

基于平滑样条曲线结合离散状态转移算法的拉曼光谱基线校正方法

姚泽楷, 蔡耀仪*, 李诗文, 陈奕霏

湖南师范大学工程与设计学院, 湖南 长沙 410081

摘要 作为一种无损检测技术,拉曼光谱基于其指纹谱特性和精确捕获分子振动的能力能够获取物质的定性和定量信息,在环境、化工和生物医学等领域得到日益广泛的应用。然而,在拉曼光谱测量过程中,荧光散射信号所造成的光谱基线漂移会导致拉曼光谱特征峰识别困难,对定性或定量分析结果产生不同程度的负面影响。目前,各种基线校正方法已经成功地应用于各种光谱的处理,但这些方法的参数仍须根据研究者的经验来设置。为此提出一种基于平滑样条结合离散状态转移算法(DSTAspline)的基线校正方法,能够基于离散状态变换策略实现全局寻优,得出荧光背景的最佳估计结果,并基于平滑样条曲线拟合得到最优基线曲线。在实验中,选取模拟光谱和实际物质并与现有方法对比其基线校正结果。实验结果表明,所提出的方法能够有效地消除具有不同强度荧光背景的拉曼光谱的基线漂移,且不需要复杂的参数设置和调整过程,为进一步利用拉曼光谱数据实现物质的定性和定量分析提供可靠的信息。

关键词 光谱学;拉曼光谱;基线漂移;平滑样条曲线;离散状态转移算法;基线校正

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.1811001

1 引言

拉曼光谱技术能够获取目标物质的详细光谱指纹信息,且在检测过程中制样简单、水干扰小,因而在化学、生物医学和地质等领域得到了广泛的应用^[1-3]。然而,拉曼光谱分析仪器所获得的信号绝大部分可以观察到不同程度的荧光背景,导致其光谱基线发生漂移和扭曲。这是由于绝大部分物质在激光激发下会产生不同程度的荧光散射信号,从而与拉曼散射信号相叠加,导致光谱测量结果无法真实反映其拉曼光谱信息,带来定性或定量分析结果的误差。因此,基线校正算法是提取真实拉曼散射信号和实现荧光散射背景扣除的重要手段。

在早期的分析研究中,研究人员通常使用分段线性函数手动近似拟合拉曼光谱基线^[4]。然而,人员经验的丰富程度和拟合方法往往在较大程度上影响拟合结果,且拟合步骤繁琐,难以较好地处理含有复杂变化荧光背景的拉曼光谱曲线。因此,诸多基线校正算法被陆续提出,其中人工或自动多项式拟合方法得到广泛的应用^[5]。最初,使用该方法的研究人员通过预先设定多项式阶数和波数范围来估计拉曼光谱的基线,但其参数设定的不同往往造成拟合结果存在较大差

异。其后,一些基于迭代策略并能够自动确定多项式阶数和波数范围的基线校正算法被提出^[6]。然而,这些方法仍旧很难处理背景强烈变化的拉曼光谱信号。小波变换能够基于频域变换方法将光谱信号分解为高频和低频成分,并将低频部分作为拉曼光谱信号的荧光背景^[7]。由于含有不同强度荧光背景的拉曼光谱信号需要基于不同小波函数进行基线估计,因此这类方法难以广泛应用于不同类型拉曼光谱信号的基线校正过程。基于 Whittaker 平滑器和惩罚最小二乘的方法也被应用于拉曼光谱的基线校正,如 AsLS^[8]、IAsLS^[9]和 airPLS^[10]等,且取得了比较好的效果。此外,一些改进的 Whittaker 平滑器结合惩罚最小二乘方法也被应用于拉曼光谱荧光背景的自适应扣除过程^[11-12]。这些方法易于使用,并且不需要峰值检测的先验信息。然而,这些基线校正方法的性能取决于关键参数的设定,需要基于专家经验和荧光背景强度来改变,因而难以适用于不同物质的拉曼光谱基线校正过程。近年来,基于样条函数插值的方法被广泛应用于拉曼光谱的基线校正过程中,如刘龙等^[13]提出的基于自适应加窗样条曲线拟合(AWSF)的基线校正方法。这种方法基于插值的原理,通过估计荧光背景所属的拉曼光谱位置来拟合真实基线,极易受到噪声的

收稿日期: 2021-12-01; 修回日期: 2022-01-04; 录用日期: 2022-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(61903138)、湖南省自然科学基金(2020JJ5366)、国家级大学生创新项目(S202010542003)

通信作者: *cy@hunnu.edu.cn

影响,无法处理具有强噪声的拉曼光谱信号。

因此,本文提出了一种基于平滑样条曲线结合离散状态转移算法(DSTAspline)的拉曼光谱基线校正方法,能够自适应处理含有不同强度荧光背景及不同噪声的拉曼光谱信号,其性能优于现有的传统基线校正方法^[14]。算法的源码及相关数据已开源,方便读者测试并使用代码对拉曼光谱进行处理和分析,下载地址为 <https://github.com/skyworth0103>。

2 算 法

2.1 平滑样条曲线拟合方法

平滑样条曲线拟合方法主要是基于样条曲线和平滑系数来拟合一条能够最佳适应一组数据点的方法。在本文所提出的算法中,采用三次样条曲线来实现拉曼光谱基线的拟合。设 $\{x_i, Y_i; i = 1, \dots, n\}$ 为拉曼光谱曲线上的一组点,其中 x_i 代表第 i 个光谱波长点处的波数值, Y_i 代表第 i 个波长点所对应的拉曼光谱强度值。因此,三次样条曲线的函数表达式定义为

$$S(x_i) = a + b(x_i - x_{i-1}) + c(x_i - x_{i-1})^2 + dx_i^3, \quad (1)$$

式中: a 、 b 、 c 和 d 为三次样条函数不同阶系数,用来控制样条曲线的形状。

当选取拉曼光谱上的一组数据点时,可以计算并得到一条能够将这些指定点互相连接的光滑曲线,从而实现三次样条插值。然而,拉曼光谱中的荧光背景通常覆盖整个波长范围,呈现连续变化,从而导致拉曼光谱的基线呈现一定曲率的变化。同时,拉曼光谱在采集的过程中会受到仪器和干扰信号噪声的影响,因此采用三次样条插值的方法会造成所估计的基线不同程度偏离真实结果。

因此,本文所提出的算法中,基于三次样条平滑方法来移植噪声的影响,即在三次样条曲线的函数表达式中添加惩罚项:

$$S_{\text{smooth}}(s) = \sum_{i=1}^n \{Y_i - \hat{S}(x_i)\}^2 + \lambda \int \hat{S}''(x)^2 dx, \quad (2)$$

式中: λ 为惩罚系数; \hat{S}'' 为三次样条函数 $S(x)$ 的二阶导函数。

通过设定惩罚系数 λ 以及对式(2)求最小值,就可以求解得到其平滑拟合结果。

2.2 离散状态转移算法

状态转移算法是近年来发展起来的一种新的全局优化方法,在连续优化问题中表现出突出的全局搜索能力,而离散状态转移算法(DSTA)则用于解决离散全局优化问题。在本文所提出的算法中,根据拉曼光谱的荧光背景区域拟合出其真实基线被转换成一个离散全局优化问题,从而基于 DSTA 并采用迭代优化策略获得真实基线的最优估计结果。两种离散状态转移算子被应用于全局寻优过程,具体描述如下。

(1) 交换算子。交换算子被用来随机交换离散序列中的 t_b 数量的元素位置,从而产生新的解向量:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{R}_k^{\text{swap}}(t_b)\mathbf{x}_k, \quad (3)$$

式中: $\mathbf{R}_k^{\text{swap}}$ 定义为交换算子; t_b 是整数且为偶数,用来定义产生交换的元素个数。

在交换算子应用的过程中,元素交换的顺序和位置被随机确定。

(2) 替代算子。替代算子被用来随机替代离散序列中的 t_c 数量的元素为指定值,从而产生新的解向量:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{R}_k^{\text{substitute}}(t_c)\mathbf{x}_k, \quad (4)$$

式中: $\mathbf{R}_k^{\text{substitute}}$ 定义为替代算子; t_c 取值为整数,用来定义被替代的元素个数。

在替代算子应用的过程中,元素被替代的位置将随机产生。

2.3 基于 DSTAspline 算法的基线拟合过程

基于以上所述的平滑样条曲线拟合方法结合离散状态转移算法(DSTAspline),可以设计并实现一种自适应完成拉曼光谱基线校正的方法,其具体流程图如图 1 所示。

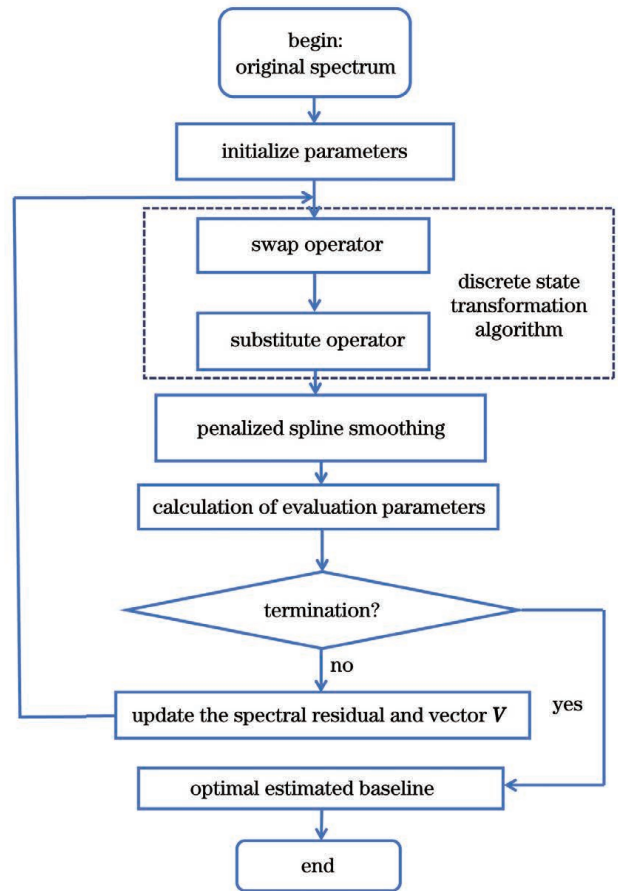


图 1 平滑样条曲线结合离散状态转移算法实现基线估计的流程图

Fig. 1 Process of baseline fitting by cubic spline smoothing combined with discrete state transformation algorithm (DSTAspline)

算法的具体步骤如下。

(1) 初始化算法参数。定义长度与拉曼光谱一致的二维向量 \mathbf{V} , 并将其元素随机初始化为 0 和 1。将向量 \mathbf{V} 对应元素值为 1 的波长点假设为真实基线上的点, 而对应元素值为 0 的波长点则假设为拉曼光谱特征峰上的点。同时, 设定交换算子中的元素个数为 100, 而替代算子中的元素个数为 200; 设定迭代次数为 60, 平滑样条曲线中的惩罚因子为 10^{-6} 。最后, 将原始拉曼光谱曲线设定为光谱残差曲线, 用来在迭代过程中判断是否得到最优解以及是否结束循环。

(2) 拟合光谱基线估计结果。依据步骤(1)中所设定的参数以及初始化得到的二维向量 \mathbf{V} , 基于平滑样条曲线拟合算法得到预估的基线估计结果。

(3) 判断是否满足循环结束条件。在这个步骤中, 拟合得到的拉曼光谱基线估计结果与光谱残差之间的均方根误差(RMSE)和归属于拉曼光谱荧光背景区域的点个数被用来判别是否应结束循环, 即是否已经得到基线估计的最优结果。其计算方法为

$$d^t = \sqrt{\sum_i (y_{bi}^t - y_{ri}^t)^2 / N} \times \sum_i v_i^t / \left(\sqrt{\sum_i (y_{bi}^t - y_{ri}^t)^2 / N} + \sum_i v_i^t \right), \quad (5)$$

式中: y_{bi}^t 和 y_{ri}^t 分别代表第 t 次迭代过程拟合基线和光谱残差中第 i 个点的强度值; N 为拉曼光谱中的总波长数; $\sum_i v_i^t$ 代表第 t 次迭代过程二维向量 \mathbf{V} 中元素值的累加和, 也可以理解为归属于荧光背景区域点的波长点数量。

因此, 基于以上计算结果, 迭代过程结束的条件为

$$|d^t - d^{t-1}| < 10^{-3}, t \geq 2. \quad (6)$$

由式(6)可知, 当拉曼光谱基线拟合的结果在各个强度值上不再变化, 且归属于荧光背景的波长点个数

保持稳定, 即可认为已经获得最优基线估计结果, 从而结束迭代过程。

(4) 离散状态转移算子实现。在这一步中, 主要是基于离散状态转移算子改变原有的二维向量 \mathbf{V} 中若干个元素的值, 从而产生新的光谱基线估计结果。其中, 替代算子中将若干个被选择的元素值用 0 来替代。

(5) 迭代更新光谱残差和二维向量。在这一步中, 以光谱残差与拟合基线结果之间逐个波长点对应强度值之间的比较结果作为依据来更新光谱残差和二维向量 \mathbf{V} 。若所拟合的光谱基线中存在任意波长点处的光谱强度值小于相同波长点处光谱残差的光谱强度值, 则将二维向量 \mathbf{V} 中对应元素值设置为 0, 即认为此波长点应属于光谱特征峰。在执行完所有波长点的更新操作后, 基于平滑样条曲线拟合得到新的光谱基线估计结果, 并将其更新为光谱残差结果。

(6) 得到最优基线估计结果。当满足迭代结束条件或者达到最大迭代次数时, 迭代过程结束并能够得到最优的基线估计结果。此时, 二维向量 \mathbf{V} 中元素值为 1 所对应的波长点即为算法所估计属于荧光背景的点, 而基于这些点采用平滑样条曲线拟合得到的基线即为最优估计结果。

3 结果与讨论

3.1 基于模拟光谱验证算法性能

通常来说, 所获取的拉曼光谱信号由三个部分组成, 即拉曼散射信号、荧光背景以及噪声。因此, 通过构造含有多个拉曼光谱特征峰、变化的荧光背景以及噪声的拉曼光谱信号来验证所提出算法的有效性。所构造的拉曼光谱信号含有 7 个高斯特征峰, 其表达式为

$$s_1(t) = 4e^{-(t-60)^2/200} + 10e^{-(t-100)^2/200} + 10e^{-(t-150)^2/200} + 6e^{-(t-240)^2/200} + 18e^{-(t-300)^2/300} + 7e^{-(t-450)^2/250} + 10e^{-(t-500)^2/250} + 9e^{-(t-610)^2/400} + 10e^{-(t-840)^2/200} + 4e^{-(t-880)^2/450} + 8e^{-(t-950)^2/350}, \quad (7)$$

同时, 构造其荧光背景:

$$b_1(t) = 10^{-3}t + 20e^{-(t-150)^2/10^6/2} + 30e^{-(t-650)^2/10^4/12}, \quad (8)$$

式中: t 的取值范围从 1 到 1000, 即模拟光谱中包含 1000 个波长点。叠加荧光背景的拉曼光谱表达式即为 $s_1(t) + b_1(t)$ 。在处理模拟光谱时, 算法中的参数取值参考其初始化设置, 其基线拟合及校正后的光谱结果如图 2(a) 所示。此外, 将所提出的算法与基于 airPLS、IAsLS 以及 ASWF 三种算法对模拟光谱的基线估计结果进行比较, 如图 2(b) 所示。

由图 2(a) 可知, DSTAspline 能够精确估计出拉曼光谱中属于荧光背景区域的点, 同时基于这些点能够真实拟合出光谱基线, 校正后的光谱能够还原其真

实谱峰位置和形状。同时, 与 airPLS、IAsLS 和 ASWF 这三种拉曼光谱基线校正算法相比, DSTAspline 最大程度地保留了真实拉曼谱峰的信息, 在重叠峰位置也能够完美拟合, 避免了基线校正后真实拉曼谱峰区域的错误扣减。

为了测试算法对有噪声拉曼光谱信号的处理能力, 对式(7)所给出的模拟光谱信号添加高斯随机噪声, 使其信噪比为 22 dB。采用 DSTAspline 对添加噪声后的拉曼光谱信号进行基线校正的结果如图 3(a) 所示。同时, 基于 airPLS、IAsLS 和 ASWF 对添加噪声后的拉曼光谱信号进行基线校正并与本文所提出算法的基线校正结果对比, 如图 3(b) 所示。由图 3(a) 可知, DSTAspline 能够很好地处理含有强

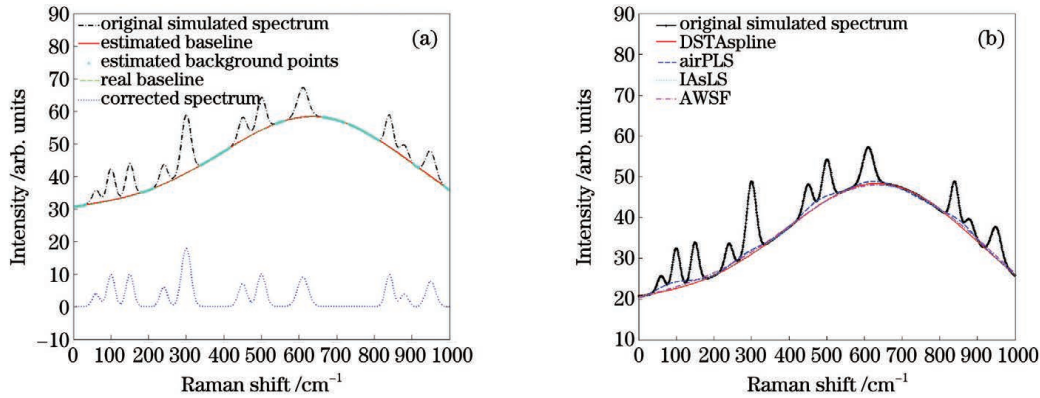


图 2 基于模拟光谱的 DSTAspline 算法基线估计结果及其与 airPLS、IAsLS 和 AWSF 的性能比较。(a)基于 DSTAspline 算法的基线估计和基线校正结果;(b)DSTAspline 与 airPLS、IAsLS 和 AWSF 处理模拟光谱的性能比较
Fig. 2 Estimated results for simulated spectrum and the comparison among airPLS, IAsLS, AWSF and DSTAspline. (a) Estimated baseline and corrected Raman spectrum by DSTAspline; (b) comparison among airPLS, IAsLS, AWSF and DSTAspline

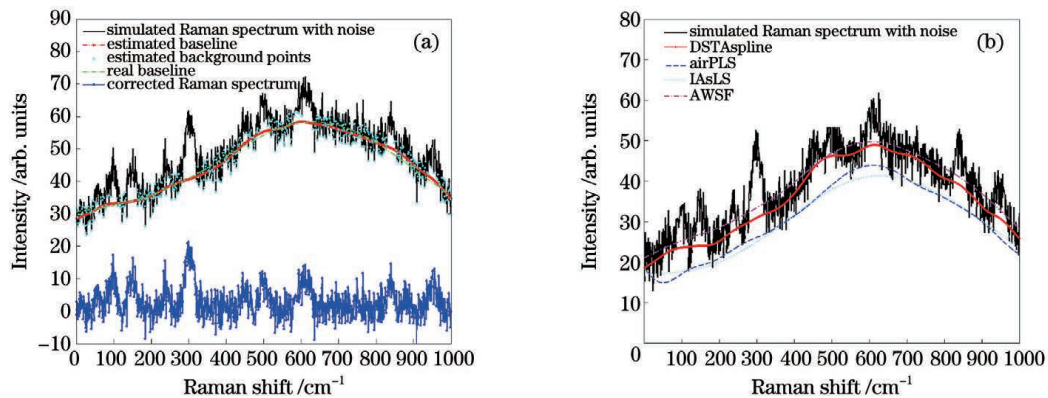


图 3 含有噪声的模拟光谱基线估计结果及其与 airPLS、IAsLS 和 ASWF 的性能比较。(a)含有强噪声的拉曼光谱基于 DSTAspline 的基线校正结果;(b)所提出的算法与 airPLS、IAsLS 和 AWSF 处理模拟光谱的性能比较
Fig. 3 Estimated results for noise spectrum and the comparison among airPLS, IAsLS, AWSF and DSTAspline. (a) Baseline correction for noise spectrum by DSTAspline; (b) comparison among airPLS, IAsLS, AWSF and DSTAspline

噪声的拉曼光谱信号,拟合得到的光谱基线与真实基线差距较小,校正后的光谱信号保留了几乎全部的拉曼谱峰信息,得到了较好的效果。由图 3(b)中不同算法的对比结果可知,airPLS、IAsLS 和 ASWF 所拟合的基线都受到了噪声的干扰,选取了光谱区域内非背景点作为荧光背景所属波长点,因此基于这三种方法所得到的拉曼光谱基线结果将包含绝大部分噪声信号,导致错误的光谱校正结果。而 DSTAspline 则能够抵御噪声的干扰并得到一条平滑曲线穿过噪声区域,从而抑制噪声对拉曼光谱基线

拟合的干扰。
表 1 给出了 airPLS、IAsLS、ASWF 和 DSTAspline 的具体性能指标。其中,针对 airPLS 算法,参数 λ 和 p 分别为基线拟合后的平滑系数及迭代惩罚因子;针对 IAsLS 算法,参数 λ_1 、 λ_2 和 p 分别为双段拟合过程中的平滑系数 1、2 以及迭代惩罚因子;针对 ASWF 算法,参数 Win_min 是加窗函数迭代收敛阈值,而参数 λ 为样条函数拟合的平滑因子;针对本文所提出的 DSTAspline 算法,参数 P_f 为离散状态转移算法中随机变换的波长点个数,而 λ 为样条拟合的平滑系数。

表 1 在处理模拟光谱时 airPLS、IAsLS、ASWF 和 DSTAspline 的性能对比

Table 1 Comparison among airPLS, IAsLS, ASWF and DSTAspline for simulated Raman spectra

Methods	Simulated spectrum			Simulated spectrum with noise (SNR: 22 dB)		
	Parameters	Time /s	RMSE	Parameters	Time /s	RMSE
airPLS	$\lambda = 10^5, p = 0.05$	0.007	0.796	$\lambda = 10^5, p = 0.05$	0.015	5.927
IAsLS	$\lambda_1 = 10^5, \lambda_2 = 10^{-2}, p = 0.05$	0.182	0.264	$\lambda_1 = 10^5, \lambda_2 = 10^{-2}, p = 0.05$	0.860	5.476
ASWF	Win_min 10, $\lambda = 10^{-7}$	0.252	0.518	Win_min 10, $\lambda = 10^{-7}$	0.543	2.213
DSTAspline	$P_f = 0.1, \lambda = 10^{-7}$	0.073	0.109	$P_f = 0.1, \lambda = 10^{-7}$	0.070	0.811

由表 1 可清晰地看到, DSTAspline 的 RMSE 误差值远小于 airPLS、IAsLS 和 ASWF 这三种算法。在光谱信号本身含有强噪声时, 基线估计的准确性都有所下降, 但 DSTAspline 的性能显著优于另三种算法。此外, DSTAspline 的单个光谱处理时间仅为 0.07 s, 意味着可以将其应用于在线检测中对拉曼光谱的实时处理过程, 也进一步证明了算法的应用价值。

3.2 算法在实际光谱处理中的应用

为验证 DSTAspline 在实际光谱处理中的应用效果, 基于实验室所搭建的便携式拉曼光谱仪(激光波长 785 nm, 功率 500 mW, 分辨率 6 cm⁻¹, 光谱检测

范围 175~2100 cm⁻¹)对典型的罗丹明 B 和三环唑两类物质的多个样品进行了检测。选取两类中各一个样品的拉曼光谱并基于所提出的算法进行基线估计和光谱校正, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 两类物质的拉曼光谱都含有较强的荧光散射背景信号, 导致光谱基线出现严重漂移, 从而使其拉曼特征峰位置发生变化, 影响后续进一步基于光谱实现分析和检测的准确性。基于 DSTAspline 能够精确拟合两类物质的拉曼光谱的真实基线, 从而在校正过程中将荧光背景扣除, 进而还原物质的真实拉曼光谱信号。

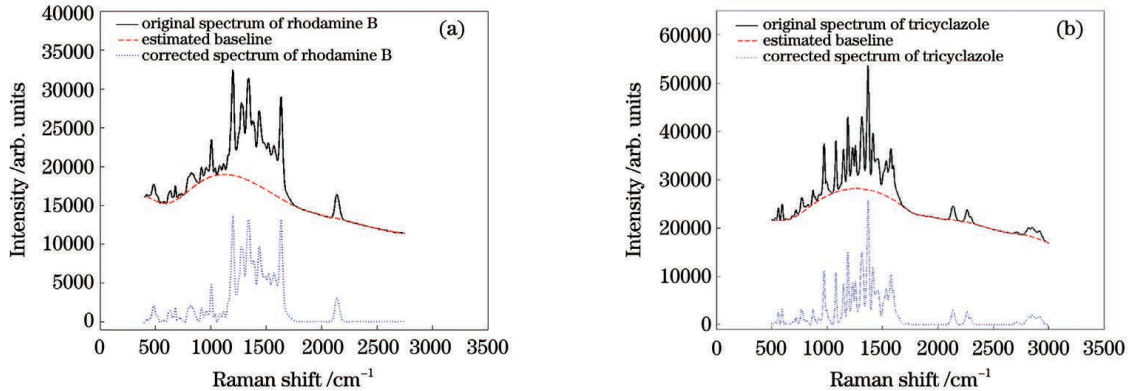


图 4 所提出的基线校正算法在罗丹明 B 和三环唑的拉曼光谱上的应用。(a)罗丹明 B; (b)三环唑

Fig. 4 Applications of the proposed baseline correction method to rhodamine B and tricyclazole. (a) Rhodamine B; (b) tricyclazole

作为算法验证对比, 基于 airPLS、IAsLS、ASWF 和 DSTAspline 分别对罗丹明 B 和三环唑样品的拉曼光谱进行基线估计, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, IAsLS 方法在两类物质拉曼光谱的基线估计过程中, 都存在过拟合现象[图 5(a)和图 5(b)中的区域 1 和区域 2]和欠拟合现象[图 5(a)和图 5(b)中的区域 3], 从而导致校正后的拉曼光谱特征峰强度出现降低或升高, 影响后续的检测精度。而 airPLS 方法则同样出现过拟合现象[图 5(a)和图 5(b)中的区域 2]和欠拟合现象[图 5(a)和图 5(b)中的区域 1 和区域 3], 也会导

致校正后拉曼光谱特征峰的错误变化。此外, ASWF 方法无法很好地跟随拉曼光谱中荧光背景的变化, 造成了部分过拟合现象, 从而造成部分拉曼光谱信号被扣除[图 5(a)和图 5(b)中的区域 2]。本文所提出的 DSTAspline 算法能够很好地拟合剧烈变化的荧光背景, 从而最大程度地将荧光背景信号与拉曼光谱信号分离, 得到精确的光谱基线拟合结果。因此, 基于两种强荧光物质拉曼光谱的基线拟合结果可以证明, 本文所提出的 DSTAspline 方法是一种高精度、快速的拉曼光谱基线校正方法。

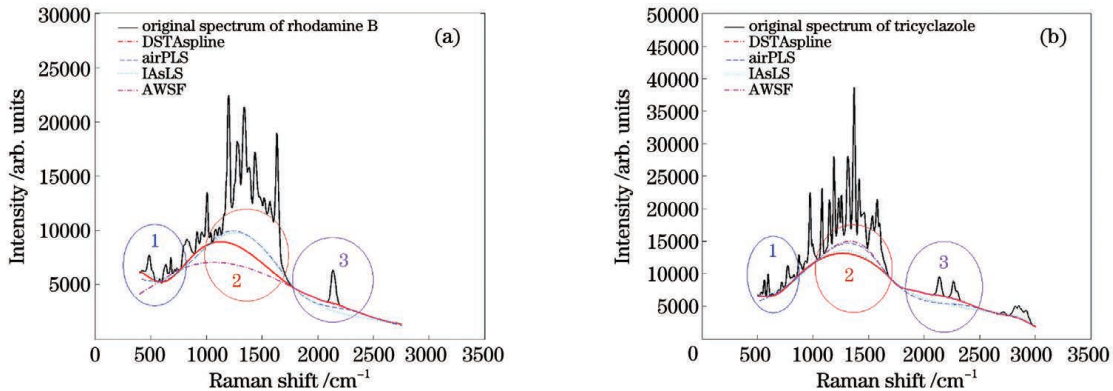


图 5 airPLS、IAsLS、AWSF 和 DSTAspline 用于罗丹明 B 和三环唑的拉曼光谱基线估计的结果对比。(a)罗丹明 B; (b)三环唑

Fig. 5 Comparison among airPLS, IAsLS, AWSF and DSTAspline baseline correction methods for Raman spectra of rhodamine B and tricyclazole. (a) Rhodamine B; (b) tricyclazole

3.3 算法在定量分析中的应用

为了进一步验证本文所提出的基线校正算法对拉

曼光谱定量分析过程的影响, 选取花生油及其掺杂度作为拉曼光谱检测的应用实例, 来测试基线校正算法

对检测精度的影响。花生油中的脂肪酸容易被人体消化和吸收。食用花生油可以将体内的胆固醇分解成胆汁酸并排出体外,从而减少血浆中的胆固醇含量。经常食用花生油可以防止皮肤起皱和老化,保护血管壁,防止血栓形成,并有助于预防动脉粥样硬化和冠心病。然而,花生油的成本相对较高,而且一些不道德的卖家经常将其他种类的油品混入其中,从而降低成本进而获取较高的利润。利用海洋光学的 785 nm 便携式拉曼光谱系统采集了 15 个分别掺杂不同含量菜籽油的

花生油样品(掺杂体积分数 3%、5%、8%、10%、12%、15%、20%、25%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%)。采集的样品拉曼光谱如图 6(a)所示。由图 6(a)可知,原始的花生油掺杂样品的拉曼光谱包含较强的荧光散射信号,造成基线存在严重漂移,同时不同掺杂程度样品的拉曼光谱基线漂移程度差异较大。图 6(b)表明,经过本文所提出算法校正后的花生油样品拉曼光谱信号扣除了荧光散射信号,消除了基线漂移,最大程度地保留了花生油掺杂样品的拉曼光谱信息。

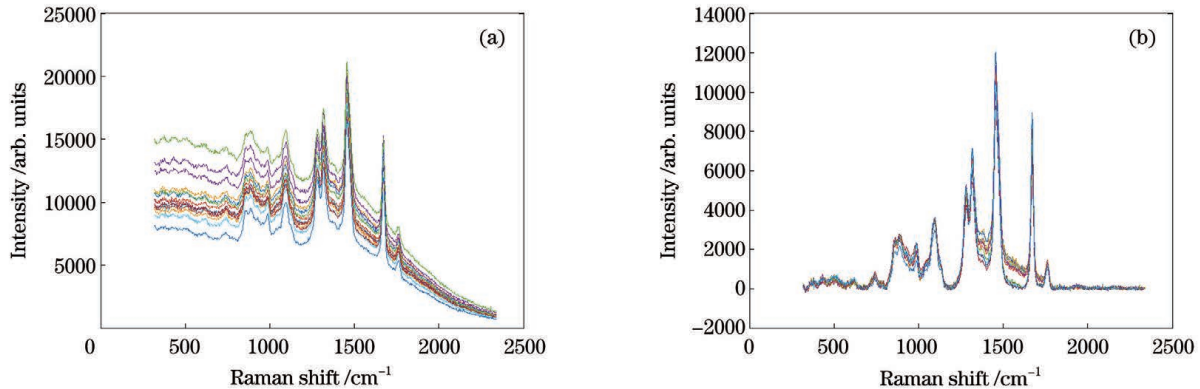


图 6 花生油掺杂样本的原始拉曼光谱和基于所提出的基线校正方法处理后的光谱结果。(a)原始拉曼光谱;(b)基线校正后的拉曼光谱

Fig. 6 Original and corrected Raman spectra of peanut oil adulterated with rapeseed oil by the proposed DSTAspline baseline correction method. (a) Original Raman spectra; (b) corrected Raman spectra

基于原始和校正后的花生油掺杂样品的拉曼光谱信号,对其杂质含量进行定量分析,预测值和真实值之间的关系如图 7 所示。分析过程中,采用偏最小二乘回归(PLSR)方法建立了花生油样品中菜籽油掺杂含量的定量分析校准模型,并基于留一交叉验证(LOOCV)进行了验证。交叉验证均方根误差(RMSECV)和预测均方根误差(RMSEP)以及确定系数(R^2)用于评估校准模型的性能,其具体性能指标均在图 7 中给出。由图 7(a)可知,当原始光谱未进行基线校正时,预测准确性较差,存在一定的样本预测偏差较大;而图 7(b)清晰地展示出基于本文所提出

的 DSTAspline 算法进行基线校正后,掺杂预测精度大幅度提升。同时,由图 7 可知,基于原始未进行基线校正的花生油掺杂样品的拉曼光谱信号,预测菜籽油掺杂含量的定量模型的决定系数值仅为 0.778, RMSEP 值为 0.263;而基于本文所提出的算法消除基线漂移后,其决定系数值大幅度提高到 0.972, RMSEP 值下降到 0.174。这充分说明本文所提出的算法不仅能够消除拉曼光谱中荧光散射信号的影响,还能够大大提高花生油中掺假物定量分析校准模型的预测精度,对提高拉曼光谱定量分析精度有重要意义。

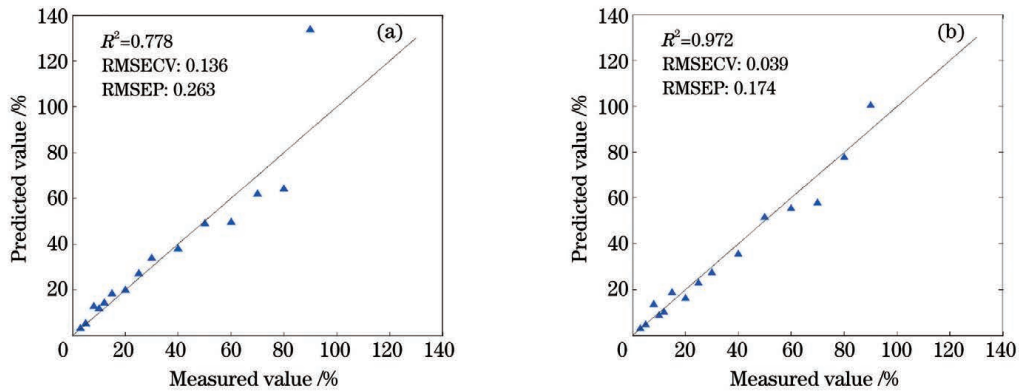


图 7 基于 PLSR 和所提出的预处理方法对花生油掺杂样本中菜籽油含量的预测值与其真实值之间的相关性。(a)无基线校正的结果;(b)基于 DSTAspline 基线校正的结果

Fig. 7 Correlation between actual and predicted values of peanut oil adulteration of rapeseed oil based on PLSR and the proposed baseline correction method. (a) No baseline correction; (b) DSTAspline baseline correction

同时,在本文所提出的 DSTAspline 算法中,误差阈值是实现基线精确估计的关键参数,需要给定合适的误差阈值才能得到较为精确的基线估计结果。然而,这个参数需要依赖人工经验进行设定,这就造成算法在少数拉曼光谱的基线估计过程中会存在估计错误,这是 DSTAspline 算法存在的不足,也需要在后续研究中进一步优化。

4 结 论

拉曼光谱检测技术在多个领域已经得到广泛的应用,然而由于物质的拉曼散射信号较弱且容易受到荧光散射信号的干扰,从而导致光谱基线漂移,造成拉曼光谱检测结果出现较大偏差。本文针对拉曼光谱的基线漂移问题提出了一种基于平滑样条曲线结合离散状态转移算法的基线校正方法 DSTAspline,通过生成一组与拉曼光谱信号维数相同的二值向量并基于离散状态转移算法不断产生候选的从属于荧光背景光谱波长点组合,并采用平滑样条曲线拟合方法拟合得到拉曼光谱基线估计结果,此后基于迭代寻优过程最终获取最优拉曼光谱基线拟合结果。所提出的 DSTAspline 方法能够自动获取拉曼光谱的真实基线拟合结果,并最终实现基线校正和真实拉曼光谱的获取。通过对模拟和实际测量的拉曼光谱进行基线校正,以及与 airPLS、IAsLS 和 ASWF 的校正结果进行对比可知,所提出的 DSTAspline 算法优于上述三种应用广泛的基线校正方法,其单次处理时间仅为 0.07 s,能够应用于化工、食品、选矿等领域的定性定量分析过程,对提高检测精度、提升相关检测仪器性能具有十分重要的意义。基于 MATLAB 语言编写的算法及相关数据已开源,可在 <https://github.com/skyworth0103> 下载。

参 考 文 献

- [1] 张秀娟,李翠梅,彭立新,等. 单粒子拉曼光谱分析聚苯乙烯微球的老龄化机理[J]. 中国激光, 2022, 49(4): 0411002.
Zhang X J, Li C M, Peng L X, et al. Analysis of aging mechanism of polystyrene microspheres by signal particle Raman spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(4): 0411002.
- [2] 方诗彬,严雪俊,孔焯,等. 海水养殖金珠紫外可见漫反射与拉曼光谱动态变化特征[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(19): 1930004.
Fang S B, Yan X J, Kong Y, et al. The dynamic UV-Vis diffuse reflection and Raman spectral characteristics of seawater cultured golden pearls[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(19): 1930004.
- [3] 荣升,刘洪双,钟莹,等. 基于光力捕获金纳米立方体的拉曼光谱增强[J]. 光学学报, 2021, 41(17): 1730003.
Rong S, Liu H S, Zhong Y, et al. Enhancement of Raman spectra based on optical trapping of gold nanocubes[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(17): 1730003.
- [4] Leger M N, Ryder A G. Comparison of derivative preprocessing and automated polynomial baseline correction method for classification and quantification of narcotics in solid mixtures[J]. Applied Spectroscopy, 2006, 60(2): 182-193.
- [5] Gan F, Ruan G H, Mo J Y. Baseline correction by improved iterative polynomial fitting with automatic threshold [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2006, 82(1/2): 59-65.
- [6] 赵曼,郭一新,何玉青,等. 改进的紫外拉曼光谱分段线性拟合基线校正方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1862-1868.
Zhao M, Guo Y X, He Y Q, et al. Baseline correction of UV Raman spectrum based on improved piecewise linear fitting[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(6): 1862-1868.
- [7] Shao L M, Griffiths P R. Automatic baseline correction by wavelet transform for quantitative open-path Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(20): 7054-7059.
- [8] Baek S J, Park A, Ahn Y J, et al. Baseline correction using asymmetrically reweighted penalized least squares smoothing [J]. Analyst, 2015, 140: 250-257.
- [9] He S X, Zhang W, Liu L J, et al. Baseline correction for Raman spectra using an improved asymmetric least squares method[J]. Analytical Methods, 2014, 6(12): 4402-4407.
- [10] Zhang Z M, Chen S, Liang Y Z. Baseline correction using adaptive iteratively reweighted penalized least squares [J]. Analyst, 2010, 135(5): 1138-1146.
- [11] 桂杨燕,李路,陈和,等. 基于广义 Whittaker 平滑器的拉曼光谱基线校正方法[J]. 中国激光, 2015, 42(9): 0915003.
Yang G Y, Li L, Chen H, et al. Baseline correction method for Raman spectra based on generalized Whittaker smoother [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(9): 0915003.
- [12] 赵恒,陈娱欣,续小丁,等. 基于局部对称加权惩罚最小二乘的拉曼基线校正[J]. 中国激光, 2018, 45(12): 1211001.
Zhao H, Chen Y X, Xu X D, et al. Baseline correction for Raman spectra based on locally symmetric reweighted penalized least squares [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(12): 1211001.
- [13] 刘龙,范贤光,康哲铭,等. 基于自适应加窗 spline 曲线拟合的拉曼光谱去基线方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(1): 111-115.
Liu L, Fan X G, Kang Z M, et al. Baseline correction algorithm for Raman spectroscopy based on adaptive window spline fitting [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(1): 111-115.
- [14] 周晓君,阳春华,桂卫华. 状态转移算法原理与应用[J]. 自动化学报, 2020, 46(11): 2260-2274.
Zhou X J, Yang C H, Gui W H. The principle of state transition algorithm and its applications [J]. Acta Automatica Sinica, 2020, 46(11): 2260-2274.

Baseline Correction for Raman Spectroscopy Using Cubic Spline Smoothing Combined with Discrete State Transformation Algorithm

Yao Zekai, Cai Yaoyi*, Li Shiwen, Chen Yifei

College of Engineering and Design, Hunan Normal University, Changsha 410081, Hunan, China

Abstract

Objective Raman spectroscopy is a non-destructive testing technology. Qualitative and quantitative information of substances can be obtained by Raman spectroscopy based on its fingerprint spectrum characteristics and good performance, so it has been widely used in environmental, chemical, biomedical, and other fields. However, in Raman spectrum measurement, the spectral baseline drift caused by fluorescence scattering signal will make it challenging to identify the characteristic peaks of the Raman spectrum, which will have different degrees of adverse effects on the results of qualitative or quantitative analysis. Various baseline correction methods have been successfully applied to multiple spectral processing. However, the parameters of these methods still need to be set according to the experience of the researchers. In this paper, a baseline correction method based on cubic spline smoothing combined with discrete state transformation algorithm (DSTAspline) is proposed, which can find the best estimation result of fluorescence background globally based on discrete state transformation strategy and obtain the optimal baseline curve based on smooth spline curve fitting, thus completing the baseline fitting of Raman spectra signals. In the experiment, the spectra of two kinds of actual substances are selected, and the baseline correction of the Raman spectra is carried out based on the proposed algorithm. The experimental results show that the proposed method can effectively eliminate the baseline drift of Raman spectra with different intensity fluorescence backgrounds, thereby obtaining the real Raman spectra signals without complex parameter setting and adjustment processes. It provides reliable information for further Raman spectra data to realize the qualitative and quantitative analysis of substances.

Methods In our proposed method, cubic spline smoothing is used to fit the baseline drift for Raman spectra. A binary vector V with the same dimension as the number of wavenumber points in the Raman spectrum is initially generated by the algorithm. The element in vector V is coded as either 1 or 0 to represent the corresponding point in the Raman spectrum whether it belongs to the fluorescence background region. Then discrete state transformation algorithm is used to generate new values of the vector V . The cubic spline smoothing method fits the estimated spectral baseline according to the wavenumber points in the fluorescence background region. The root mean square error (RMSE) between the fitted spectral baseline and the number of estimated background points is used to terminate the iterative process. Finally, once the iterative process is terminated, the accurate spectral baseline is fitted with the optimal vector V .

Results and Discussions The performance of the proposed DSTAspline baseline correction method was tested and verified by simulated and real Raman spectra (Fig. 1). The airPLS, IAsLS, ASWF and DSTAspline baseline correction methods were applied to the simulated and real Raman spectra for comparing their performances. For the simulated Raman spectrum, it is evident that the baseline drifts in the simulated Raman spectra (without noise or with strong noise) were well estimated by our proposed DSTAspline method, and real Raman signal could be extracted from the original Raman spectrum [Fig. 2(a) and Fig. 3(a)]. More importantly, the RMSE of the proposed DSTAspline method was the smallest among these four methods, even for the simulated Raman spectrum with intense noise [Fig. 2(b), Table 1 and Fig. 3(b)]. For real Raman spectra of the rhodamine B and tricyclazole, the proposed DSTAspline method can precisely estimate the severely drifting baselines and obtain the best performance among the four baseline correction methods (Fig. 4 and Fig. 5). Finally, the proposed DSTAspline method was applied to detecting and quantifying the rapeseed oil adulterated in peanut oil by combining Raman spectroscopy and chemometrics (Fig. 6). The result shows that the proposed DSTAspline method can improve the prediction accuracy of the calibration model (Fig. 7).

Conclusions The proposed DSTAspline method provides an adaptive and effective way for estimating and correcting the baselines with various curvature curve backgrounds and multiple overlapping peaks. Based on the discrete state transformation algorithm, the spectral wavenumbers in the background region were chosen and the cubic spline smoothing algorithm smoothly fitted the estimated background. The experiment results with the simulated spectra demonstrate that the DSTAspline method provides better results of baseline correction and peak intensity estimation than airPLS, IAsLS, and ASWF. The proposed DSTAspline method avoids the complicated and artificial process of choosing numerous parameters for obtaining optimal performance. Moreover, based on the cubic spline smoothing algorithm, the proposed DSTAspline method is not sensitive to noise. The baseline correction results of experimental Raman spectra also show that

the DSTAspline method could handle various types of backgrounds in real Raman spectra. Moreover, the proposed DSTAspline method was used to correct the baseline of the peanut oil samples adulterated with rapeseed oil, and the excellent results have proven that the DSTAspline method can improve the prediction accuracy. The DSTAspline algorithm which was applied in the MATLAB platform and the related data have been made publicly available, free to use for anyone at <https://github.com/skyworth0103>.

Key words spectroscopy; Raman spectroscopy; baseline drift; cubic spline smoothing curve; discrete state transformation algorithm; baseline correction