

文章编号:1004-5929(2008)04-0359-04

拉曼光谱数据库及信息查询系统

董 鹏¹, 王筱笙¹, 段云彪¹, 周小芳¹, 赵金涛⁴, 司民真⁵, 梁二军², 方 炎³, 张鹏翔¹

(1. 昆明理工大学光电子研究所, 昆明 650051; 2. 郑州大学物理系, 郑州 450001;

3. 首都师范大学物理系, 北京 100037; 4. 杭州电子工业学院物理系, 杭州 310037;

5. 楚雄师范物理系, 楚雄 675000)

摘 要:随着拉曼光谱议的不断发展,尤其是便携式拉曼光谱仪的普及,与其配套的各种拉曼数据库的建立是十分重要的。目前大多数实验室都依赖进口仪器及其相应的数据库。因此建立我国自己的拉曼数据库具有重要的意义。本文采用目前最先进的数据库软件平台,构建了大型拉曼光谱数据库。本数据库包括宝玉石及其填充物、原生矿物、毒品、农药,打印复印墨迹、化学药剂等数个子数据库,总计有数千条图谱及数据信息。可以通过中文名称、英文名称、化学式、特征峰等多种方式进行查询。系统具有智能化的信息查询模块,并且支持模糊查询。根据最强的三个特征峰值进行搜索,是其区别其他数据库的显著特点。在特征峰搜索模式中,通过依次输入拉曼图谱中的最强特征峰值,经过几次比对和确认可以显示出满足搜索条件的图谱,最终逼近真实结果。操作人员只需经过简单的培训,使用较低硬件配置的计算机,就能够在几秒钟内根据实际测得拉曼图谱,从数据库中查找出与其匹配的信息,从而快速准确的鉴定出其构成与或所属矿物。本数据库在功能上可以不断扩展,包含的数据信息可以不断扩充。该数据库可广泛应用于公安法学,宝玉石真伪,化学分析等各种物相鉴定领域。

关键词:拉曼光谱;拉曼光谱数据库;物质鉴定

中图分类号:TP392

文献标识码:A

The Database of Raman Spectrum and Information Search System

DOGN Kun¹, WANG Ding - sheng¹, DUAN Yun - biao¹, ZHOU Xiao - fang¹,

ZHAO Jin - tao⁴, SI Ming - zheng⁵, LIANG Er - jun², FANG Yang³, ZHANG Peng - xiang¹

(1. Kun Ming science and technology University, iampe, Kunming 650051, China;

2. Zheng Zhou University, Physics Department, Zhengzhou 450001, China;

3. Capital Normal University, Physics Department, Beijing 100037, China;

4. Hang Zhou electrical industry college, Physics Department, Hangzhou 310037, China;

5. Physics Department of chuxiong Teacher's college, Chuxiong 675000, China)

Abstract: With the development of Raman spectrum equipment, especially with the popularization of portable Raman spectrum equipment. The database with these equipment becomes very important. Now most labs of China have to import Raman equipments and database form aboard. So it's very important to build our database which belong to China. We use advanced database software programmes to build The Raman spectrum databases. The databases have collected nearly five

收稿日期:2007-06-30

作者简介:董鹏,昆明理工大学在读博士, E-mail: dongkun3000@yahoo.com.cn

通讯作者:张鹏翔, E-mail: pxzhang@hotmail.com

hundreds species of gems, minerals and filler, drugs, pesticide and so on. It includes thousands of different Raman spectrum and related information. Several index methods such as the chinese name, english name, chemical formula and other key words were used for searching, comparing and identifying of the measured or unknown items. It has intelligent program to support fuzzy search. In characteristic peaks search mode, One can enter the three most strong peaks to get the search result. It only cost several seconds to find out which information in the database is matched with the raman spectrum you have measured, The operator needn't be expert and the computer needn't be very expensive then you can identify the composition of the mineral and which species it belong to. The function of the database can be enhance, and the data information can be added into th database. The database can be used widely in jurisprudence, gems indentify, chemico - analytic etc.

Key words: Raman spectrum; the dadabase of Raman spectrum; material indentify

1 引言

拉曼光谱分析在物质成分鉴定和分子结构分析方面具有不可替代的作用。与传统分析方法相比(如显微镜观察、测硬度、测折光率、X光、红外光谱等),具有快速、准确、无损、微区分析等特点。在物质鉴定和化学分析方面具有重要的作用。随着技术的发展,小型化的便携式拉曼仪器逐渐普及,智能化的操作界面使得非专业人员也可以操作、使用仪器;因此建立与其配套的各种拉曼数据库是十分迫切和必要的。

目前拉曼检测技术已经十分成熟,但是其配套的软件系统,尤其是在数据库应用方面还很不完善。我们可以通过拉曼光谱仪快速、简便的测出某未知样品拉曼图谱,但是对所得图谱的分析就要相对复杂的多。一般需要具有专业理论知识的人,凭借积累的经验或是通过复杂的分析计算,才能对该未知样品进行判别、鉴定。在易用性、准确性和工作效率方面存在着严重的不足。

基于数据库智能检索系统开发的拉曼数据库,类似于X射线衍射峰的标准卡片检索,可以快速准确的在数据库中搜索出与测试样品匹配的拉曼特征峰数据及图谱信息。该数据库目前包括珠宝玉石及其填充物^[1]、原生矿物、毒品^[2]、农药^[3]、书画墨迹^[4]、化学药剂等数个数据库,并且不需要太多的专业知识就可以轻松使用和操作,适用于科学研究、宝玉石鉴定、公安法学等多个方面。

2 国内外拉曼数据库的应用软件研究

美国 Galactic 公司(既现今美国 Thermo 公司)在拉曼光谱的应用软件开发上起步最早,GRAMS/32 就是由其推出的。早在 Windows95 时代 GRAMS/32 就已经发展到了 3.0 版,在这一版本中就已经具有数据库搜索功能。但是由于当时的数据库软件平台的功能限制,使得其实际应用十分不便。目前 Thermo 公司最新推出的 GRAMS 是 8.0 版,在这一版中采用最新的图谱识别引擎,可以直接通过拉曼图谱文件(SPC 格式的文件)在数据库中进行检索比对^[5]。但是由于在实际测量中所得拉曼图谱的特征峰值情况比较复杂,所以通过图谱曲线搜索方式所得的结果要么往往范围过大,要么会有有用信息排除在外。具有一定的缺陷。

我国在拉曼光谱研究领域已经有几十年的发展历史了,这期间培养出了一大批拉曼光谱学的专家学者,但是我们在拉曼检测仪器和应用软件方面还是一片空白。我国至今还没有一个具有国家标准级别的拉曼数据库。而美国、英国等发达国家,早已建立了诸如宝石矿物数据库,化学药品数据库,毒品农药数据库等几十个拉曼数据库。这些数据库少的只有几十张图谱,多的有近两千张图谱,由不同的研究机构提供,最后整合在一起,形成一个庞大的拉曼数据库。

张鹏翔等人在中国物理学会光散射专业委员会的倡导下,曾多次提出建立拉曼光谱数据库的构想^[6],但因种种原因,均未落实。他与梁二军等人提出的《一种宝石矿物的拉曼识别法》已

经获得国家专利。并且由梁二军主持构建了我国第一个拉曼数据库系统(由 Power Build6.0 编写)。由于当时的限制,该数据库在功能上不是

很完善,使用起来也不是很方便;但其为今后新版数据库的开发制作提供了极高的参考价值。

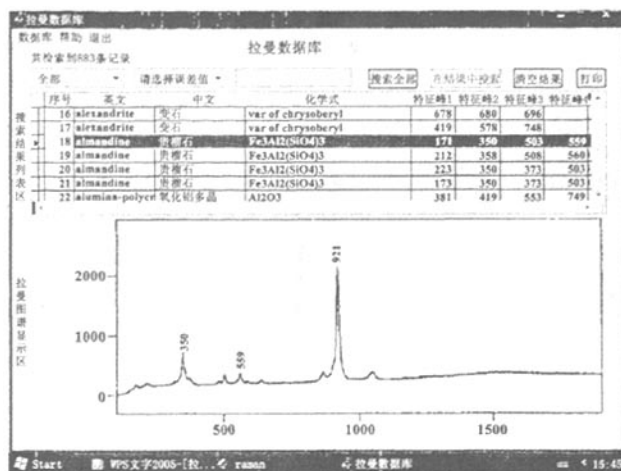


Fig. 1 The main interface of the Raman Spectrum Database

3 基于 Microsoft Foxpro 9.0 的拉曼数据库

本数据库由 Microsoft Foxpro 9.0 创建^[7]。无须网络支持即可单机运行。其主界面如图 1 所示。

主界面由左到右依次为,“选择搜索方式”下拉框,“选择误差值范围”下拉框,“搜索框”,“搜索全部”按钮,“在结果中搜索”按钮,“清空结果”按钮,“打印”按钮。

首先点击“选择搜索方式”下拉框,可以选择搜索模式,比如:“显示全部数据”,“按照序号搜索”,“按照中文名称搜索”,“按照英文名称搜索”,“按照化学式搜索”,“特征峰搜索”。

当您选择“按照中、英文名称搜索”时,只要在搜索框中输入您要查询的中文或英文名称即可在“搜索结果列表区”显示其特征峰值的列表数据,用鼠标选中一条数据将在“拉曼图谱显示区”显示其所对应的拉曼图谱。点击“打印”按钮即可打印输出数据。

系统支持智能模糊搜索功能,比如当您选择“英文名称搜索”时,您不需要输入一个英文单词的全称比如翡翠“jadeite”,你只要输入“jad”或者“JAD”或者“Jad”其中任意一种形式即可搜索出结果。同理当您选择“中文名称搜索”时,您只要输入一个“玉”字即可列出“刚玉”、“软玉”、“黄玉”、“玉髓”等结果。特别符合中国用

户习惯。

选择“特征峰搜索”时,首先输入拉曼图谱中最强峰的波数值,如翡翠的 1040(单位 cm^{-1}) 特征峰,输入“1040”(单位 cm^{-1}) 即可(如果输入的数据含有小数系统将自动取整),系统将搜索到“霓石”、“石榴石”、“翡翠”、“绿松石”等结果。再次在搜索框内输入翡翠的次强峰波数值,如“700”(单位 cm^{-1}),点“在结果中搜索”马上可以过滤掉其它不符合条件的结果,从而定位到翡翠这一单一结果上。当然对于其它物质或是特征峰多而复杂的情况,只要多次搜索即可得出结果。该搜索引擎已经验证其适用性。

通过“选择误差值”选项,可以调整搜索结果的范围。如您选择误差值为“2”(单位 cm^{-1})时,搜索波数满足“1040”(单位 cm^{-1})条件的结果,系统将波数在 1038 ~ 1042(单位 cm^{-1})范围内的内的结果列出,若选择误差值为 0(单位 cm^{-1}),则精确比对波数满足“1040”(单位 cm^{-1})精确值的结果。

用户自定义功能:自然界的物质多种多样,目前本数据库还不能涵盖所有的方面,用户自定

义模块允许用户自己输入新测样品的拉曼数据(如:新的药品),其中包括特征峰数据表格,和拉曼图谱。新添加的信息会包含在已有的数据

库中,能够在搜索结果中显示,这为构建我国自己的大型拉曼数据库提供了平台。如图 2 所示。

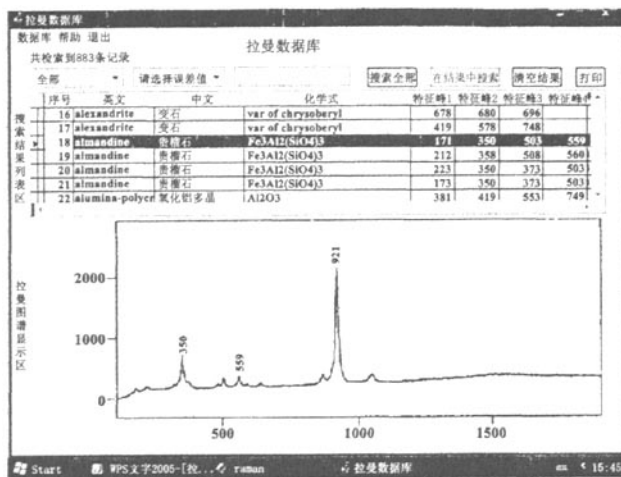


Fig. 2 The User-defined interfaces

4 结论

本文基于目前先进的数据库软件技术,建立了我国自己的拉曼光谱数据库。该数据库包含珠宝玉石及其填充物、原生矿物^[8]、毒品、农药,打印复印墨迹、化学药剂等数个数据库。该数据库操作简单,快捷易用。操作人员无须具备十分专业的知识即可操作使用。该系统相比国外公司的网络数据库^[9],具有无须联网,即可单机运行的特点。结合小型便携式拉曼仪器可以广泛的应用于宝玉石鉴定,毒品查缴等领域。并且其在功能上可以不断的扩展,所包含的数据信息可以不断扩充。

参考文献:

- [1] 祖恩东,陈大鹏. 一些天然、合成及仿造宝石的显微拉曼光谱鉴别[J]. 光散射学报, 2002, 14(2): 63-68.
- [2] 赵金涛,徐存英. 痕迹走私海洛因显微拉曼测试分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(4): 588-590.
- [3] 张鹏翔,周小芳,方炎. 两种激发波长下蔬菜水果的拉曼光谱对比研究[J]. 光散射学报, 2004, 16(2): 136-140.
- [4] Alessandra Perardi, et al. Micro-Raman spectroscopy for standard and in situ characterisation of painting materials [J]. Journal of Cultural Heritage, 2000, 1: 269-272.
- [5] Steve Lowry, Dave Dalrymple. Integrating a Raman Microscope into the Workflow of a High-Throughput Crystallization Laboratory [J]. Journal of the Association for Laboratory Automation, 2006, 11(2): 75-84.
- [6] 张鹏翔. 拉曼和表面增强拉曼的原理及应用[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2006, 31(12): 11-16.
- [7] 方智慧,彭凤鸣,黄永友,等. Visual FoxPro 8.0 程序员手册 [M]. 科学出版社, 2004, 2-10.
- [8] Williams K P J, Nelson J, Dyer S. The Renishaw Raman database of gemological and mineralogical materials [Z]. 1997.
- [9] Debska B, Guzowska-swider B. Searching for regularities in a Raman spectral database [J]. Journal of Molecular Structure, 2005, 744-747: 861-866.