

发射光谱计算机译谱技术

发射光谱计算机译谱技术编写组

北京)

4-39

地质出版社

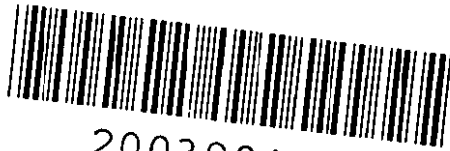
P575.4-39

061591



发射光谱计算机译谱技术

发射光谱计算机译谱技术编写组



200390497



地质出版社

(京)新登字 085 号

内 容 提 要

本书全面阐述了发射光谱计算机译谱系统的原理,系统的组成,测微光度计的光学性能,相板托架的驱动机构,调焦装置,计算机与测微光度计的接口电路,谱线定位技术,乳剂特性曲线的拟合,工作曲线的拟合,基体效应与谱线干扰的校正等。此外,还介绍了国内外计算机译谱技术的发展状况。本书适用于光谱分析科技人员、大专院校、有关专业的师生作为参考书。

发射光谱计算机译谱技术

发射光谱计算机译谱技术编写组

责任编辑:王永奉

地质出版社出版发行

(北京和平里)

北京地质印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所经销

*

开本: 850×1168¹/₃₂ 印张: 4.25 字数: 108000

1992年7月北京第一版·1992年7月北京第一次印刷

印数: 1—1280册 定价: 3.50元

ISBN 7-116-01105-6/P·931

前 言

计算机译谱系统是一种自动化的测量仪器。它是利用计算机的自动控制和信息处理功能与测微光度计相配合,对发射光谱分析所摄得谱板的信息进行自动处理,使测量过程中的辨认谱线、光度测量、数据处理和打印分析报告等操作手续实现自动化,减轻劳动强度,提高工效和精度,达到快速分析的目的。

地质矿产部为了促进光谱分析技术的发展,从1978年起就组织了岩矿测试技术研究所、南京地质矿产研究所共同立题进行了这方面的研究工作,于1983年研制成全扫描自动译谱系统。为了推广这一研究成果,从1984—1986年地质矿产部又召集了辽宁地质实验研究所、岩矿测试技术研究所、新疆地矿局地质实验测试中心、南京地质矿产研究所、湖南矿产测试利用研究所、湖北地质实验研究所、云南地质实验测试中心和中国地质大学(武汉)应用化学系组成课题组,再次开展了这方面的研究工作。先后研制了七台科研样机,二台推广样机和若干应用软件,并由有关人员编写了这本发射光谱计算机译谱技术。

本书编写的目的是介绍计算机译谱技术的各种问题,对有关的理论问题作深入的探讨。这些内容有助于读者全面了解计算机译谱系统。书中第一章概述了发射光谱计算机译谱系统的发展历史和国内外现状,各种计算机译谱系统的特点和性能,给从事这项工作的科技人员提供了选择方案,对现有设备的改造大有裨益。第二章对现有的计算机译谱系统的结构形式、软件功能、达到的技术指标作简要的介绍。第三章对测微光度计的改装作了全面阐述,其中包括光度测量系统的设计,以及定位精度考虑等技术性的问题。第四章介绍了乳剂特性曲线的拟合原理。其中有欧美地区比较流行的二阶梯法、Seidel变换法;也介绍了直接计算

谱线强度的方法。第五章对相板色散率曲线与谱线相对位置之间的关系作了探讨,介绍了确定谱线相对位移量的逻辑相关算法及谱线自动识别原理。第六章叙述了相板扫描程序的设计思想与各部分功能,如扫描前的准备工作、采样间距的选择、相板伸缩的校正、谱线中心透过率和背景透过率的取值。第七章比较详细地叙述了拟合工作曲线的各种数学模型、求解步骤和程序设计的有关问题,对提高分析结果的精密度和准确度具有实际意义。第八章介绍了几种发射光谱分析的基体效应校正与干扰校正的方法,供读者参考。

书中的每一章节都是根据计算机译谱涉及到的原理和国内外研制译谱系统的实践经验编写而成的。该书对具有发射光谱分析知识、计算机软硬件知识和分析数据处理知识的科技人员具有参考价值。

目前,已生产了几十台计算机译谱仪,它们具有以下特点:

1. 为把 G II (9 W)、MD-100 型测微光度计改造成全自动扫描式测微光度计,给相板托架设计了 X 轴、Y 轴驱动装置,相板调平装置和物镜调焦机构,使译谱系统沿 X 轴正反两个方向扫描均可采样,巧妙地解决了纵向更换谱带的问题。

2. 采用了定位精度较高的光栅定位技术和精密丝杠定位技术,采用了闭环和开环控制电路、控制相板托架的驱动装置。

3. 乳剂特性曲线和工作曲线的拟合,采用了多种数学模型,有利于提高数据处理的精度。

这些仪器已经应用于地质、冶金、高教等部门,产生了广泛的效益。

本书各章作者如下:

第一章	陈维范
第二章	吴联源
第三章	陈维范
第四章	王祖荫
第五章	王祖荫

第六章

王祖荫

第七章

应志春

第八章

王祖荫

由于水平所限，不足之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

地质矿产部《发射光谱计算机译谱技术》编写组

目 录

第一章 发射光谱计算机译谱的历史和现状	1
第一节 概述.....	1
第二节 历史和现状.....	2
第三节 仪器的现状.....	3
第二章 计算机译谱系统	7
第三章 测微光度计的光度和驱动系统	11
第一节 光学系统的考虑.....	11
第二节 扫描驱动系统.....	17
第三节 定位系统.....	21
第四节 接口电路.....	24
第四章 乳剂特性曲线	28
第一节 二阶铁谱预备曲线法.....	29
第二节 Seidel 变换公式法.....	31
第三节 Baker-Sampson-Seidel 变换公式法.....	32
第四节 直接公式法.....	33
第五章 色散曲线	36
第一节 相板色散曲线.....	36
第二节 相板色散曲线的自动拟合.....	37
第三节 逻辑相关算法.....	39
第六章 扫描程序	43
第一节 扫描前的准备.....	43
第二节 空白透过率的确定.....	44
第三节 取样间距的选择.....	47
第四节 数据输入与谱线定位.....	48
第五节 伸缩校正.....	51

第六节	谱线中心透过率与背景透过率的取值.....	52
第七节	谱线形态的显示.....	55
第七章	工作曲线的拟合.....	58
第一节	光谱定量分析的基本公式.....	58
第二节	多项式拟合法.....	64
第三节	分段拟合法.....	79
第四节	高斯曲线法.....	82
第五节	五点三次平滑与三次样条法.....	89
第六节	固定形态法.....	103
第七节	积分强度法.....	110
第八章	基体效应校正与干扰校正.....	117
第一节	含量校正法.....	117
第二节	温度补偿法基体效应校正.....	121
第三节	谱线分离法干扰校正.....	123
参考文献		126
结束语		128

第一章 发射光谱计算机 译谱的历史和现状

第一节 概 述

由于照相干板能记录光谱仪接收到的全部信息，而且其分辨率仍然处于领先地位，所以在发射光谱分析中，应用照相摄谱法在某些领域，如地质普查找矿和化探扫面等方面应用较为广泛。摄谱仪的价格比较便宜，不需要严格的环境条件。尤其近二十多年来，计算机的应用极为普遍，价格大为降低，而且功能逐步增强，所以在光谱分析中，计算机的应用日益广泛。过去光谱分析中的许多复杂计算问题，利用计算机来完成就变得容易多了。从70年代初到80年代这十多年中，报导了大量的实际应用情况。在这期间，研制出了半自动或全自动的测微光度计，并且在国内外开始有商品仪器生产。某些国家的大学、科研机构 and 实验室，也为其研究工作自制了各种类型的仪器，并实现了谱板测量自动化。他们对传统的商品仪器进行了三部分改造：首先对光学系统不适应测量要求的问题进行了探讨研究；其次是在相板台的移动或者在光源连同探测器相对于相板台移动方面，做了各种设计，以求达到满足测量的要求；再次是对光学系统所引起的误差问题采取了相应措施。另外，还有一个重要方面，即对密度进行变换，以求对曝光不足区段得到最新的和更加合理的变换模式。这项工作已初见成效，但未能达到理想地步。一旦这种变换成功，计算机的作用将进一步发挥出来。有人认为，测微光度计加上计算机的功能，将使发射光谱分析的摄谱法开辟出新的领域。

第二节 历史和现状

从 60 年代中期就开始应用计算机的功能解决光谱相板的测光自动化问题。不仅在发射光谱分析领域，而且在质谱、天文、航空摄影以及 X 光晶体学等方面也进行了这方面的研究工作。到目前为止，有代表性的是，1969 年美国地质调查所、1973 年荷兰飞利浦公司和前苏联某些部门都研制了这类仪器。其他国家如日本、前民主德国和英国也进行了这方面的研制工作。典型的商品化仪器有三种型号 (Joyce-Loebl MK III CS、Specscan S-3000 和 Perkin-Elmer 010 A)。我国早期曾在光电读谱方面进行了一些研究，如在测微光度计或光谱投影仪上，以人工找谱线和采集数据，用模拟计算机或单板机来处理数据；到 70 年代中期，开始研制计算机译谱系统。这种系统的主要特点是具有识谱功能，可以自动寻线、测量和处理数据。中国科学院长春应用化学研究所首先进行了这方面的探索。地质矿产部岩矿测试技术研究所与南京地质矿产研究所的研究工作使计算机译谱系统达到了实用阶段；随后，地矿部的许多单位也取得了类似的成果。

在计算机译谱系统发展过程的同时，光量计也开始得到广泛应用。分析速度和精度，当然受到使用者的称赞。于此同时，其他类型的探测器，如光二极管阵列也在进行研究，力图在分辨率和信息量方面能赶上相板，在快速分析方面和灵敏度方面不亚于光量计，但这方面研究工作未能达到应有水平。所以摄谱法光谱分析的特点仍然被重视。

目前出版的许多书刊中已系统报导了自动化测微光度计的研制和应用情况，密度值从 2.0 已提高到 4.0，甚至有的已达到 6.0。测微光度计的光学线性情况也大大改善。谱线的定位精度已小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。随着计算机译谱技术的发展，计算数学的许多成熟算法将会不断被采用。这样一来，计算机译谱系统的高速数据采集能力和高速数据处理能力的潜力必将被充分发挥出来。

第三节 仪器的现状

目前,国内外研制改造的仪器种类较多。由于研制的目的不同,所采用的技术措施也有所不同。有的是为发射光谱分析而设计的,有的是为质谱、色谱、天文和航空摄影而设计的。有些已成为商品仪器。总之,这类仪器在精度(位置坐标和密度)和速度(运算和扫描)方面都达到了一定水平。不管那一种仪器,只要对硬、软件稍加改动,即可为某一个目的服务。这里,只将在发射光谱分析中的计算机译谱方面的仪器分述如下。

1. 美国地质调查所的仪器:是用一台精密机械设备改装而成的测微光度计。驱动是利用有轴编码器的精密丝杆。此丝杆在长度为508mm时,其误差为 $+0.0-0.9\mu\text{m}$;扫描长度为508mm时,其扫描速度约为 7 mm/s ;采样间隔为 $5\mu\text{m}$;用固态探测器,MARK-III型平面光栅摄谱仪,两条镭线为定位基准线。主要用于地质样品常规分析,可分析69种元素。(发表于1973年)

2. 荷兰飞利浦公司的仪器:是对蔡司厂GII型仪器进行改装而成。导轨改为磁气垫式,以防振动和磨损。扫描速度为 10 mm/s ,应用反射相位光栅,采样间隔在 $1-10\mu\text{m}$ 间可调。使用E478大型棱镜摄谱仪,相板长度为240mm。使用硅光二极管(响应频率可达1MHz)。用于蔡司厂的材料分析,可测66种元素。(发表于1974年)

3. 苏联“АСОМ ЛИТОХИМИЯ”:可测几十种元素,应用于地质样品分析,并可建立浓度图。每 $10\mu\text{m}$ 采集一次数据。使用ДФС-8-13平面光栅摄谱仪。(介绍于1978年)

4. 美国研究型仪器:测微光度计为TM-102或RC-3。用光栅定位技术,以步进电机驱动,定位精度为 $\pm 2.5\mu\text{m}$,测未知波长的精度为 $\pm 0.0006\text{ nm}$ 。可用于多元素同时分析。探测器为光电倍增管,相板台的移动导轨是经过研磨和抛光的。该系统还与分时计算机网络相联,有利于资源共享。这台仪器可研究四方面

的问题：(1)测量未知谱线波长；(2)测量和描出谱线轮廓；(3)对发射光谱数据的 ABEL 矩阵转置去褶积 (ABEL Matrix Inversion Deconvolution)；(4)全自动顺序多元素分析。(发表于 1982 年)

5. 苏联自动测微光度计：密度可测到 0.02—2.5；像面积为 $0.005 \times 2 \text{ mm}^2$ ；扫描速度，X 轴为 0—6 mm/s，Y 轴为 0—1 mm/s 和 0—6 mm/s；相板尺寸为 $120 \times 240 \text{ mm}$ ；采样间隔为 $5 \mu\text{m}$ ；电子线路响应频率为 10 MHz；探测器为光电倍增管 (200 MHz)、模数转换器 (100 MHz)。(介绍于 1983 年)

6. Joyce Loebel 公司的仪器：原为 MK III CS，改型后为 6 型。它是为满足光学线性条件而设计的。测量面积为 $5 \times 50 \mu\text{m}^2$ 和 $50 \times 500 \mu\text{m}^2$ (孔径光栏，可以变动)。这种仪器可以对乳剂进行扫描，有附动光学投影系统。扫描速度为 5 mm/s，步长为 $2.5 \mu\text{m}$ 。扫描长度为 250 mm 时，其位置精度为 $\pm 10 \mu\text{m}$ 。探测器为硅光二极管，密度范围在 0—4.0。它可分为下列四级：0—2.0 时，精度为 ± 0.002 ；2.0—3.0 时，精度为 0.005；3.0—4.0 时，精度为 ± 0.03 。密度范围的线性度为 $\pm 0.5—1\%$ (介绍于 1983 年，商品仪器)。

7. Specscan S-3000：X、Y 轴在空气轴承上移动，扫描速度为 50 mm/s，扫描长度为 259 mm 时，定位精度为 $\pm 5 \mu\text{m}$ ，位置坐标为 $300 \text{ mm} \pm 1.25 \mu\text{m}$ 。在驱动丝杆上装有光学线性编码器，此系统的光源连同探测器相对于相板移动，分辨率为 $1 \mu\text{m}$ 。探测器为光电倍增管，密度范围为 1—4.0。在扫描过程中有投影观察装置。相板台置于一个花岗岩底座上。(1972、1977 年商品仪器)

8. Perkin-Elmer 1010 A：X、Y 轴的扫描速度皆为 50 mm/s，定位精度皆为 $\pm 1 \mu\text{m}$ 。光源连同探测器相对于相板移动，探测器为光电倍增管，密度范围为 0—4.0，光学线性度为 $\pm 1\%$ ，精度为 $\pm 0.5\%$ 。其 1010 G 型用于特殊目的，X 轴扫描速度可达 200 mm/s。(介绍于 1983 年，商品仪器)

9. 中科院长春应用化学研究所的仪器：轴扫描速度为 0.8 mm/s，驱动用精密丝杆，其周期误差为 $\pm 1 \mu\text{m}$ 。扫描 240 mm 长度的积累误差为 $5 \mu\text{m}$ 。（发表于 1983 年）

10. 我国地质矿产部的计算机译谱系统：从 1978 年起，有关科技人员就从事这项研究工作，分析和考证了国内外有关译谱方面的资料，并采用了一些新技术。此系统有如下特点：首次采用先进的光栅定位技术，其定位精度可达 $2 \mu\text{m}$ ，轴扫描速度可达 10 mm/s。正反向扫描均能采取数据，Y 轴方向能够自动换谱带。在 Z 轴方向能自动调焦。对相板置片台进行改进，使用了一种以乳剂面为基准的相板调平台，这样就可以在扫描过程中尽可能使乳剂面保持在物镜的焦深范围内或其附近。相板的移动采用步进电机或同步电机来驱动。为了防震和降低噪声，在电机与驱动元件之间进行软连接。探测器是用光电倍增管或用硅光电池取代原硒光电池，减少了仪器杂散光，扩大了密度范围。测微光度计是用蔡司厂的 MD-100 型或 G II 型（国产 9 w 型），在进行改装时保留了原镜式检流计的功能，便于辅助观察。此系统所用微机为 CROMEMCO CS-III 型（或 Apple, IBM-PC）。系统的软件比较

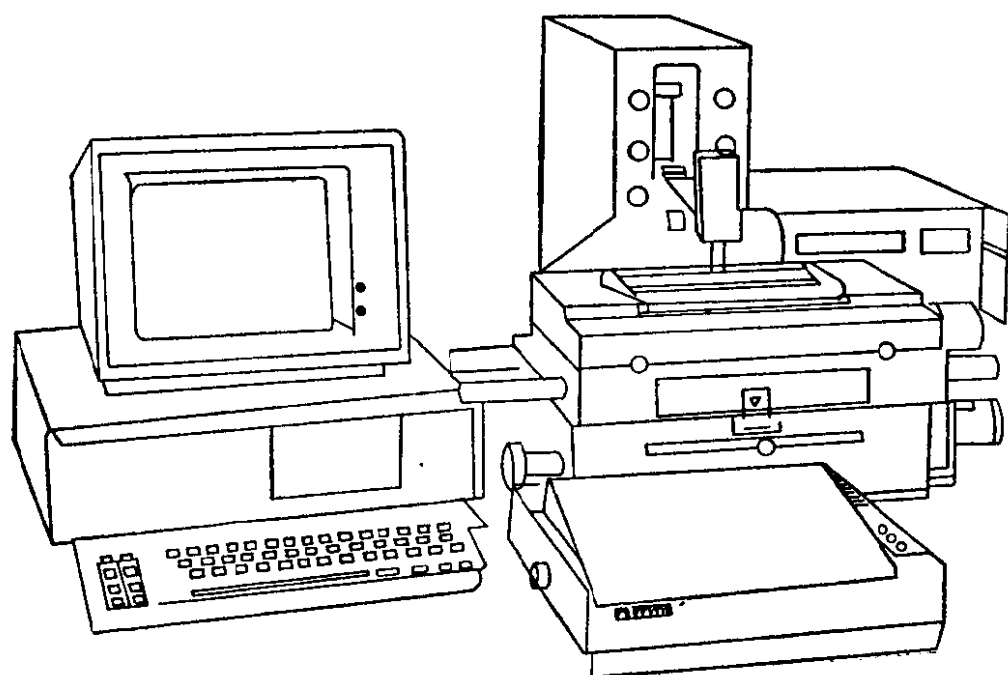


图 1—1 IBM-PC 与 MD-100 组成的译谱系统

新和完整，除了控制程序外，尚有准备程序。为了准确定位，编制了曲线自动校正和自动识谱程序。乳剂特性曲线的曲线自动拟合，运用了行之有效的模式，而且还可以对曲线进行修正和对不合理点进行剔除。为了保证仪器正常运转和易于维修，备有诊断程序。

典型的计算机译谱系统如图 1—1，1—2 所示。图 1—1，采用 IBM-PC 微机、MD-100 测微光度计和光栅定位的译谱系统。图 1—2 为 IBM-PC 微机、G II 测微光度计和精密丝杠定位的译谱系统。

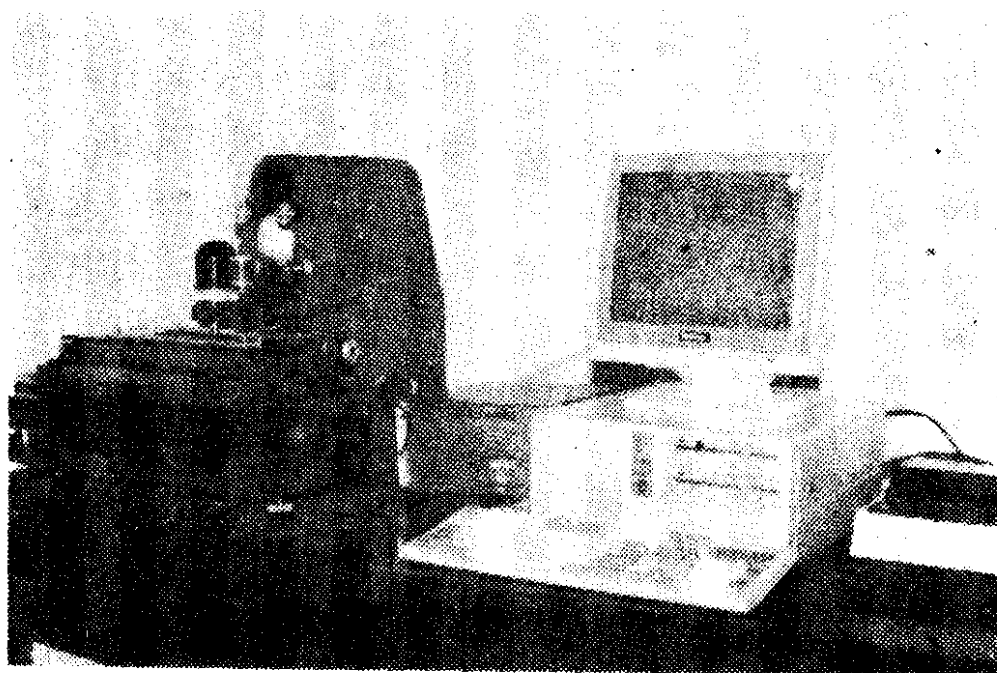


图 1—2 IBM-PC 与 G II 组成的译谱系统

第二章 计算机译谱系统

目前，国内所研制的计算机译谱系统，由以下几部分组成：

(1) 测微光度计，采用 MD-100 或 G II (9 w) 型；(2) 计算机，采用 CS-III、Apple-II 和 IBM-PC 等微型计算机；(3) 数据采集部分；(4) 横向扫描部分 (X 轴驱动装置)；(5) 纵向移动部分 (Y 轴驱动装置)；(6) 垂直调焦部分 (Z 轴驱动装置)。计算机译谱系统的框图由图 2—1 表示。

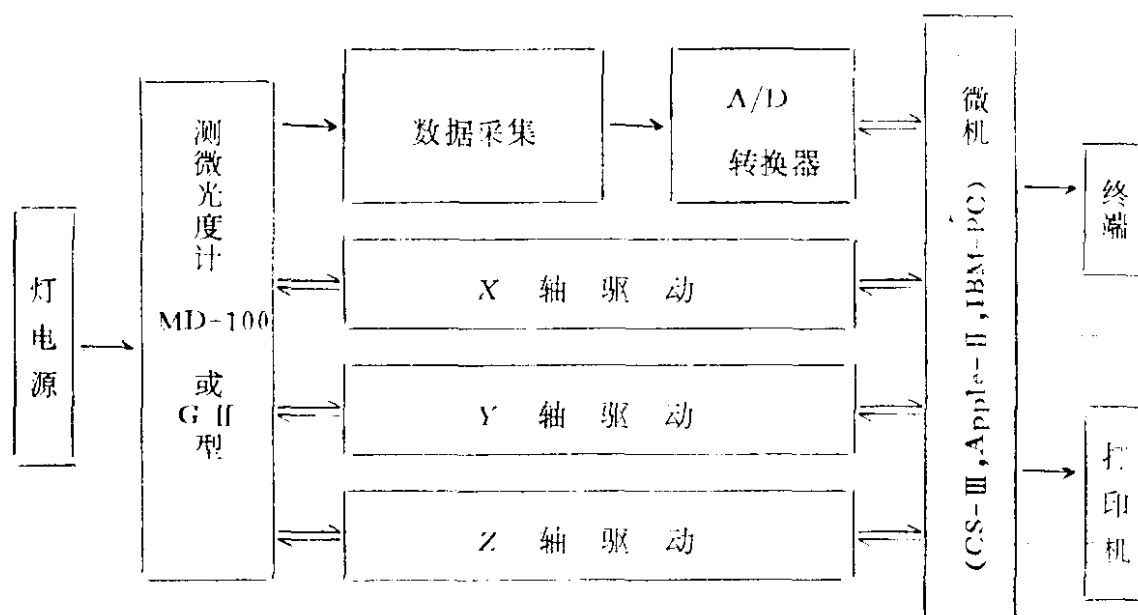


图 2—1 计算机译谱系统框图

发射光谱计算机译谱系统大都采用透射光栅尺，数显仪，反射相位光栅尺。它具有定位精度高、分辨率好 (可达 $1-2\ \mu\text{m}$)、响应速度快、经久耐用等特点。用步进电机驱动精密丝杆进行定位控制，传动精度主要取决于步进电机的特性和丝杆精度。它具有价格低、安装维护方便等特点；但其精度较闭环控制方式低，是研究计算机译谱联机应注意的问题。该译谱系统的仪器结构如图 (2—2)、(2—3) 所示。

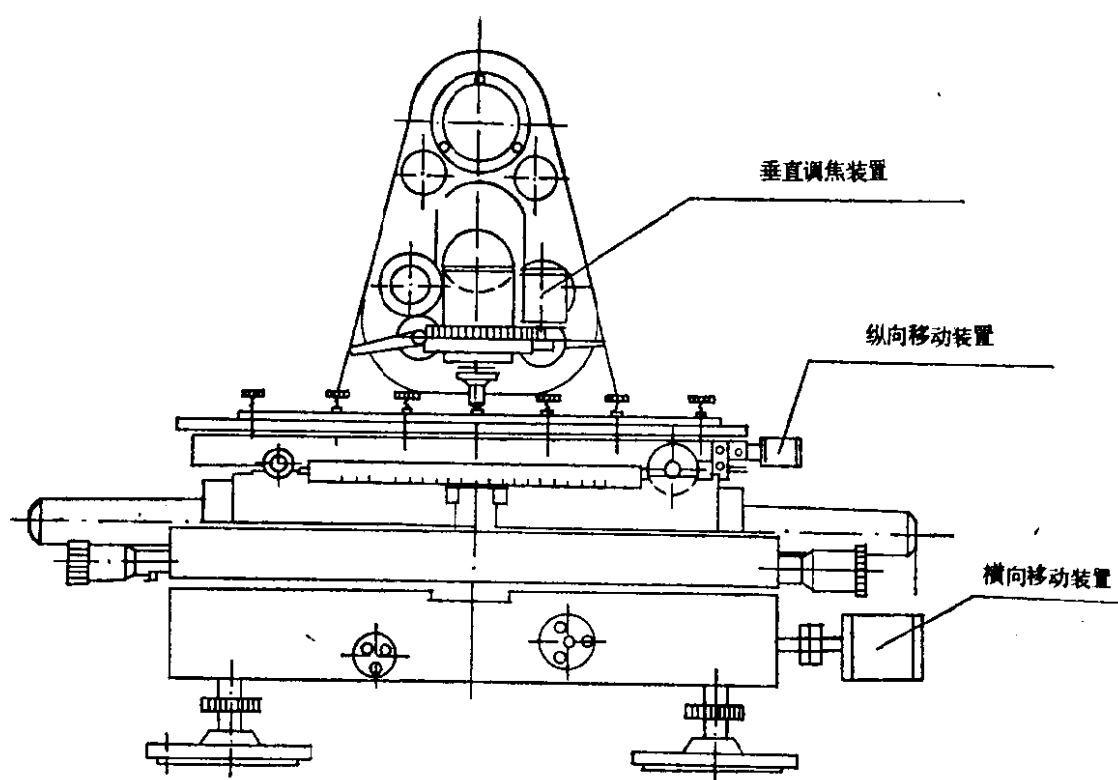


图 2—2 G II 计算机译谱系统的仪器结构正面图

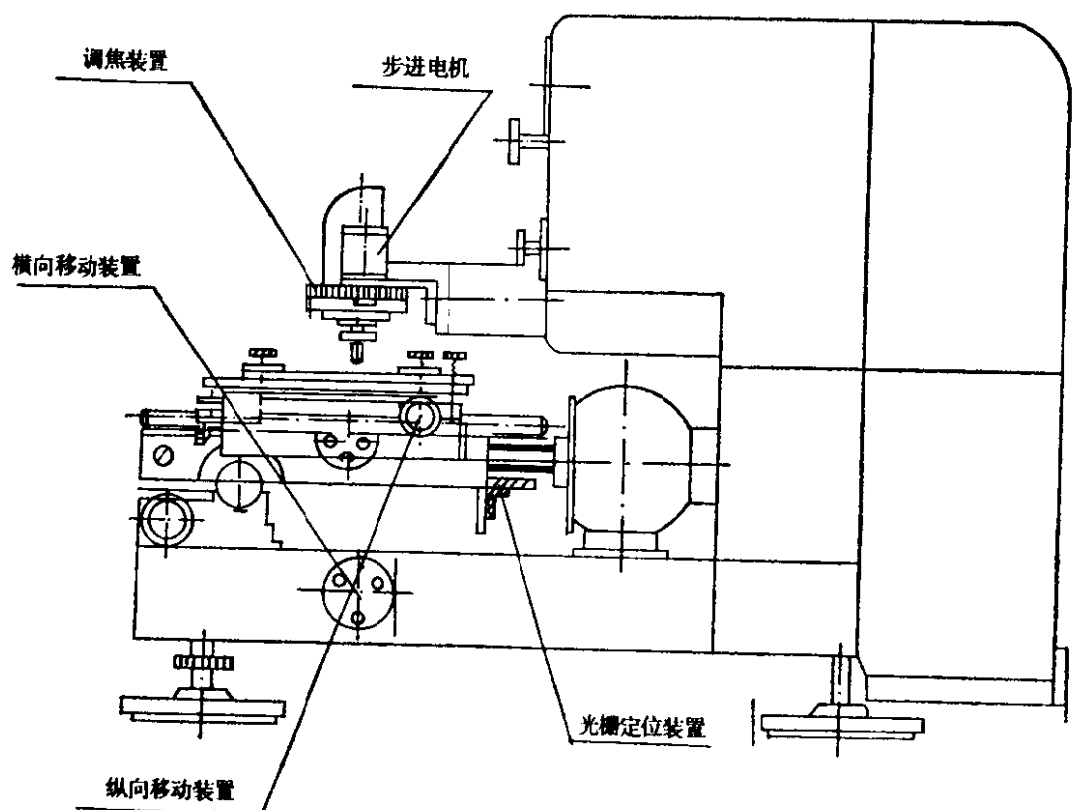


图 2—3 G II 计算机译谱系统的仪器结构侧面图

该计算机译谱系统的软件是根据光谱分析的特点而编制的。要求功能完善，使用方便，占用存储量小，执行速度快。全部程序是用汇编语言及 FORTRAN 或 BASIC 语言编写而成的。整个系统应用的软件大体分为以下两个部分。

一、测量操作部分

这一部分主要包括拟合色散曲线、确定谱线准确位置、零点定位和寻找谱线的功能。在测量时，把拟合好的色散曲线存入磁盘中，供调用。当用不同色散率的摄谱仪更换不同刻线的光栅和用不同光栅转角摄谱相板时，都需要重新运用这些操作程序，将再次拟合的新曲线存入文件中。其主要程序为：

拟合色散曲线程序 该程序是以色散曲线确定谱线的位置。

色散校正和线性伸缩校正程序 该程序为适应不同类型摄谱仪而设置。可用色散方法或线性伸缩方法进行校正。

零点定位和确定谱线位置程序 对于扫描起点固定方式，由该程序在译谱过程中确定一条谱线为定位零点，依次再确定被测元素谱线相对位置的参考数值。

横向测量程序 该程序为 X 轴方向扫描设置正反行程和快、慢扫描的方式。

纵向移动程序 该程序为使相板在 Y 轴方向移动更换谱带、设置准确的移动位置。

垂直调焦程序 该程序为调节被测元素谱线成像的清晰度而设置的。

扫描谱线位置和轮廓程序 该程序为扫描在指定范围内谱线透过率的轮廓波形而设置的。

二、数据处理部分

这一部分主要由条件列表，数据处理等软件模块组成。其主要程序为：

初始化程序 该程序是以人机对话形式输入各种测试条件，有分析元素符号、谱线波长、采样范围、窗口宽度、分析样品和标准样品的个数，标准样品的系列含量等。