

对 PC2000-PC/104 型光谱仪的波长定标

徐中民, 禹秉熙

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 为了减小波长漂移对光谱测量的影响, 设计了一个简单的装置, 并利用海洋光学公司的 HG1 汞-氩光源对 PC2000-PC/104 光谱仪进行了波长定标。在测量了多条光谱线对应的 CCD 像元的序数之后, 使用回归分析得到波长定标的系数, 连同光谱仪出厂时的波长定标系数, 计算出了两组定标系数在给定的某些谱线位置处的残差, 并利用实验所得的系数对回归方程进行了拟合优度检验, 结果表明波长定标模型是有效的。

关键词: 光谱仪; 波长定标; 回归分析; 决定系数

中图分类号: TH744. 1 **文献标识码:** A

Wavelength calibration for PC2000-PC/104 spectrometer

XU Zhong-min, YU Bing-xi

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: In order to reduce the effect of wavelength drift on measuring spectrum, a simple device was designed for wavelength calibration of PC2000-PC/104 spectrometer using Ocean Optics' HG1 Mercury-Argon Lamp. Wavelength calibration coefficients were calculated through regression analysis after several ordinal numbers of CCD's pixels corresponding to Mercury-Argon Lamp's spectral lines were measured. The residuals of certain spectral lines were computed using the coefficients measured and the ones from factory, the degree of fitting for regression equation was estimated using the new coefficients. The final results validated the wavelength calibration model.

Key words: spectrometer; wavelength calibration; regression analysis; coefficient of determination

1 引言

PC2000-PC/104 型光谱仪是美国 Ocean Optics 公司生产的一种小型、模块化的光纤光谱

仪^[1]。虽然在出厂时已经进行过波长定标, 但是随着时间和环境的改变, 光谱仪的所有波长还是有可能发生漂移。因此, 对其进行波长定标是一项必不可少的工作。

收稿日期: 2003-11-10; 修订日期: 2003-12-14.

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863”计划) (No. 2001AA631014)

2 定标原理和拟合检验方法

已知 PC2000-PC/104 型光谱仪中 CCD 的像元与其对应的波长之间服从下列一个 3 次多项式^[2]:

$$= I + c_1 p + c_2 p^2 + c_3 p^3, \quad (1)$$

其中 p 为 CCD 的像元的序数 (从第 0 个像元开始算起)、 λ 为第 p 个像元对应的波长, I, c_1, c_2, c_3 是 4 个待定的系数。

通过测量标准光源的光谱线 λ_i 在光谱仪的 CCD 上对应的像元的序数 p_i , 利用数理统计中的回归分析来确定上述 4 个参数。假定测得了 n 条光谱线 $\lambda_i (i = 0, 1, \dots, i, \dots, n - 1)$ 对应的像元序数 $p_i (i = 0, 1, \dots, i, \dots, n - 1)$, 则可以得到下列方程

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ \dots \\ i \\ \dots \\ n-1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & p_0 & p_0^2 & p_0^3 \\ 1 & p_1 & p_1^2 & p_1^3 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & p_i & p_i^2 & p_i^3 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & p_{n-1} & p_{n-1}^2 & p_{n-1}^3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix}, \quad (2)$$

从方程 (2) 可以解出对 I, c_1, c_2, c_3 4 个参数的最小二乘估计, 并将它们分别记为 $\hat{I}, \hat{c}_1, \hat{c}_2, \hat{c}_3$, 从而得出回归方程

$$\hat{I} = \hat{I} + \hat{c}_1 p + \hat{c}_2 p^2 + \hat{c}_3 p^3, \quad (3)$$

为了检验回归方程的有效性, 采用判断决定系数大小的方法。根据统计^[3,4]可以得到

残差平方和

$$S_{\text{residual}} = \sum_{i=0}^{n-1} e_i^2 = \sum_{i=0}^{n-1} (\lambda_i - \hat{\lambda}_i)^2, \quad (4)$$

回归平方和

$$S_{\text{regression}} = \sum_{i=0}^{n-1} (\hat{\lambda}_i - \bar{\lambda})^2 \quad (\text{其中 } \bar{\lambda} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \lambda_i), \quad (5)$$

总的平方和

$$S_{\text{total}} = S_{\text{residual}} + S_{\text{regression}}, \quad (6)$$

决定系数

$$R^2 = \frac{S_{\text{regression}}}{S_{\text{total}}} = 1 - \frac{S_{\text{residual}}}{S_{\text{total}}}, \quad (7)$$

式 (7) 描述了解释变量 p 与因变量 λ 之间的相关

程度。可以看出 R^2 的取值范围为 $[0, 1]$, 如果 $R^2 = 1$ 则说明 p 与 λ 之间的相关程度最高, 回归模型中解释变量与因变量之间是完美的拟合。若 $R^2 = 0$ 则说明回归模型是无效的。因此, 在使用回归分析对波长进行定标时, 总是期望 R^2 的值接近于 1。

3 测量装置

PC2000-PC/104 型光谱仪使用了 Sony 公司的 ILX511 型 CCD, 其参数^[2,5,6]如下: 像元数为 2 048 个; 像元尺寸: $14 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$; 光谱响应范围: $350 \sim 1\,000 \text{ nm}$; 积分时间: $2 \sim 30,000 \text{ ms}$; A/D 采集卡: $2 \text{ MHz}, 12 \text{ 位}$ 。定标光源采用 Ocean Optics 公司的 HG1 型汞-氩灯, 其光谱线分布^[2]如图 1 所示 (这里只列出 CCD 波长响应范围内的光谱线), 谱线的高低仅表示相对光谱能量, 谱线上的数值是该条谱线的波长。其中 $< 600 \text{ nm}$ 以下的是汞的光谱线, $> 600 \text{ nm}$ 的是氩的光谱线。实验所用光纤的纤芯直径为 1 mm 。

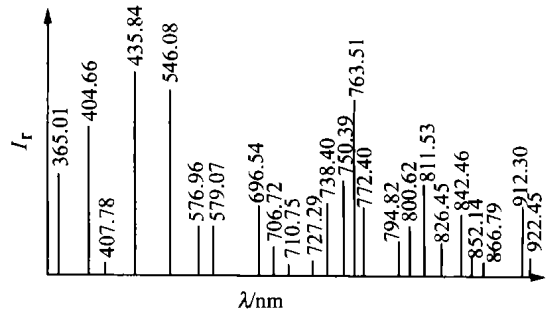


图 1 汞-氩灯的谱线

Fig. 1 Spectral lines of mercury-argon lamp

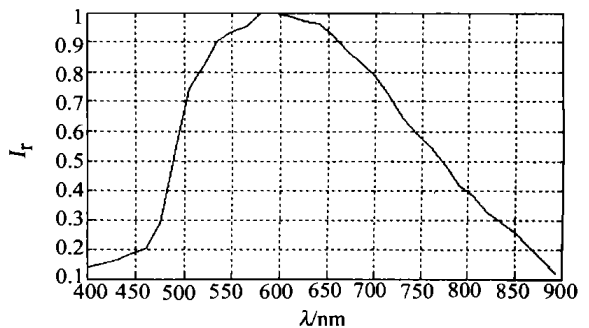


图 2 CCD 的光谱灵敏度曲线

Fig. 2 Curve of CCD spectral sensitivity

图 2 为 CCD 的光谱灵敏度曲线, 可以看出大约在 600 nm 以后, 它对光谱的响应度是在不断下

降。所以, 当采用直接将光源通过光纤导入光谱仪的方式, 即使将 CCD 的积分时间调至最小, 也会出现在汞谱线饱和而氫谱线不明显的现象。利用 PC2000 型光谱仪自带的软件^[6]可以测出谱线的峰值及其对应的 CCD 的像元数, 但是对上述情况它不能很好的处理, 于是采用图 3 所示的装置来进行测量。

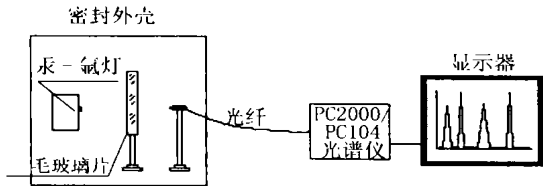


图 3 实验装置示意图

Fig. 3 Sketch map of experiment equipment

其中毛玻璃的作用是将光源发出的光进行发散和衰减, 这有利于光谱的测量。为了减少外界光线对实验的影响, 使用密封外壳把汞-氫灯、毛玻璃片和光纤接收端封装在一起。

采用汞谱线和氫谱线分别测量的方法, 在某一积分时间通过调节毛玻璃片和光纤接收端的位置使汞谱线都不饱和, 然后利用光谱仪程序依次记录下每条谱线对应的像元数。当测量氫谱线的时候, 为了能更清楚地看到它的各条谱线, 可以采用减小光源到光纤接收端的距离或增大积分时间的办法。

4 数据测量及分析

利用上述装置测量时分别截取的光谱线快照如图 4 所示, 整理后的数据如表 1 所示。

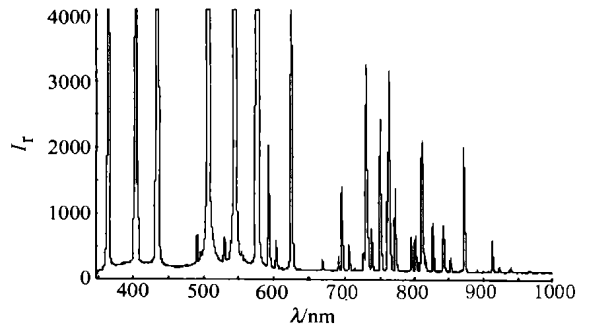


图 4 光谱线的快照

Fig. 4 Snapshot of spectral lines

表 1 光谱线及 CCD 的像元序号

Tab. 1 Spectral lines and ordinal numbers of CCD's pixels

光谱波长 (nm)	像元序号
365. 01	48
404. 66	159
435. 84	247
546. 08	567
576. 96	658
696. 54	1022
706. 72	1 054
727. 29	1 119
738. 40	1 154
750. 39	1 192
763. 51	1 234
772. 40	1 262
794. 82	1 335
800. 62	1 356
811. 53	1 389
826. 45	1 439
842. 46	1 492
912. 30	1 729

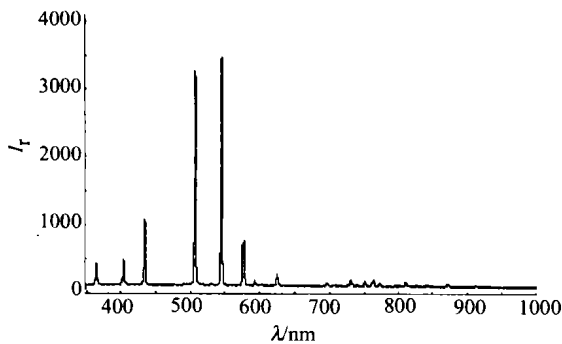


表 2 2 组波长定标系数

Tab. 2 Two sets of wavelength calibration coefficients

系数	出厂时的定标系数	实验得出的定标系数
I	347. 145 138 4	347. 810 590 7
c_1	0. 359 116 907	0. 360 299 056
c_2	- 1. 495 49E-05	- 1. 759 16E-05
c_3	- 2. 171 56E-09	- 1. 138 97E-09

表 3 2 组残差

Tab. 3 Two sets of residuals

光谱波长 (nm)	残差	残差
365. 01	0. 662	- 0. 054
404. 66	0. 802	0. 011
435. 84	0. 938	0. 126
546. 08	0. 519	- 0. 157
576. 96	0. 610	0. 014
696. 54	0. 316	0. 094
706. 72	0. 222	0. 031
727. 29	0. 062	- 0. 072
738. 40	0. 087	- 0. 018
750. 39	0. 104	0. 027
763. 51	0. 068	0. 018
772. 40	0. 232	0. 198
794. 82	0. 074	0. 072
800. 62	- 0. 575	- 0. 570
811. 53	0. 244	0. 256
826. 45	- 0. 026	- 0. 010
842. 46	0. 015	0. 026
912. 30	0. 173	0. 008

将表 2 中的 2 组定标系数带入式 (3) 可以组成 2 个回归方程, 进而可以计算出表 1 中的各个像元处波长的残差, 如表 3 所示。其中“残差”列是利用光谱仪出厂时的定标系数得到的残差, “残差”列是利用实验得到的定标系数得到的残差。可以看出对波长进行定标后, “残差”列的数值除

参考文献:

- [1] 鞠挥, 吴一辉. 微型光谱仪的发展现状 [J]. 光学 精密工程, 2001, 9 (4): 372-376.
JU H, WU Y H. The state of the art of micro spectrometers [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2001, 9 (4): 372-376. (in Chinese)
- [2] Operating manual and user's guide-S2000 miniature fiber optic spectrometer and accessories [Z]. Ocean Optics.
- [3] 陆璇. 应用统计 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.
LU X. *Applied statistics* [M]. Beijing: Tsinghua University Press. Dec. 1999. (in Chinese)
- [4] 盛骤. 概率论与数理统计 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1999.
SHEN ZH. *Probability and mathematical statistics* [M]. Higher Education Press, 1999. (in Chinese)
- [5] Ocean Optics, Inc. PC104 OEM Datasheet [Z].
- [6] Ocean Optics, Inc. OOIBase32 Spectrometer Operating Software Manual [Z].

作者简介: 徐中民 (1977 -), 男, 河南鲁山人, 现在攻读中国科学院长春光学精密机械与物理研究所光学专业博士, 主要研究方向为光谱仪。

了个别标准谱线外, 总体来说要比“残差”列的小。

根据测得的数据可以得到

残差平方和

$$S_{\text{residual}} = 0.495\ 97$$

回归平方和

$$S_{\text{regression}} = 434\ 144.494\ 74$$

离差平方和

$$S_{\text{total}} = 434\ 144.990\ 71$$

决定系数

$$R^2 = 0.999\ 998\ 8$$

由于决定系数 R^2 非常接近于 1, 所以回归方程的拟合程度比较好, 这与表 3 中较小的残差值一致, 因此由实验得到的定标系数构成的定标模型是合理的。

5 结 论

光谱仪在工作过程中容易受到外界环境的干扰, 其光谱测量的精度必将受到影响, 所以对于精密光谱测量来说, 经常进行波长定标是必要的。此外, 利用决定系数对波长定标的回归方程进行拟合优度检验可以作为评价回归模型有效性的手段。