



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103502799 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201180036619. 2

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

(22) 申请日 2011. 05. 23

代理人 赵蓉民

(30) 优先权数据

61/348, 668 2010. 05. 26 US

(51) Int. Cl.

G01N 21/65(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 25

G01J 3/44(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/037612 2011. 05. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/149855 EN 2011. 12. 01

(71) 申请人 增强型光谱测定技术公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 I·V·库库斯金 L·V·库里克

A·B·凡克波 O·A·霍尔科夫

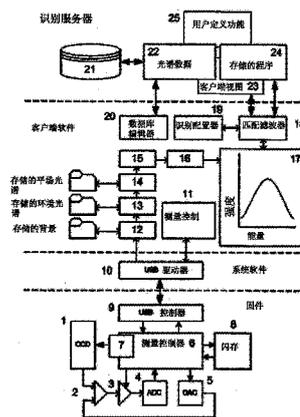
权利要求书3页 说明书15页 附图24页

(54) 发明名称

一种用于检测物质的拉曼光谱和光致发光光谱的装置和方法

(57) 摘要

本发明公开一种用于检测物质的拉曼和光致发光光谱并借助物质的拉曼和 / 或光致发光光谱特性鉴定物质的装置和方法。该装置包括具有激光源的可替换激光源集合体、准直系统、用于接收可替换激光源集合体同时确保装置的操作而无须进一步调整准直系统或激光源的定位的插口、滤波系统、被优化以提供足以同时获得物质的拉曼和光致发光光谱的光谱分辨率和光谱范围的光分散系统、检测器和至少一个用于处理电子信号的控制器。公开且要求保护的方法用于同时获得物质的拉曼和光致发光光谱、将光谱分成基于拉曼内容和光致发光内容的分量、分析拉曼和光致发光内容以及使用一组光谱处理方法鉴定物质。



1. 一种用于同时检测物质的拉曼和光致发光光谱的装置,所述装置包括:
 - 激光源集合体,所述激光源集合体具有能够产生激光束的激光源;
 - 准直系统,所述准直系统用于使所述激光束与所述物质平行并用于从所述物质收集散射光,其中所述散射光包括瑞利散射、拉曼散射、光致发光散射和反射的激光束;
 - 插口,所述插口用于接收所述激光源集合体,同时确保所述装置的操作不需要进一步调整所述准直系统或所述激光源的定位;
 - 滤波系统,所述滤波系统用于从所述散射光中过滤所述瑞利散射和所述反射的激光束;
 - 光分散系统,所述光分散系统被优化以提供足以同时获得所述物质的拉曼和光致发光光谱的分辨率和光谱范围;
 - 检测器,所述检测器用于同时记录所述拉曼散射和所述光致发光散射中的多个波长并用于以所述拉曼散射和所述光致发光散射的函数形式产生电子信号;和
 - 至少一个控制器,所述控制器用于处理所述电子信号。
2. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述激光源包括二极管激光器或固态激光器。
3. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述激光源集合体包括具有所述激光源的圆柱形外壳,并且其中通过调整所述圆柱形外壳内的所述激光源,沿所述准直系统的光轴定位所述激光束。
4. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述准直系统包括光传输模块、用于分隔多个波长的所述激光束的干涉滤波器、镜、镜支座、光收集套筒、和用于聚焦所述激光束和收集所述散射光的物镜。
5. 根据权利要求 4 所述的装置,其中所述准直系统进一步包括功率衰减器。
6. 根据权利要求 4 所述的装置,其中所述准直系统进一步包括用于偏振所述激光束的偏振镜。
7. 根据权利要求 4 所述的装置,其中所述镜包括对所述激光束透明的区域,其中所述区域的尺寸适于使所述镜作为分光器操作。
8. 根据权利要求 4 所述的装置,其中所述镜附连到所述镜支座,从而所述镜和所述镜支座作为整体操作用于调整所述光收集套筒的光轴。
9. 根据权利要求 4 所述的装置,其中所述光收集套筒包括外壳、低通滤波器、准直透镜和缝隙或小孔。
10. 根据权利要求 4 所述的装置,其中所述光收集套筒进一步包括偏光器组件,所述偏光器组件用于选择所述散射光的线偏振、圆偏振或椭圆偏振分量之一。
11. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述准直系统进一步包括用于定位所述物质的附加装置。
12. 根据权利要求 11 所述的装置,其中所述附加装置包括表面强化拉曼散射基底。
13. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述准直系统包括光纤系统、用于从所述散射光中过滤所述瑞利散射和所述反射的激光束的滤波器、光纤连接器和光纤。
14. 根据权利要求 13 所述的装置,其中所述光纤系统包括两条连接且具有不同直径的光纤,所述两条连接的光纤作为分光器起作用。
15. 根据权利要求 13 所述的装置,其中所述光纤系统包括多条光纤,其中所述多条光

纤中的一条光纤传输所述激光束至所述物质并且其中所述多条光纤中其余的光纤传输所述散射光至所述光分散系统。

16. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述滤波系统包括滤波器、缝隙或小孔和准直器,所述滤波器用于从所述散射光中过滤所述瑞利散射和所述反射的激光束,所述准直器用于将所述散射光投射到所述缝隙或所述小孔。

17. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述光分散系统包括用于形成平行光束的球面镜或抛物柱面镜、光分散元件、用于聚焦多个分散光束至所述检测器的球面镜或抛物柱面镜。

18. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述检测器包括电荷耦合装置或互补金属氧化物半导体检测器。

19. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述至少一个控制器包括偏移补偿电路、可变增益放大器、数模转换器、测量控制器和闪存。

20. 根据权利要求 19 所述的装置,其中所述至少一个控制器进一步包括用于与外围装置通信的至少一个端口。

21. 一种用于检测和分析物质的拉曼和光致发光光谱的方法,所述方法包括以下步骤:

产生激光束;

使所述激光束与所述物质平行,从而引起来自所述物质的散射光的散射,其中所述散射光包括瑞利散射、拉曼散射、光致发光散射和反射的激光束;

收集来自所述物质的所述散射光;

过滤所述散射光中的所述瑞利散射和所述反射的激光束,从而分离所述拉曼散射和所述光致发光散射;

聚焦所述分离的拉曼散射和所述光致发光散射;

分散所述分离的拉曼散射和所述光致发光散射,同时确保足以同时获得所述散射光的拉曼和光致发光光谱的光谱分辨率和光谱范围;

同时记录所述拉曼和光致发光光谱;

产生所述拉曼和光致发光光谱的函数形式的电子信号,其中所述电子信号包括基于所述拉曼光谱的分量和基于所述光致发光光谱的分量;和

分离基于所述拉曼光谱的所述分量和基于所述光致发光光谱的所述分量。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,所述方法进一步包括以下步骤:

提供第一数据集,所述第一数据集包括第一多种物质的拉曼光谱的已知值;

提供第二数据集,所述第二数据集包括第二多种物质的光致发光光谱的已知值;

将基于所述拉曼光谱的所述分量与所述第一数据集中的已知值进行比较,从而选择第一最接近匹配;

将基于所述光致发光光谱的所述分量与所述第二数据集中的已知值进行比较,从而选择第二最接近匹配;和

基于所述第一最接近匹配和所述第二最接近匹配鉴定所述一种物质。

23. 根据权利要求 21 所述的方法,所述方法进一步包括步骤:提供表面强化拉曼散射基底;和在所述表面强化拉曼散射基底上定位所述物质。

24. 根据权利要求 21 所述的方法,其中所述一种物质包括光致发光和 / 或拉曼染料。

一种用于检测物质的拉曼光谱和光致发光光谱的装置和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2010 年 5 月 26 日提出的申请号为 61/348,668、题为“Raman-photoluminescence complex and Raman photoluminescence spectral recognition system”的美国临时申请的权益和优先权,其全文在此并入,以供参考。

技术领域

[0003] 本发明一般涉及光致发光和拉曼光谱学,并且更具体的涉及用于获得和分析未知物质的光谱信息的装置和方法。

背景技术

[0004] 在许多知识领域和许多行业中,物质分析鉴定都是重要的主题。比如,在营养学领域、药物和其他医学产品领域、化学领域、珠宝领域和许多其他领域中,物质分析和鉴定都是重要的。存在对能够执行各种物质和产品的快速、非侵入性、集中性的和可靠的分析与鉴定的廉价、简洁、成熟且可靠的装置的需求。

[0005] 拉曼散射法以其鉴定物质的可靠性而著称。这种方法基于这样的事实:即有机和无机分子具有许多旋转自由度和振荡自由度,其将它们本身显示为拉曼光谱中的一组谱线。每条线的特征在于其独特的光谱位置和相对强度。这些光谱特征包括分子的拉曼“指纹”。这种拉曼“指纹”使检测和鉴定各种物质成为可能。由于每种化学物质的特征在于可区分的拉曼“指纹”,因此使用基于拉曼的方法分析和鉴定不同物质的合成物或混合物也是可能的。

[0006] 典型的拉曼光谱设备是复杂、笨重且昂贵的实验设备组。其通常由强大的激光器、工作在相减模式的三重光栅光谱分析仪和致冷 CCD 照相机阵列组成。一些现代光谱实验室配有具有额外显微分辨率的拉曼光谱设备。除了典型拉曼光谱设备的大尺寸和高造价,其特征还在于对于某些物质的敏感性不足。现代拉曼光谱设备众所周知的高造价及其巨大尺寸以及在某些情况下拉曼技术不足的敏感性已经使得在可能的情况下将这种设备用于很多重要的实践应用很困难。

[0007] 尽管过去十年间相关领域有一些重要的进步,但是现有的测量拉曼光谱的装置通常无法提供足够的信息以得出有关测试物质性质的可靠结论。比如,现有的拉曼光谱装置不足以对有色物质进行可靠的分析,其光致发光信号遮掩拉曼光谱。

[0008] 拉曼信号通常包含通常显示为宽潜在信号的可检测光致发光背景。来自光致发光背景的这种信号将由样本中已知成分中的一种或更常见地由高度荧光的外来杂质引起。成为问题的程度主要取决于光致发光和拉曼信号的相对强度。然而,大部分样本的固有低拉曼散射概率意味着即使被认为是弱光致发光也将提供显著的光谱分量。另一方面,拉曼和光致发光信号都可以提供关于测试物质的重要信息。比如,在宝石学中,拉曼和光致发光光谱非常有用,不仅在于可用于宝石鉴定,还因为他们可以用于进行宝石处理的分析。拉曼和

光致发光功能可以用于鉴定钻石是否人为地在高温或高压下处理以改变其颜色,并从而改变其价值。用油或其他自然物质处理绿宝石裂纹以提高其透明度也是公知的。蜡和树脂用于浸渍翡翠和其他多孔石。通常来说,可以使用红外(IR)谱线光谱检测这些处理,但是拉曼和光致发光光谱技术的组合也允许检测出这些处理。另一个示例来自于半导体行业,光致发光测量可以为 MBE (电子束外延)或 CVD (化学气相沉积)技术所产生的半导体异质结构提供高度有益的信息。这种测量可以提供关于样本质量、电子密度、多层结构中的电子分布、杂质中心的类型和数量的信息,而拉曼技术可单独允许只获得光频声子的基本信息并允许获知半导体异质结构的组成。因此,目前具有挑战性的问题是创造能够在单激发(single shot)中以足以满足不同应用(如化学、食品和制药、宝石学、医学和半导体行业)需求的光谱范围和分辨率同时测量拉曼和光致发光光谱的便携式光谱装置。

发明内容

[0009] 本发明公开一种用于在物质的单次激发中同时检测拉曼和光致发光光谱和借助物质的拉曼和光致发光光谱特性鉴定物质的装置和方法。该装置包括具有能够产生激光束的激光源的激光源集合体(其是可替换的);用于使激光束与物质平行且用于从物质收集散射光的准直系统,其中散射光包括瑞利散射、拉曼散射、光致发光散射和反射的激光束;用于接收可替换激光源集合体、同时确保装置的操作而无须调整准直系统或激光源的位置的插口;用于过滤瑞利散射和从散射光反射的激光束的滤波系统;被优化以提供足以同时获得物质的拉曼和光致发光光谱的光谱分辨率和光谱范围的光分散系统;用于同时记录拉曼散射和光致发光散射中的多个波长并用于以拉曼散射和光致发光反射的函数形式产生电子信号的检测器;和用于处理电子信号的至少一个控制器。本发明公开一种用于检测和分析物质的拉曼和光致发光光谱的方法,包括的步骤有:产生激光束;使激光束与物质平行,从而引起从物质发出的散射光的散射,其中散射光包括瑞利散射、拉曼散射、光致发光散射和反射的激光束;收集从物质发出的散射光;过滤散射光中的瑞利散射和反射的激光束,从而分隔拉曼散射和光致发光散射;聚焦分隔的拉曼散射和光致发光散射;分散分隔的拉曼散射和光致发光散射,同时确保足以同时获得散射光的拉曼和光致发光光谱的光谱分辨率和光谱范围;同时记录拉曼和光致发光光谱;产生拉曼和光致发光光谱的函数形式的电子信号,其中电子信号包括基于拉曼光谱的分量和基于光致发光光谱的分量;分离基于拉曼光谱的分量和基于光致发光光谱的分量;提供包括第一多个物质的拉曼光谱的已知值的第一数据集;提供包括第二多个物质的拉曼光谱的已知值的第二数据集;比较基于拉曼光谱的分量和第一数据集中的已知值,从而选择第一最接近匹配;比较基于光致发光光谱的分量和第二数据集中的已知值,从而选择第二最接近匹配;和基于第一最接近匹配和第二最接近匹配鉴定一种物质。本发明进一步包括可以在至少一个控制器和或外部装置(比如计算机、移动电话等)中执行的光谱处理方法,其中该光谱处理方法从噪音中过滤拉曼-光致发光光谱、分离拉曼和光致发光内容、组织对拉曼和光致发光光谱的已知值的数据集、在数据集中搜索最接近的匹配、找回最接近的匹配和向客户发送最接近的匹配。

附图说明

[0010] 图 1 示出根据本发明的装置的示例实施例的光学原理图。

- [0011] 图 2 示出根据本发明的装置的示例实施例的分解侧视图。
- [0012] 图 3 示出具有槽 / 插口的可替换激光源集合体的实施例的分解图。
- [0013] 图 4 示出准直系统和滤波系统实施例的分解图。
- [0014] 图 5 示出用于定位物质的附加装置的实施例的分解图。
- [0015] 图 6 示出根据本发明的装置的实施例的分解侧视图。
- [0016] 图 7 示出光纤系统的实施例的侧视图。
- [0017] 图 8 示出根据本发明使用具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的未知物质的拉曼 - 光致发光光谱。输出光束功率是 10 毫瓦, 测量时间是 10 秒。通过与拉曼光谱的已知值的数据集比较, 将上述物质鉴定为乳糖。
- [0018] 图 9 示出根据本发明使用具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的未知宝石的拉曼 - 光致发光光谱。输出光束功率是 10 毫瓦, 测量时间是 1 秒。通过与光致发光光谱的已知值的数据集比较, 将上述宝石鉴定为蓝宝石。
- [0019] 图 10 示出根据本发明使用具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的未知宝石的拉曼 - 光致发光光谱。输出光束功率是 10 毫瓦, 测量时间是 1 秒。测量的光谱在光致发光内容和拉曼内容中分离。通过将上述内容与拉曼和光致发光光谱中已知值的数据集进行比较, 将上述物质鉴定为绿宝石。
- [0020] 图 11 示出光谱处理结构的示例。
- [0021] 图 12 示出标准具拉曼和光致发光光谱的数据库的结构的示例。
- [0022] 图 13 示出在甲醇净化过程中使用根据本发明具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的甲醇的拉曼 - 光致发光光谱。
- [0023] 图 14 示出使用根据本发明具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的三氟乙酸和三氯乙酸的拉曼 - 光致发光光谱。三氯乙酸是纯净物, 而三氟乙酸包含产生宽发光带的少量无机杂质。
- [0024] 图 15 示出使用根据本发明的具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的普通柴油燃料和特别净化的燃料的光谱。
- [0025] 图 16 示出使用根据本发明的具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的工业硅晶圆的拉曼光谱。
- [0026] 图 17 示出如图所示的 $B=3T$ 的外磁场下砷化镓量子异质结中二维电子气的光致发光光谱。作为磁场的函数的光谱动力学显示为图像。该光谱使用根据本发明的具有以 730 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置进行测量。
- [0027] 图 18 示出钻石的拉曼光谱、立方锆的拉曼 - 光致发光光谱以及石英的拉曼 - 光致发光光谱。所有光谱都是使用根据本发明中具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的。
- [0028] 图 19 示出使用根据本发明中具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的红宝石的拉曼 - 光致发光光谱。
- [0029] 图 20 示出使用根据本发明中具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的一些普通药物的拉曼 - 光致发光光谱。
- [0030] 图 21 示出使用根据本发明的具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的下列添加剂的拉曼 - 光致发光光谱: 酒石酸、苯甲酸和磷酸。

[0031] 图 22 示出 SERS 基底上人尿的拉曼 - 光致发光光谱和纯尿素的拉曼光谱以供比较,二者都是使用根据本发明中具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的。

[0032] 图 23 示出使用根据本发明的具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置测量的 SERS 基底上人的唾液的拉曼 - 光致发光光谱。

[0033] 图 24 示出有机染料(100%)标记的煤油燃料的拉曼 - 光致发光光谱。其同样示出了真假煤油燃料的混合物。该光谱使用根据本发明的具有以 532 纳米产生电磁辐射的固态激光器的装置所测量。从染料光致发光的积分强度与煤油拉曼散射的积分强度的比值可以得到真煤油的百分比(32% 和 18%)。

具体实施方式

[0034] 这里描述的发明属于便携式光谱装置、光谱识别系统和客户端 - 服务器应用程序的领域。所公开的装置和方法利用测量和处理拉曼和光致发光光谱中的某些相似性。可以使用适当设计的光谱系统在单激发中同时测量拉曼和宽带光致发光信号,而这两种光谱特性即拉曼和光致发光之间的差别影响处理阶段。使用基于多种有机物和无机物光谱特性某些初步知识的计算机程序,被测量物质的光致发光信号和拉曼信号可分成两个分量,每个分量归因于被测量物质的光致发光散射内容或拉曼散射内容。测量的光谱的光致发光内容可与光致发光光谱的数据集中的已知值比较,并且可以选出与光致发光内容最接近的匹配。测量的光谱的拉曼内容可与拉曼光谱的数据集中的已知值比较,并且可以选出与拉曼内容最接近的匹配。从而,可以使用测量的光谱的光致发光内容和拉曼内容的两个最接近的匹配鉴定指定物质。同时检测物质的拉曼和光致发光光谱的装置需要提供在室温下获取优质拉曼散射信号所必需的光谱分辨率,同时保持足够大的光谱范围以记录宽带光致发光光谱。这两个条件可能构成对装置设计的限制。

[0035] 图 1 示出了本发明的一个实施例的示意图。该装置包括能够产生激光束 11 的激光源、准直系统 12、附加装置 / 附件 13、滤波系统 14、缝隙或小孔 15、包括球面镜或抛物柱面镜 16 的光分散系统、光分散元件 17、球面镜或抛物柱面镜 18、检测器 19。

[0036] 图 2 示出本发明的一个实施例的分解侧视图。该装置包括具有能够产生激光束的激光源的可替换激光源集合体和用于接收该可替换激光源集合体的插口 / 槽(socket)21、用于使激光束与物质平行和用于收集从物质发出的散射光的准直系统 22。散射光包括瑞利散射、拉曼散射、光致发光散射和反射的激光束。附加装置 23 允许正检查的物质在准直系统的焦平面中的定位。光分散系统被优化以达到足以同时获得物质的拉曼和光致发光光谱的光谱分辨率和光谱范围,并且该光分散系统包括准直镜 24 和 26 的系统以及刻划或全息衍射光栅 25。多通道检测器 27 允许同时记录(register)拉曼散射和光致发光散射中的波长并允许产生是拉曼散射和光致发光散射的函数形式的电子信号。该装置还包括用于处理电子信号的至少一个控制器。

[0037] 在根据本发明装置的一个实施例中,激光器是二极管激光器。在另一个实施例中,激光源可以包括固态激光器。在另一个实施例中,使用珀尔贴制冷器来热电冷却和稳定多通道检测器。在另一个实施例中,该装置不具有模块化结构,如集成光谱装置通常意味的,上述准直系统和可替换激光源集合体通过非透明盖子(光谱分析仪外壳)与上述光分散系

统分隔开；即该装置被构建成光具座上的单个单元，所述准直系统 22 以缝隙结束，该缝隙用作上述光分散系统的进入缝隙。这种设计为减小装置整体尺寸和提高装置光谱的分辨率而定位光分散系统的元件提供所需的灵活性。激光束被限制在准直系统中，而光分散系统被充分保护以免受激光源的直光照射。

[0038] 可替换激光源集合体和用于接收可替换激光源集合体的插口允许解决便携式光谱装置中变化的周边环境所引起的长期不稳定性的已知问题。激光源是该装置中最脆弱的部件。在一个实施例中，提供在降级情况下用于快速替换激光源的系统。这种设计有助于确保无须额外调整激光源的激光束。

[0039] 图 3 示出可替换激光源集合体和用于接收该可替换激光源集合体的槽的一个实施例。激光源集合体可以由嵌入在支座 32 中的固态激光器 31 构成。通过使用螺钉 33 调整激光器支座 32 中的激光器可以以高精度使激光源的激光束沿准直系统的光轴对齐。激光器支座 32 被毫无缝隙地 (without backlash) 嵌入槽 / 插口 34。从而，激光束不会偏离准直系统的光轴。

[0040] 在图 4 中，进入槽 / 插口 41 的激光束进一步穿过干涉滤波器 42，从除激光源的波长以外的波长的光中过滤激光源的光。在一个实施例中，干涉滤光片被定位成与准直系统的光轴成一个小角度用于使背向反射的激光束偏离光轴。在另一个实施例中，激光束穿过功率衰减器，其为激光束设置合适的功率输出。在另一个实施例中，激光束经偏光镜偏振以形成线偏振、圆偏振或椭圆偏振激光束。偏振选择规则用来进一步分析被分析物质的对称性质。

[0041] 激光束进一步穿过镜 43 传输。镜包括激光束可透过的内部区域，其中内部区域的尺寸适于使镜如分光器一样操作。镜 43 被定位成与准直系统的光轴成一个角度。内部区域的直径远远小于镜的外直径。通过将内部区域的直径选为大于激光束的直径，穿过内部区域传输整个激光束功率成为可能。同时，拉曼散射光和光致发光散射光落到镜的整个表面。因此，大部分散射光从镜表面反射至准直系统的光收集套筒 46-48。这种设计同时提供激光束的高传输功率和拉曼与光致发光散射光的高传输功率。

[0042] 以上设计的分光器相对基于双色向滤波器 / 二向色滤波器的公知设计是优选的。将镜用作分光器可以避免减小由双色向滤光器经常产生的激光束波长附近的波长可测量范围。光收集套筒包括外壳 47、低通滤波器 46、准直透镜或物镜以及缝隙或小孔 48。

[0043] 在一个实施例中，镜 43 附连在圆柱形镜支座 44 上，从而镜和镜支座借以作为整体操作以调整光收集套筒的光轴。当沿着准直系统的光轴平移时，镜和镜支座沿准直系统的光轴偏移光收集套筒 47 的光轴。通过转动镜和镜支座，可以垂直地对齐光收集套筒的光轴。可选地，在适当对齐之后，可以例如通过胶或螺钉将镜支座固定到准直系统。

[0044] 镜支座 44 的末端是透镜或物镜 45，将激光束聚焦在正分析的物质的小区域（“暴露的区域”）上。透镜或物镜 45 收集来自物质的暴露区域的散射光并形成散射光的平行光束。透镜 45 具有大数值的孔径用于收集最大可能功率的散射光。平行光束进一步传输至镜 43。除了落入内部区域的散射光以外，该镜的所有散射光都反射到滤波器 46。滤波器 46 从散射光中过滤出瑞利 (Rayleigh) 散射激光束和反射的激光束。安装在光收集套筒 47 的外壳中的透镜或物镜使平行光束与缝隙或小孔 48 平行并将平行光束投影到缝隙或小孔 48 上。

[0045] 透镜或物镜 45 的数值孔径和焦距被选为符合准直镜(球面镜或抛物面镜)24 的数值孔径(如图 2 所示)。缝隙的宽度被选为符合检测物质上的暴露区域的投影图像的空间尺寸。这确保不会丢失透镜或物镜 45 收集的有用的拉曼或光致发光信号。

[0046] 用于选择散射光的线偏振、圆偏振或椭圆偏振分量的偏光器组件可以安装在光收集套筒 47 中。

[0047] 在本发明的一个实施例中,光收集套筒 47 和分散系统沿准直系统的光轴设置,并且激光束与准直系统的光轴成角度地传播。在这种情况下,不需要对装置的设计做明显的改动,除了对镜的修改。这种情况中的镜 43 包括透明区域和镜中心的反射圆盘,圆盘的直径大于激光束的直径。圆盘沿着准直系统的光轴反射激光束,而散射光穿过镜的透明区域传输。只有反射圆盘反射的少量散射光功率不暴露光收集套筒的透镜或物镜,即实际上,镜作为分光器操作。

[0048] 一组聚焦附加装置可以用来以高精度将正在检验的物质定位在准直透镜或物镜的焦平面中,高精度如 1 微米的量级。

[0049] 对于液体或粉末状物质,精确聚焦不是必需的,因为激光束在这种物质中的穿透深度通常远大于 1 微米。使用附加装置保持液体或粉末状物质的唯一原因是在测量期间保持物质稳定并足够接近焦平面。

[0050] 然而,对于固体物质,比如半导体晶体、宝石、矿石、覆盖有有机物或无机物的 SERS(表面强化拉曼散射)基底,如果激光束以高精度聚焦在该物质上,则更容易获得优质的拉曼和光致发光信号。

[0051] 应将图 4 中的准直透镜或物镜 45 的设计优化以允许在正测量物质的很小的区域上聚焦激光束。这种区域的大小应当在激光束的衍射极限量级上。这是附加装置为何必须支持分辨率在 1 微米量级沿准直系统的光轴平移的原因。

[0052] 因此,用于定位物质和透镜 45 的附加装置应该形成类似于固定式显微镜中通常使用的精确聚焦系统。但是,其必须容易使用且足够简洁以在便携式装置中使用。

[0053] 在本发明的一个实施例中,图 5 示出了用于定位固体、液体和粉末状物质的附加装置。该附加装置包括具有螺纹的支座凸缘 51、具有连接到凸缘 51 的螺纹的支座盖 52,用作柔性支架的 O 型圈或刚性弹簧 53 和两个支座 54。一个支座是用于盛液体或粉末状物质的玻璃小瓶,而另一个支座在透镜或物镜 45 的焦平面中定位固体物质。通过绕支座的轴旋转支座盖 52,支座 54 可以沿准直系统的光轴以所需的精确度移动。

[0054] 在本发明的另一个实施例中,如图 6 所示,准直系统是光纤准直系统。该光纤准直系统包括光纤系统 63、用于过滤瑞利散射激光束和从散射光 64 反射的激光束的滤波器、光纤连接器 66 和光纤。

[0055] 具有上述光纤准直系统的装置包括具有能够产生激光束的激光源的可替换激光源集合体、用于分隔多个波长的激光束的干涉滤波器和用于接收可替换激光源集合体的插口 61。装置进一步包括光纤准直系统 63、64 和 66、被优化为具有足以同时获得被分析物质的拉曼和光致发光光谱的光谱分辨率和光谱范围的光分散系统和用于同时记录拉曼散射和光致发光散射中的多个波长和用于以拉曼和光致发光散射的函数形式产生电子信号的检测器 65,以及用于处理该电子信号的至少一个控制器。在一个实施例中,光纤准直系统进一步包括功率衰减器以连续地或分段式地调整暴露被测量物质的激光功率。

[0056] 图 7 显示示例光纤系统的侧视图。光纤系统的第一光纤 71 传输来自激光源的激光。第一光纤 71 与第二光纤 72、73 焊接在一起。第一光纤 71 的直径比第二光纤 72、73 的直径小几倍。这样,大部分的激光功率直接传输至光纤系统的光纤末端 72。

[0057] 同时,从物质传输的散射光功率大部分都进入光纤末端 73。传输至光纤末端 73 的散射光功率与传输回光纤末端 71 的散射光功率之间的比率等于光纤 72 和 71 的直径平方的比率。因此,公开的光纤系统如有效的分光器一样操作,保存大部分需要的光功率。应该仔细选择光纤系统的光纤材料以从光纤材料本身提供尽可能少的拉曼散射。光纤系统足够强的光散射信号可掩盖检测物质的散射光。

[0058] 在一个实施例中,光纤系统包括多个光纤,其中一条光纤传输激光束至检测的物质,而其余的光纤传输散射光至光分散系统。这些其余的光纤可以布置成各种几何形式。比如,其可以形成一条线或一个圆。这些其余的光纤用于有效地收集散射光和有效地暴露光分散系统。

[0059] 在本发明的一个实施例中,该装置的所有光学元件都包含在单个外壳中,其严密地与环境光暴露隔离。外壳还应该与周围空气隔绝开来以防止在光学元件上形成水汽凝结。外壳还包括正确操作装置所需的电子硬件。比如,外壳可以包括用于处理电子信号的控制单元。电子硬件还可以包括有线或无线通信端口,比如 USB、Wi-Fi、蓝牙、以太网卡或相似端口;供电单元;用于装置各部件的热稳定的单元;和各种控制器。

[0060] 图 8 和图 9 中示出乳糖和蓝宝石的两种光谱,二者使用将固态激光器用作激发源以 532 纳米产生电磁辐射的装置进行测量。乳糖的光谱基本上由具有弱光致发光背景的窄拉曼线组成,而蓝宝石的光谱只由光致发光线组成。这两种光谱都是相同的装置在单次激发中测量的,其显示了将该装置用于各种应用的情形。乳糖是制药工业中用于片剂生产的白色有机物,而蓝宝石是彩色宝石,其拉曼光谱完全被光致发光信号所掩盖。

[0061] 图 10 示出更复杂的绿宝石光谱,其具有强度相当的拉曼和光致发光线。这种光谱以及相似光谱的解析可以由光谱识别软件实施,下面将详细讨论。

[0062] 一旦测得未知物质的拉曼 - 光致发光光谱,光谱处理程序将光谱分成两种分量,即拉曼和光致发光分量,而光谱识别软件按照以下步骤鉴定未知物质:其提供第一数据集,该数据集包括第一多个物质的拉曼光谱的已知值;其提供第二数据集,该第二数据集包括第二多个物质的光致发光光谱的已知值;其将基于拉曼光谱的分量与第一数据集中的已知值进行比较,从而选出第一最接近匹配;然后其将基于光致发光光谱的分量与第二数据集中的已知值进行比较,从而选出第二最接近匹配;最后,其根据第一最接近匹配和第二最接近匹配鉴定物质。

[0063] 光谱处理算法由几层组成:包括测量装置和位于装置中的相关算法的固件、由促进客户端软件和固件之间通信的驱动器组成的系统软件、客户端软件和最后的识别服务器,其中客户端软件是在控制器上运行或向终端用户提供所有必需的控制的外围设备上运行的应用程序,外围设备比如移动电话、智能手机、计算机等,识别服务器由具有数据集拉曼或光致发光光谱和所有相关算法的数据库软件组成。识别服务器可以是本地的,位于与客户端软件相同的装置上,或者是远程的,位于处理多个客户端请求的专用服务器上。

[0064] 图 11 示出光谱处理模型的示例。固件处理 CCD 照相机 1 产生的电子信号,其转化拉曼 - 光致发光光谱中的电磁辐射。CCD 输出的模拟信号经偏移补偿电路 2 处理,之后经

可变增益放大器 3 处理,并且最后由数模转换器 4 转换成数字形式。测量控制器 6 负责进一步处理测得的信号并负责在数模转换器 5 的帮助下产生偏移电压。由于 CCD 传感器被有序读取,逐个像素地,因此测量控制器具有提供所需时钟信号的可编程时钟源 7。测量控制器积累的数据读取结果经由具有 USB 控制器 9 的 USB 接口传输至客户端计算机。测量控制器的初始设置使用存储在闪存 8 中的配置数据完成。测量控制器未使用的闪存的一部分保持使用密码保护的独特设备 ID 远离恶意修改并保持客户端软件首次启动时自动提取或根据用户请求而提取的出厂默认配置。系统软件包括用于通过 USB 链接提供串行通道提取的 USB 控制器 9 的系统驱动器。客户端软件提供光谱数据处理和测量控制。测量控制模块 11 负责配置测量参数、启动 / 停止数据获取以及控制数据从固件至客户端软件的传输。

[0065] 在处理期间,测得的光谱数据经过几个处理阶段,每个处理阶段由对应的模块实施:

[0066] ●背景相减模块 12 从测量的信号中减去存储的背景。其还通过从来自光强度像素的 CCD 读数中消除零信号值来施加恒定暗偏移补偿。

[0067] ●环境光补偿模块 13 从测量的信号中减去存储的环境光光谱,消除来自环境光源的离散谱线。环境光补偿模块使用与光谱识别算法相似的算法来确定测量的光谱中存在的环境光的强度。

[0068] ●平场标准化模块 14 使用宽带校准光谱校准穿过工作光谱范围的装置的敏感性。

[0069] ●峰值消除模块 15,用于热像素掩模 / 掩蔽(hot pixel masking)以及消除宇宙射线引起的随机峰值。

[0070] ●轴变换模块 16,用于校准光谱仪能量轴并将其转换成各种单位(unit)。

[0071] 在实施列举的处理阶段之后,测得的光谱以如图 17 的形式呈现给终端用户并由识别引擎处理。识别过程的第一阶段是匹配滤波器 18,其减小噪音、通过光谱带宽将光谱分成拉曼和光致发光部分并将光谱的每个分量转换成方便快捷和计算有效的匹配识别服务器中存储的标准光谱的形式。匹配滤波器由识别配置器 19 控制,其搜索标准光谱的整个数据集以寻找与测量的光谱最接近的匹配并查询对应的滤波参数。借助编辑器 20,允许终端用户添加、移除或修正数据集中的标准光谱。识别服务器用于在其存储装置 21 中存储参考光谱和提供所有相关算法和数据提取以利于客户请求。后者包括:

[0072] ●代表存储装置中实际数据的光谱数据表 22。

[0073] ●代表客户端软件可直接访问的数据部分的客户端视图 23。

[0074] ●利于客户端请求的存储的程序。

[0075] ●动态载入数据库处理的用户定义功能模块 25,其实施参考光谱上操作的数据处理功能,其中数据库本身将参考光谱视为不透明的二进制对象。在低级语言中实施这种模块提供最大可能的光谱数据处理性能。

[0076] 图 12 示出具有拉曼或光致发光光谱的数据库结构的示例。数据库提供标准光谱数据集的中心存储装置并实施大部分光谱识别算法。其还确保数据库管理者和识别客户端的正确访问控制。数据库管理者具有对所有数据库表的完全访问。他们可以添加、移除或编辑标准光谱和关联数据。识别客户端具有对光谱数据的有限访问。他们被允许读取光谱信息和匹配测量的光谱与标准光谱。他们没有对标准光谱的访问权。

[0077] 数据库包括下列模块：

[0078] 光谱表

[0079] 包括光谱数据和关联信息。关联信息包括唯一的光谱 ID、人类可读名称、化学公式和若干种其他描述字段。光谱数据包括光谱本身、两种易于匹配的滤波光谱和滤波参数。只有管理者才可以访问光谱表。

[0080] 客户端视图

[0081] 提供对光谱表中光谱信息的公众只读访问。

[0082] 目录

[0083] 包括方便光谱分类的信息，比如光谱 ID 和种类。客户端可以指定一个或两个种类以定义与它的光谱匹配的数据库的子集合。

[0084] 混合数据

[0085] 是具有混合标准化系数 - 混合物识别所需的质量 / 体积分数和相对强度之间的关系 - 的表格。

[0086] 溶液数据

[0087] 是用于识别溶液复合物的数据。由于稀释的物质和溶剂的光谱特性间的相互依存，溶液识别是相当有挑战性的难题。为了正确识别溶液中的体积分数，需要在数据库中保持上述溶液的一组光谱，其中稀释的物质和溶剂具有不同的体积分数。而且，应该保存额外的表格来描述这种示例性溶液。该表格包括物质 ID 和溶剂 ID，以及参考 ID 索引的该组中所有光谱的体积分数。客户端可以使用这种信息来匹配测量的光谱和不同比例的溶液混合物以确定检测的溶液的精确成分。

[0088] 临时表

[0089] 私有临时表

[0090] 包括混合物识别情形。首先，客户端为混合物创建具有一组参考 ID 的表格。然后，通过随后存储的具有预制数据的程序调用进一步更新识别情形，以用于对特定混合物的所有随后的识别请求。临时表存在于特定客户端连接的情形中。其只对创建它们的客户端可见。私有临时表只对存储的程序可见。当客户端连接终止时，所有临时表自动删除。

[0091] 存储的程序

[0092] 自动执行大部分的光谱识别任务和适当的访问控制。

[0093] 用户定义功能

[0094] 由于光谱识别是耗时的任务，因此核心数据处理例程在动态载入数据库引擎的本地库中实施。这确保快速处理并减小数据访问等待时间。数据以不透明二进制串存储在光谱表中，以便数据库本身无法操纵这些数据，除非调用用户定义功能。客户端对其光谱数据本地编码并将它们以不透明二进制串提交给数据库。一旦用户定义功能计算出匹配因子，将从客户端查询中以普通的数字数据返回该匹配因子。

[0095] 由于同时检测物质的拉曼和光致发光光谱的装置能够现场收集和分析有机物和无机物的不同光谱特性，如拉曼散射和光致发光散射，因此其对多种新的、实用的应用开放。例如，科学应用、工业应用、医学应用以及各种质量控制应用在这些应用当中。如果存在待分析的拉曼光谱或光致发光光谱或二者重叠的光谱，根据本发明的装置仍旧起作用。

[0096] 物质鉴定的方法非常方便。无需大多数光谱技术通常要求的繁杂的样本准备过

程。液体或粉末状物质被放置在位于液体或粉末的附加装置中的透明小玻璃瓶内。固态物质使用用于固体的聚集附加装置定位在准直系统的焦平面中。开启激光源之后,直接测量物质的光谱。该测量过程需要几秒钟使激光器输出功率达到 10-100mW 的范围。在样本拉曼和光致发光光谱的数据集中搜索最接近匹配需要大致相同的时间。

[0097] 该装置可以用于现场识别未知化学物质、监控化学和石化过程、控制化学产品的质量、燃料质量控制。其对于现场司法鉴定、毒品和 易爆物检测非常有效。

[0098] 通过示例,图 13 示出清理无机物杂质期间甲醇的光谱如何变化。该光谱由使用以 532 纳米产生电磁辐射的激光源的装置测量。在甲醇的所有三个拉曼 - 光致发光光谱中,拉曼谱线的强度和光谱位置都不变,但而 1000cm^{-1} 的宽光致发光带强度相比甲醇净化时减小一个数量级以上。应当注意,由于图 13 中所有光谱的净化中心都很低,所以净化过程中甲醇颜色不变。然而使用上述装置容易检测到这些光谱。图 14 示出了另一个示例。其显示出有机合成和生物化学中广泛使用的三氟乙酸和三氯乙酸的拉曼 - 光致发光光谱。三氯乙酸是纯净物,而三氟乙酸包含少量的产生宽发光带的无机杂质。

[0099] 图 15 中示出燃料特性的示例。使用以 532 纳米产生电磁辐射的激光源的装置测量两种不同的燃料。一种燃料是净化的。其光谱基本由拉曼谱线组成。另一种燃料是柴油,其光谱由相同的拉曼谱线和杂质发出的宽光致发光带组成。

[0100] 本发明的装置可以用于半导体行业,用于现场获得异质结、量子阱、超晶格、量子激光结构等的光致发光光谱。其还可以用于通过监控硅结晶度从无定形结构转变为晶体结构时拉曼带移位来现场获得硅结晶度的特性、用于分析硅中的微米级缺陷和污染物、用于表面和薄膜的材料科学分析。

[0101] 图 16 通过示例示出半导体工业中使用的硅晶圆的拉曼光谱。该光谱使用以 532 纳米产生电磁辐射的激光源的装置测量。可清晰地看到硅中光学声子的第一和第二级拉曼散射谱线分别接近 500 和 900cm^{-1} 。通过在声子强度上标准化其他光谱特性,可以评估晶圆的结晶性。

[0102] 如果不需要极高的分辨率,本发明的装置还适于常规的科学研究。实际上,其可以完全替代用于获得科学应用的拉曼和光致发光光谱的复杂、笨重、昂贵的实验器材。

[0103] 图 17 示出在外部磁场 $B=3\text{T}$ 的情况下,砷化镓量子异质结中二维电子气的科学光致发光光谱的示例。该光谱由使用 730 纳米的半导体激光器的装置测量。相对于磁场的光谱动力学以图像显示。该装置解析电子与价穴(强谱线)以及电子与束缚到中性受主(neutral acceptor)的空穴(弱谱线)的重组光谱中的朗道能级。

[0104] 根据本发明的装置还可用作宝石学中用于宝石鉴定、宝石防伪技术和宝石发源地分析的快速分析仪。其可以用于地质学和矿物学中通过矿物的拉曼和光致发光光谱鉴定未知矿物、检测矿物的内含物以及鉴别艺术品。

[0105] 在图 18 中,石英、立方氧化锆和钻石的光谱是由使用以 532 纳米产生电磁辐射的激光源的装置测量的。立方氧化锆或特别处理的石英可能会被误认为是钻石。由于这些石头的拉曼 - 光致发光光谱相差甚远,因此根据本发明的装置可以容易的区分所有这些石头。

[0106] 图 19 中示出红宝石光致发光光谱的示例。红宝石可以使用彩色玻璃来伪造。后者没有红宝石的带有狭窄谱线的明显的光致发光光谱。因而可以轻易区分赝品。另外,使

用根据本发明的装置,可以分析红宝石的光致发光带的相对强度和判断红宝石的起源地。

[0107] 本发明的装置还可以用于药物学和医学中,因为在可见范围的电磁辐射的激励下很多药物以及人体组织发出强光致发光,而其中的某些则是透明的且在拉曼散射中是活性的。

[0108] 在药物学中,根据本发明的装置可以用于药片、粉末和液体的质量测试和保障、用于未知物质的鉴定、用于假冒药物的检测、用于未注册药品的检查、用于原材料的检测和验证以及用于生产过程的实时监控。

[0109] 在医学中应用的示例包括人体组织、血液、皮肤的分析 and 肿瘤组织检测。图 20 示出了使用以 532 纳米产生电磁辐射的激光源的装置测量的几种大众药物的拉曼 - 光致发光散射的示例。

[0110] 在食品行业,本发明的装置适于例如透明或有色酒精饮料的质量控制、鉴定通常用作香精和提味剂、稳定剂、防腐剂等的有机液体。图 21 示出一些示例,其中使用以 532 纳米产生电磁辐射的激光源的装置测量食品行业中所使用的有机物和无机物。酒石酸,一种食品添加剂,用作 E 号为 E334 的抗氧化剂;苯甲酸用作食品防腐剂 E210;食品级磷酸 E338 用于酸化食物和饮料。

[0111] 当配备表面强化拉曼散射(SERS)基底时,根据本发明的装置可以用于快速分析体液,比如血液、尿液、汗液、唾液。图 21 示出使用以 532 纳米产生电磁辐射的激光源的装置测量的人类尿液的 SERS 光谱和纯尿素拉曼光谱,以供比较。在人类尿液样本的 SERS 光谱中,可以观察到纯尿素样本的拉曼光谱中看不到的少量额外拉曼谱线。对拉曼谱线相对强度的分析可以提供人类尿液样本成分的直接信息。

[0112] 可以对利用 SERS 技术测量的人类唾液进行类似的分析,参见图 22。SERS 基底还可以用于环境分析,比如水污染检测、土壤、水、空气、加工食品和产品中有害污染物的鉴定。

[0113] 本发明还可以用于读取含有需要保护以防止偶然检测或利用特殊设计的墨水蓄意检测的信息的印刷材料,其在外电磁激励下发出固定的拉曼或光致发光光谱。比如,这种技术可以用于报纸水印、钞票、旅行支票、证券、商品标签、条形码、证书、邮票、工艺品、所有权文件、护照、身份证、信用卡、品牌认证标签等等。

[0114] 根据本发明的装置还可以用作鉴定以下真正液体物质的计量装置:以专门设计的光致发光染料所标记的燃料、饮料、香水等等。当将少量光致发光染料或一组染料稀释在防止伪造的液体中时,拉曼 - 光致发光复合体可以检查这种液体是否混有相似分子结构的伪造液体。该装置可以以高精度判断混合物中伪造物质的部分。

[0115] 例如,图 24 示出由机染料标记的煤油燃料的拉曼光谱。煤油中染料的数量只有煤油量的 10^{-6} 。然而,由于染料的光致发光截面比煤油的拉曼散射截面大得多,所以染料的光致发光信号与煤油的拉曼散射信号的大小相似。当未知制造商生产的煤油燃料混有以光致发光染料标记的真正煤油燃料时,拉曼信号不变,因为混合物中的煤油总量不变,如图 24 所示。相反地,光致发光信号随着混合物中的真正煤油量减少而减弱。通过测量染料光致发光与煤油的拉曼散射的强度比,可以判断混合物中真正煤油的准确量。此方法对于使用光致发光染料标记并具有可检测拉曼散射信号的任意类型的液体物质都有效。

[0116] 尽管未结合其优选实施例说明本发明,但是应当理解,可以做出各种修正而不偏离本发明的基本精神和保护范围内。这种修正在本发明的范围内。

[0117] 下面通过示例公开光谱识别算法的详细描述,其阐明了滤波、匹配、混合物识别以及其拉曼和光致发光分量中光谱分离的基本概念。

[0118] 光谱识别算法

[0119] 光谱识别问题用下列公式表达:拉曼光谱 $f(x)$ 和一组拉曼数据库光谱 $\{v_i(x)\}$ 。必须判断 $f(x)$ 的最接近匹配 $v_i(x)$,或必须判断 $f(x)$ 的接近匹配的一组 $v_i(x)$ 的线性组合。因而使用两种识别模式:“最佳匹配”和“混合识别”。在混合识别模式中,需要计算出混合成分的质量/体积分数。这个过程称作“混合标准化”。最后,需要估算出匹配的精确度。

[0120] 滤波函数和匹配函数

[0121] 匹配算法有两个关键部分:

[0122] 滤波函数:

[0123] $F(f) \rightarrow \tilde{f}$

[0124] 其应用于原始光谱,以便:

[0125] ● 过滤噪音

[0126] ● 缓慢过滤变化的背景信号

[0127] ● 将原始光谱转换成具有较好的“匹配能力”的表示法,即转换成相对原始函数可被更快地处理且更可靠的函数。该函数是线性的。我们使用与“墨西哥帽(mexican hat)”函数的卷积的第一导数,其是具有不同宽度和相反标记的两种高斯的组合:

[0128]
$$F(f) = \frac{d}{dx} \int f(x-t) \cdot H_s^w(t) dt$$

[0129]
$$H_s^w(t) = G_s(t) - G_w(t)$$

[0130]
$$G_\sigma(t) = \alpha \int e^{-t^2/2\sigma^2}$$

[0131] 其中 α 被选择为使得 $\int G_\sigma(t) dt = 1$ 成立。

[0132] 该滤波函数取决于下面两个参数。

[0133] ● 第一缝隙参数 s ,其定义匹配算法的光谱分辨率。其应当适当选择以减小噪音而不影响光谱线的强度。

[0134] ● 第二窗口参数 ω ,其定义待匹配谱线的最大宽度。应忽略光谱宽度大于 ω 的任何谱线。

[0135] 于是,滤波参数 (s, ω) 有效地定义带通滤波的较高和较低边界。

[0136] 匹配函数: $\tilde{f} \bullet \tilde{v}$

[0137] 它是两个滤波函数 $f(x)$ 和 $v(x)$ 的标量算子,其描述两个自变量之间的相似性。此外,该函数对于识别算法的唯一重要特性在于其对于两个自变量必须都是线性的。这里,我们使用最简单的实施例作为示例,其中匹配函数是函数产品积分:

[0138]
$$\tilde{f} \bullet \tilde{v} = \int \tilde{f} \cdot \tilde{v} dx$$
 根据该滤波函数实施例,我们有效的积分光谱强度的第

一导数。因而,谱线的结果加权与谱线峰值成比例。

[0139] 匹配

[0140] 为了找到最佳匹配,需计算出参考光谱组 $\{v_i\}$ 的 $\tilde{f} \bullet \tilde{v}_i$ 。为了加速处理,数据库为每个参考光谱保存 $\{v_i, c_i, F_i\}$, 其中滤波函数由参数 (s_i, w_i) 表示。应用到匹配光谱的滤波器的参数按照如下方式选择:

[0141] $(s, w) = (\min(s_i), \max(w_i))$

[0142] \tilde{f} 和 \tilde{v} 被标准化为, $\tilde{f} \bullet \tilde{f} = \tilde{v} \bullet \tilde{v} = 1$ 并且匹配结果达到精确匹配情况下的单位值。

[0143] 减掉匹配的光谱以找到残余光谱 r 更加复杂。必须找到标量系数 c , 使得:

[0144] $f(x) = c \cdot v(x) + r(x)$

[0145] 可以假设

[0146]

$$F(r) \bullet \tilde{v} = 0,$$

[0147] 并且根据以下方程

[0148]

$$F(f) \bullet \tilde{v} = c \cdot F(v) \bullet \tilde{v}$$

[0149] 可以发现:

[0150]

$$c = \frac{F(f) \bullet \tilde{v}}{F(v) \bullet \tilde{v}}$$

[0151] 混合物识别

[0152] 将 f 描述成 v_i 的加权和是可能的:

[0153] $f = \sum c_i \cdot v_i + r$

[0154] 假设:

[0155]

$$F(r) \bullet F(v_j) = 0 \quad \forall j$$

[0156] 从而得到线性方程系统:

[0157]

$$\sum_i c_i \cdot F(v_i) \bullet F(v_j) = F(f) \bullet F(v_j)$$

[0158] 或矩阵形式:

[0159] $M \cdot \bar{c} = \bar{b}$

[0160] 其中:

[0161] $M_{ij} = F(v_j) \bullet F(v_i)$ - 混合物矩阵

[0162] $\bar{b} = F(f) \bullet F(v_j)$ - 混合物向量

[0163] 混合物识别的另一个重要方面是标准化,其提供质量 / 体积分数而非相当抽象的强度分数单位。其包括存储在单个表格中的每个光谱的简单的标准化常数。为了提供识别精确度的定性测量,需计算出精确度因子:

[0164]

$$\alpha = 1 - \mathcal{F}(f) \bullet \mathcal{F}(f)$$

[0165] 其中假设 $\mathcal{F}(f) \bullet \mathcal{F}(f) = 1$, 所以其范围是 0 到 1 (精确匹配)。[0166] 在已判断混合物矩阵和混合物向量之后, 无须进行额外的光谱处理, 并且可以将 α 计算为分式向量:

[0167]

$$\alpha = 1 - \left(\mathcal{F}(f) - \sum_i c_i \cdot \mathcal{F}(v_i) \right) \bullet \left(\mathcal{F}(f) - \sum_i c_i \cdot \mathcal{F}(v_i) \right)$$

[0168]

$$\alpha = 2 \cdot \sum_i c_i \cdot \mathcal{F}(f) \bullet \mathcal{F}(v_i) - \sum_{ij} c_j \cdot M_{ji} \cdot c_i$$

[0169]
$$\alpha = 2 \cdot \bar{c}^T \cdot \bar{b} - \bar{c}^T \cdot M \cdot \bar{c}$$

[0170] 双匹配

[0171] 如果样本光谱包括拉曼散射谱线和光致发光谱线, 则识别是一个具有挑战性的问题。而且, 一些物质(比如, 矿物质)可能具有相同的拉曼散射光谱并且只有光致发光谱线不相同。幸运的是, 光致发光谱线通常由比拉曼谱线更宽的谱线组成。因而假设滤波器参数被选择为过滤出整个光谱的光致发光部分, 则可以分离拉曼和光致发光谱线。另外, 可能引入第二滤波函数作为对第一函数的补充:

[0172]

$$\mathcal{F}'(f) = \mathcal{F}'_w(f) = \frac{d}{dx} \int f(x-t) \cdot G_w(t) dt$$

[0173]
$$G_\sigma(t) = \alpha \int e^{-t^2/2\sigma^2}$$

[0174] 其中 α 被选择使得 $\int G_\sigma(t) dt = 1$

[0175] 为了达到最佳匹配, 可以使用原始匹配函数的拓展形式:

[0176]
$$(\mathcal{F} \bullet \bar{v}) \cdot (\mathcal{F}' \bullet \bar{v}')$$

[0177] 其中

[0178]

$$\mathcal{F}' = \mathcal{F}'(f), \bar{v}' = \mathcal{F}'(v)$$

[0179] 这种双匹配函数容许拉曼和光致发光强度变化的范围好于原始函数。它是非线性函数。因为其可以用于混合识别或用于从实验光谱中减去参考光谱。为了支持双匹配识别模式, 必须在拉曼和光致发光光谱的数据库中保留一对过滤的参考函数 $\{\bar{v}_i, \bar{v}'_i\}$, 而非一个。

[0180] 离散表示和边界处理

[0181] 上述讨论默认所有光谱是其自变量的连续函数。事实上,它们由一组覆盖某有限的轴范围的离散点表示。这会导致算法的多处修改:

[0182] ●使用梯形法则计算积分

[0183] ●卷积积分由和 $\sum_j f_{i-j} \cdot H_j$ 替代

[0184] ●为某有限的自变量范围 $([-3\sigma, +3\sigma])$ 计算高斯函数

[0185] ●由于在通常情况下, $f(x)$ 和 $v(x)$ 定义在 x 轴的不同点集合上,因此在同一方程中使用两个函数之前,后者必须在前者 x 轴点插入。

[0186] ●如果光谱的 x 轴延伸超出参考光谱轴范围,则在匹配之前将其裁掉。

[0187] ●由于计算卷积需要在比结果更宽泛的轴范围上定义自变量,所以需要将光谱定义范围延伸超出原始边界。为了此目的,可递归表达的轴镜像技术使用以下变换,直至 x 在原始轴范围 $[x_0, x_1]$ 内

$$[0188] \quad x = \begin{cases} 2x_0 - x & \text{if } x < x_0 \\ 2x_1 - x & \text{if } x > x_1 \end{cases} .$$

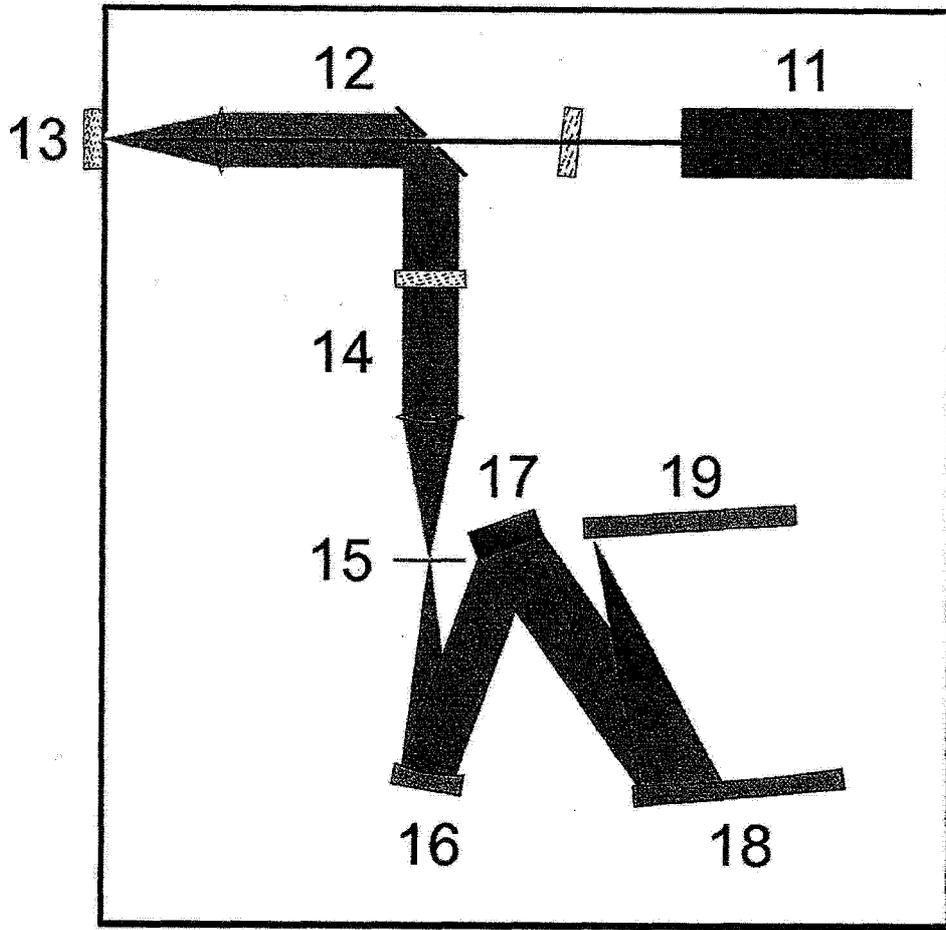


图 1

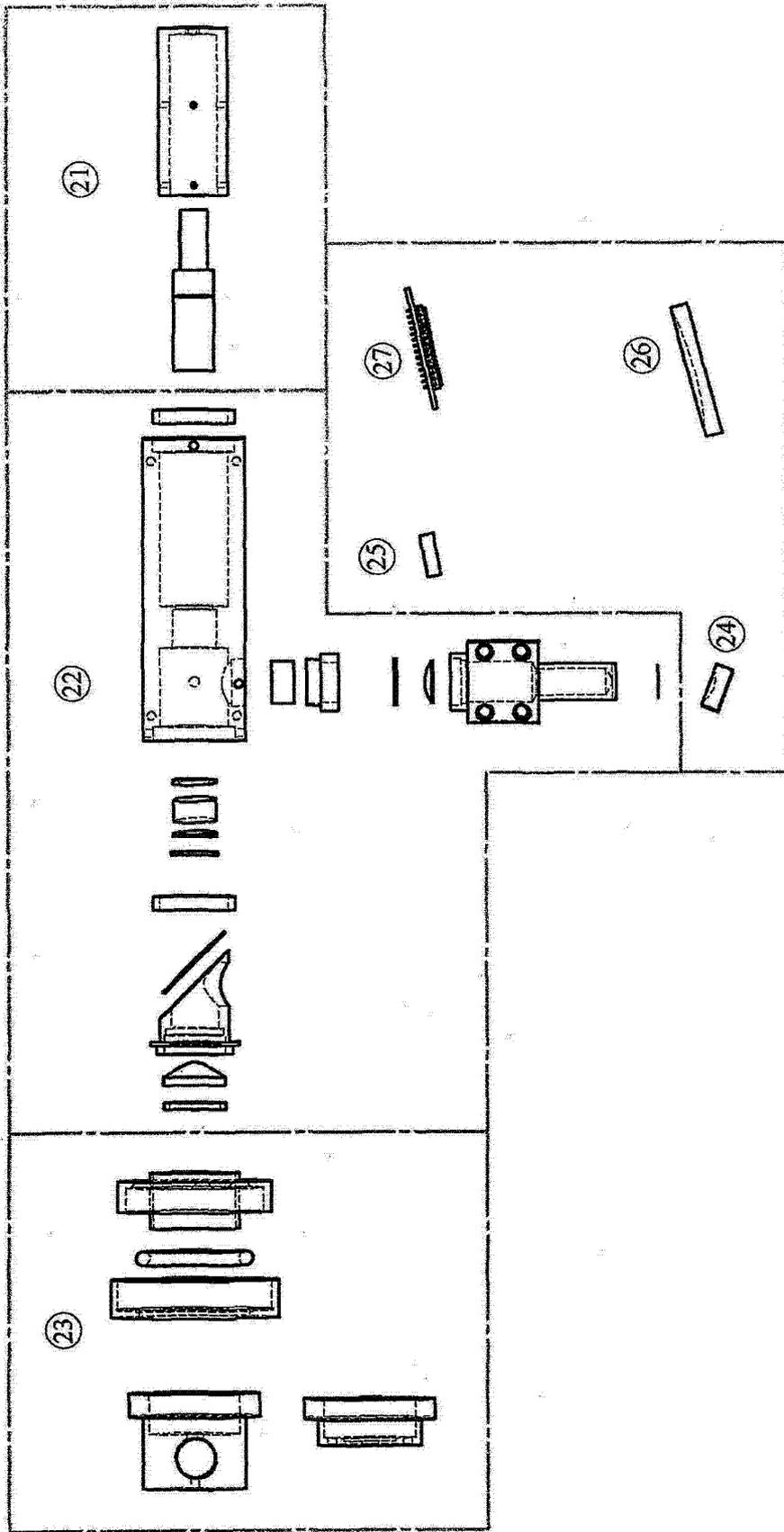


图 2

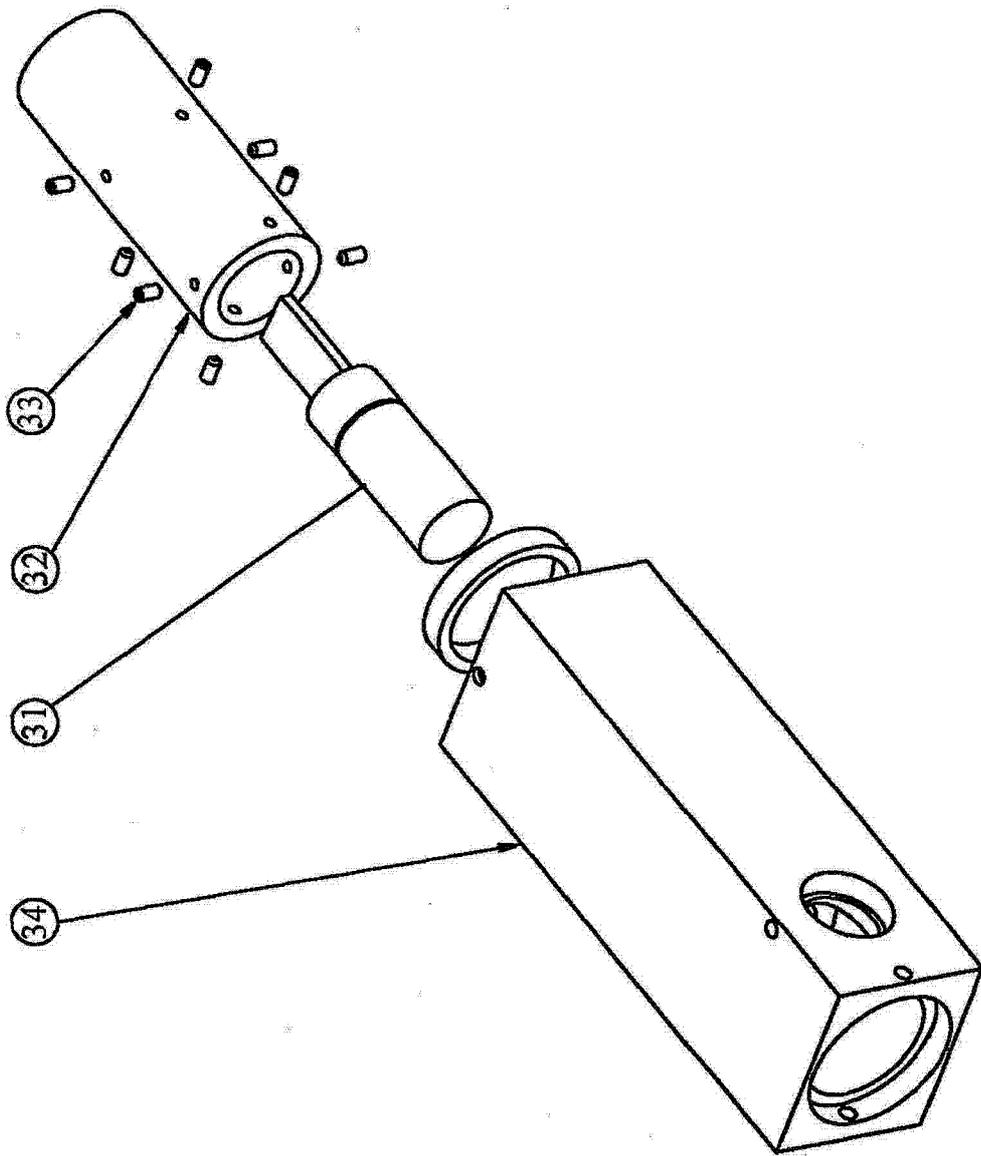


图 3

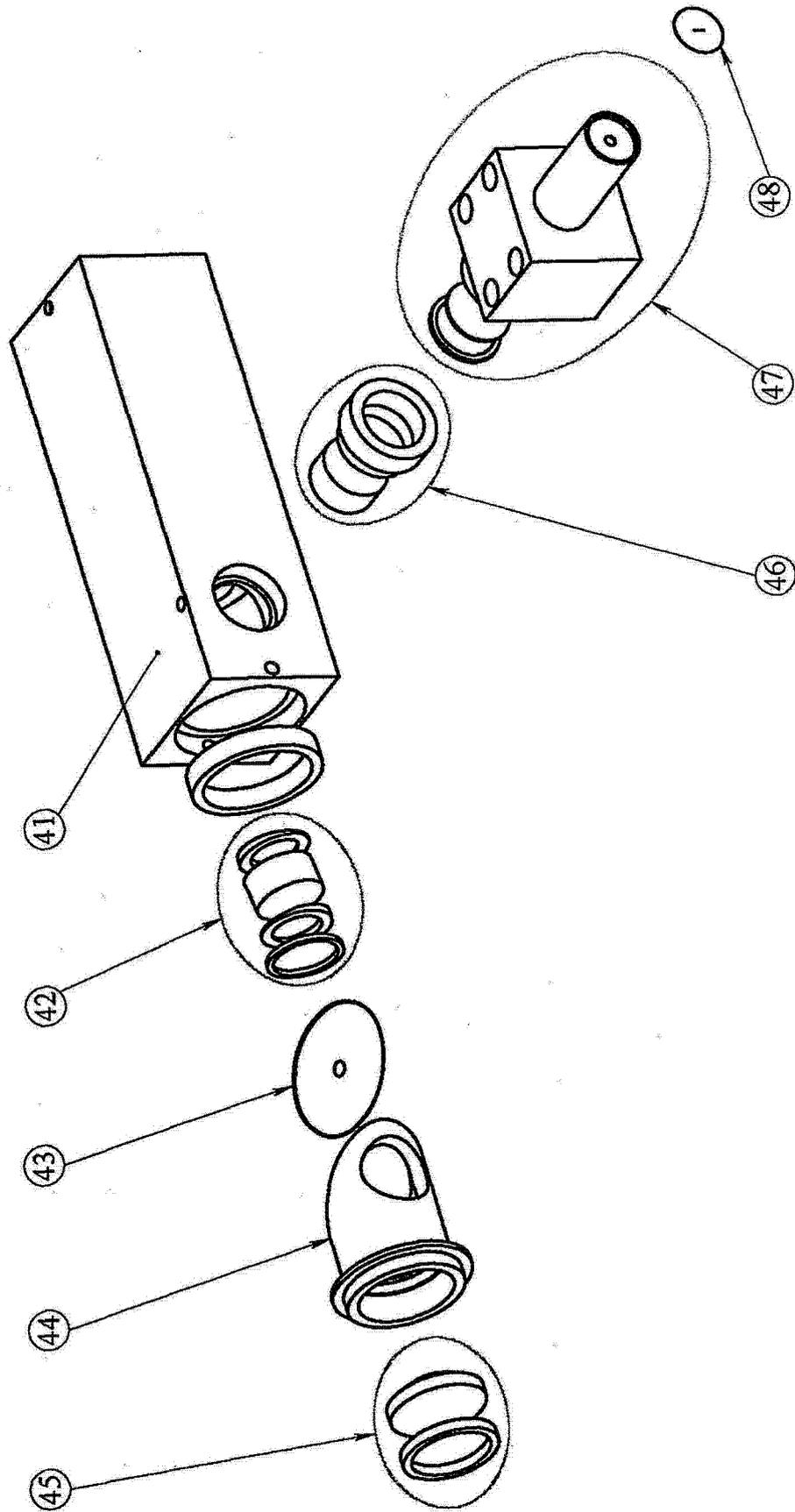


图 4

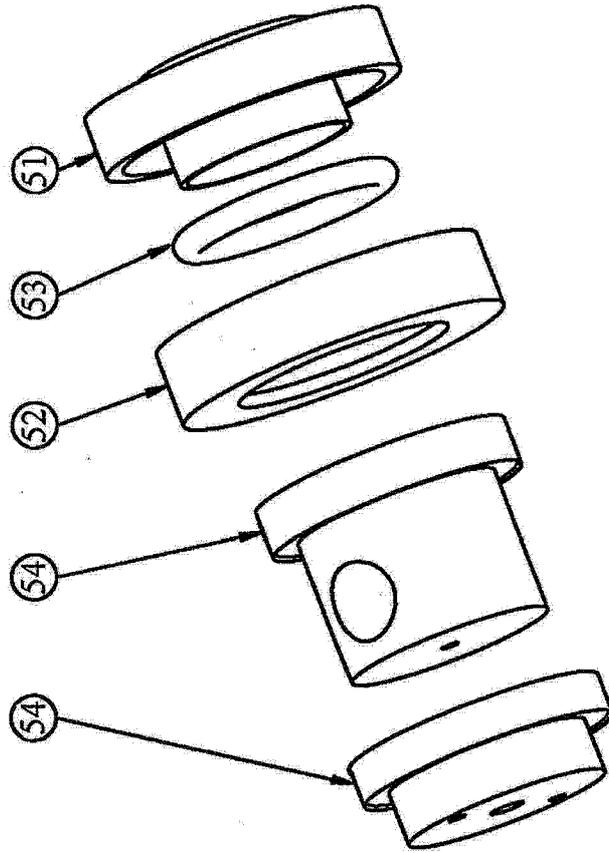


图 5

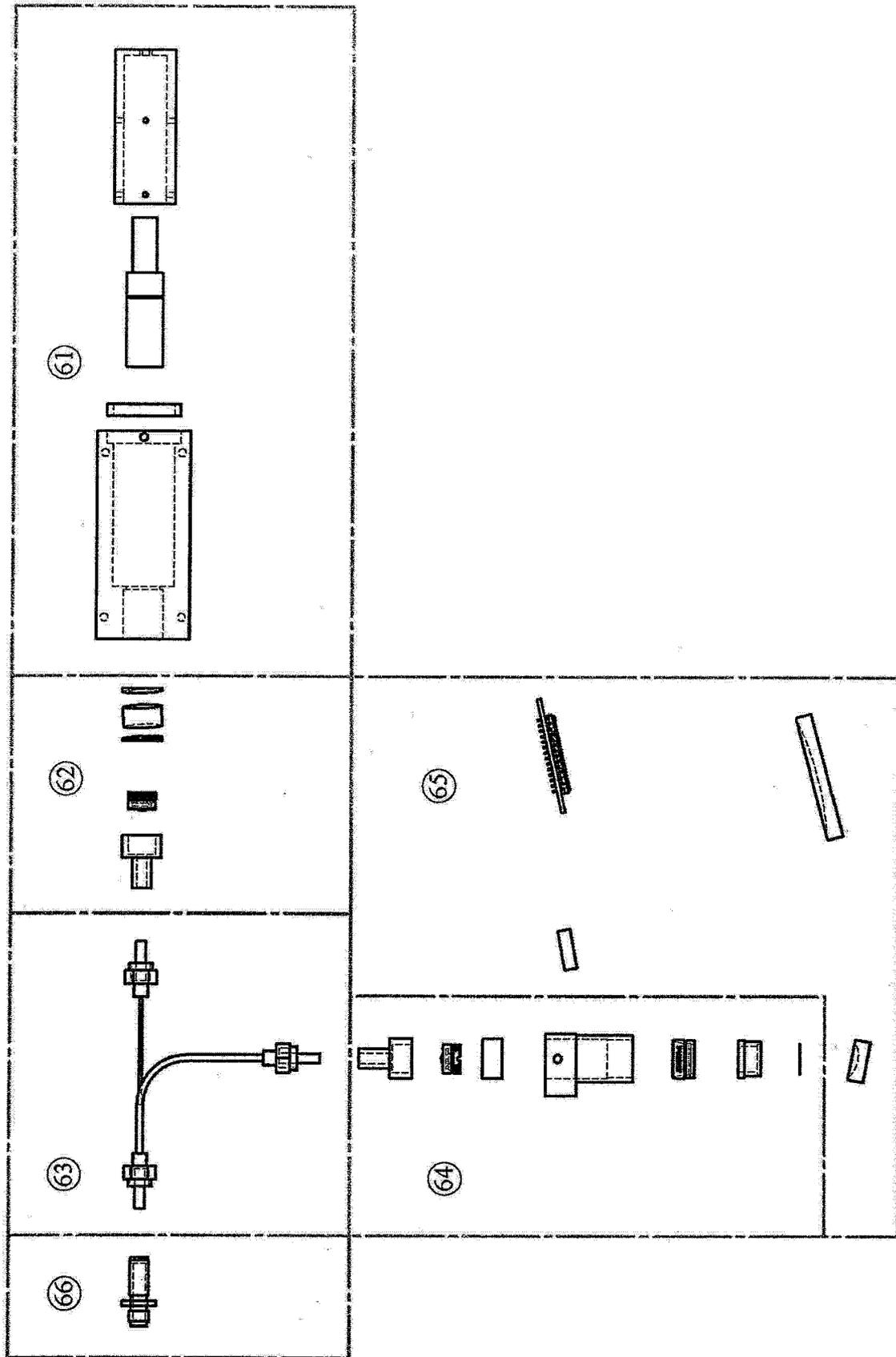


图 6

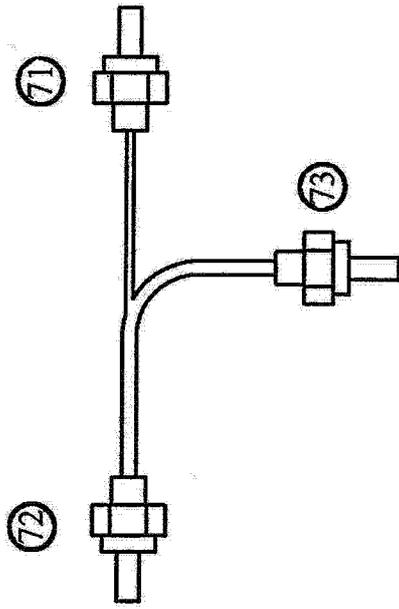


图 7

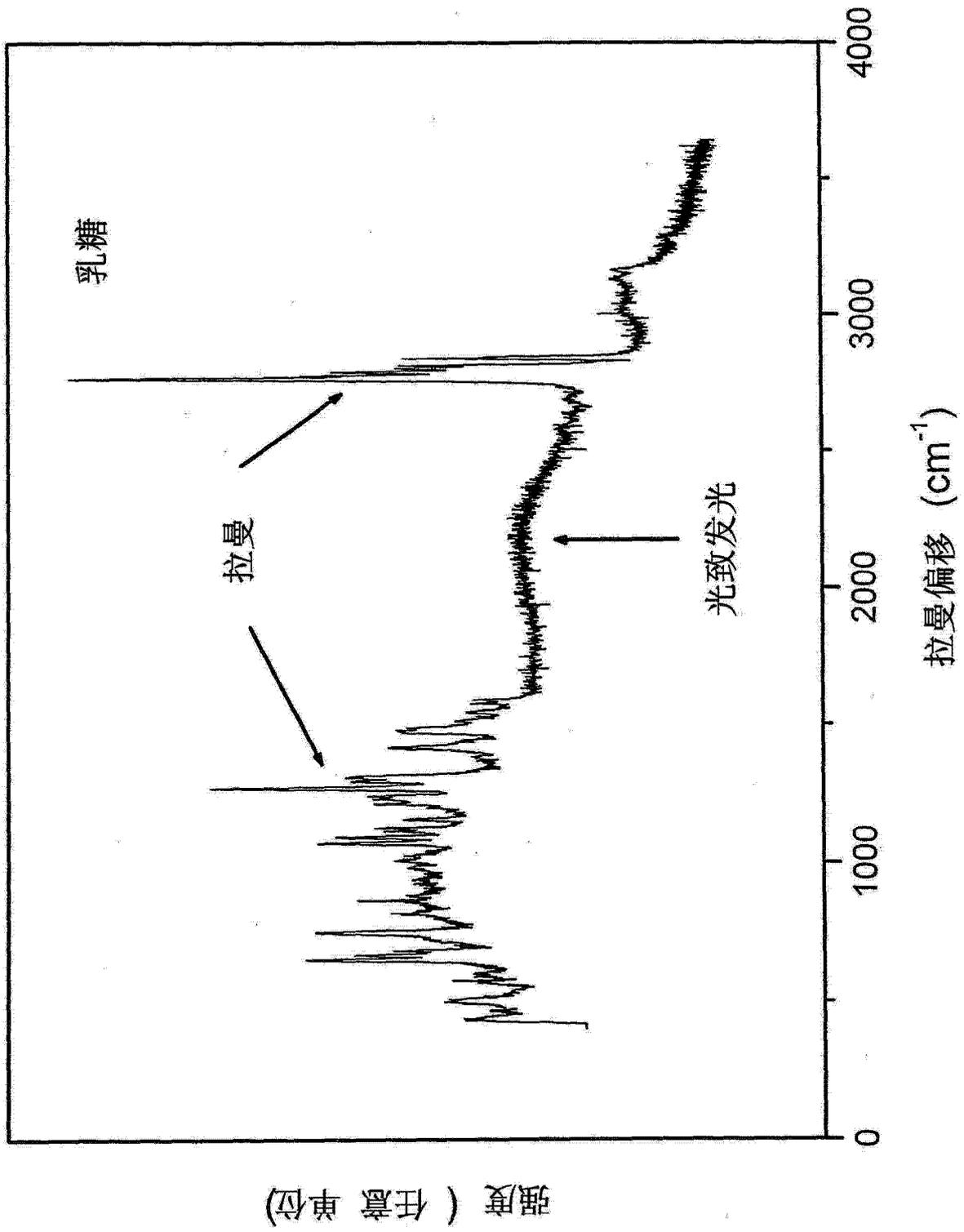


图 8

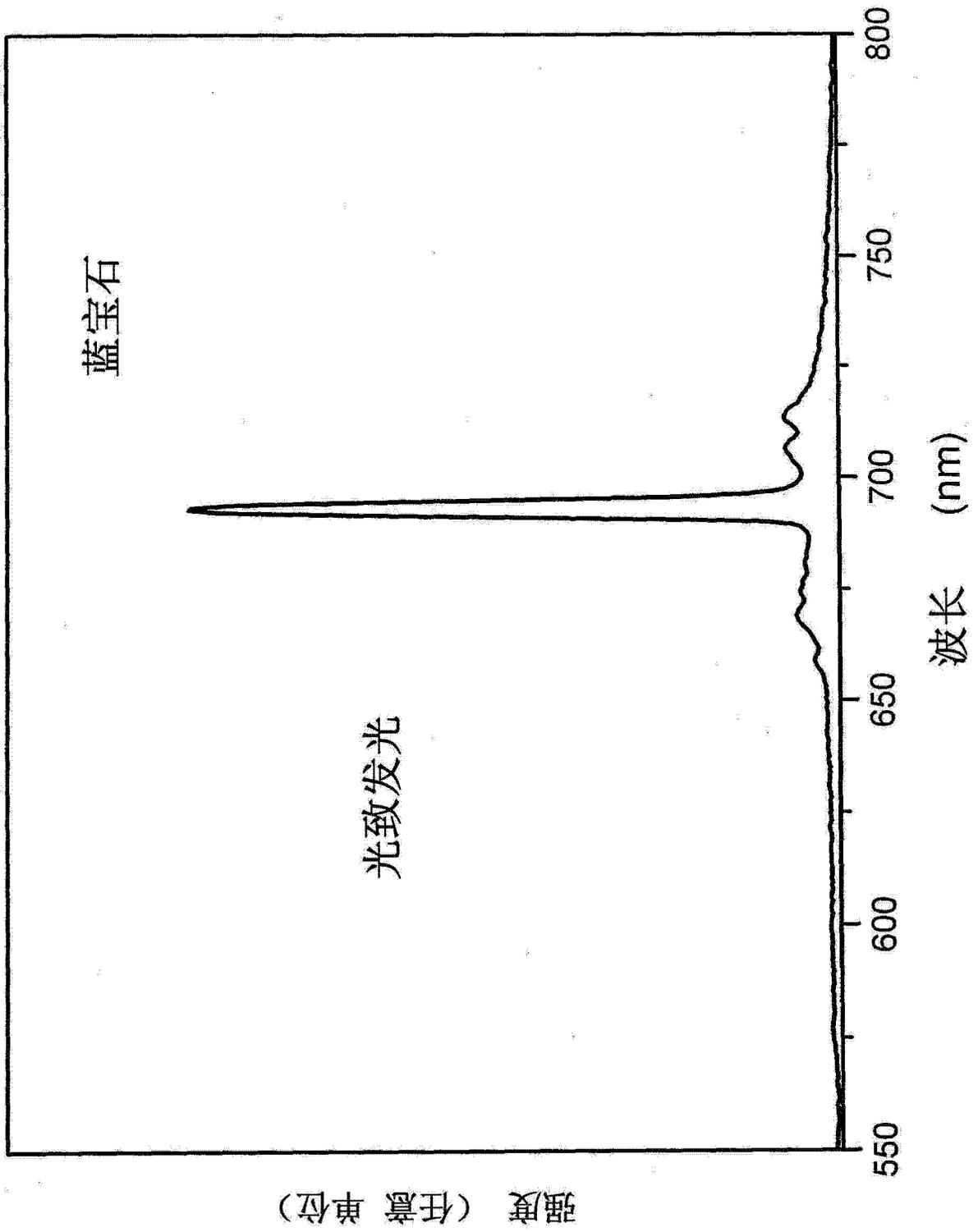


图 9

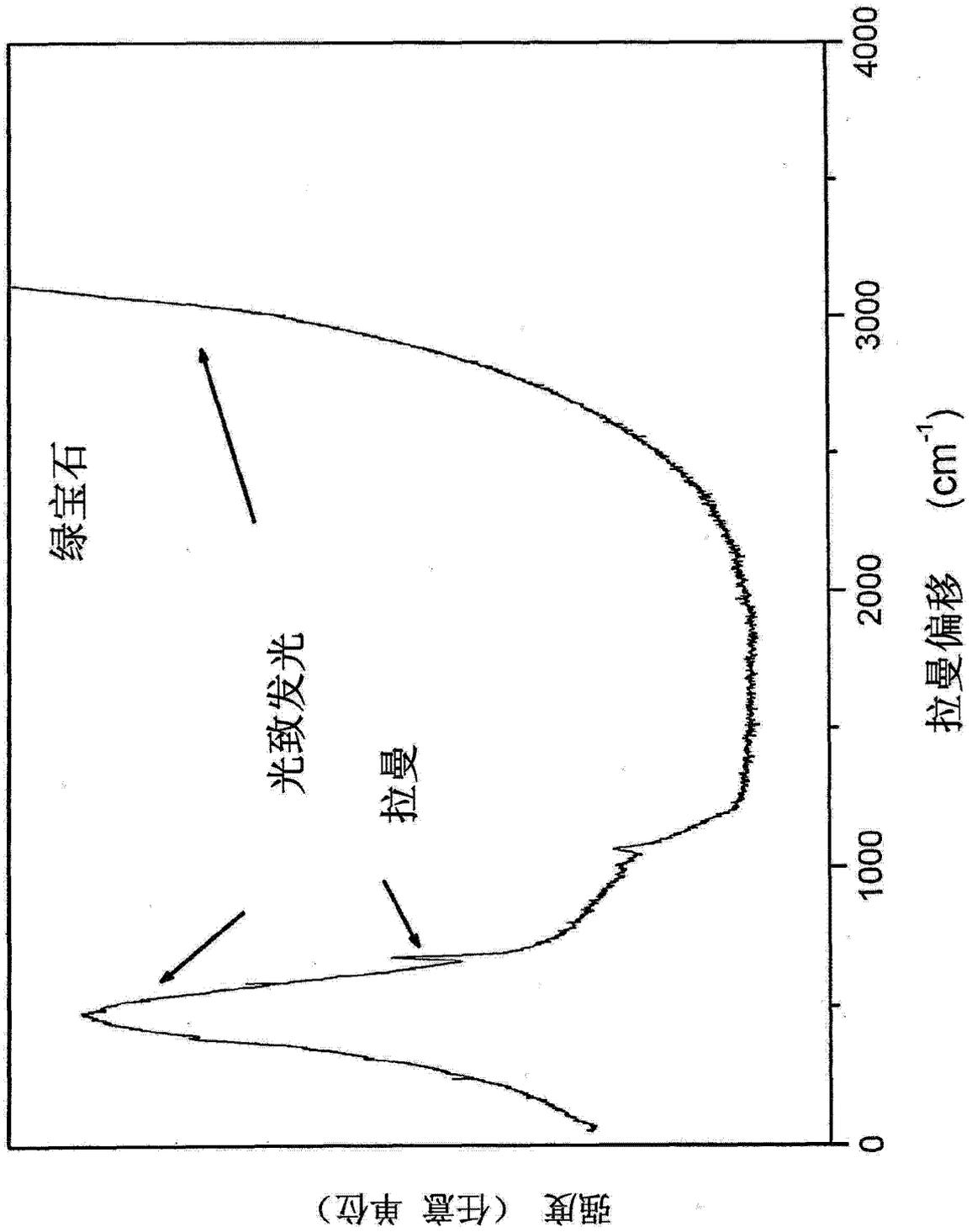


图 10

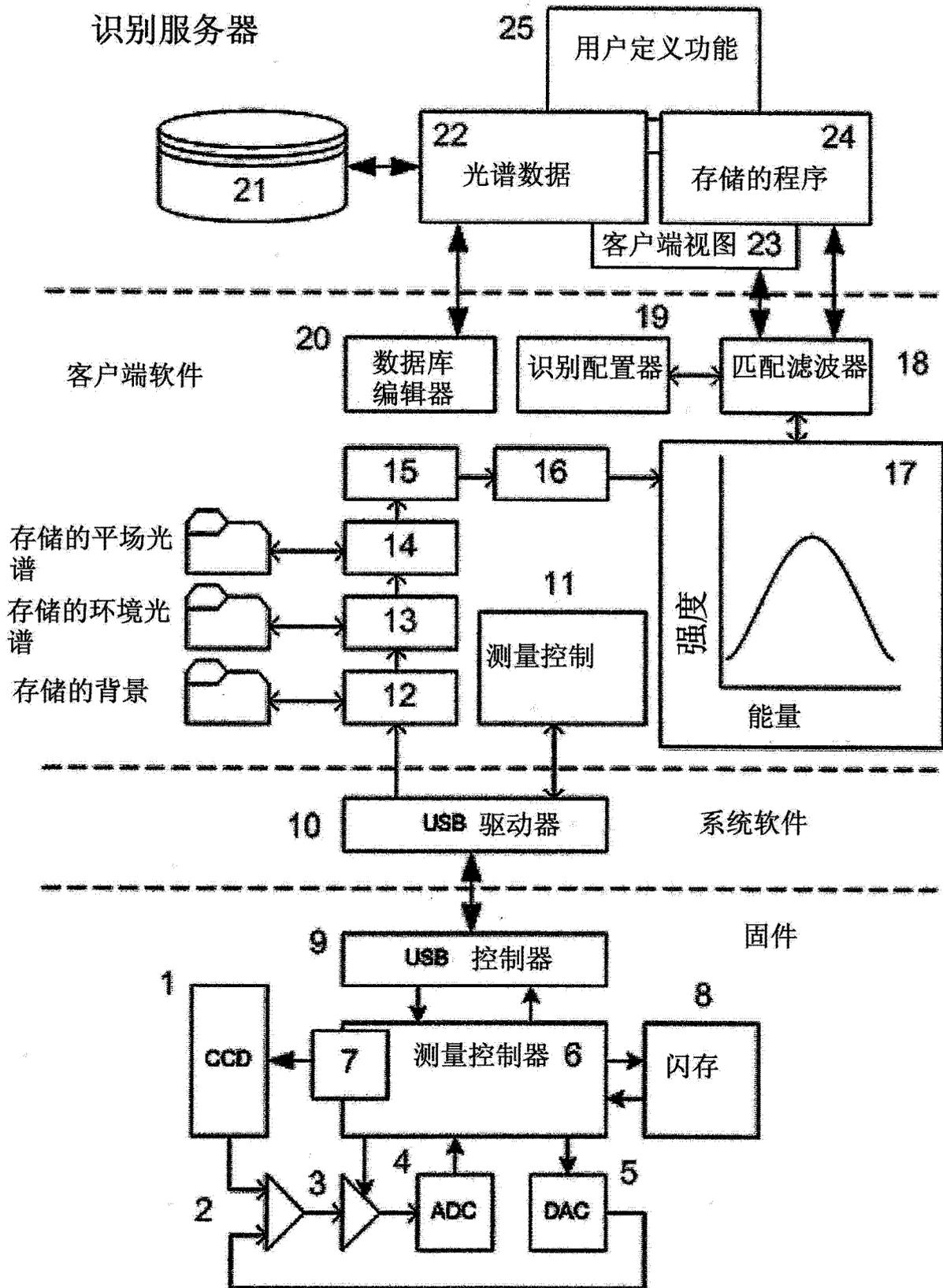


图 11

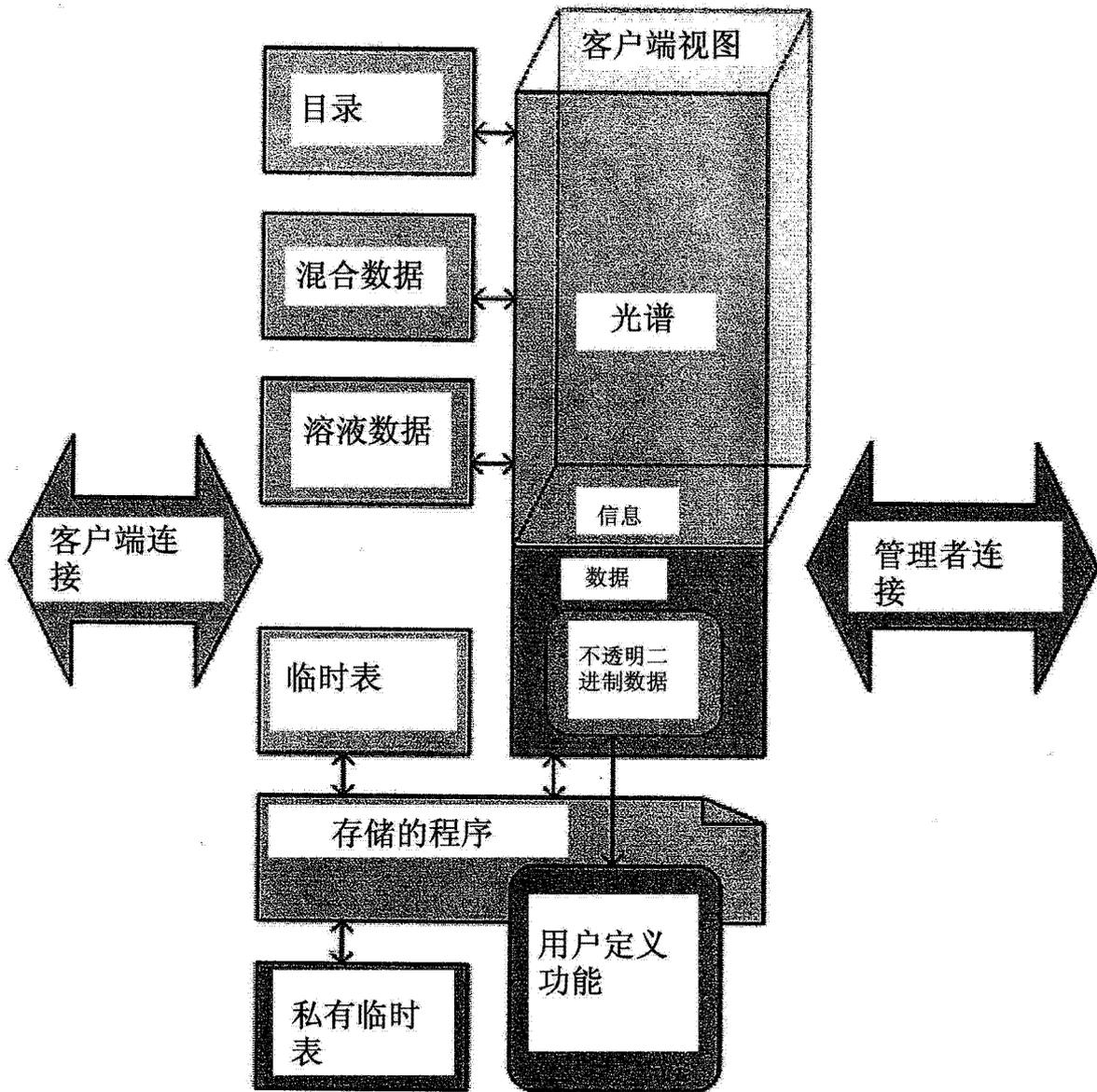


图 12

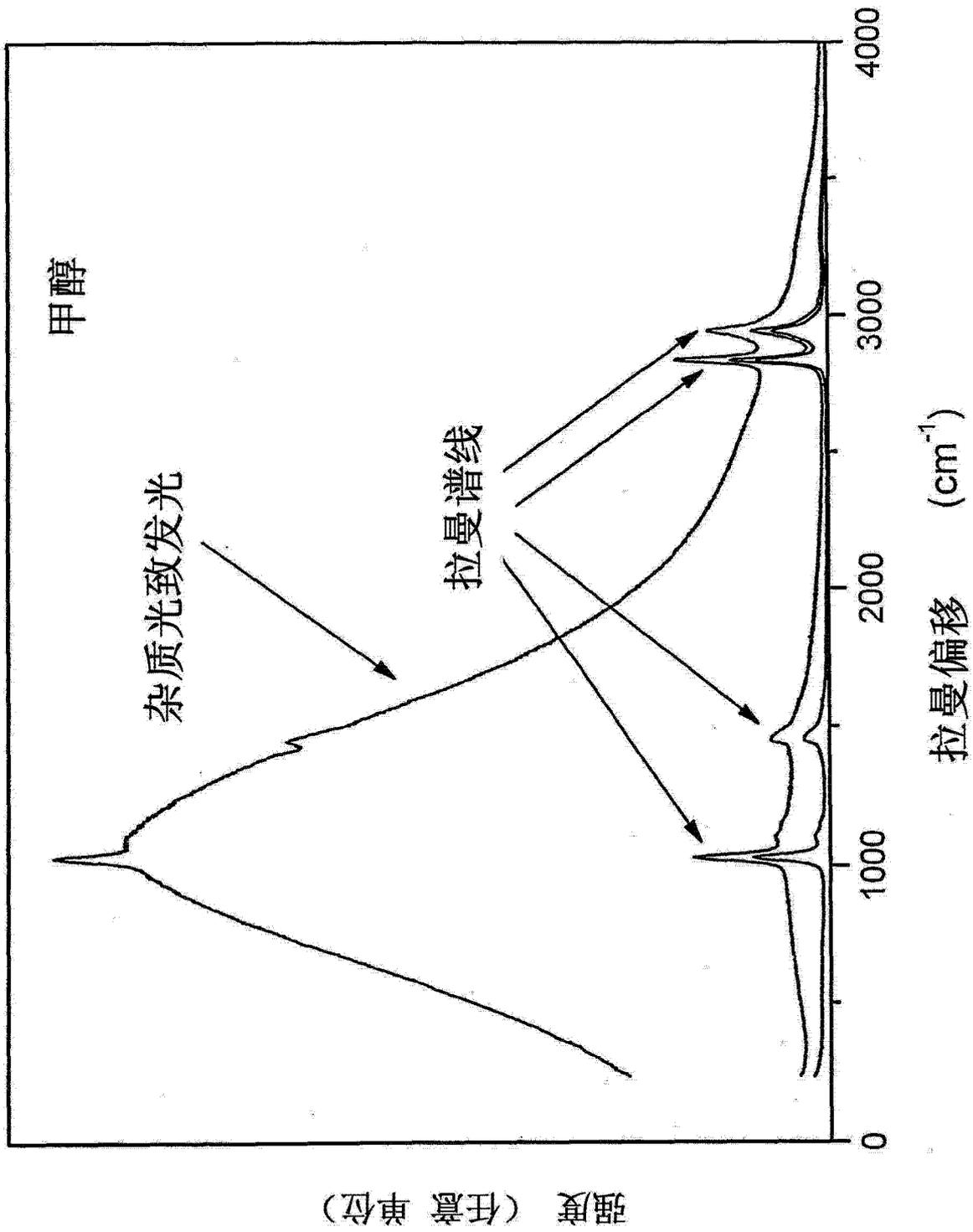


图 13

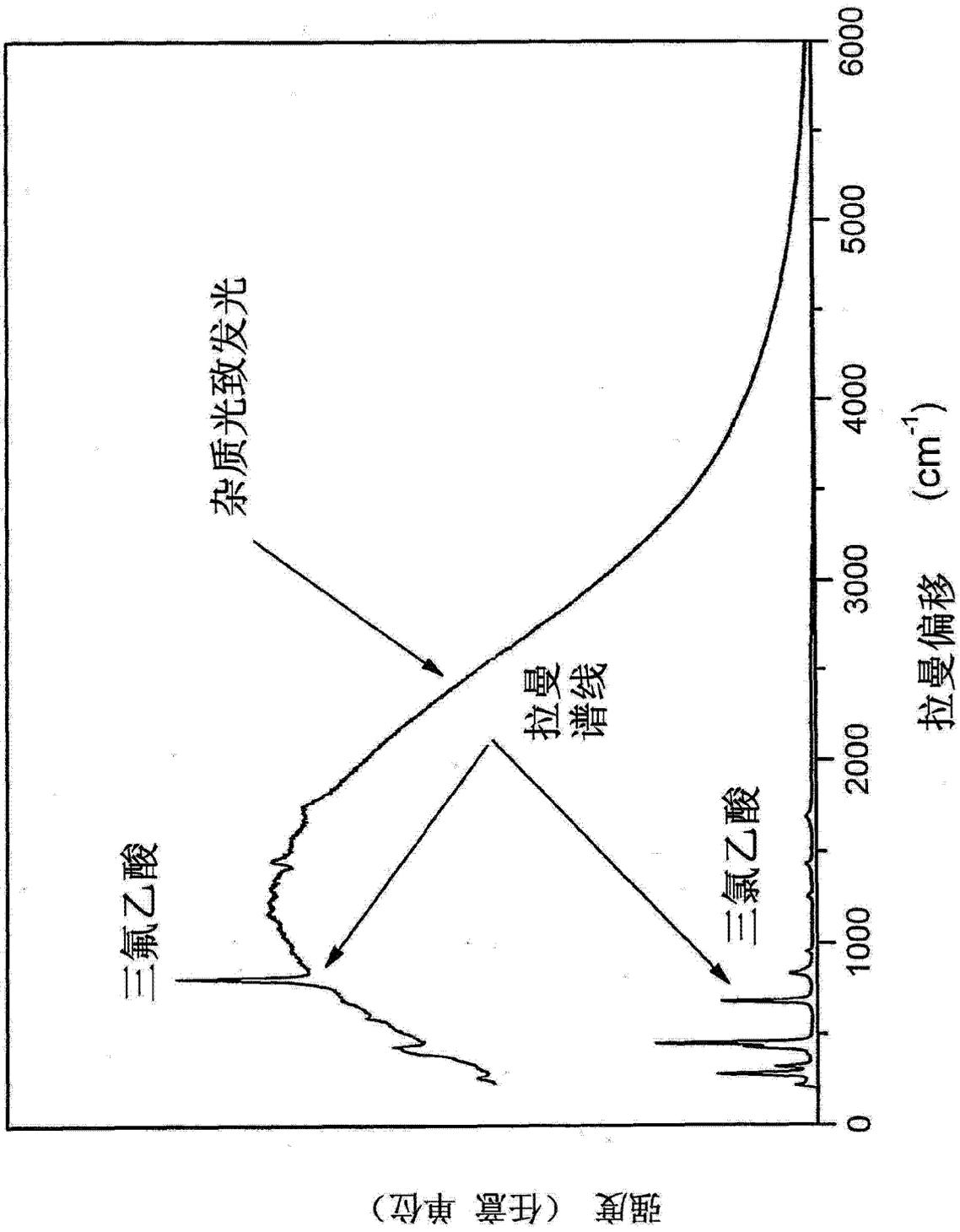


图 14

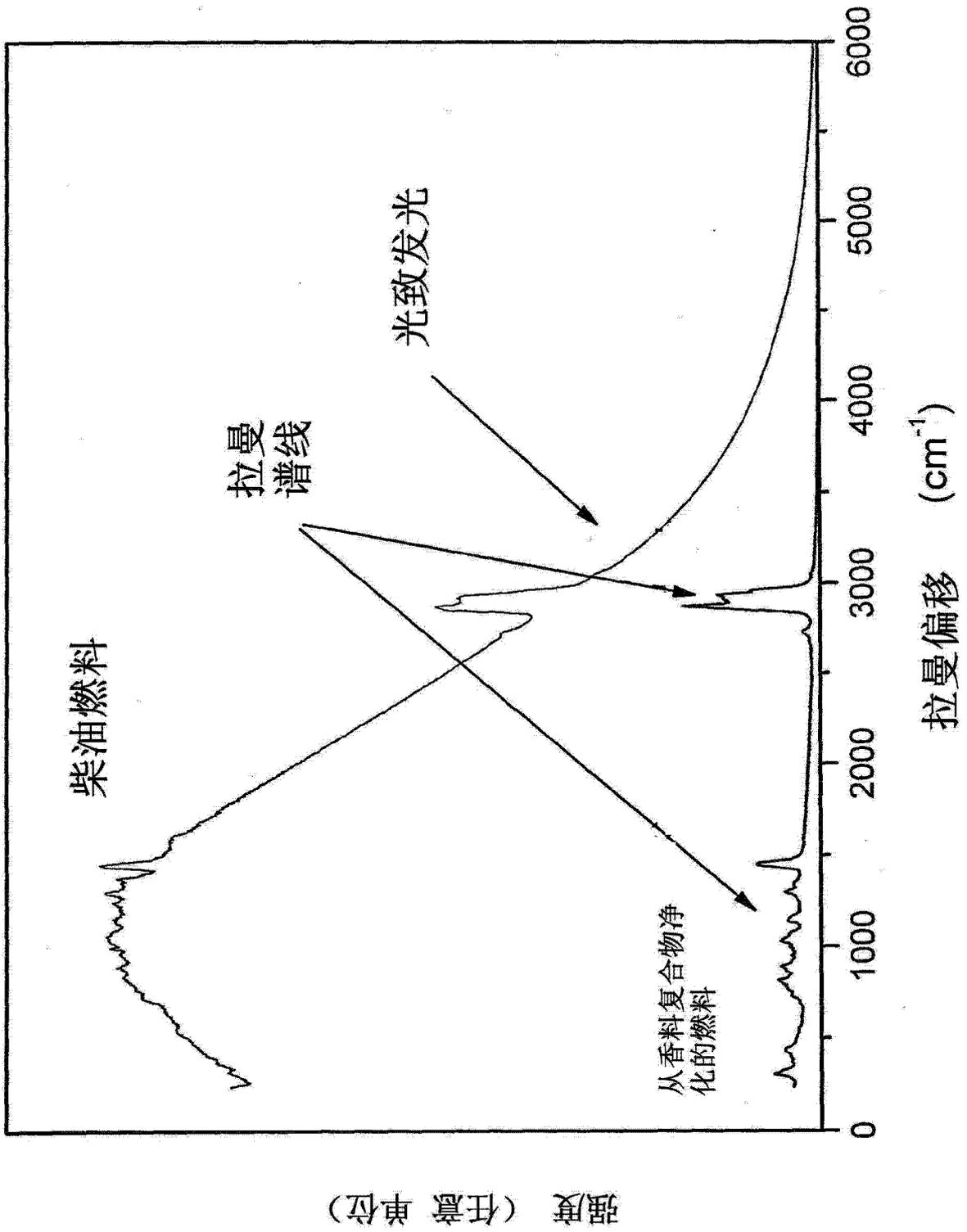


图 15

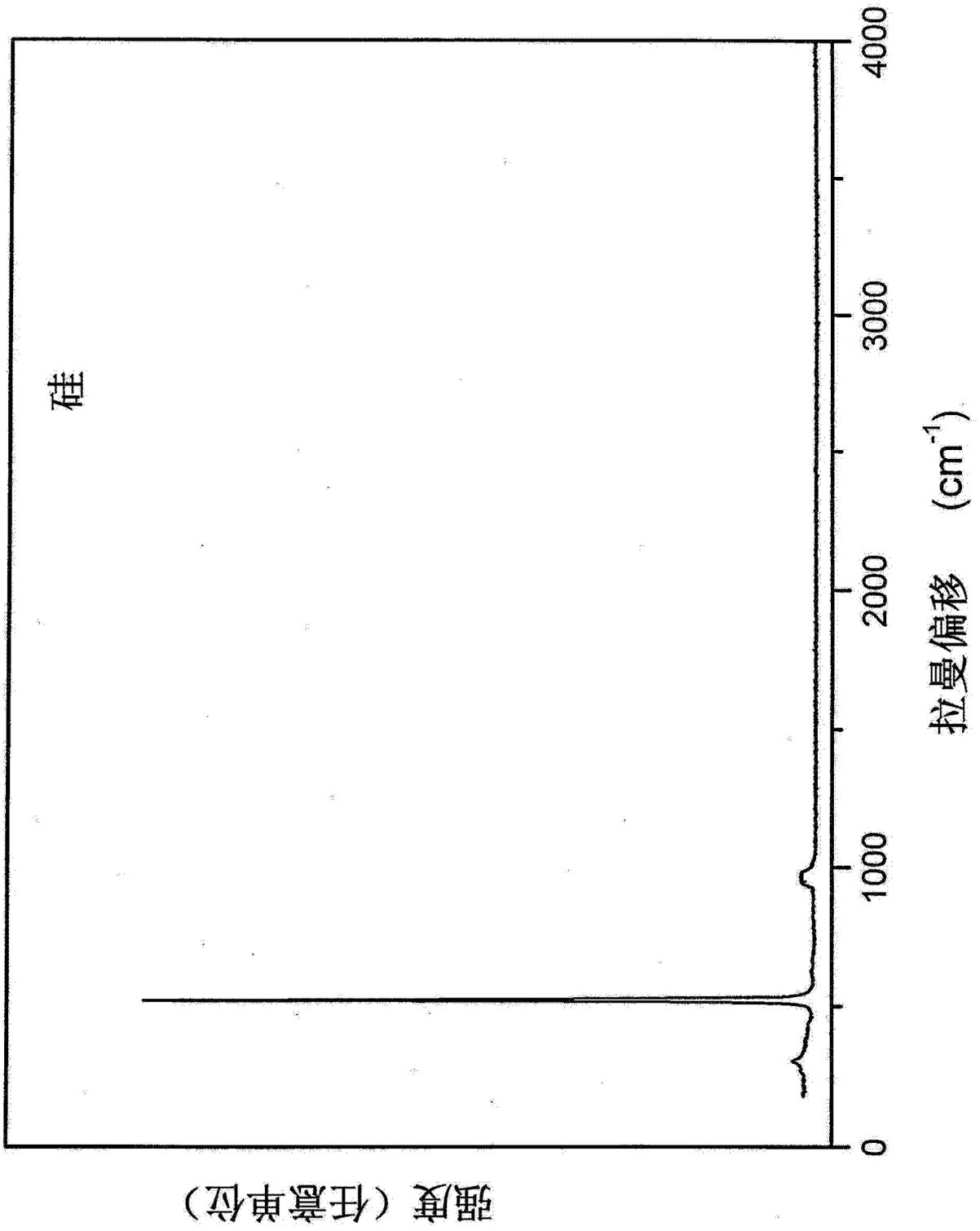


图 16

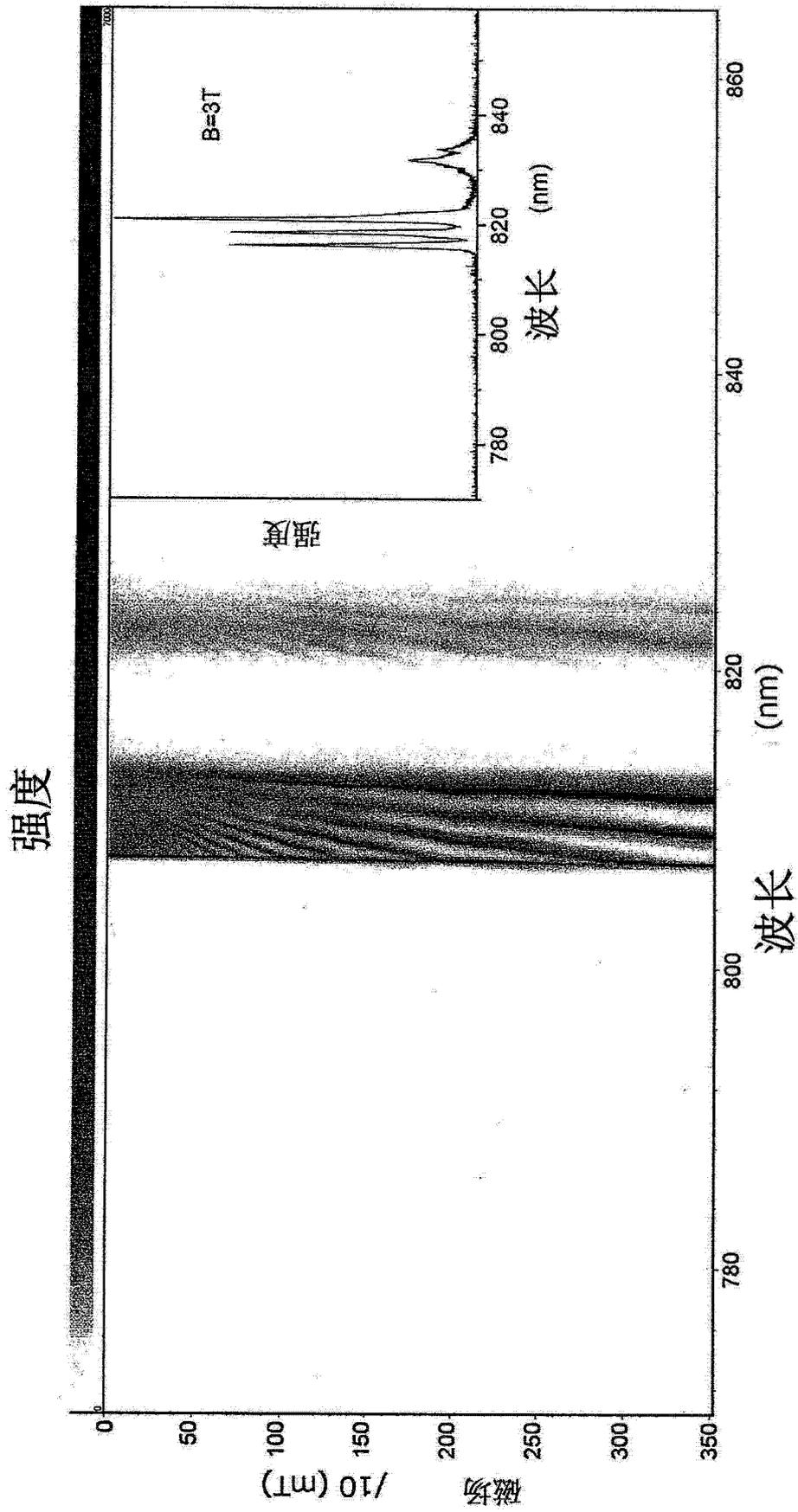


图 17

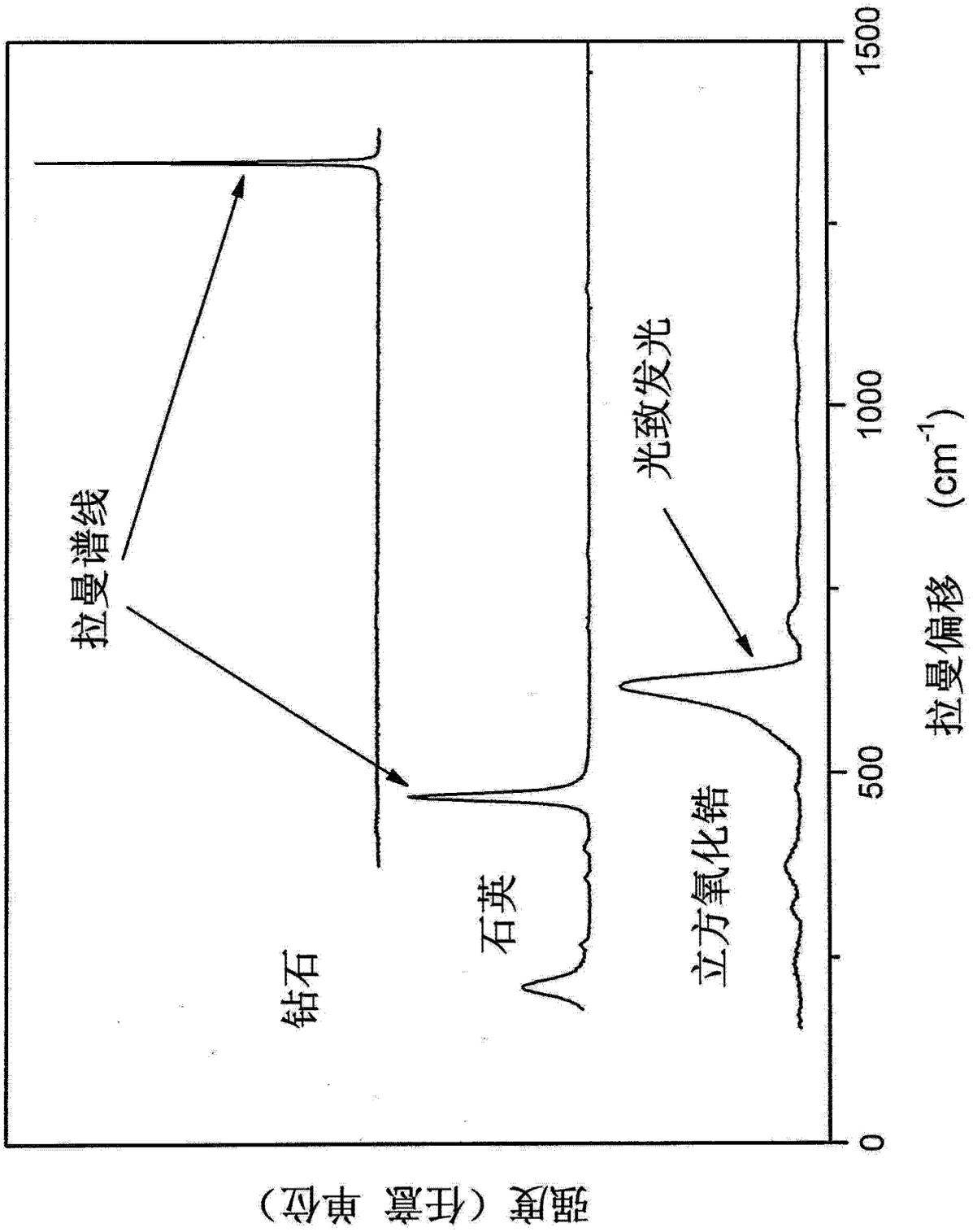


图 18

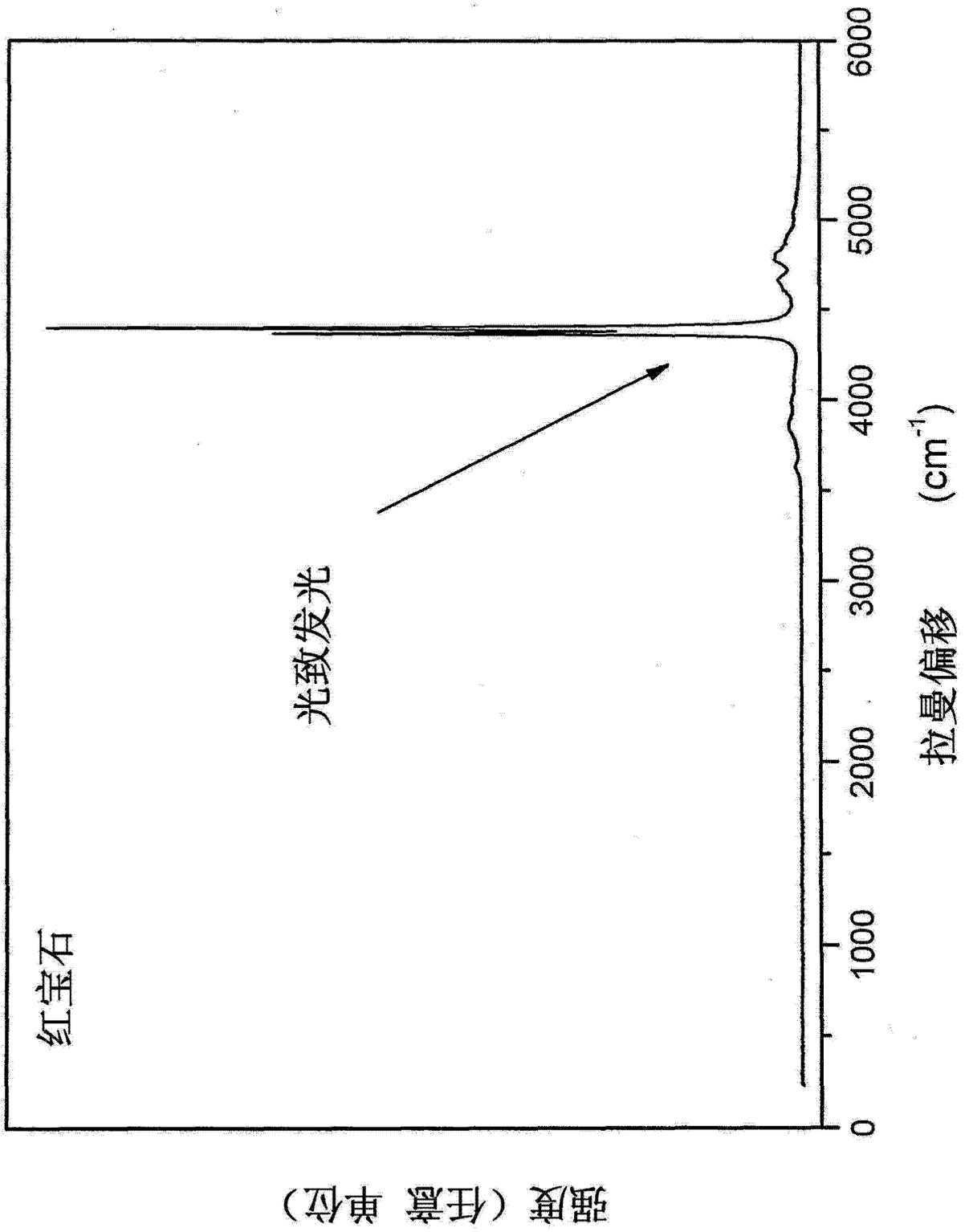


图 19

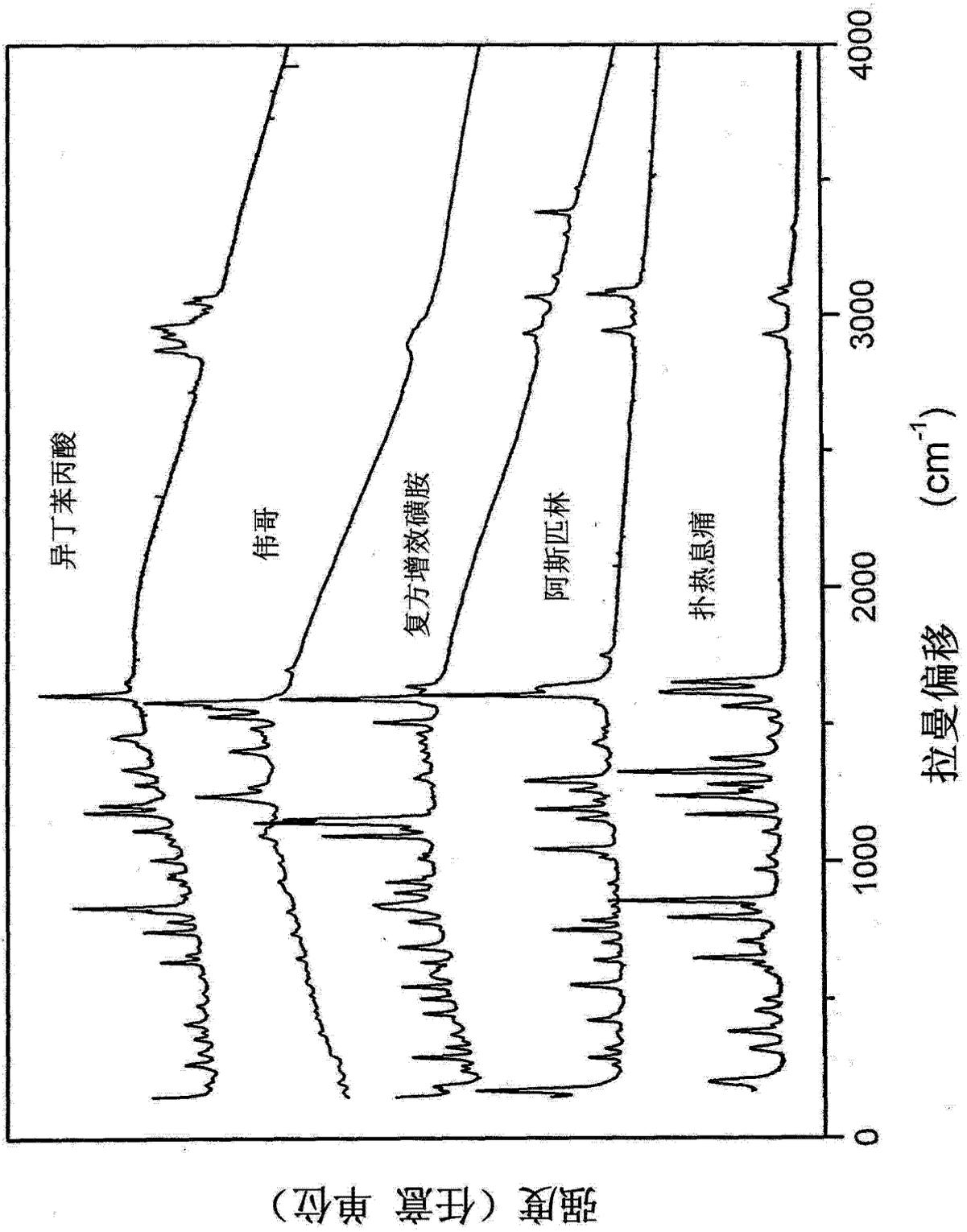


图 20

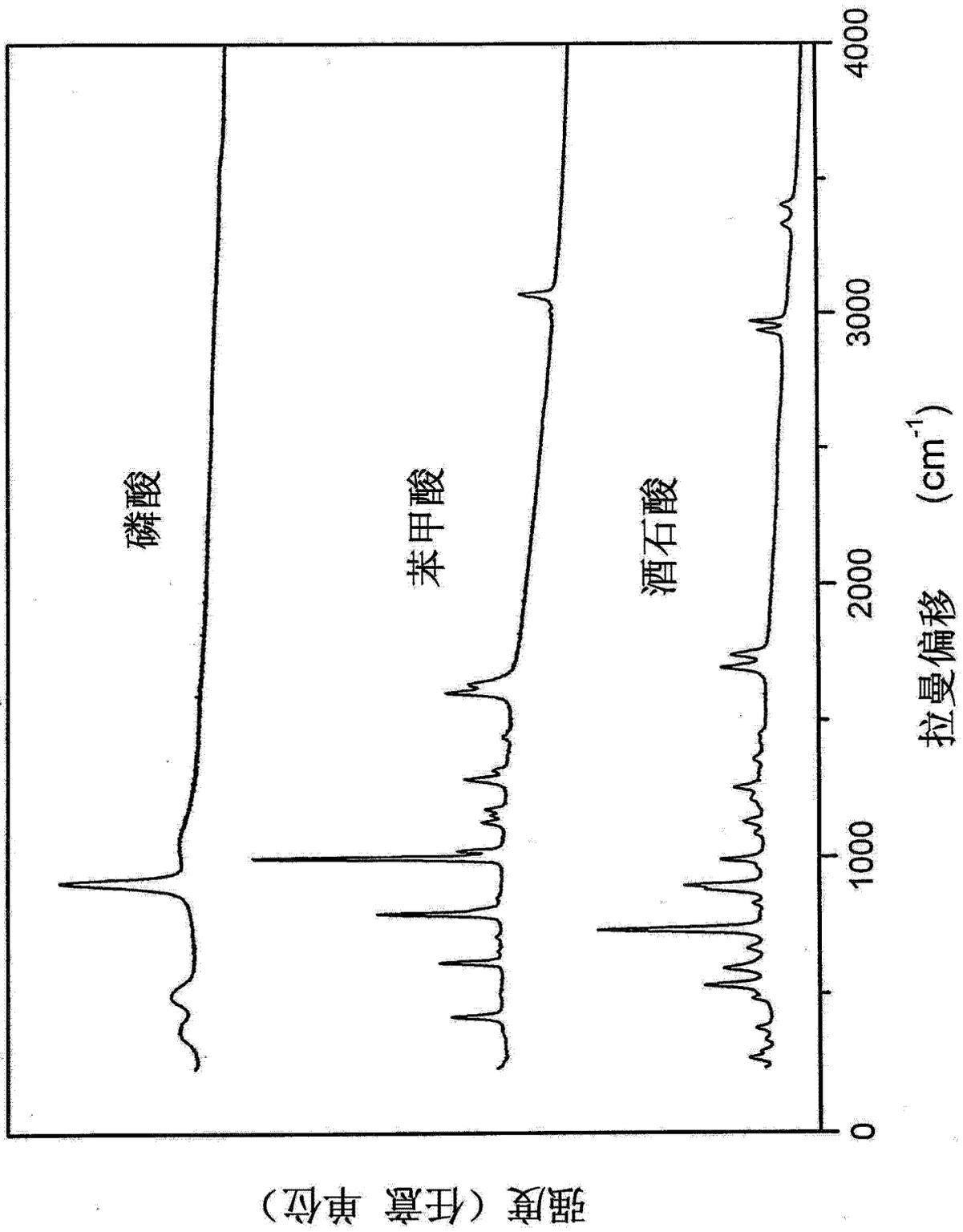


图 21

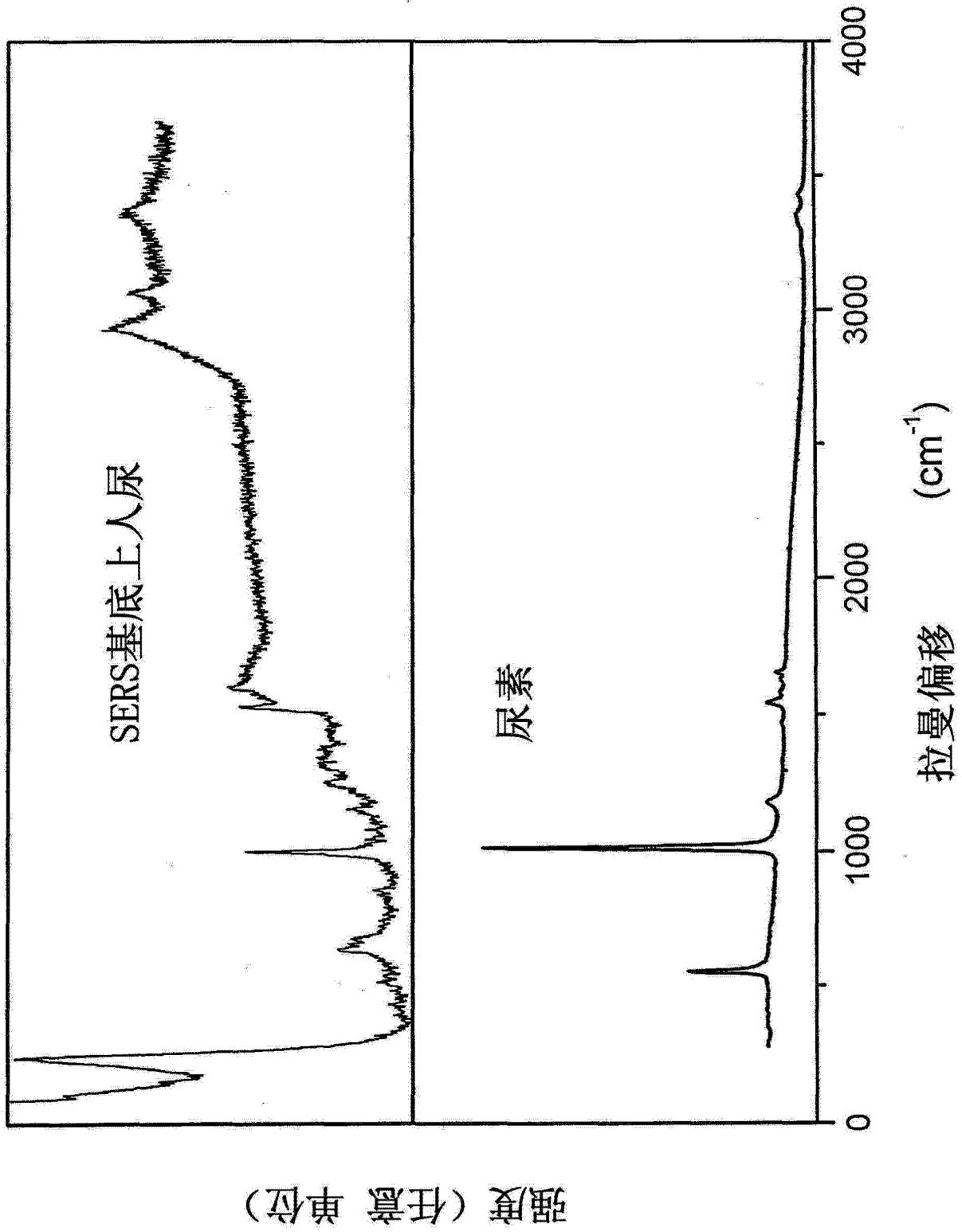


图 22

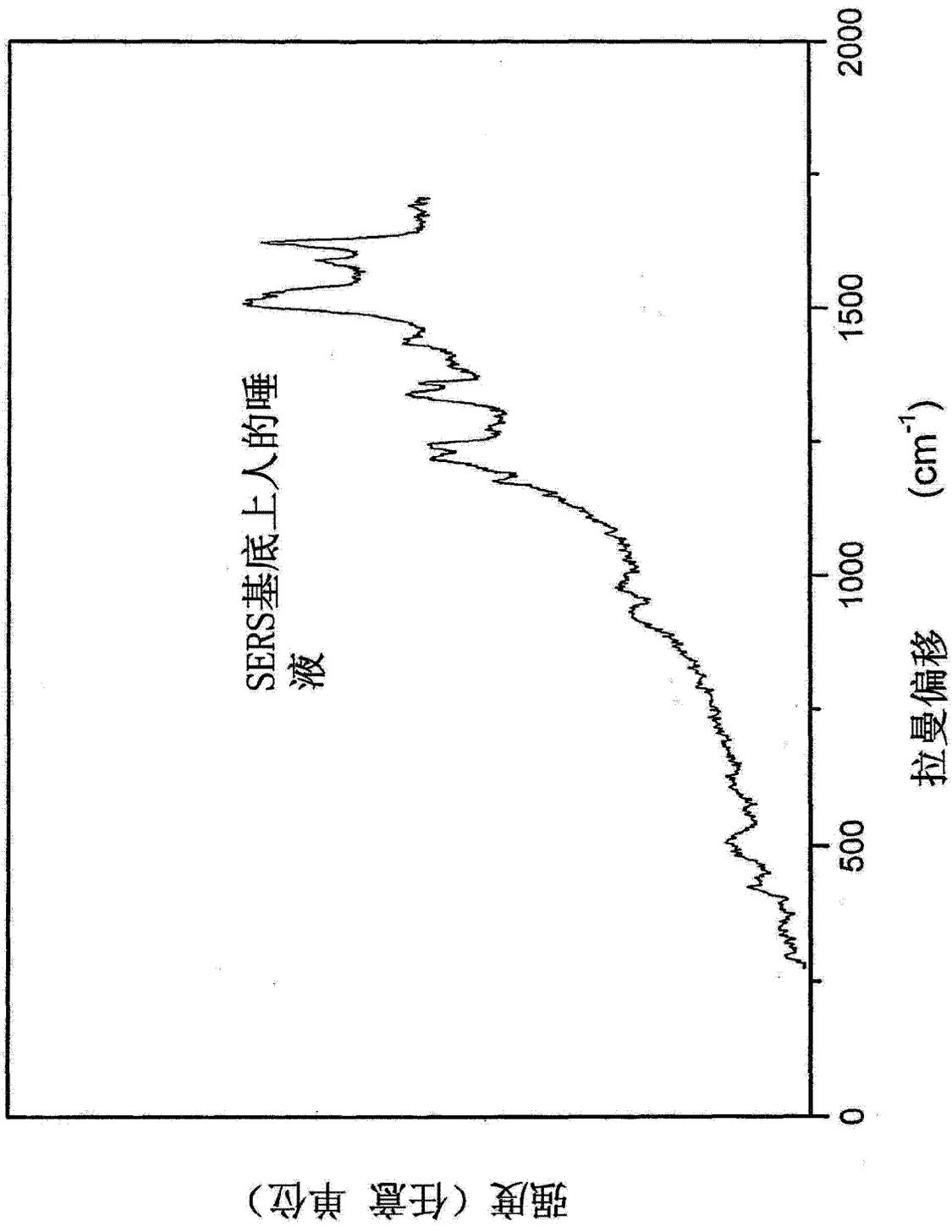


图 23

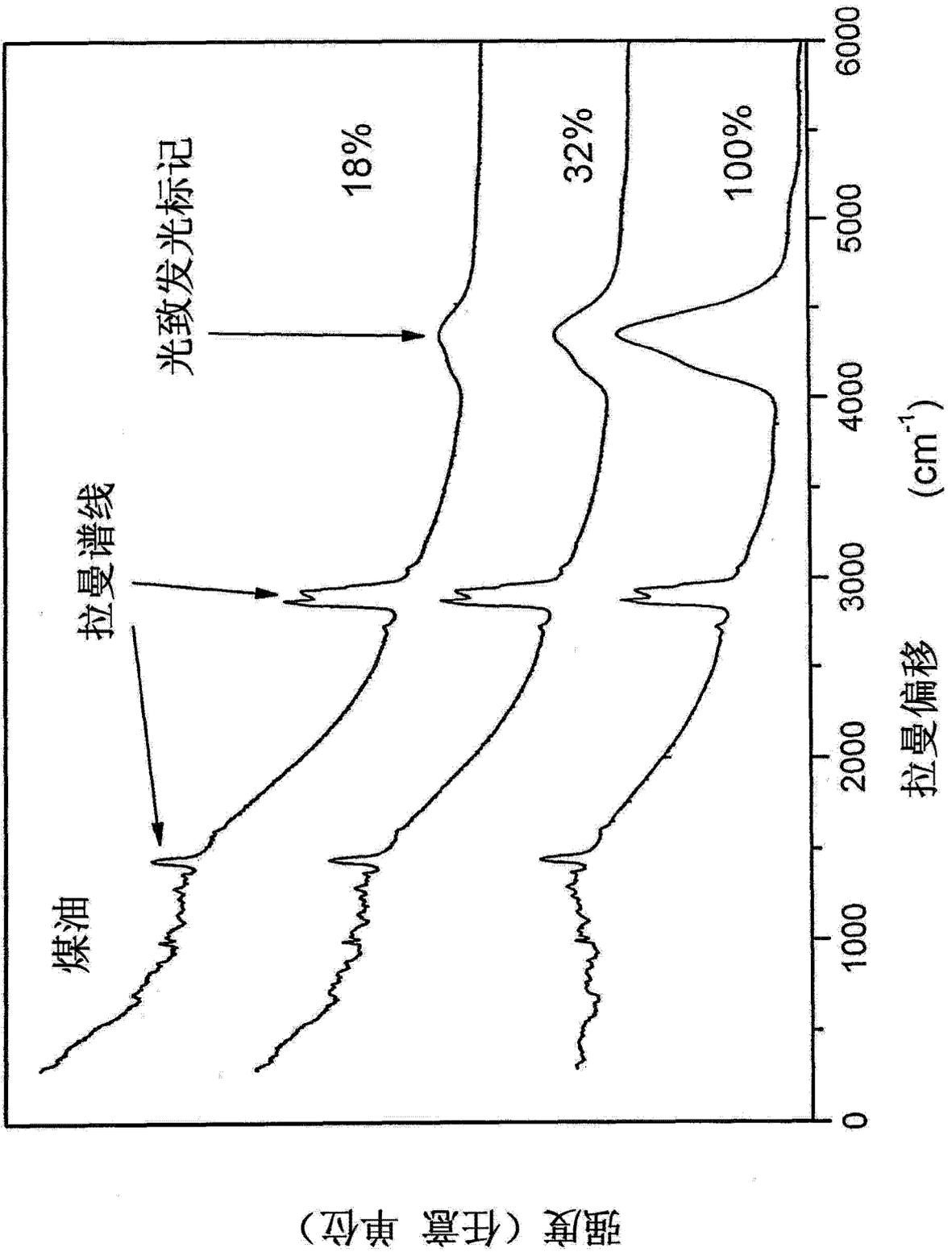


图 24