

基于中等浓度样品参考测量的近红外光谱检测方法

傅 博 胡永翔 刘 蓉 闵晓琳 徐可欣

天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072

摘要 为了改善近红外(NIR)光谱测量精度,提出了以中等浓度样品作为参考物的测量方案。从理论上分析了扣除参考背景后吸光度的误差来源,发现以中等浓度样品作为参考物有可能减小样品池和光纤损耗导致的测量误差。以葡萄糖为分析对象,开展了葡萄糖水溶液和3% Intralipid 仿体溶液的近红外透射验证实验。在糖水溶液的双光路实验中,以中等糖浓度样品作为参考物建立的偏最小二乘(PLS)模型的校正均方根误差(f_{RMSEC})和交互验证均方根误差(f_{RMSECV})比纯水背景分别下降了36.6%和41.0%;而仿体实验中,以中等糖浓度样品作为参考物时,模型的校正均方根误差和交互验证均方根误差比无糖3% Intralipid 溶液作为参考物时分别下降了66.3%和39.6%。实验结果表明以中等浓度样品作为参考物能有效提高近红外透射光谱的分析精度。

关键词 光谱学; 近红外光谱; 偏最小二乘; 参考背景; 中等浓度样品

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201636.0230003

Near-Infrared Measurement with Medium Concentration Sample as Reference

Fu Bo Hu Yongxiang Liu Rong Min Xiaolin Xu Kexin

State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract In order to improve the accuracy of near-infrared (NIR) spectroscopy measurement, the method with medium concentration sample as reference for relative measurement is proposed. Firstly, theoretical analysis of absorbance error sources with background reduced is presented, which shows that errors caused by sample cell and optical fiber loss can be reduced by using medium concentration sample as reference. Furthermore, NIR transmission experiments on glucose aqueous solution and 3% intralipid solution as phantom are performed with glucose used as analyte. In the double-beam experiment on glucose aqueous solution, root mean square error of calibration (f_{RMSEC}) and root mean square error of cross validation (f_{RMSECV}) of the partial least squares (PLS) regression model using medium concentration sample as reference decrease respectively by 36.6% and 41.0% compared to the model with pure water as reference. Meanwhile, in the intralipid phantom experiment, f_{RMSEC} and f_{RMSECV} of the PLS regression model using medium concentration sample as reference decrease respectively by 66.3% and 39.3% compared to the model with glucose-free 3% intralipid solution as reference. The results show that the accuracy of NIR transmission spectroscopy analysis can be effectively improved by using medium concentration sample as reference.

Key words spectroscopy; near-infrared spectroscopy; partial least squares; reference background; medium concentration sample

OCIS codes 300.6340; 260.3060; 170.1580

1 引 言

近红外光谱分析技术具有快速、样品无需预处理、多成分同时检测等优点,已被广泛应用于食品检测^[1]、

收稿日期: 2015-07-06; 收到修改稿日期: 2015-09-28

基金项目: 国家863计划(2012AA022602)、国家自然科学基金(81471698, 81401454)

作者简介: 傅 博(1990—),男,硕士研究生,主要从事近红外光谱检测方面的研究。E-mail: fubotju@tju.edu.cn

导师简介: 刘 蓉(1978—),女,博士,副教授,主要从事近红外光谱检测、化学计量学和组织光学等方面的研究。

E-mail: rongliu@tju.edu.cn(通信联系人)

石油化学^[2]、制药^[3]、生物医学检测^[4]、环境检测^[5]和过程控制^[6]等多个领域。同时,近红外光由于对体液和皮肤组织具有良好的穿透性以及测量的无创伤性,成为了最有前景的临床检测方法之一^[7-8]。

近红外光谱分析属于间接测量技术,必须借助化学计量学手段建立仪器响应与被测对象物理化学特性之间的关系。因此,具备准确、稳定地测定样品的吸收或漫反射光谱的硬件技术与建立正确、稳健的校正模型的化学计量学方法,是近红外光谱分析技术的两个关键要素,决定了该方法能达到的精度水平。近年来,随着光学技术的发展,光谱仪的检测精度、响应速度和稳定性得到了提升,例如利用可调谐半导体激光吸收光谱技术单色性强的优势实现了对气体组分的高精度测量^[9-10];同时,机器学习和数据挖掘等技术的发展也使得近红外光谱信号提取的可靠性大幅提高;此外,在光谱预处理与背景影响的消除等方面,研究人员也开展了卓有成效的研究。

近红外光谱信号微弱,容易受到各种干扰的影响,通常需要采用一定的数据预处理方法,消除无关的光谱扰动信息^[11-12]。董海胜等^[13]利用近红外光谱测量血清甘油三酯含量时,采用多元散射校正对光谱进行预处理,所建立的校正模型相关系数达到0.9454。Feng等^[14]采用正交信号校准对多种柴油的近红外光谱数据进行处理,使得对各种柴油的沸点、密度及粘度等性质的预测精度得到提升。Ramasahayam等^[15]建立了基于逆延迟函数的人工神经网络模型,预测误差比传统神经网络模型下降了81.4%。王书涛等^[16]采用支持向量机滤波器对甲烷的近红外光谱进行降噪处理,其信噪比达到130 dB以上,优于传统的小波变换降噪。宋佳等^[17]采用可移动窗口径向神经网络筛选特征波长的方法对近红外光谱进行预处理,建立甘露醇、多糖和腺苷组分定量分析模型,校正集和预测集样本实验测定值与预测值间相关系数分别为0.9274、0.9009、0.9440和0.9354、0.9018、0.8847。Cai等^[18]在测定茶叶中茶多糖含量时,采用多元散射校正和标准正态变量变换对红外光谱进行预处理,得到的偏最小二乘模型的相关系数达到0.9994。Mabood等^[19]在利用近红外光谱测量枣中蔗糖含量时,对光谱进行一阶Savitzky-Golay求导,在校正集质量浓度范围为0.01~50 g/dL的条件下,预测均方根误差达到了1.5 g/dL。

从降低测量条件变化对测量干扰程度的方面考虑,双光路设计和合理的背景修正也可以提高光谱分析精度。朱珊莹等^[20]在利用近红外波段测量水分子浓度时采用双光路系统,其参考光路信号只记录光源功率,经参考光路修正后的神经网络模型的精度得到提高。邵学广等^[21-22]对不同温度下5种体积比的乙醇水溶液中的异丙醇浓度进行测定,并利用小波变换修正背景变异与噪声,其浓度在5种乙醇水溶液中回归模型的判定系数均达到0.9950以上。Lü等^[23]利用去趋势技术对可能含有肉骨粉的饲料样本的近红外光谱进行基线校正,其分辨模型的分辨正确率达到97%。Mignani等^[24]利用双光路光谱仪测量酒的光谱以鉴别产地,主成分分析表明不同产地的酒在得分图上明显地分为两簇,进而可对其产地进行区分。Sulub等^[25]通过在预测当天测量纯溶剂的光谱获得仪器漂移等变异信息来修正葡萄糖的近红外光谱,结果表明在325 d的实验中,葡萄糖的平均预测标准误差达到0.68 mmol/L。

根据上述近红外光谱的性质特点和可能进行改良的途径,本文提出了基于中等浓度样品参考测量并结合双光路测量的近红外光谱检测方法。分析了中等浓度参考测量的优势和双光路测量背景扣除的原理,并以葡萄糖为分析物在水溶液和仿体溶液中开展了近红外透射实验,验证了该方法的有效性。

2 理论分析

根据朗伯-比尔定律,入射光透过纯吸收样品后的光强为

$$I(t) = I_0(t) \exp\left(-\sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i l\right), \quad (1)$$

式中 t 为测量时刻, $I_0(t)$ 为入射到样品的初始光强, $I(t)$ 为样品的出射光强, n 为样品中包含的成分数, ε 和 C 分别为样品中各成分的摩尔吸光系数和浓度, l 为光程长。

样品的吸光度 A 定义为

$$A = \ln \frac{I_0(t)}{I(t)} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i l. \quad (2)$$

由于 $I_0(t)$ 通常不能直接测量, 可根据(2)式定义样品 k 相对于样品 j 的吸光度变化量:

$$\Delta A_{k-j} = \ln \frac{I_j(t_j)}{I_k(t_k)} = \ln \frac{I_0(t_j) \exp[-(\varepsilon_w C_{wj} + \varepsilon_g C_{gj})l]}{I_0(t_k) \exp[-(\varepsilon_w C_{wk} + \varepsilon_g C_{gk})l]} = \ln \frac{I_0(t_j)}{I_0(t_k)} + (\varepsilon_w C_{wk} + \varepsilon_g C_{gk} - \varepsilon_w C_{wj} - \varepsilon_g C_{gj})l. \quad (3)$$

以葡萄糖水溶液为例, ε_w 和 ε_g 分别为水和糖的摩尔吸光系数, C_w 和 C_g 分别为水和糖的物质的量浓度, 令 $\Delta C_w = C_{wk} - C_{wj}$, $\Delta C_g = C_{gk} - C_{gj}$, 根据溶液的置换原理^[26],

$$\Delta C_w = -k_{gw} \Delta C_g, \quad (4)$$

式中 k_{gw} 为葡萄糖对水的置换系数且 $k_{gw} > 0$, 则(3)式可改写为

$$\Delta A_{k-j} = \ln \frac{I_0(t_j)}{I_0(t_k)} + (\varepsilon_g - k_{gw} \varepsilon_w) \Delta C_g l. \quad (5)$$

对于类似 Intralipid 仿体溶液的散射介质, 朗伯-比尔定律不再适用。崔厚欣^[27]提出了散射介质适用的经过修正的朗伯-比尔定律:

$$I_{SCA}(t) = I_0(t) \exp\left[-\sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i l\right] \left[1 + \frac{P(0,0)}{4\pi} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i l\right], \quad (6)$$

式中 $I_{SCA}(t)$ 为散射条件下的透射光强, $P(0,0)$ 为入射光方向上的相函数, 其值与入射光波长有关。以 3% Intralipid 水溶液作为散射介质为例, 根据上述葡萄糖水溶液吸光度的定义, 同理可定义散射条件下样品的吸光度为

$$A_{SCA} = \ln \frac{I_0(t)}{I_{SCA}(t)} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i l + \ln \left[1 + \frac{P(0,0)}{4\pi} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i l\right]. \quad (7)$$

以葡萄糖作为溶质, 当葡萄糖浓度变化不大时, 根据对数函数在零点处的性质可将(7)式化为

$$A_{SCA} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i l + \frac{P(0,0)}{4\pi} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i l = \left[1 + \frac{P(0,0)}{4\pi}\right] \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i l. \quad (8)$$

根据(8)式与上述葡萄糖水溶液中样品 k 相对于样品 j 的吸光度变化量的定义, 同理可定义散射条件下样品 k 相对于样品 j 的吸光度变化量:

$$\Delta A_{SCAk-j} = \ln \frac{I_0(t_j)}{I_0(t_k)} + \left[1 + \frac{P(0,0)}{4\pi}\right] (\varepsilon_g - k_{gw} \varepsilon_w) \Delta C_g l. \quad (9)$$

由(5)式和(9)式可以看出, 无论在纯吸收还是散射条件下, 样品之间吸光度变化量都与样品中被测成分的浓度变化量和样品测量时刻的入射光强比值有关。

实际测量中, 为了使吸光度变化量和被测成分浓度变化量尽量满足线性关系, 需要(5)式和(9)式第一项的绝对值尽量小, 即 $I_0(t_j)$ 和 $I_0(t_k)$ 应尽量接近。为此, 除了提高测量仪器短期信噪比和缩短样品测量间隔时间以外, 还可以通过双光路测量方法从理论上消除此非线性。双光路系统由样品路 S 和参考路 R 组成。两路光由同一光源经过一分二光纤获得, η 为参考路与样品路的分光比。一般在参考路中放置某一标准物质, 由于没有浓度变化信息, 参考路实际记录的是光源漂移信息。对比(5)式和(9)式发现, 纯吸收条件下和散射条件下的吸光度变化量只在等号右边第二项的浓度系数上有差异, 因此不妨以纯吸收情况为例讨论双光路修正效果。纯吸收条件下, 样品路 S 和参考路 R 的吸光度变化量分别为

$$\Delta A_{S_{k-j}} = \ln \frac{I_{s0}(t_j)}{I_{s0}(t_k)} + (\varepsilon_g - k_{gw} \varepsilon_w) \Delta C_g l, \quad (10)$$

$$\Delta A_{R_{k-j}} = \ln \frac{I_{r0}(t_j)}{I_{r0}(t_k)} = \ln \frac{\eta I_{s0}(t_j)}{\eta I_{s0}(t_k)} = \ln \frac{I_{s0}(t_j)}{I_{s0}(t_k)}, \quad (11)$$

式中 $I_{s0}(t)$ 和 $I_{r0}(t)$ 分别为样品路和参考路的入射光强。(11)式与(10)式相减可得修正的吸光度变化量为

$$\Delta A_{C_{k-j}} = (\varepsilon_g - k_{gw} \varepsilon_w) \Delta C_g l. \quad (12)$$

由(12)式可以看出经过双光路测量方法的修正, 吸光度变化量中不再包含光源漂移信息。根据(12)式和(3)式可得实际测量时, 经过双光路修正后样品相对于参考物的吸光度变化量为

$$\Delta A_{s-r} = \Delta A_{S_{s-r}} - \Delta A_{R_{s-r}} = \ln \frac{I_{S_s}}{I_{S_r}} - \ln \frac{I_{R_s}}{I_{R_r}}, \quad (13)$$

式中 $\Delta A_{S_{s-r}}$, $\Delta A_{R_{s-r}}$ 分别为样品路和参考路中样品相对于参考物的吸光度变化量, I_{S_s} , I_{R_s} 分别为样品路和参考路中样品的透射光强, I_{S_r} , I_{R_r} 分别为样品路和参考路中参考物的透射光强。通过测量一次样品、测量一次参考物的间隔测量方法可以分别测出样品和参考物在两个光路中的透射光强,并根据(13)式计算吸光度。同时,(13)式也适用于散射介质的测量。

以上讨论的是一种理想情况。实际测量中,无论在纯吸收还是散射条件下,由于表面反射、光纤损耗等原因,实际出射光强 $I'_j(t_j)$ 和 $I'_k(t_k)$ 会小于其理论值 $I_j(t_j)$ 和 $I_k(t_k)$,

$$\begin{aligned} I'_j(t_j) &= I_j(t_j) - \Delta I_j \\ I'_k(t_k) &= I_k(t_k) - \Delta I_k \end{aligned} \quad (14)$$

式中 ΔI_j 和 ΔI_k 分别为样品 j 和样品 k 的实际透射光强与理论透射光强之间的误差,其导致的吸光度变化量的误差为

$$A_{err} = \ln \frac{I_j(t_j) - \Delta I_j}{I_k(t_k) - \Delta I_k} - \ln \frac{I_j(t_j)}{I_k(t_k)} \quad (15)$$

对(15)式第一项在 $[I_j(t_j), I_k(t_k)]$ 处进行一阶泰勒展开可得

$$A_{err} = \ln \frac{I_j(t_j)}{I_k(t_k)} + \left[-\Delta I_j \frac{\partial}{\partial I_j(t_j)} - \Delta I_k \frac{\partial}{\partial I_k(t_k)} \right] \ln \frac{I_j(t_j)}{I_k(t_k)} + R_1 - \ln \frac{I_j(t_j)}{I_k(t_k)} \approx -\Delta I_j \frac{1}{I_j(t_j)} + \Delta I_k \frac{1}{I_k(t_k)}, \quad (16)$$

式中 R_1 为一阶泰勒展开余项。假设样品池反射、光纤传输等光路损耗在一定时间内恒定,即 $\Delta I_j = \Delta I_k = \Delta I$, 则吸光度变化量误差可表示为

$$A_{err} = \Delta I \left[\frac{I_j(t_j) - I_k(t_k)}{I_k(t_k)I_j(t_j)} \right] = \Delta I \frac{1}{I_k(t_k)} \left[1 - \frac{I_k(t_k)}{I_j(t_j)} \right], \quad (17)$$

式中第二个因子的分母 $I_k(t_k) = I_0(t_k) \exp[-(\varepsilon_g C_{gk} + \varepsilon_v C_{wk})]$ 。根据 He 等^[28]的研究,以 5000 mg/dL 的葡萄糖水溶液样品为例,即便考虑溶液置换效应,水浓度 C_{wk} 变化也很小,只比纯水中水的浓度低 2.47%,且 C_{wk} 仍远大于葡萄糖浓度 C_{gk} ,其比值 C_{wk}/C_{gk} 约为 193.7。因此可认为 $I_k(t_k)$ 随样品浓度的变化很小。又因为光路损耗 ΔI 在一定时间内近似恒定,为了降低吸光度变化量误差的绝对值,应该使第三个因子分子的绝对值尽量小,即使 $I_j(t_j)$ 和 $I_k(t_k)$ 尽量接近。利用吸光度变化量建立模型预测样品浓度时,往往用各个浓度样品的吸光度减去某一参考物的吸光度来获得吸光度变化量。因此,为了得到较好的预测效果,所选参考物的浓度应满足参考物的透射光强和其他样品的透射光强相差尽可能小,即参考物的透射光谱谱线应位于所有样品透射光谱谱线的中心位置。图 1 为波长 1600 nm 处,浓度为 0~4000 mg/dL、间隔 400 mg/dL 的葡萄糖水溶液样品的透射光强与入射光强的比值和样品浓度的关系。从图 1 可以看出样品浓度和透射光光强近似成线性关系。综合以上讨论,可利用中等浓度样品作为参考物来减小误差。

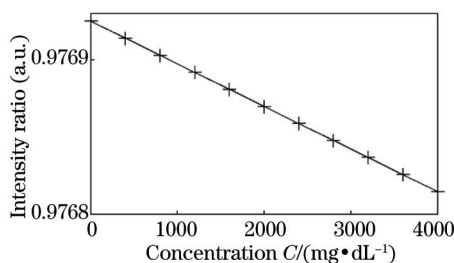


图 1 不同浓度葡萄糖溶液的透射光与入射光光强比值

Fig.1 Ratio of emergent light intensity to incident light intensity of glucose aqueous solutions with different concentrations

均值中心化是常用的近红外光谱预处理方法。均值中心化将样品光谱减去校正集的平均光谱,以此来增加样品光谱之间的差异,除去模型的截距,简化模型^[29-30]。具体来说,某一个校正集样品的光谱 x 经过均值中心化后得到的光谱 $x_{centered}$ 可表示为

$$x_{centered} = x - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (18)$$

式中 n 为校正集样品数。可以看出,在理想情况下,以中等浓度样品作为参考物进行测量的效果实质上与均

值中心化处理一致。但根据(17)式的结论,利用中等浓度样品作为参考物测量可以减小光路损耗带来的影响。后续实验将对光谱数据进行均值中心化,从而体现出中等浓度样品作为参考物测量的优势。

3 材料与方 法

3.1 实验仪器

实验所用检测仪器为课题组自行研制的基于声光可调滤光器(AOTF)分光方式的近红外检测系统。光源为功率为 100 W 的卤钨灯(PG64623, OSRAM, 德国),利用两个半导体制冷的 InGaAs 光电检测器检测光谱信号,样品池为光程为 1 mm 的石英样品池,采用蠕动泵自动进样。系统示意图如图 2 所示。

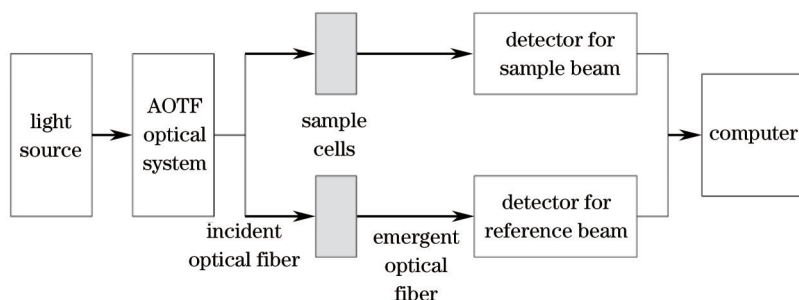


图 2 系统示意图

Fig.2 Schematic illustration of measurement system

3.2 实验样品

实验所用样品为葡萄糖水溶液及仿体溶液。糖水溶液实验中,样品中糖的质量浓度为 0~4000 mg/dL,浓度间隔为 400 mg/dL。分别采用纯水和中等浓度样品(2000 mg/dL)作为参考物。样品均采用分析纯葡萄糖粉末和去离子水配制。参考路中用去离子水监测光源漂移。

仿体实验采用了不同糖浓度的 3% Intralipid 溶液。其中葡萄糖质量浓度为 0~4000 mg/dL,浓度间隔为 500 mg/dL。未加糖和中等浓度(2000 mg/dL)的 3% Intralipid 溶液作为参考物。

3.3 实验方法

每个糖水溶液样品分两步进行测量。1) 背景测量:样品路通入背景(纯水或者中等浓度样品),参考路通入纯水,两路同步记录透射光谱;2) 样品测量:样品路通入待测糖水溶液,参考路通入纯水,再同步记录透射光谱。每条光谱从 1100~1700 nm 包含 121 个数据点。每条光谱为光谱仪扫描 5 次取平均的结果。

每个仿体溶液样品分三步进行测量:1) 无糖 Intralipid 背景测量:样品路和参考路分别通入无糖 Intralipid 溶液和纯水,同步记录光谱数据;2) 样品测量:样品路和参考路分别通入含糖 Intralipid 样品和纯水后记录光谱;3) 含中等糖浓度的 Intralipid 背景测量:样品路和参考路分别通入糖质量浓度为 2000 mg/dL 的 Intralipid 溶液和纯水,同步记录光谱。其他细节与葡萄糖水溶液实验相同。

为了评价不同参考物的修正效果,对不同背景修正下的光谱数据建立了偏最小二乘回归模型。对于葡萄糖水溶液实验,全部 11 个样品的光谱数据作为校正集建模;对于仿体实验,除 3000 mg/dL(其光谱严重漂移)样品外的其余 8 个样品的光谱数据作为校正集建模。两种实验均采用完全留一式交互验证。光谱数据经过均值中心化处理。所有模型均为 1100~1700 nm 的全波段建模并取 2 个主因子。采用校正均方根误差 f_{RMSEC} 、交互验证均方根误差 f_{RMSECV} 和决定系数 R^2 评价模型效果。其定义为

$$f_{\text{RMSEC}}/f_{\text{RMSECV}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1}}, \quad (19)$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (20)$$

式中 y_i 和 \hat{y}_i 为第 i 个样品的参考值和预测值, \bar{y} 为 \hat{y}_i 的平均值, n 为校正集的样品数。计算 f_{RMSECV} 时, \hat{y}_i 采用交互验证情况下第 i 个样品的预测值。

4 结果与讨论

实验开始前,先对系统性能进行评估。分别在样品路和参考路样品池中通入纯水,重复测量三次,以每个波长下光强的平均值除以标准差计算信噪比,如图3(a)和图3(b)所示。从图中可以看出系统短期信噪比基本在5000以上,能满足测量要求。同时,在遮光情况下,间隔5 min(约为测量一个样品的时间)测量两路检测器的暗噪声并作差得到检测器漂移。连续测量三次漂移量取平均值,如图4所示。图中纵坐标为检测器输出电压值。从图4可以看出,参考路的漂移略大于样品路的漂移,但都远远小于通光时的电压值(4V左右),因此能满足测量要求。

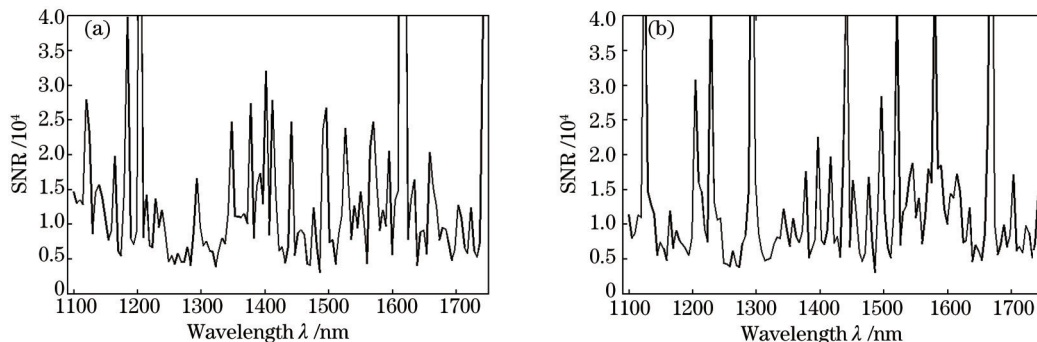


图3 系统信噪比。(a)样品路;(b)参考路

Fig. 3 Signal-to-noise ratio of the measurement system. (a) Sample beam; (b) reference beam

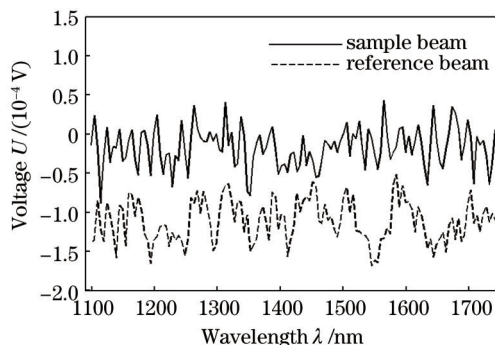


图4 检测器漂移

Fig. 4 Drift of detectors

首先讨论单光路测量结果。图5(a)和图5(b)分别为单光路测量时以纯水作为背景和中等浓度样品作为背景,糖浓度为0~4000 mg/dL、间隔800 mg/dL的样品的吸光度变化量曲线。由图中可以明显看出在1600 nm处

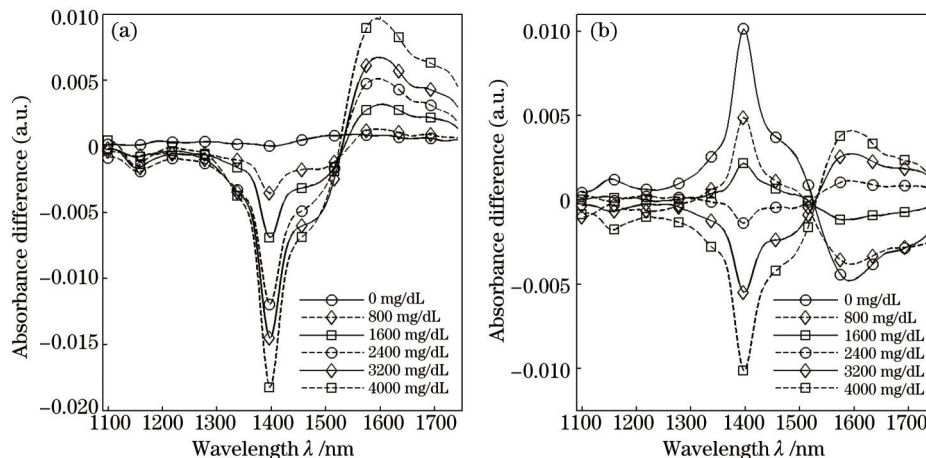


图5 葡萄糖水溶液单光路测量结果。(a)以纯水作为参考物;

Fig.5 Results of single beam measurement on glucose aqueous solutions. (a) Pure water as reference;

(b) medium concentration sample as reference

出现了正的吸收峰,1150 nm 和 1400 nm 处出现了负的吸收峰。表 1 为单光路测量时两种参考物的建模结果。由表 1 可以看出,以中等浓度样品作为背景时,模型的 f_{RMSEC} 比以纯水作为背景时略有上升,但模型的 f_{RMSECV} 下降了 39.2%,且 R^2 更接近 1。因此,以中等浓度样品作为背景在一定程度上比以纯水作为背景具有优势。

表 1 葡萄糖水溶液单光路测量建模结果

Table 1 Results of the model of single beam measurement on glucose aqueous solutions

| Reference | f_{RMSEC} /(mg/dL) | f_{RMSECV} /(mg/dL) | R^2 |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------|--------|
| Pure water | 31.4 | 103.0 | 0.9945 |
| Medium concentration sample | 46.2 | 62.6 | 0.9980 |

为了充分体现中等浓度样品作为背景的优势,利用双光路测量来减小光源漂移等因素带来的影响。图 6(a)和图 6(b)分别为双光路测量时以纯水作为背景和中等浓度样品作为背景,糖浓度为 0~4000 mg/dL、间隔 800 mg/dL 的样品的修正吸光度变化量曲线。表 2 为双光路测量时两种参考物的建模结果。由表 2 可以看出,以中等浓度样品作为背景时,模型的 f_{RMSEC} 和 f_{RMSECV} 比以纯水作为背景时分别下降了 36.6% 和 41.0%。同时,对比表 1 和表 2 可以看出,无论以纯水还是中等浓度样品作为背景,双光路测量时的误差均比单光路测量时的误差有大幅下降。因此,双光路测量时,以中等浓度样品作为背景的优势更加突出。

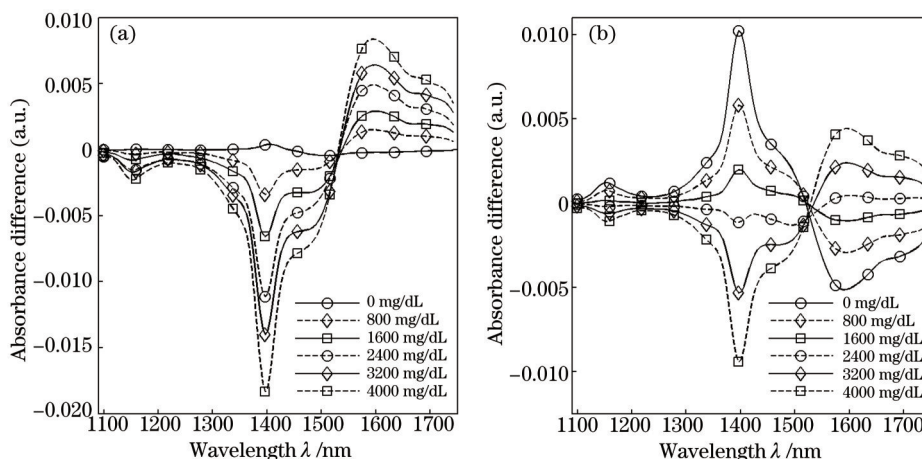


图 6 葡萄糖水溶液双光路测量结果。(a) 以纯水作为参考物; (b) 以中等浓度样品作为参考物
Fig.6 Results of double beam measurement on glucose aqueous solutions. (a) Pure water as reference;
(b) medium concentration sample as reference

表 2 葡萄糖水溶液双光路测量建模结果

Table 2 Results of the model of double beam measurement on glucose aqueous solutions

| Reference | f_{RMSEC} /(mg/dL) | f_{RMSECV} /(mg/dL) | R^2 |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------|--------|
| Pure water | 14.8 | 21.0 | 0.9998 |
| Medium concentration sample | 9.5 | 12.4 | 0.9999 |

Intralipid 溶液更加接近人体组织光学特性。为了验证在光学特性接近人体的散射介质中,中等浓度背景测量方法的有效性,分别对无糖 3% Intralipid 和中等浓度 3% Intralipid 两种参考物下的双光路数据进行建模分析。表 3 列出了建模结果。由表 3 可以看出,以中等浓度样品作为背景时,模型的 f_{RMSEC} 和 f_{RMSECV} 比以纯水作为背景时分别下降了 66.3% 和 39.3%, R^2 也更加接近于 1。因此,以中等浓度样品作为背景参考的测量方法在复杂的 Intralipid 溶液中也是有效的。

表 3 无糖 3% Intralipid 背景与中等浓度背景建模结果

Table 3 Results of the model of glucose-free and medium concentration samples

| Reference | f_{RMSEC} /(mg/dL) | f_{RMSECV} /(mg/dL) | R^2 |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------|--------|
| Glucose-free 3% intralipid | 35.0 | 53.4 | 0.9987 |
| Medium concentration sample | 11.8 | 32.4 | 0.9995 |

5 结 论

在传统的背景修正的基础上,提出了以中等浓度样品作为背景的参考测量方法。从理论上推导了单光路和双光路测量时的差分吸光度表达式,分析了参考样品的选择对吸光度误差的影响,并开展了葡萄糖水溶液的透射实验,分别以纯水和中等浓度葡萄糖溶液样品作为参考物,比较了不同背景对单光路和双光路实验建模结果的影响,利用3% Intralipid溶液进行了葡萄糖的仿体实验。结果表明,对于葡萄糖水溶液,以中等糖浓度样品作为背景时,单光路和双光路情况下建立的葡萄糖浓度的偏最小二乘模型的 f_{RMSECV} 均比纯水背景修正的结果有大幅度下降,且双光路测量的效果要优于单光路测量;对于葡萄糖的 Intralipid 溶液,以中等糖浓度样品进行背景修正后,模型的 f_{RMSECV} 比3% Intralipid 溶液修正的结果下降了39.3%,从而验证了该方法在散射样本中的有效性。在实际近红外测试中,光纤与样品池等造成的光路损耗无法避免。除了改善样品池材质与光纤质量外,提出的以中等浓度样品作为参考测量的方法可以在一定程度上补偿光路损耗,体现出该方法具有一定的先进性。同时,选择校正集中的中等浓度样品作为参考物不需要额外的配样、样品预处理或附加实验等工作,体现了该方法的实用性。因此,中等浓度样品参考测量方法与双光路相结合,能有效提高实际应用中近红外透射光谱的检测精度。下一步将考察该方法在漫反射测量中的可行性。

参 考 文 献

- 1 Cen H, He Y. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality[J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18(2): 72-83.
- 2 Larrechi M S, Macho S. Near-infrared spectroscopy and multivariate calibration for the quantitative determination of certain properties in the petrochemical industry[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(2): 799-806.
- 3 Luypaert J, Massart D L, Heyden Y V. Near-infrared spectroscopy applications in pharmaceutical analysis[J]. Talanta, 2007, 72(3): 865-883.
- 4 Perrey S. Non-invasive NIR spectroscopy of human brain function during exercise[J]. Methods, 2008, 45(4): 289-299.
- 5 Mclauchlin A R, Ghita O, Gahkani A. Quantification of PLA contamination in PET during injection moulding by in-line NIR spectroscopy [J]. Polymer Testing, 2014, 38(18): 46-52.
- 6 Gowen A A, O'Donnell C P, Cullen P J, *et al.*. Recent applications of chemical imaging to pharmaceutical process monitoring and quality control[J]. European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics, 2008, 69(1): 10-22.
- 7 Heise H M, Bittner A, Marbach R. Clinical chemistry and near infrared spectroscopy: Technology for non-invasive glucose monitoring [J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1998, 6(4): 349-360.
- 8 Yadav J, Rani A, Singh V, *et al.*. Prospects and limitations of non-invasive blood glucose monitoring using near-infrared spectroscopy [J]. Biomedical Signal Processing & Control, 2015, 18: 214-227.
- 9 He Ying, Zhang Yujun, Wang Liming, *et al.*. Laser technology for CO₂ and H₂O on-line detection in large-scale region[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(1): 0115003.
何莹, 张玉钧, 王立明, 等. 大尺度区域CO₂和H₂O的激光在线检测技术[J]. 中国激光, 2014, 41(1): 0115003.
- 10 Yao Lu, Liu Wenqing, Liu Jianguo, *et al.*. Research on open-path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(2): 0215003.
姚路, 刘文清, 刘建国, 等. 基于TDLAS的长光程环境大气痕量CO监测方法研究[J]. 中国激光, 2015, 42(2): 0215003.
- 11 Sharma S, Goodarzi M, Ramon H, *et al.*. Performance evaluation of preprocessing techniques utilizing expert information in multivariate calibration[J]. Talanta, 2014, 121: 105-112.
- 12 Trygg J, Wold S. Orthogonal projections to latent structures (O-PLS)[J]. Journal of Chemometrics, 2002, 16(3): 119-128.
- 13 Dong Haisheng, Zhang Lifan, Zhong Yue, *et al.*. Determination of serum triglyceride content by Fourier near infrared spectroscopy and partial least squares[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(s1): s130001.
董海胜, 张丽芬, 钟悦, 等. 傅里叶变换近红外光谱结合偏最小二乘法测定血清甘油三酯含量[J]. 光学学报, 2014, 34(s1): s130001.
- 14 Feng F, Wu Q, Zeng L. Rapid analysis of diesel fuel properties by near infrared reflectance spectra[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 149: 271-278.
- 15 Ramasahayam S, Koppuravuri S H, Arora L, *et al.*. Noninvasive blood glucose sensing using near infra-red spectroscopy and artificial neural networks based on inverse delayed function model of neuron[J]. Journal of Medical Systems, 2015, 39(1): 1-15.

- 16 Wang Shutao, Zeng Qiuju, Song Haobing, *et al.*. Signal denoising method based on the SVM filter absorption methane detection[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(9): 0915001.
王书涛, 曾秋菊, 宋浩兵, 等. 基于SVM滤波器的吸收式甲烷检测的信号去噪方法[J]. 中国激光, 2014, 41(9): 0915001.
- 17 Song Jia, Li Chenliang, Xing Gaoyang, *et al.*. Study on analyzing active ingredient of *Marasmius androsaceus* via radial basis function neural network combining with near infrared spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(12): 1230001.
宋佳, 李臣亮, 邢高扬, 等. 径向神经网络结合近红外光谱技术分析安络小皮伞发酵组分的研究[J]. 光学学报, 2014, 34(12): 1230001.
- 18 Cai J, Wang Y, Xi X, *et al.*. Using FTIR spectra and pattern recognition for discrimination of tea varieties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 78: 439–446.
- 19 Mabood F, Al-Harrasi A, Boqué R, *et al.*. Determination of sucrose in date fruits (*Phoenix dactylifera* L.) growing in the Sultanate of Oman by NIR spectroscopy and multivariate calibration[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 150: 170–174.
- 20 Zhu Shanying, Cao Huimin, Xie Qinlan, *et al.*. Research of optical fiber H₂O sensor based absorption spectroscopy[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2012, 31(10): 31–33.
朱珊莹, 曹汇敏, 谢勤岚, 等. 基于光谱吸收的光纤水分传感器研究[J]. 传感器与微系统, 2012, 31(10): 31–33.
- 21 Liu Y, Cai W, Shao X. Intelligent background correction using an adaptive lifting wavelet[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2013, 125: 11–17.
- 22 Shan R, Zhao Y, Fan M, *et al.*. Multilevel analysis of temperature dependent near-infrared spectra[J]. Talanta, 2015, 131: 170–174.
- 23 Lü C, Chen L, Yang Z, *et al.*. Two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) variable selection for near-infrared microscopy discrimination of meat and bone meal in compound feed[J]. Applied Spectroscopy, 2014, 68(8): 844–851.
- 24 Mignani A G, Ciaccheri L, Gordillo B, *et al.*. Near-infrared spectroscopy and pattern-recognition processing for classifying wines of two Italian provinces[C]. SPIE, 2014, 9106: 91060G.
- 25 Sulub Y, Small G W. Spectral simulation protocol for extending the lifetime of near-infrared multivariate calibrations[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(3): 1208–1216.
- 26 Chen Y, Chen W, Shi Z, *et al.*. A reference-wavelength-based method for improved analysis of near-infrared spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2009, 63(5): 544–548.
- 27 Cui Houxin. Research on Key Problems in the Practical Use of Absorption Spectroscopy[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006: 20–28.
崔厚欣. 吸收光谱法在实际应用中的关键问题的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006: 20–28.
- 28 He Z, Zhu G. Variation of absorption coefficient of glucose water in consideration of water displacement[J]. Advanced Materials Research, 2011, 159: 358–362.
- 29 Chu Xiaoli. Molecular Spectroscopy Analytical Technology Combined with Chemometrics and Its Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 41.
褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 41.
- 30 Bro R, Smilde A K. Centering and scaling in component analysis[J]. Journal of Chemometrics, 2003, 17(1): 16–33.

栏目编辑: 吴秀娟