

文章编号: 1672-8785(2017)06-0024-06

线阵 CCD 紫外光谱仪的 波长定标研究

鞠军委 聂建华 张志辉 韩顺利

(中国电子科技集团公司第四十一研究所, 山东 青岛 266555)

摘 要: 波长定标的精度是衡量光谱仪的重要指标之一。鉴于其重要性, 研究了线阵电荷耦合器件 (Charge-Coupled Device, CCD) 紫外光谱仪的波长定标, 并完整地给出了一种波长定标方法 (包括噪声扣除、谱峰定位和波长拟合三部分)。针对暗噪声影响光谱信号的问题, 提出了一种利用非曝光像元扣除暗噪声的方法; 针对谱峰漂移的问题, 提出了一种基于权重窄窗差分的谱峰定位方法; 针对单一光源特征谱线数量不足的问题, 提出了一种多波段波长拟合方法。实验结果表明, 本文方法的波长定标精度在 0.6 nm 之内, 关键波长点上的定标精度在 0.01 nm 之内, 具有定标精度高、复杂度低等优点, 因此可用于紫外光谱仪的波长定标。

关键词: 线阵 CCD; 紫外光谱仪; 暗噪声; 谱峰定位; 分段拟合; 波长定标

中图分类号: TN23 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2017.06.005

Research on Wavelength Calibration of Linear-CCD UV Spectrometer

JU Jun-wei, NIE Jian-hua, ZHANG Zhi-hui, HAN Shun-li

(The 41st Research Institute of CETC, Qingdao 266555, China)

Abstract: The accuracy of wavelength calibration is one of the important specifications for measuring a spectrometer. Because of its importance, the wavelength calibration of a Charge Coupled Device (CCD) array UV spectrometer is studied. A new wavelength calibration method containing noise deduction, spectrum peak location and wavelength fitting is given. To reduce the influence of dark noise on spectral signals, a method for deducting dark noise by using non-exposure pixels is proposed. To solve the problem of spectrum-peak drift, a spectrum-peak location method based on weight narrow-window difference is proposed. For the lacking of spectrum line of a single light source, a multiband wavelength fitting method is proposed. The experimental results show that the proposed method has its wavelength calibration accuracy less than 0.6 nm. Its calibration accuracy at key wavelength points is less than 0.01 nm. Because of the advantages of high calibration accuracy and low complexity etc, it can be used for the wavelength calibration of UV spectrometers.

Key words: linear array CCD; UV spectrometer; dark-noise; spectrum-peak location; segment-fitting; wavelength calibration

收稿日期: 2017-03-10

作者简介: 鞠军委 (1986-), 男, 山东潍坊人, 硕士研究生, 助理工程师, 主要从事光电测量仪器的研发工作。

E-mail: eiqd@ei41.com

0 引言

光谱仪通过光谱测量与分析来实现对物质成分结构和材料属性的鉴定, 是光学检测领域的一种重要仪器^[1]。紫外光谱仪的工作波长约为 200 ~ 400 nm, 由于其在分子光谱分析领域的重要性而成为了光谱仪的重要发展方向^[2]。它在分子定性分析、定量分析和结构分析等方面有着广泛的应用前景。在用紫外光谱仪进行光谱分析时^[3], 必须对其进行波长定标^[4], 因此对紫外光谱仪进行精准的波长定标显得尤为重要。

章荣生等人针对布拉格光栅解调的标定问题, 运用三次样条插值算法得到了标定拟合曲线^[5]; 李莉等人设计了一种由积分球和手摇式单色仪等组成的分光装置, 并在该装置分光后进行了波长定标^[6]; 乔道鄂等人针对光栅光谱仪的定标问题, 提出了一种基于正弦曲线拟合的校准算法^[7]。

传统方法通常采用插值和拟合等来进行波长定标。插值和拟合曲线对波长精度的高低起决定性作用。在拟合过程中, 拟合曲线的精度容易受到单一光源特征谱线数量不足及分布不均等因素的影响。在波长定标的预处理阶段, 由于谱峰的定位精度容易受到杂散光、仪器暗噪声和随机噪声等因素的影响, 特征谱峰可能会产生几个像元的位移, 使特征谱峰的定位精度降低, 进而影响到波长定标。在谱峰定位的过程中, 现有方法往往都忽略了对非曝光像元在暗噪声扣除方面的有效利用。这些技术的定标装置比较复杂, 且对外界环境要求较高, 因而不适合工业领域。

针对上述问题, 本文提出了一种线阵 CCD 紫外光谱仪波长定标方法。该方法先利用非曝光像元扣除暗噪声, 然后使用窄窗差分谱峰定位抑制其漂移问题, 最后采用多个光源分段拟合方法提高精度, 可减小单一光源特征谱线数量不足和分布不均对波长定标的影响。

1 波长定标方法

1.1 暗噪声的扣除

暗噪声是由热生电荷载流子引起的。由其工作原理^[8]可知, 即使在没有光照或者采用其他方式对 CCD 探测器感光器件进行电荷注入的情况下, CCD 也会存在暗噪声。暗噪声会对光谱仪的分辨率、波长准确度和波长重复性等指标产生影响。为了解决这个问题, 在进行波长定标时, 首先要将暗噪声扣除。在通常情况下, CCD 探测器的两端都会存在非曝光像元等无效像素点。因此, 本文利用这些非曝光像元对暗噪声进行扣除, 从而消除其对波长定标的影响。

在无光或黑暗的环境中, 开启仪器, 采集紫外光谱仪线阵 CCD 探测器两端各 M 个非曝光像元的信号, 得到线阵 CCD 探测器的暗噪声 σ_{dark} :

$$\sigma_{dark} = \frac{1}{2M} \sum_{i=k}^{2M} S''_k \quad (1)$$

式中, S''_k 为第 k 个信号值; M 为非曝光像元的个数。采集紫外光谱仪线阵 CCD 探测器的 N 个曝光像元的含噪信号 $[S'_1, S'_2, \dots, S'_N]$, 然后将其减去式 (1) 所示的暗噪声 σ_{dark} , 获得无噪信号 $[S_1, S_2, \dots, S_N]$:

$$[S_1, S_2, \dots, S_N] = [S'_1, S'_2, \dots, S'_N] - \sigma_{dark} \quad (2)$$

此后便可在峰值定位中提高定位精度。

1.2 基于权重窄窗差分的峰值定位

在曲线拟合中, 需拟合出特征谱峰的像元位置与波长的关系。由于谱峰的像元位置是一个未知量, 需要提前求得。作为波长定标的预处理阶段, 峰值定位的准确度会对波长定标产生决定性的影响, 因此需要对特征谱峰的位置进行准确定位。

目前, 差分法是特征谱峰检测的常用手段。对于光谱信号 S_k , 其差分 $dS_k = S_k - S_{k-1}$; 当 S_k 满足 $dS_k > 0$ 和 $dS_{k+1} < 0$ 时, 则认为光谱信号在 k 点处出现了峰值。在实际测量过程中, 光谱信号不可避免地会受到杂散光、随机噪声和仪器暗噪声等因素的影响, 进而出现伪峰及峰值漂移的现象。因此, 本文采用权重窄窗差分方法来降低上述因素对谱峰定位的影响。

光谱信号 S_k 在 k 点处的差分为

$$dS_k = 5S_{k+2} + 3S_{k+1} + S_{k+1} - S_k - 3S_{k-1} - 5S_{k-2},$$

$$3 \leq k < N - 2 \quad (3)$$

即

$$dS_k = [5, 3, 1, -1, -3, -5]$$

$$*[S_{k+2}, S_{k+1}, S_k, S_{k-1}, S_{k-2}, S_{k-3}]^T, \quad 3 \leq k < N - 2 \quad (4)$$

式中, $[5, 3, 1, -1, -3, -5]$ 为权重算子。权重算子宽度即为窄窗宽度。窄窗宽度越宽, 表明该点处的差分与其近邻点的相关程度越高; 相关程度越高, 抗随机伪峰的抗噪能力越强。为了提高抗噪能力和窄峰分辨能力, 将窄窗宽度设置为 6、8 和 10。

1.3 基于最小二乘法分段波长拟合

在峰值定位之后, 我们获得了特征谱线峰值所在的位置, 并建立了峰值位置与波长的多项式曲线关系:

$$\lambda = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \cdots + a_n \cdot x^n \quad (5)$$

式中, $a_0, a_1, \cdots, a_n$ 为多项式系数; λ 为特征谱线的波长; x 为特征谱线的峰值位置。通过求解 $a_0, a_1, \cdots, a_n$, 可以得出波长与像元位置的对应关系式 $I(\lambda) - \lambda$ 。受特征谱线和相面弯曲等因素的影响^[9], 线性拟合的拟合精度较低。因此, 在实际的定标过程中, 可以使用基于最小二乘法^[10-11]的多项式拟合。

采用最小二乘法可以使拟合出的曲线函数在整体上最大限度地逼近被拟合的函数, 从而减小拟合误差。

在波长定标中, 利用基于最小二乘法的多项式拟合进行拟合:

$$\begin{bmatrix} p+1 & \sum_{i=0}^p x_i & \cdots & \sum_{i=0}^p x_i^n \\ \sum_{i=0}^p x_i & \sum_{i=0}^p x_i^2 & \cdots & \sum_{i=0}^p x_i^{n+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=0}^p x_i^n & \sum_{i=0}^p x_i^{n+1} & \cdots & \sum_{i=0}^p x_i^{2n} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=0}^p \lambda_i \\ \sum_{i=0}^p x_i \lambda_i \\ \vdots \\ \sum_{i=0}^p x_i^n \lambda_i \end{bmatrix} \quad (6)$$

式中, p 为特征谱线的条数; x_i 为第 i 个特征谱线所对应的曝光像元序号 i ; λ_i 为第 i 个特征谱线的波长; $a_0, a_1, \cdots, a_n$ 为多项式拟合系数。通过求解式 (6) 可以求得拟合系数。

在实际的研究过程中, 由于受到单一光源的特征谱线数量不足、谱线分布不均匀等方面的影响, 本文提出了一种基于多光源多谱线双段拟合的方法, 即根据特征谱线的数量及其分布关系进行分段曲线拟合。假定第一拟合多项式为

$$\lambda_{1n}(x) = \sum_{k=0}^n a_k x^k \quad (7)$$

式中, λ_{1n} 为第一拟合波长; a_k 为第一拟合系数; x 为特征谱峰位置。第二拟合多项式为

$$\lambda_{2n}(x) = \sum_{k=0}^n b_k x^k \quad (8)$$

式中, λ_{2n} 为第二拟合波长; b_k 为第二拟合系数; x 为特征谱峰位置。通过基于最小二乘法的多项式拟合, 分别求得拟合系数 a_k 和 b_k , 进而求得相应拟合系数下的拟合曲线 $\lambda_{1n}(x)$ 和 $\lambda_{2n}(x)$ 。

利用式 (9) 对分段求得的光谱波长进行重构:

$$\lambda_n(x) = \alpha \cdot \lambda_{1n}(x) + \beta \cdot \lambda_{2n}(x) \quad (9)$$

式中, $\alpha + \beta = 1$ 。随后得到重构光谱拟合曲线 $\lambda_n(x)$, 完成整个定标过程。实验结果表明, 在采用钨灯及低压汞灯作为特征谱线时, $\alpha = \beta = 0.5$, 可以得到理想的定标结果。图 1 所示为整个波长定标方法的算法流程。

2 实验结果及分析

如图 2 所示, 定标实验装置由定标光源 (钨

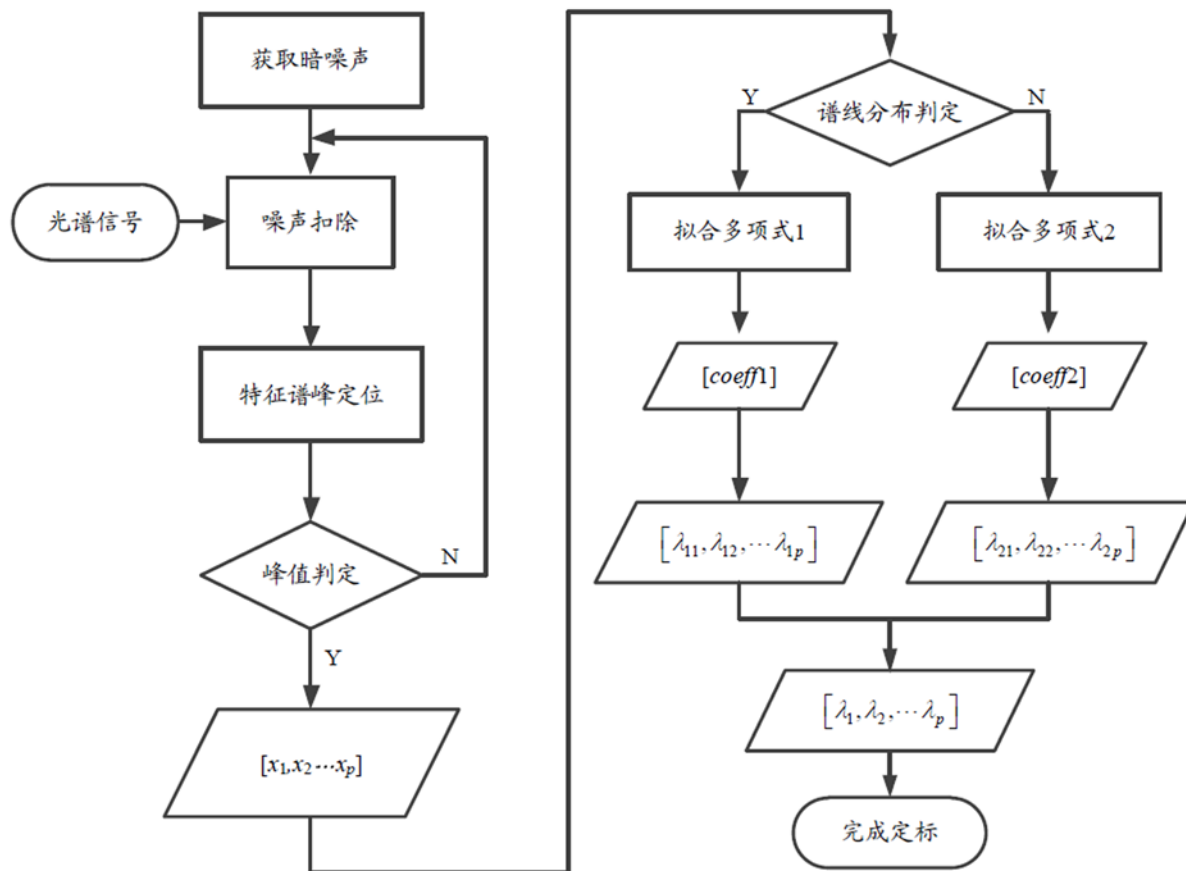


图 1 波长定标的流程图

表 1 锌灯和汞灯的特征谱线的标准波长值

光源	锌灯			低压汞灯			
谱峰波长 /nm	202.5485	209.9927	253.6521	296.7283	313.17	365.0158	404.6565

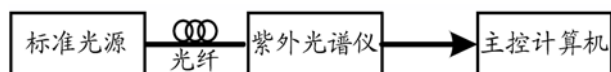


图 2 波长定标装置的示意图

灯和低压汞灯)、光纤、紫外光谱分析仪以及主控计算机等四部分组成。

标准光源的光谱应该能够被光谱仪检测到。我们使用锌灯及低压汞灯作为标准光源。在美国国家标准与技术研究院所提供的数据库中查询锌灯和汞灯光源的特征谱线的标准波长值(见表 1)^[13]。

本文采用由中国电子科技集团公司第四十一研究所自主研发的 AV6361A 型便携式紫外光谱分析仪。该光谱仪采用对称式 Czerny-Turner 光路设计以及具有 2600 个有效像素的 CCD 探测

器阵列,其测量波长为 200 ~ 400 nm,光谱分辨率为 0.4 nm。

搭建图 2 所示的实验装置,使用带有 SMA905 接口的光纤连接标准光源和紫外光谱仪,并将紫外光谱仪连接主控计算机。预热汞灯及仪器,然后使用自主开发的软件采集光谱信号,并利用窄窗差分确定低压汞灯的 5 个特征谱峰(253.6521 nm、296.7283 nm、313.17 nm、365.0158 nm 和 404.6565 nm)的位置以及锌灯的 2 个特征谱峰(202.5485 nm 和 209.9927 nm)的位置。最后获得表 2 所列出的标准波长与像元位置的对应关系。

在实验过程中,首先使用锌灯的 202.5485 nm、209.9927 nm 以及低压汞灯^[12]的 253.6521 nm、296.7283 nm、313.17 nm 五组数据进行第一

表 2 标准波长与像元位置的对应关系

波长 /nm	202.55	209.99	253.65	296.73	313.17	365.02	404.66
像元	133	210	665	1104	1271	1791	2187

表 3 本文方法与二次多项式拟合及三次多项式拟合的对比

标准波长 /nm	202.549	209.9927	253.6521	296.728	313.17	365.0158	404.657
二次拟合 /nm	201.92	209.37	253.63	296.73	313.22	364.94	404.68
误差 /nm	0.6285	0.6227	0.0221	-0.0017	-0.05	0.0758	-0.0235
三次拟合 /nm	202.23	209.72	253.86	296.76	313.21	364.89	405.31
误差 /nm	0.319	0.2727	-0.2079	0.032	-0.040	0.1258	-0.653
本文方法 /nm	202.255	209.645	253.66	296.695	313.21	365.145	405.215
误差 /nm	0.2935	0.3477	-0.0079	0.0333	-0.04	-0.1292	-0.559

段曲线拟合。通过求解矩阵方程可以得到光谱波长与线阵 CCD 各像元之间的对应关系式:

$$\lambda_1 = 189.0829 + 9.64098e^{-2} \cdot x + 9.944e^{-7} \cdot x^2 \quad (10)$$

然后使用低压汞灯的 253.6521 nm、296.7283 nm、313.17 nm、365.0158 nm、404.6565 nm 五组数据进行第二段曲线拟合。通过求解矩阵方程可以得到光谱波长与线阵 CCD 各像元之间的对应关系式:

$$\lambda_2 = 189.9841 + 9.4567e^{-2} \cdot x + 1.8724e^{-6} \cdot x^2 \quad (11)$$

最后利用式 (9) 对光谱曲线进行重构, 从而完成整个定标过程。

表 3 和图 3 所示为本文方法、二次多项式拟合和三次多项式拟合的误差数据的对比情况。可以发现, 在汞灯及汞灯的 7 条特征谱线中, 有 4 条的误差优于二次拟合定标, 而且在关键点位 (如 253.65 nm) 上的定标误差要远远小于二次拟合; 另外, 在用本文方法所得到的结果中, 有 3 条特征谱线的误差优于三次拟合定标, 但是在关键点位 (253.62 nm) 上的三次拟合定标的误差偏差太大, 定标精度较低。

在评估紫外光谱仪的波长定标结果时, 不仅要考虑关键波长点的定标准确度, 而且还要

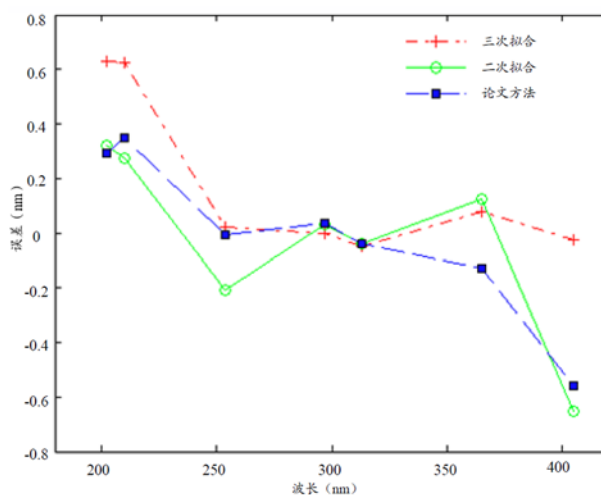


图 3 误差示意图

考虑整个工作波长范围内的定标波长准确度 δ (nm):

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\lambda_{ti} - \lambda_{oi}) \quad (12)$$

式中, λ_{ti} 为第 i 个定标波长; λ_{oi} 为第 i 个参考波长。由计算可知, 二次拟合、三次拟合以及本文方法的平均误差分别为 0.181986、-0.02163 和 -0.0088。因此, 本文方法在整个工作波长范围内以及关键波长点上的定标结果均优于另外两种方法。

3 结束语

作为一种精密仪器, 紫外光谱仪容易受到温度、湿度和振动等因素^[14-15]的影响, 因此需

要定期对仪器进行定标。本文所给出的紫外光谱仪波长定标方法先通过引入非曝光像元抑制噪声, 然后利用权重窄窗差分减小谱峰漂移的影响, 并基于最小二乘曲线拟合提高拟合精度。实验结果表明, 本文方法具有精度高、复杂度低等特点, 其波长最大偏差控制在 0.6 nm 的范围之内, 关键波长点的定标精度在 0.01 nm 之内, 因而是一种有效的紫外光谱仪波长定标方法。同时, 环境试验结果表明, 该方法的定标装置简单, 能适应各种复杂的测试环境。在后续的研究工作中, 我们将考虑本文方法用于近红外光谱仪波长定标的可行性。

参考文献

- [1] 林中, 范世福. **光谱仪器学** [M]. 北京: 机械工业出版社, 1988.
- [2] 薛华, 李隆弟, 郁鉴源, 等. **分析化学** [M]. 北京: 清华大学出版社, 2006.
- [3] 王庆有. **光电技术** [M]. 北京: 电子工业出版社, 2005.
- [4] 勒丽红, 陈小波. 以 Hg 光源为标准谱对可见至近红外区域光谱定标的研究 [J]. **四川大学学报: 自然科学版**, 1998, **35**(4): 546–550.
- [5] 章荣生, 倪江生. 布拉格波长标定及实时三次样条插值拟合算法的实现 [J]. **理论与方法**, 2012, **29**(2): 29–31.

- [6] 李莉, 牟同升. 光纤光谱仪的波长校正 [J]. **光学仪器**, 2008, **30**(3): 51–54.
- [7] 乔道鄂, 谷玉海, 徐小力. 光栅光谱仪波长校准算法研究 [J]. **光子学报**, 2009, **38**(9): 2283–2287.
- [8] 褚建平. 基于 CCD 的小型化光谱仪的设计与研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
- [9] 吴婷, 徐科军, 赵锐. 摄像机畸变模型下线性标定方法的改进 [J]. **仪器仪表学报**, 2005, **26**(8): 695–697.
- [10] 黄明游, 刘播, 徐涛. **数值计算方法** [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [11] Shukla R P, Kumar S, Sinha A K, et al. A Simple Method of Calibration for Multi-channel Spectrograph Using Charge-coupled device (CCD) As a Detector for Raman Spectroscopy [J]. **Journal of Optics**, 2004, **33**(2): 87–107.
- [12] 缪家鼎, 徐文娟, 牟同升. **光电技术** [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006.
- [13] NIST. Atomic Spectra Database Lines Form [EB/OL]. [2017-03-10]. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines.form.html>.
- [14] Radil T, Ramos P M, Serra A C. Impedance Measurement with Sine-fitting Algorithms Implemented in a DSP Portable Device [J]. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, 2008, **57**(1): 197–204.
- [15] 谢印忠, 庄松林, 张保洲. 基于线阵 CCD 的光谱仪定标研究 [J]. **仪器仪表学报**, 2011, **32**(3): 546–550.

(上接第 18 页)

参考文献

- [1] Jacquinot P. The Luminosity of Spectrometers with Prisms, Gratings, or Fabry-Perot Etalons [J]. **J Opt Soc Am**, 1954, **44**(10): 761.
- [2] 张淳民. **干涉成像光谱技术** [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [3] 张磊, 杨敏珠, 邹曜璞, 等. 红外傅里叶光谱仪的仪器线形函数及工程应用 [J]. **光学精密工程**, 2015, **23**(12): 3322–3328.
- [4] Persky M J. A Review of Spaceborne Infrared Fourier Transform Spectrometers for Remote Sensing [J]. **Rev Sci Instrum**, 1995, **66**(10): 4763–4797.

- [5] 杨隆梓. 干涉式大气垂直探测仪多路红外干涉图同步采集技术研究 [D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2008.
- [6] 李涛. 傅里叶变换光谱信息获取与控制技术研究 [D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2015.
- [7] 周世椿. **高级红外光电工程导论** [M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [8] 邹曜璞. 星载傅里叶光谱仪星上数据处理研究 [D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2016.
- [9] 沈科, 王红培, 胡滨. CTIA 型红外读出电路的数字控制电路结构研究 [J]. **实验科学与技术**, 2006, **4**(12): 29–30.