Origin 和 Matlab 软件在水盐体系相图绘制中的应用

刘元会[1,2]，邓天龙[1]，宋彭生[1]
(1 中国科学院青海盐湖研究所，青海 西宁 810008；中国科学院研究生院，北京 100039)

摘 要：随着 Origin 和 Matlab 等计算机软件应用于相图的绘制，相图的绘制将更加简洁准确，并可形成数字化相图。介绍了 Origin 软件在水盐体系平面相图绘制和 Matlab 软件在水盐体系立体相图绘制中的应用，指出了两种软件在相图绘制中尚待改进的功能。

关键词：Origin 软件；Matlab 软件；相图绘制；平滑；数字化
中图分类号：TQ015.9 **文献标识码**：A **文章编号**：1008－858X(2008)01－0036－06

0 前 言

Origin 和 Matlab 是当前流行的图形可视化和数据分析软件。Origin 由美国 OriginLab 公司(其前身为 Microcal 公司)开发，Matlab 由美国 MathWorks 公司开发，由于这两种软件操作简洁，功能开放，运行可靠，已成为科研人员和工程师常用的高级数据分析和制图工具。目前，Origin 的最高版本为 7.5 版，常用的有 6.0 和 7.0版，而 Matlab 的最高版为 7.0 版，与 6.5 版功能相近。

计算机软件的迅速发展使相图的绘制摆脱了传统手工方法的制约，完全可利用软件绘制，并形成数字化相图，但需要掌握一定的绘图方法。例如水盐体系相图，相图中的每段曲线表示同一组平衡固相所对应的饱和溶液中各种组分溶解度之间的变化，因此水盐体系相图的绘制在软件中就转化成分段曲线的绘制。本文将着重介绍 Origin7.0 及 Matlab7.0 软件在水盐体系相图绘制中的应用。

水盐体系平面相图的绘制完全可利用 Origin 软件，Origin 软件绘制的相图复制到 Office 文档中时，可以直接双击相图调出 Origin 软件进行修改，关闭 Origin 软件修改结果自动保存到 Office 文档中。Origin 软件中有三角图，可绘制三元水盐体系相图，简单四元水盐体系等温相图干基图和五元水盐体系相图简干图。水盐体系立体相图的绘制可利用 Matlab 软件，通过编写程序绘制立体相图，能够让我们深入了解数据成图的基本原理。Matlab 软件图形的动态化使立体相图能够自由旋转从不同位置观察立体相图特征，同时可通过编写程序进行立体相图中共饱点及其它文本的立体标注。

1 Origin 软件在水盐体系平面相图绘制中的应用

1.1 三角图在水盐体系等边三角形相图绘制中的应用

在水盐体系中，三元、简单四元和五元体系干盐相图，均可用 Origin 软件中的三角图绘制。Origin软件中正三角形坐标系的三角图中的数

收稿日期：2007－08－01
基金项目：中国科学院“百人计划”项目(0560051057)资助
作者简介：刘元会(1978－)，无机化学专业博士生，从事相化学与计算化学专业领域研究。通讯作者：邓天龙，Email：tldeng@isl.ac.cn.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

据是归一化的，即 $X+Y+Z=1$[1]。三角图的三条边 X、Y、Z 坐标轴表示水盐体系三种组份的含量(质量分数或耶涅克指数)[2]，从每条边的最小刻度到满刻度表示该满刻度顶点位置所标记组分的含量变化。在此，首先介绍用 Origin 软件的三角图绘制水盐体系等边三角形相图的方法。

1.1.1　输入数据

启动 Origin7.0，打开 Worksheet 窗口，鼠标右击窗口空白处，添加新的 C(Z)列，形成 A(X)，B(Y)，C(Z)三列，设各列对应三种不同组分的质量分数或耶涅克指数，输入溶解度数据，或将数据文件如 * .TXT 导入 Worksheet[1]。具有相同平衡固相对应的平衡液相的溶解度数据为一组，上一组数据与下一组数据之间留有一行或几行空格将每组数据分隔，使其在绘制相图曲线时形成分段曲线。每组数据的特点为两个端点为边界点(在三角图坐标轴上)和共饱点、或两个不同的共饱点，共饱点会出现在多组数据中。每组数据中以一个固定组分 A(X)列自上而下由小到大或由大到小排列，否则不能形成正确的相图曲线。为便于观察，也可再添加一列以标识每组数据(平衡液相组成)对应的平衡固相，鼠标右击添写平衡固相的列，在打开的 Properties 对话框中增加列宽(Column Width)，保证有足够的列宽填写固相名称。

1.1.2　相图曲线的绘制

选中这 A(X)、B(Y)、C(Z)三列，在 Plot 下拉菜单中选择 Ternary，或在最下端的 2D Graphs 工具条中点击 △(Ternary)按钮，在三角图中出现溶解度数据点。

数据点的曲线连接。鼠标右击正三角形相图，选择 Plot Details，在 Plot Details 对话框的左下角将 Plot Type 设置为 Line＋Symbol(或直接在 Origin 工作界面最下端的 2D Graphs 工具条中点击 Line＋Symbol 按钮)，同时一定要在对话框右侧的 Line 选项卡的 Symbol/Line interface 中通过点击 Gap to Symbol，选中下面的 Draw Line Behind，确保曲线通过数据点符号；连线线型和颜色及数据点标记的样式和颜色的改变。在 Plot Details 对话框右侧的 Line 选项卡中选择线型、线宽和颜色等，在 Symbol 选项卡中选择数据点标记样式、大小和颜色，最后点击 OK，正三角形坐标系中的相图曲线自动完整地绘制出来。

相图中常不需格线，可通过鼠标右击正三角形相图，打开 Axis 对话框 Grid Lines 选项卡中将 Major Grid 和 Minor Grid 设置为白色(White)即可消去格线。

1.1.3　添加文本说明以标注相图

正三角形相图相区、顶点名称的标注，见图 1，即需在三角图中添加文本[1]。点击 Origin7.0 工作界面左方工具条中的 T 按钮，在三角形相图需要标记的位置添写标注内容，如相区、相图顶点名称；标注内容的字体类型、大小和颜色等，可在 Origin 工作界面工具条中选取，也可鼠标右击文本框选择 Properties，在对话框中设置。

在相图曲线绘制完成后，三角形图旁边留有 X Axis Title，Y Axis Title，Z Axis Title 及图例，可修改它们(不需要时可删掉)添加文本内容如相图名称，然后将文本拖到适当位置，见简单四元体系 Li^+，Na^+，Mg^{2+}/SO_4^{2-}-H_2O 25 ℃平衡相图图 1[3]，三角图底边(X 轴)为 Li_2SO_4 质量分数，右边(Y 轴)为 $MgSO_4$ 质量分数，左边(Z 轴)为 Na_2SO_4 质量分数。如果相图中有不同的曲线需要标注，可鼠标右击图例(或重新点击工具条中的图例按钮 New Legend)，在其中修改添加文本，因图例中含有不同曲线的线型及数据点型等，见图 2[3]。其它的文本添加如箭头、连接线等，也通过点击 Graphs 工具条中的相应按钮在相图上拖动鼠标实现，见图 2[3]。

1.1.4　多层相图曲线的绘制

有时为了比较，常将多个相图放在同一三角图中，见图 2，此时需添加75 ℃时相图图层。单击 Origin 工作界面工具栏上的 New Worksheet 按钮，产生多个数据表，在每个数据表中按前述的数据分组排列方法输入对应相图的数据。首先选择某个数据表(data1)产生三角图，出现层标 1；再双击该 Graph 窗口左上角层标 1，在 Layer 对话框的 Available Data 列表中将其它数据表的 Z 列数据(如 data2_c)添加到 Layer Contents 当中，点击 OK，多个相图的数据点即绘制在同一三角图中，见图 2 绘制的简单四元体系 Li^+，Na^+，Mg^{2+}//SO_4^{2-}-H_2O 25 ℃和75℃平衡相图。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

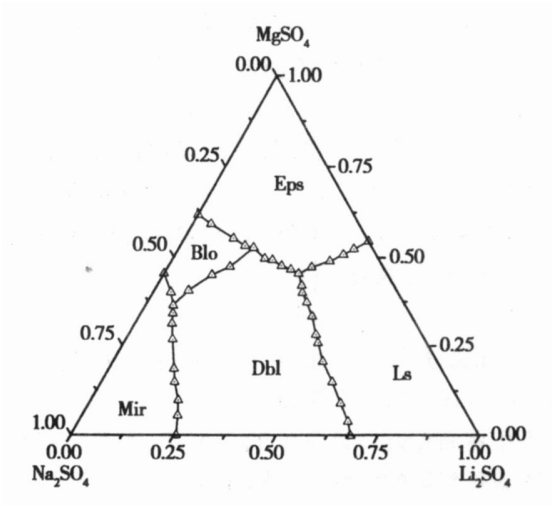

图1 Li^+,Na^+,Mg^{2+}//SO_4^{2-}-H_2O体系25 ℃相图

Fig.1 Phase diagram of Li^+,Na^+,Mg^{2+}//SO_4^{2-}-H_2O system at 25 ℃

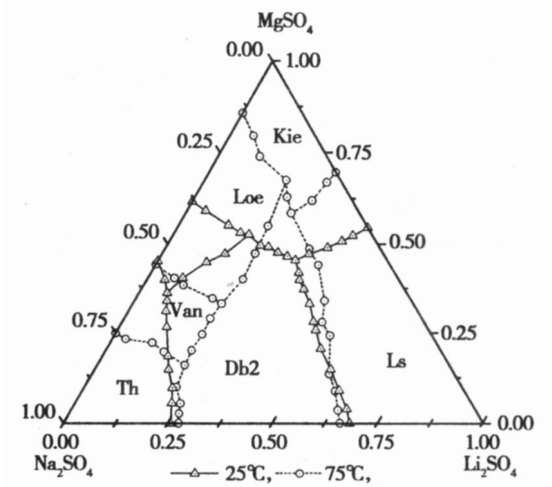

图2 Li^+,Na^+,Mg^{2+}//SO_4^{2-}-H_2O体系25 ℃和75 ℃相图

Fig.2 Phase diagram of Li^+,Na^+,Mg^{2+}//SO_4^{2-}-H_2O system at 25 and 75 ℃

1.2 直角坐标系在水盐体系正方形相图和等腰直角三角形相图绘制中的应用

正方形相图如四元交互水盐体系干基图和等腰直角三角形水盐体系相图可以用Origin软件直角坐标系绘制,其绘制方法与三角图类似。

四元交互水盐体系相图干基图的绘制方法简要概括为四元交互水盐体系有四种组分的溶解度,需要在Worksheet中产生四列,将数据分组输入。再添加一组X、Y栏,鼠标右键选择一栏,在快捷菜单中打开Set Column Values对话框,输入计算耶涅克指数的公式[2],计算出X、Y栏对应的某一阳离子和阴离子的耶涅克指数,选中这一组X、Y栏,通过Plot Details对话框或点击Line+Symbol按钮自动形成相图曲线。鼠标右击坐标轴,在打开的Axis对话框的"Title & Format"对话框中设置添加四元交互体系等温相图干基图的上边框和右边框。根据四元交互体系等温相图干基图的定义[2]及计算耶涅克指数的X、Y栏所对应的离子,在方框的四角添加文本标记四种盐的名称。在同一直角坐标系中绘制多个四元交互水盐体系相图同样采用添加图层的方法,如四元交互体系Li^+,Na^+//Cl^-,SO_4^{2-}-H_2O 25 ℃实验相图[3]与计算相图图3,水平X轴表示$2Li^+$的耶涅克指数(100−X为$2Na^+$的耶涅克指数),垂直Y轴表示SO_4^{2-}的耶涅克指数(100−Y为$2Cl^-$的耶涅克指数)。

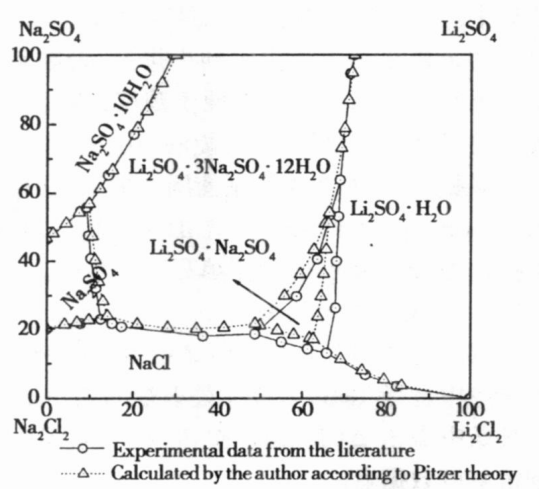

图3 Li^+,Na^+//Cl^-,SO_4^{2-}-H_2O体系25 ℃相图

Fig.3 Phase diagram of Li^+,Na^+//Cl^-,SO_4^{2-}-H_2O system at 25 ℃

三元、简单四元和五元体系干盐相图在直角坐标系中绘制成等腰直角三角形相图的方法与四元交互水盐体系相图干基图类似。等腰直角三角形相图的绘制需要两种组分的质量分数或耶涅克指数,相图的斜边通过Graphs工具条中的Line Tool按钮添加。如三元体系Li^+,Na^+//SO_4^{2-}-H_2O 25 ℃等腰直角三角形相图图4[3],

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

X 轴为 Li_2SO_4 的质量分数，Y 轴为 Na_2SO_4 的质量分数，H_2O 的质量分数为 100－X－Y。

值得指出的是，Origin 软件直角坐标系绘制的相图亦可局部放大，如单击 Origin7.0 界面左侧工具条中的放大按钮或将此部分数据重新绘图；但在三角坐标系绘制的相图局部放大，需要改变轴的刻度标尺，对拟选定的放大区域对应的数据进行重新绘制，相对较为繁琐，该功能尚有待进一步改进。

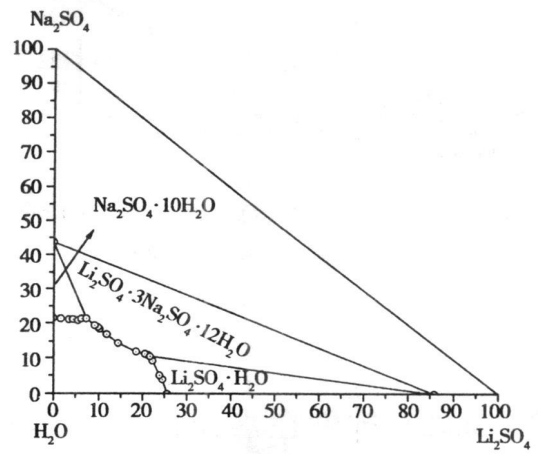

图 4　$Li^+, Na^+ // SO_4^{2-}$-H_2O 体系25 ℃相图

Fig. 4　Phase diagram of $Li^+, Na^+ // SO_4^{2-}$-H_2O system at 25 ℃

1.3　Origin 软件在相图曲线平滑中的应用

实验数据曲线往往呈折线型，常需拟和平滑[4－5]。有时 Origin 中的拟和函数及其拟和参数难以选取，拟和曲线与原相图曲线相差较远。此时可在 Plot Details 对话框右侧 Line 选项卡的 Connect 下拉列表中选择 B－Spline 数据点连接方式，生成的曲线对原相图数据点能够达到很好的平滑。B－Spline 拟合计算模型为[1]

$$X_i(t)=\frac{1}{6}[(-t^3+3t^2-3t+1)X_{i-1}+(3t^3-6t^2+4)X_i+(-3t^3+3t^2+3t+1)X_{i+1}+t^3X_{i+2}]$$

$$Y_i(t)=\frac{1}{6}[(-t^3+3t^2-3t+1)Y_{i-1}+(3t^3-6t^2+4)Y_i+(-3t^3+3t^2+3t+1)Y_{i+1}+t^3Y_{i+2}]$$

其中 $2\leqslant i\leqslant n-2, 0<t<1$。

Origin 根据 B－Spline 生成光滑曲线，和样条曲线不同该曲线不要求必须通过原始数据点 (X_i, Y_i)，但要通过第一个和最后一个数据点，对数据 X 也没有特别的要求。需要注意的是绘制相图 B－Spline 曲线时，相图中每段平衡固相对应的数据应写在一个 Worksheet 中，再用添加图层的方法将每段相图曲线绘制在同一相图中，然后在 Plot Details 对话框中将相图中的每段相图曲线设置成 B－Spline 曲线。如四元交互体系 $Na^+, K^+ // Cl^-, B_4O_7^{2-}$-$H_2O$ 25 ℃相图干基图图 5[6]，相图图 5(a)为原相图数据点采用 PlotDetails | Connect 下拉列表中 Straight 选项(默认)生成的曲线，相图图 5(b)为原相图数据点选择 Connect 下拉列表中 B－Spline 选项生成的曲线，可见 B－Spline 曲线对原相图数据点达到了很好的平滑。

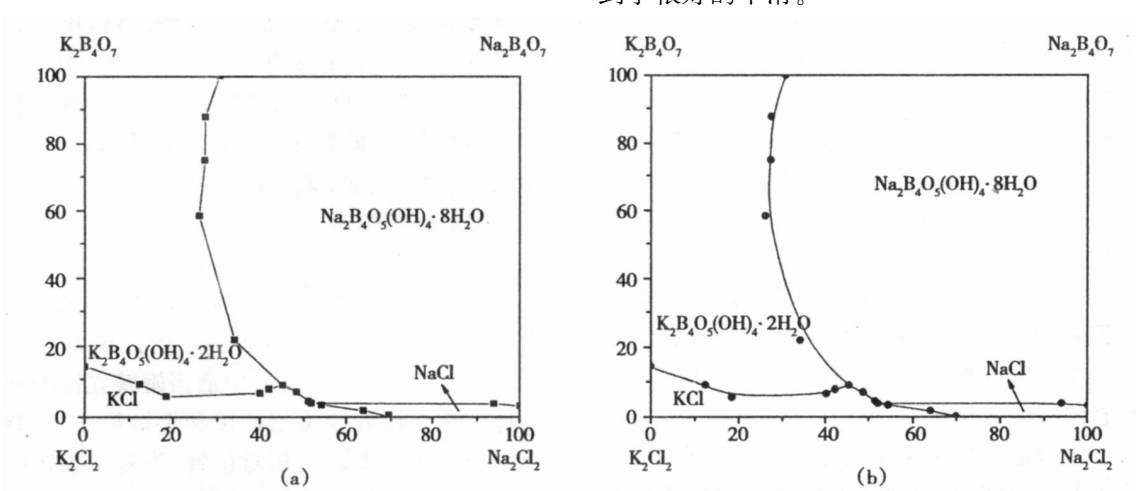

图 5　$Na^+, K^+ // Cl^-, B_4O_7^{2-}$-$H_2O$ 体系25 ℃时平滑前(a)和平滑后(b)的相图

Fig. 5　Phase diagram of $Na^+, K^+ // Cl^-, B_4O_7^{2-}$-$H_2O$ system at 25 ℃ with (right) and without (left) smoothness

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

1.4 Origin 软件在相图数字化中的应用

Origin7.0 中提供有数字化插件，能够方便地对图形进行数字化分析，可从扫描的相图图片或从电子文档中无原始数据的相图图片中获取溶解度数据，这对仅有相图而未公布溶解度数据的图形数据获取具有十分重要的意义。

Origin7.0 数字化插件，Digitize·OPK 可从 www·OriginL ab·com 网页的 File Exchange 目录中免费下载，双击下载的 Digitize·OPK 后将出现在 Origin7.0 界面的菜单 File|View|Toolbars|Button Groups 中，点击 Digitize 在 Button Groups 选项卡右侧出现 Digitize 按钮，将该按钮拖拽到 Origin7.0 界面的工具条中即可方便地使用[7−8]。

数字化插件的使用方法为，首先建立数字化图形模板，单击 Origin7.0 界面工具条中的 Digitize 按钮打开数字化图形模板，将需处理的相图图片[如文献[9]中有 Van 't Hoff 's(1932)较早的 Na^+，K^+，Mg^{2+} //Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O 在25 ℃时的稳定相图]复制粘贴到数字化图形模板(在模板中适当调整图形大小)。然后设置模板中的图片图形参数。右键单击模板中的图片，在弹出的快捷菜单中选择“Label Control…”打开，在“Object Name”文本框输入“Image 1”，在“Attach to”栏选择“Page”单选按钮，单击“OK”完成设置；接下来进行图片中的曲线数字化。单击 Digitize 按钮，在弹出的 *X* 轴对话框起止坐标栏中按粘贴图形的坐标，输入 X 轴坐标(本例输入 *X* 轴的起止坐标为 100～0)，单击“OK”，即弹出信息框，提示用双击鼠标在图 5 中 *X* 轴上进行确定，当 *X* 轴确定后会自动弹出 *X* 轴对话框，同理确定 *X* 轴(本例输入 *X* 轴的起止坐标为 0～100)；当坐标轴确定后，又会自动弹出信息框，提示在图中选定一条曲线，沿曲线逐点双击鼠标左键，确定图片的图形点，按“Esc”键完成该条曲线的数字化过程，从而获取相图上各相点的溶解度数据。重复数字化过程即可实现其它曲线的数字化。

图形输入与设置完成全部相图曲线数字化后，Origin7.0 即可创建系列相图曲线的数字化 Worksheet 窗口。针对获取的系列 draw-n-b 溶解度数据，按照 1.1 和 1.2 节的方法，即可实现相图图片溶解度数据数字化、恢复数字化相图，见图 6。

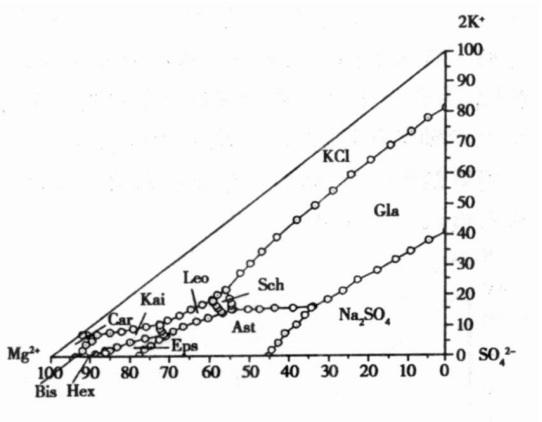

图 6 Na^+，K^+，Mg^{2+} //Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O 五元体 25 ℃相图

Fig. 6 phase diagram of Na^+，K^+，Mg^{2+}//Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O quinary system at 25 ℃

2 Matlab 软件在水盐体系立体相图绘制中的应用

Matlab 软件绘制水盐体系立体相图需要在 M 文件中编写程序。Origin 软件中 Worksheet 窗口使数据输入方便直观，可先在 Origin 软件 Worksheet 窗口中将分组的溶解度数据计算成耶涅克指数，再将耶涅克指数的列整体复制到 M 文件中，其行列格式不变。将每组耶涅克指数设置成数组 AM1，AM2，AM3 等，再将每个数据组赋给变量 *x*，*y*，*z* 并命名，如 *x*1=AM1(:，1)，*y*1=AM1(:，2)，*z*1=AM1(:，3)。为画出整个立体相图，还需添加除立体坐标系 *x*，*y*，*z* 坐标轴以外其它棱的端点坐标。

最后在绘图指令 plot3 中写出全部变量名、线型、点型等，title 指令填加相图名称，文本指令 text 中设置立体相图顶点名称(或者在 Fig 文件中)及共饱点名称和位置等。运行该 M 文件产生 Fig 文件，在 Fig 文件中适当旋转立体图到合适的视角位置使添加的棱和坐标轴连接，调整立体相图中曲线的相对位置，为避免旋转中立体图大小变化，可在 M 文件中填加指令 axis vis3d[10]。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

该方法在 Matlab 软件 Fig 文件中绘制的立体相图是由 2 个等腰直角三角形的底面和 3 个与底面垂直的正方形侧面构成的三棱柱，2 个等腰直角三角形底面表示 2 个简单四元水盐体系，3 个正方形侧面表示 3 个交互四元水盐体系，例如 Li^+，Na^+，K^+/Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O 五元体系25 ℃立体相图图 7[3]。在图文件中旋转立体相图，可从不同的视角观察立体相图中单固相饱和区、双固相饱和溶解度曲面、三固相共饱的溶解度曲线及体系共饱点的分布特征，使绘制的立体相图便于应用。

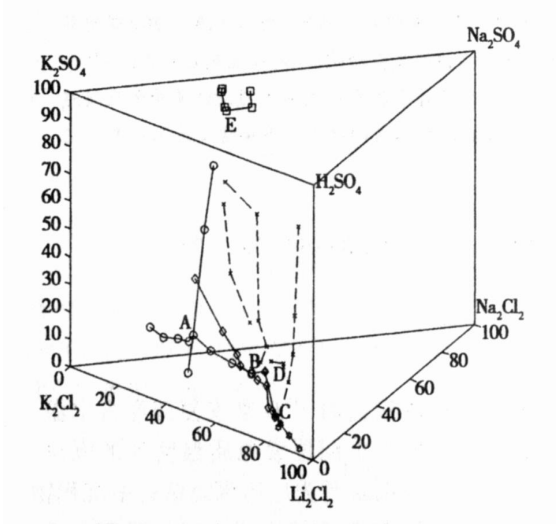

图 7　Li^+，Na^+，K^+ // Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O 体系25 ℃立体干盐相图

Fig. 7　Three-dimension dry-salt phase diagram of Li^+，Na^+，K^+ // Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O system at 25 ℃

3　结束语

应用 Origin 和 Matlab 软件，可将水盐体系溶解度数据分组后绘制高质量的水盐体系溶解度相图。在立体相图的绘制中，Origin 软件和 Matlab 软件尚待进一步改进和完善，如使 Origin 软件绘制的立体相图能够自由旋转、立体点的标注等问题，Matlab 软件绘制的立体相图旋转中添加的棱线位置保持不变的问题，在两种软件中添加新的立体坐标系如正四面体坐标系等。

参考文献：

[1]　周剑平. 精通 Origin7.0[M]. 北京：北京航空航天大学出版社，2004：59－70，120－121，134－139.

[2]　牛自得，程芳琴. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津：天津大学出版社，2002：69－70，79－83，130－136.

[3]　Ад. пелъша. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно－солевых систем[M]. Ленинградское：Химия，1975.

[4]　武新，张永胜. Origin 在曲线拟和中的应用[J]. 计算机工程与应用，2005(17)：206－208.

[5]　张凤兰. 用 Origin 寻求经验公式[J]. 延边大学学报(自然科学版)，2005，31(3)：188－189.

[6]　阎树旺，唐明林，邓天龙. Na^+，K^+ // Cl^-，$B_4O_7^{2-}$-H_2O 四元体系 25 ℃时相平衡研究[J]. 高等学校化学学报，1994，15(9)：1396－1398.

[7]　王红. Origin7.0 绘制二元系相图及相图数字化[J]. 青海师范大学学报(自然科学版)，2006(2)：76－79.

[8]　冯玉国. 在 Origin7.0 中进行曲线数字化处理[J]. 工程地质计算机应用，2006(1)，38－39.

[9]　金作美，惠南，励生. Na^+，K^+，Mg^{2+} // Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O 五元体系35 ℃介稳相图研究[J]. 高等学校化学学报，2001，22(4)：634－638.

[10]　张志涌. 精通 Matlab6.5 版[M]. 北京：北京航空航天大学出版社，2003：236－274.

Applications of the Origin and Matlab Softwares in Phase Diagram Plotting of Salt-water System

LIU Yuan-hui[1, 2]，DENG Tian-long[1]，SONG Peng-sheng

(1 *Qinghai Institute of Salt Lakes*，*Chinese Academy of Sciences*，*Xining* 810008，*China*；

2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences*，*Beijing* 100039，*China*)

Abstract：With the application of computer softwares such as Origin and Matlab in phase diagram plotting，the plotting of the phase diagram will be simpler and more accurate，and even digital phase diagram can be formed. In this paper，the applications of the Origin software in two-dimensional phase diagram (下转第 72 页)

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

参考文献：

[1] 郑绵平，齐文.我国盐湖资源及其开发利用[J].矿产保护与利用，2006(5)：45－50.

[2] 印象初，印红，周可新，等.高原盐湖盐藻和卤虫资源的开发和利用[J].盐湖研究，2002，9(1)：4－8.

[3] 黄西平.国内外盐湖(地下)卤水资源综合利用综述[J].海洋技术，2002，21(4)：65－71.

[4] 严军，黄小良.青海省盐湖钾、镁、锂盐资源开发利用探讨[J].盐湖研究，2002，10(4)：63－69.

[5] 向兰，刘峰，金永成，等.试论我国西部盐湖镁资源的高度利用对策[J].海盐湖与化工，2002，31(4)：24－27.

[6] 曹文虎，吴蝉，等.卤水资源及其综合利用技术[M].北京：地质出版社，2004.

[7] 李明慧.盐湖资源的开发利用与可持续发展[J].自然杂志，2002，24(5)：283－285.

Discussion on Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources in China

YUAN Rui-qiang[1], CHENG Fang-qin[1,2]

(1. *College of Environment and Resources, Shanxi University, Taiyuan* 030006, *China*;
2. *Research Center of Environmental Science and Engineering, Shanxi University, Taiyuan* 030006, *China*)

Abstract: The basic characteristics and the available resources of salt lakes were reviewed and the distribution features of the salt lake resources in China were also summarized in this paper. The problems faced in the development and utilization of salt lake resources in China were discussed based on the practice of development and utilization of salt lake resources abroad. It was pointed out that, firstly, the resources should be comprehensively utilized and various kinds of products should be developed while developing the main products according to the features of the salt lakes; secondly, importance shjould be attached to the deep processing of the products so as to form the high additional valued product chain; besides, extraction techneologies for rare elements should be developed based on the technological innovation; and finally, the biological and tourist resources of salt lakes at suitable places should also be developed.

Key words: Salt lake; Brine; Comprehensive utilization

(上接第41页)

plotting and the Matlab software in three-dimensional phase diagram plotting were introduced briefly. And some new functions of the two softwares to be improved in phase diagram plotting were also pointed out.

Key words: Origin software; Matlab software; Phase diagram plotting; Smoothness; Digitization

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk