(l)$, $l \in Z$ 分别是对应于小波函数和尺度函数的滤波器。由 $C^J(n)$ 和 $D^J(n)$ 可以重构 $C^0(n)$, 计算过程如下

$$\begin{array}{ccccccc}
 C^J(n) & \rightarrow & C^{J-1}(n) & \rightarrow & \dots & C^1(n) & \rightarrow & C^0(n) \\
 \downarrow & & \downarrow & & & \downarrow & & \\
 D^J(n) & & D^2(n) & & & D^1(n) & &
 \end{array} \quad (4)$$

$$C^{J-1}(n) = \sum_{l \in Z} \tilde{h}^*(2l-n) C^J(l) + \sum_{l \in Z} g^*(2l-n) D^J(l) \quad (5)$$

从式(2)和式(3)可以看出, C^J 和 D^J 的数据点数均为 C^{J-1} 的一半, 因此进行 J 尺度的 MRSD 分解得到小波系数的总数据点数与原始信号相同, 扣除其中代表基线成分的低频系数, 再进行重构即可得到扣除背景后的信号。

2 结果与分析

2.1 粒度对光谱的影响

不同粒度烃源岩样品的原始红外漫反射光谱如图 1 所示: 随着粒径减小吸光度 A 减小 ($A = \log(1/R_\infty)$, R_∞ 为相对漫反射率), 同时基线变得更加倾斜, 原因是: 散射系数 S 与粒径 d 成反比^[12-15], d 减小, 散射效应变强, 使光进入样品内部的深度减小, 平均光程减小, 因而反射增强、吸收减少, 吸光度降低。但是由于测量光谱的波动性随粒径的增加呈指数形式增加^[1], 样品粒度越大, 光谱的重现性越差, 特别在粒径大于 200 μm 时, 光谱重现性明显变差, 例如 1 号和 2 号样品。

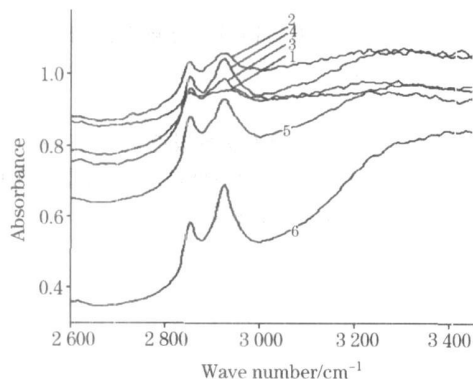


Fig 1 The raw diffuse reflectance spectra of the hydrocarbon source rocks with different particle size

1: 50 目; 2: 90 目; 3: 130 目; 4: 140 目; 5: 180 目; 6: 220 目

2.2 小波去噪与基线校正

小波变换后重构的光谱见图 2, 与图 1 相比, 降低了高频噪声, 扣除了背景, 校正了散射所带来的基线漂移, 谱线变得更加平滑; 随着 d 的减小, 特征吸收峰变锐, 谱线对比度增强, 这是因为漫反射光谱线形受到吸收系数 K , 散射系数 S 以及规则反射等多个因素的影响, 粒度 d 减小可以减弱规则反射, 提高漫反射在反射光谱中所占的比例从而使光谱对比度增加, 尽管仪器带有漫反射附件, 但还是难以完全消除规则反射, 所以为得到高分辨率的漫反射光谱, 选择较小粒径是很必要的。吸收系数 K 随着 d 的减小而增加^[12], 所以在消除 S 随 d 减小而增大所带来的影响后, 吸光度 A 仅仅随着 K 的增加而增加。当然 A 不会随着 d 的减小而无限的增加, 在亚甲基的特征吸收峰 2850 cm^{-1} 处, 随着 d 的减小, A 几乎不再增加 (如 4, 5, 6 号样品)。

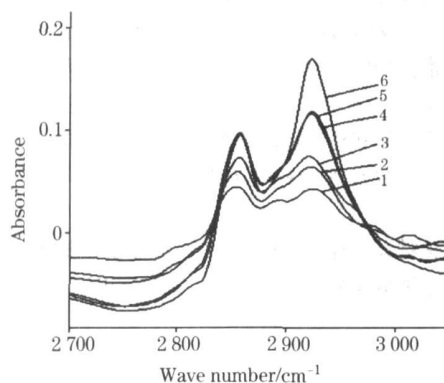


Fig 2 Reconstruction spectra of the rock samples after wavelet transform

2.3 低频散射信息预测颗粒度

图 3 为利用小波变换从原始光谱中提取的低频光谱信息, 这部分低频信息对应光谱的散射效应, 鉴于散射系数 S 与粒度 d 有很好的对应关系, 我们利用散射信息建模对粒度分布进行了预测。所用的校正方法为间隔偏最小二乘法 (Interval PLS), 具体方法如下: 选用特征峰所在的 2563~2922 cm^{-1} 光谱区间, 此处的标准差 RMSECV 最小, 如图 4 所示, 间隔数为 4, 主成分数为 5。模型的预测结果见图 5。

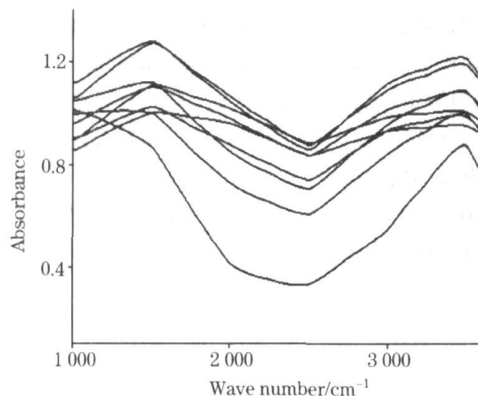


Fig 3 Low frequency spectral lines extracted by wavelet transform

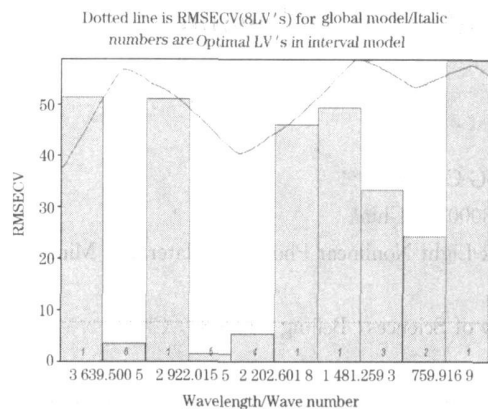


Fig 4 The lowest RMSECV at the fourth interval with five PLS components

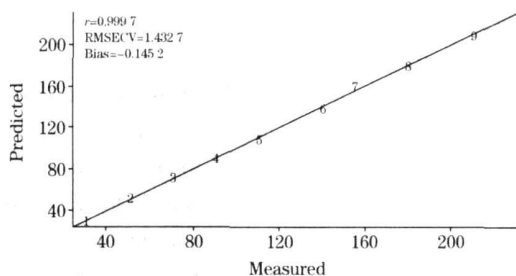


Fig 5 Correlativity of samples standard and predicted particle size by Interval PLS with the low frequency spectral information

横轴为岩屑粒度的测量值, 纵轴为预测值, 相关系数 $r=0.9997$, $RMSECV=1.4327$ 。图 6 为直接利用原始光谱信息所建模型的粒度预测结果, 其中 $r=0.9527$, $RMSECV=22.3413$ 。可见利用小波变换提取的低频信息所建立的模型要好于原始光谱信息所建立的模型。

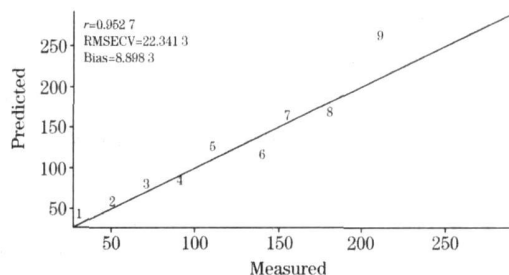


Fig 6 Correlativity of samples standard and predicted particle size by Interval PLS with the raw spectral information

3 结 论

样品粒度影响谱图质量, 粒径越小, 分布越均匀, 模型的稳健性和准确度越高。小波变换可有效的扣除背景, 消除噪音, 校正散射引起的基线漂移, 是较理想的光谱预处理工具。小波变换分离出的散射信息, 可以用于准确测定样品的粒度分布, 对粉末样品的定量测量有重要意义。

参 考 文 献

- [1] LU Warr zhen, YUAN Hong-fu, XU Guang-tong, et al(陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等). Modern Near-Infrared Spectral Analysis Technology(现代近红外光谱分析技术). Beijing: Chinese Petroleum Chemical Industry Publishing House(北京: 中国石油化工出版社), 2000.
- [2] ZHAO Li li, ZHAO Long-lian, LI Jur hui, et al(赵丽丽, 赵龙莲, 李军会, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 41.
- [3] WU Jing-zhu, WANG Yi ming, ZHANG Xiar chao, et al(吴静珠, 王一鸣, 张小超, 等). Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 2006, (1): 69.
- [4] LU Yong-jun, QU Yar ling, FENG Zhi-qing, et al(芦永军, 曲艳玲, 冯志庆, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 490.
- [5] CHANG Min, ZHU Peng jiao, XU Ke xin(常敏, 褚鹏蛟, 徐可欣). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 43.
- [6] TIAN Gaoyou, YUAN Hong-fu, LIU Hui ying, et al(田高友, 袁洪福, 刘慧颖, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1111.
- [7] XU Lu, SHAO Xur guang(许禄, 邵学广). Stoichiometry Method(化学计量学方法, 第2版). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2004.
- [8] Jetter K, Depczynski U, Molt K, et al. Anal. Chim. Acta, 2000, 420: 169.
- [9] Shao X G, Leung A K, Chau F T. Account Chem. Res., 2003, 36(4): 276.
- [10] SHAO Xue guang, ZHONG Hong-bo, ZHANG Ma sen, et al(邵学广, 仲红波, 张懋森, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1997, 17(6): 85.
- [11] SHAO Xue guang, GU Hua, CAI Wen sheng, et al(邵学广, 顾华, 蔡文生, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(2): 139.
- [12] Kortüm G. Reflectance Spectroscopy, Berlin: Springer Verlag, 1969.
- [13] Pasikatan M C, James L Steele, Charles K Spillman, et al. J. Near Infrared Spectrosc., 2001, 9: 153.
- [14] David J J Fraser, Peter R Griffiths. Applied Spectroscopy, 1990, 44(2): 193.
- [15] Jill M Olinger, Peter R Griffiths. Applied Spectroscopy, 1993, 47(6): 695.

Application of Wavelet Transform to the Infrared Diffusion Reflectance Spectrum of Rocks

DENG Da wei^{1,2}, SONG Ning^{1,2}, LI Qi nan³, XU Xiao xuan^{1,2}, ZHANG Cui zhou^{1,2*}

1. Photonics Center of School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China

2. The Key Laboratory of Advanced Technique and Fabrication for Weak-Light Nonlinear Photonics Materials, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300457, China

3. Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract The infrared diffuse reflectance spectra of hydrocarbon source rocks with different particle sizes were measured. The result indicated that the absorbency of the raw spectrum decreased with the reduction of particle size, but the relationship turned to be reverse after we pretreated the original spectra by using wavelet transform to eliminate the background and calibrate the baseline drift, both of which were caused by scattering. The reversed relations showed that the spectral lines were influenced deeply by the scattering of the samples. So the particle size of the samples to be measured and the particle size of the model samples must be consistent to reduce the error. The low frequency part of the spectrum filtrated by wavelet transform corresponds to the scattering, and the authors used it to set up a model at the latent absorbance wave number (near $2\ 820\ \text{cm}^{-1}$) to forecast the particle size. By comparing this model with the other model based on the original spectrum the authors found that the pertinence of the anterior model is higher than the latter one and the value reaches 0.9997. So the authors can accurately forecast and control the distribution of the particle size by this model, which can be used to improve the accuracy in the quantitative analysis of the infrared reflectance spectrum. Also the study validated that both scattering and absorption coefficients are inversely correlated with the particle size.

Keywords Hydrocarbon source rocks; Particle size; Wavelet transform; Diffuse reflectance spectrum

(Received Sep. 15, 2006; accepted Dec. 16, 2006)

* Corresponding author