

文章编号: 1672-8785(2013)08-0037-07

用多位置多光程漫透射光谱法分析复杂溶液的 Monte Carlo 仿真研究

李威¹ 张强武²

(1. 天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072 ;

2. 广东工业大学信息工程学院, 广州 510006))

摘 要: 为了进一步提高复杂溶液成分的分析能力和提取更多吸收组分和散射组分的光谱信息, 采用多位置多光程漫透射光谱方法对复杂溶液的成分进行了定量分析。实验构建了成分含量不同的 100 种混合溶液, 并采用蒙特卡洛 (Monte-Carlo, MC) 方法仿真了 650 nm~1000 nm 波段的近红外光通过复杂溶液的多位置多光程的透射光谱分布数据。利用偏最小二乘回归的建模方法分别建立了同一光程中心点光谱数据、同一光程多位置光谱数据和多位置多光程光谱数据与复杂溶液中脂肪乳溶液成分含量的模型。通过比较得出, 增加径向不同位置的光谱数据和多个光程长的光谱数据, 可以提高复杂溶液中物质成分的建模精度和预测能力。

关键词: 近红外光谱; 多位置多光程; 定量成分分析; 蒙特卡洛仿真; 偏最小二乘

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2013.05.008

Monte Carlo Simulation Study of Measurement of Complex Solution by Multi-position and Multi-optical Path Diffuse Transmission Spectroscopy

LI Wei¹, ZHANG Qiang-wu²

(1.State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments,
Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Information Engineering, Guangdong University of Technology,
Guangzhou, 510006)

Abstract: To further improve the ability of analyzing complex solution composition and extract more spectral information about absorption and scattering component, a multi-position and multi-optical path diffuse transmission spectroscopy is used to analyze complex solution composition quantitatively. 100 kinds of fixed solution containing different composition are formed in an experiment. The multi-position and multi-optical path transmission spectral distribution data of the near infrared light in the waveband from 650 nm to 1000 nm passing through the complex solution are simulated by using the Monte-Carlo (MC) method. A partial least square regression modeling method is used to model the spectral data at the central point in one optical path, the spectral data in multi-positions in one optical path and the spectral data in multi-positions and multi-optical paths with intralipid solution ingredients in the complex solution respectively. It is derived by comparison that the modeling accuracy and prediction of

收稿日期: 2013-08-20

作者简介: 李威 (1990-), 男, 湖北汉川人, 硕士生, 主要从事精密智能仪器、生物医学信息检测方面的研究。

E-mail: liw@tju.edu.cn

the composition in complex solution can be improved by increasing the spectral data in different radial positions and the spectral data in multi-optical paths.

Key words: multi-position, multi-optical path ; quantitative composition analysis; Monte Carlo simulation; partial least square

0 引言

近红外光谱分析技术在溶液分析中占有非常重要的地位。它具有分析速度快、无损、成本低、稳定性好等优点,因此在生物医学^[1]、化工^[2]、食品^[3]等领域有着较广泛的应用。在复杂溶液分析方面,常规的光谱分析方法存在谱带重叠严重、多重线性、信噪比低的问题,研究人员采用了变光程长方法^[4]、高光谱技术^[5]等以改善这些问题。高光谱技术能够采集物体的漫透射或漫反射二维平面不同位置的光谱信息,与仅利用单一模式光子信息的传统光谱方法相比有很大的优势。该技术利用被测物质中散射系数随溶液浓度变化和各向异性因子随波长变化的信息,可提高光谱数据的信噪比、建模精度和可靠性。在实际的测量条件下,强吸收物质的最佳精确光程长很难得到,多组分测量中不同组分对应的最佳光程长也很难选择。有的研究人员采用多光程长的光谱对血糖等具体的血液成分进行了实际测量^[6],他们利用血液中各个不同组分对应不同光程长的光谱数据建立了很好的预测模型。然而,采取多位置多光程长的光谱信息进行溶液检测的研究还未见报道。

本文用多位置光谱结合多光程长光谱的方法分析复杂溶液。通过 Monte Carlo 仿真模拟 650 nm~1000 nm 波长范围内的光子在不同浓度的复杂溶液(印度墨水和生物组织模拟液 Intralipid-10% 之间的配比组成)中的传输情况,得出了不同浓度的溶液在不同的光程长条件下径向分布的透射光谱。在叠加不同环境的噪声条件下,采用偏最小二乘建模方法,比较采用多位置与单一点、多光程与单一光程的光谱数据进行建模的精度,进而证明采用多位置多光程的漫透射光谱分析复杂溶液的可行性。

1 仿真方法及相关理论

1.1 MC 统计模型仿真方法

MC 模拟是目前物理领域广泛应用于处理粒子输运问题的随机统计方法。这种方法首先根据现实现象建立或模拟一个概率模型,通过一系列的随机数来模拟这个现象,然后限制某些数据的取值范围,通过观察和抽样实验来计算所需要的参数的统计特征,最后求解近似值。Lihong V. Wang 等人^[7]在 1995 年编写了通用于 PC 上面的 MC 程序,该程序可用于多层组织内光的传播过程模拟和特性参数计算。Monte-Carlo 光传输模型将光辐射处理成光子流,其中每个光子根据生物组织的光学参数(吸收系数、散射系数和各向异性因子)和边界条件按照与其物理行为相一致的规律和生物组织随机发生作用,如随机行走、散射和吸收等,通过对这些随机事件的追踪和统计获得最后的光子数。

1.2 复杂溶液的光学参数与浓度

复杂溶液与生物组织体类似,其中粒子的直径一般在几纳米到几百纳米之间。粒子的直径大小与光波段相接近,当光照射进入复杂溶液时,光子与粒子的相互作用会发生散射现象。因此,可以将复杂溶液看作是生物组织,利用 MC 方法模拟光在复杂溶液中的传播,复杂溶液的特性便可以由折射率 n 、吸收系数 μ_a 、散射系数 μ_s 、各向异性因子 g 等参数定量描述。

目前,在复杂混合溶液的检测中,根据采用的测量技术选择对应的光传输模型以及反演算法,对漫透射光谱或漫反射光谱进行计算,可获得实际介质溶液的吸收系数 μ_a 和约化散射系数 μ_s' ($\mu_s' = (1-g)\mu_s$)、各向异性因子 g 等光学参数,最后通过线性拟合等算法可求出溶液中成分的浓度。为了方便模拟复杂溶液,我们用光学参数和溶度关系已知的印度墨水和生物组织模拟液 Intralipid-10% 配比组成复杂溶液,通过 Monte Carlo 模拟 650 nm~1000 nm 波段的光子在不同浓度的复杂溶液中的传输情况,得到了不

同浓度复杂溶液在不同光程长条件下的透射光谱径向位置分布。

2 仿真实验过程

2.1 仿真溶液光学参数选取

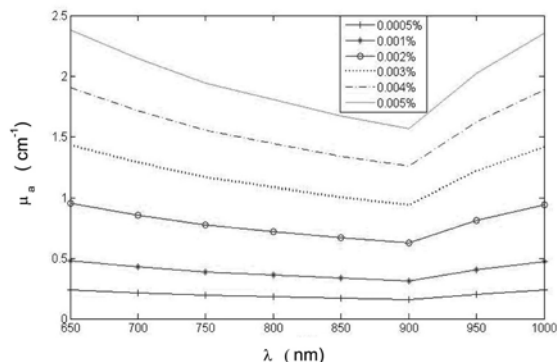


图 1 不同浓度的印度墨水在 650 nm~1000 nm 的吸收系数

印度墨水的散射效应非常微弱, 稳定性很高。它具有很大的吸收系数, 吸收特性与其溶液中的含量成线性关系。因而可以用蒸馏水稀释来改变其吸收性质。印度墨水常被用来模拟生物组织对颗粒的吸收。0.0005%~0.005% 的印度墨水的吸收系数 μ_a 在 650 nm~1000 nm 波段的变化如图 1 所示。

脂肪乳溶液是静脉输液用的乳剂, 由精制大豆油和精制卵磷脂所组成。脂肪乳溶液与光的作用表现为强烈的散射作用, 几乎没有吸收作用。溶液中起散射作用的是均匀悬浮在水中的脂肪粒子, 起吸收作用的主要是水。在不同浓度的脂肪乳溶液中, 水的绝对含量非常高, 由水引起的吸收变化可以忽略。Hugo J. van Staveren 等^[8] 根据 Mie 散射理论计算得出了 Intralipid-10% 在 400 nm~1100 nm 波段的散射系数和各向异性因子, 如式 (1)、式 (2) 和图 2 所示。

$$\mu_s(\lambda) = 0.16(\lambda \times 10^{-3})^{-24}(\text{cm}^{-1}/(\text{mL}/\text{L}))(\pm 6\%) \quad (1)$$

$$g(\lambda) = 1.1 - 0.58\lambda \times 10^{-3}(\pm 5\%) \quad (2)$$

式中, λ 的单位是 nm, μ_s 的单位为 cm^{-1} ; g 无量纲, 其值不随溶液的溶度而变化。

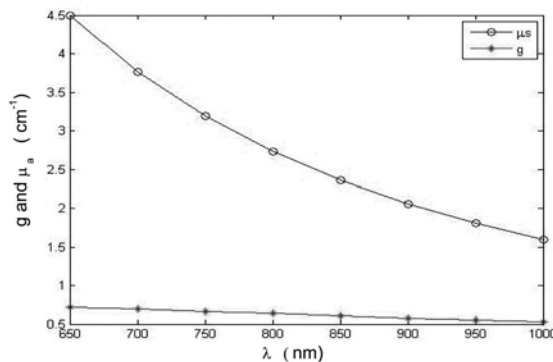


图 2 单位浓度的脂肪乳溶液在 650 nm~1000 nm 的散射系数和各向异性因子

2.2 仿真实验设计

表 1 0.001% 的印度墨水和 1% 的脂肪乳混合溶液的光学特性参数

λ/nm	μ_s/cm^{-1}	μ_a/cm^{-1}	g
650	4.499124	0.475990	0.723
700	3.766038	0.428673	0.694
750	3.191339	0.387713	0.665
800	2.733405	0.360877	0.636
850	2.363277	0.334040	0.607
900	2.060336	0.313560	0.578
950	1.809603	0.404660	0.549
1000	1.600000	0.471047	0.523

模拟仿真实验采取单层有限长的几何模型。光源为无限细窄的光束, 取圆柱坐标系 (r , θ , z), 介质界面取为 $z=0$, 正方向指向溶液介质之中, 空间中建立三维栅格单元, 径向 r 方向的间隔为 0.002 cm, 即 20 μm , 取值范围为 0.6 mm。实验中采取 0.5 mm、1.0 mm、1.5 mm、2.0 mm 的光程长度, z 方向的间隔为 0.002 cm, 代表实验中实际比色皿的样品厚度。本工作研究对象为透射光的分布, 因此只提取仿真模型中代表透射光分布的物理量 $T_t(r)$, 并对其计算模拟。文中所采用的 MC 程序为 Erik Alerstam 等编写的适用于 GPU 上改进的 CUD-AMCML 程序^[9], 折射率 $n=1.35$, 模拟光子数为 107。实验中采取 0、0.001%、0.002%、0.003% 四种浓度的印度墨水和 1%~25% 浓度的生物组织模拟液 Intralipid-10%, 共 100 种样本溶液。在

650 nm~1000 nm 的区间内以 50 nm 为间隔选择了 8 个波长点, 根据各种浓度的印度墨水和生物组织模拟液配比对应的吸收系数、散射系数以及各向异性因子的值 (见表 1)。表 1 中仅列出 0.001% 的印度墨水和 1% 的生物组织模拟液在 8 个波长点的值, 通过 Monte Carlo 仿真, 提取各个波长条件下不同浓度的溶液的透射光分布参数。

3 仿真实验数据处理与讨论

3.1 仿真数据初步分析

通过 Monte Carlo 仿真计算可以得到在 650 nm~1000 nm 波长范围内不同浓度的溶液在不同光程条件下的透射光强分布 (对模拟得到的光子数取以 10 为底的对数), 如图 3、图 4 所示。图中的图像点越亮, 说明该点的光强越强。

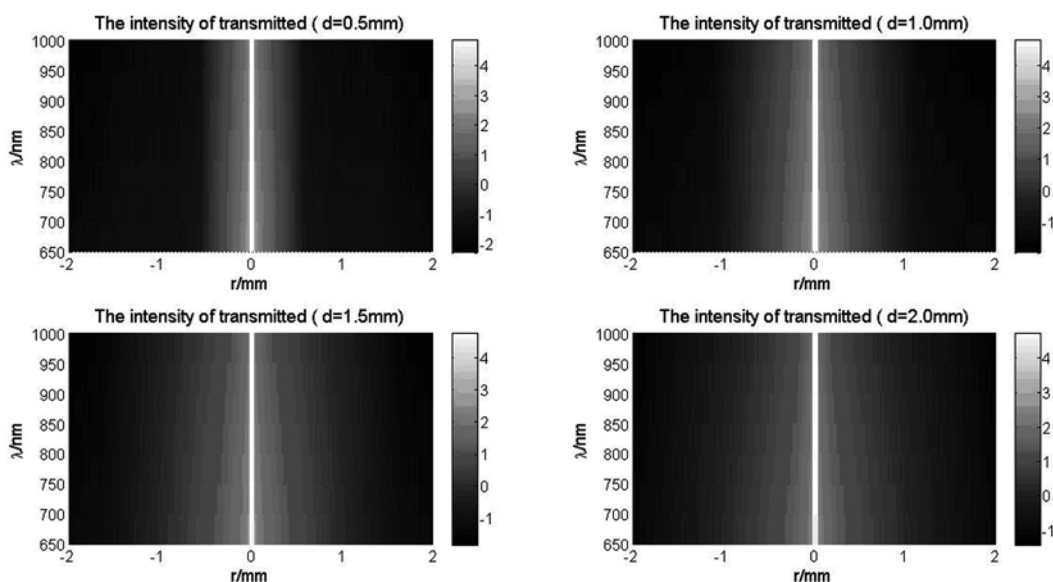


图 3 不同光程长下透射光谱的强度分布

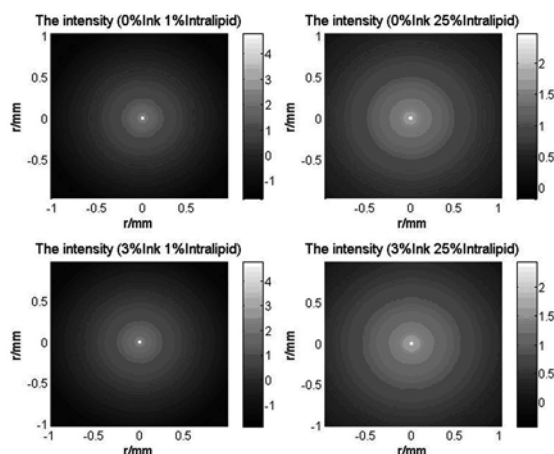


图 4 同一光程下不同浓度的溶液的透射光谱强度分布

图 3 是在 650 nm~1000 nm 波段内 0.001% 的印度墨水和 1% 的 Intralipid-10% 的混合溶液分

别在 0.5 mm、1.0 mm、1.5 mm 和 2.0 mm 四个光程的径向不同位置上的透射光分布。可以看出, 在同一浓度的复杂溶液中, 随着光程的增加, 透射光强沿径向的分布越来越宽; 在 850 nm 附近, 光强随半径的减小最慢。不同波长的光经过不同的光程长沿径向的分布也不同。

图 4 所示为模拟 850 nm 的光分别在 0%、0.003% 的印度墨水和 1%、25% 的 Intralipid-10% 配比的四种混合溶液在 1.0 mm 光程条件下的透射光强随径向位置的分布。可以看出, 随着 Intralipid-10% 的浓度增加, 透射光强沿径向的分布越来越宽, 但同时光强的强度下降了 2 个数量级。在同一光程和等量 Intralipid-10% 浓度下, 随着印度墨水浓度的增加, 中心透射位置处的光强会减弱。

由上面的初步分析可以得知, 通过不同光程的不同浓度溶液的透射光强径向分布会不同。本工作采用近红外光谱分析最为常用的多元回归方法—偏最小二乘 (Partial Least Squares, PLS) 回归, 对多位置光谱和多光程光谱与溶液中 Intralipid-10% 的浓度建立模型, 再进行定量分析。

3.2 同一光程多位置采集与中心点采集数据建模比较

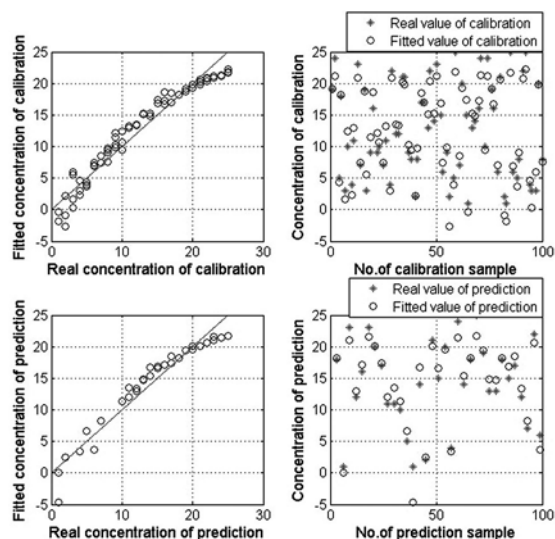


图 5 中心点单数据建模的校正集和预测集 (光程 $d=0.5$ mm)

模拟实际实验, 提取光程 d 为 0.5 mm 的透射光谱, 分别提取中心点的采集数据和从中心点

间隔为 0.04 mm 到 0.6 mm 共 15 个点的多位置数据。把 100 种样本溶液按照 2:1 的比例随机分为两部分, 作为训练集 (校正集) 和预测集, 其中训练集 75 例, 预测集 25 例。通过对光谱分布强度 (光子数的对数) 与复杂溶液中 1%~25% 浓度范围的 Intralipid-10% 成分建立模型并作预测, 通过模型的交叉验证均方根参数选取最佳主成分数, 最后将校正集相关系数 (R_c^2)、校正集均方根误差 (RMSEC)、预测集相关系数 (R_p^2) 和预测集均方根误差 (RMSEP) 作为预测质量的评定参数。相关系数越大, 均方根误差越小, 表明模型的预测能力越强。

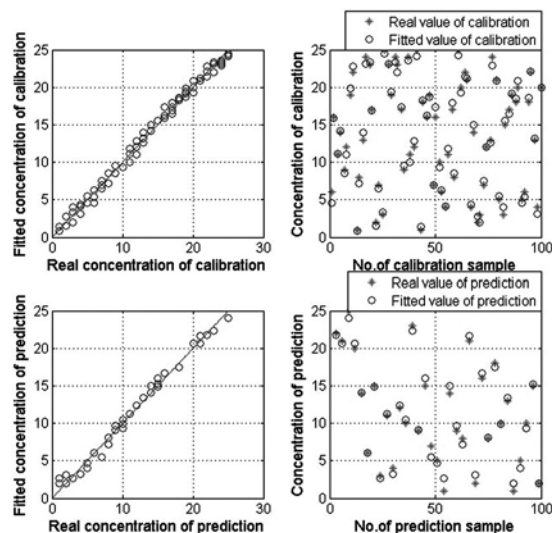


图 6 多位置数据建模的校正集和预测集 (光程 $d=0.5$ mm)

表 2 同一光程中心点单数据与多位置数据建模的校正集和预测集数据的比较

SNR	采集数据分布	R_c^2	RMSEC	R_p^2	RMSEP
5	中心点	0.9229	3.8327	0.8861	5.1389
	多位置	0.9824	1.9425	0.9787	2.0396
10	中心点	0.9394	3.6075	0.9728	3.6601
	多位置	0.9921	1.2903	0.9888	1.4472
20	中心点	0.9626	2.6663	0.9626	2.5347
	多位置	0.9928	5.6200	0.9921	1.3567

采集中心点的光强数据, 测量 150 次, 同时采集 $0\sim 0.6$ mm 共 15 个点的多位置数据, 测量 10 次 (总体数据量与上部分数据量相同)。当叠加的高斯白噪声信噪比 (SNR) 分别为 5、10 和

20 之后, 将平均处理后的数据作为最终采集光强, 并利用 PLS 回归进行建模。

图 5 和图 6 分别是 $d=0.5$ mm 光程时透射光中心点和不同空间分布采集数据与复杂

溶液中 Intralipid-10% 成分浓度的建模分析图 (SNR=10)。表 2 为信噪比 SNR=5 、 10 和 20 时在同一光程 d=0.5 mm 条件下中心点采集数据与多位置采集数据建模的校正集和预测集的相关评价参数。

从图 5、图 6 和表 2 可以看出, 随着信噪比的提高, 模型的校正集相关系数(R_c^2)和预测集相关系数(R_p^2)相应提高, 校正集的均方根误差 (RMSEC)和预测集的均方根误差(RMSEP)相应减小。在同一信噪比条件下, 不同空间分布采集数据的建模分析比单一中心点采集数据建模的精度显著提高。虽然仿真是理想实验, 单个光程中心点数据建模可以达到 0.9 左右的相关系数, 但从中可以看出采取多位置的数据点可提高模型的预测精度。

3.3 多光程多位置采集与单一光程多位置采集数据的建模比较

为了进一步探寻不同光程不同位置的光谱与复杂溶液成分的关系, 分别采集了 0.5 mm 、 1.0 mm 、 1.5 mm 、 2.0 mm 四个光程条件下的透射光强沿中心点径向 0~0.6 mm 共 15 个点的分布光强数据, 测量 10 次。当叠加的高斯白噪声 SNR 分别为 5 、 10 和 20 之后, 将经平均处理后

的数据作为最终采集光强, 并采用 PLS 算法进行回归建模分析。图 7 所示为四个光程条件下不同空间分布采集数据与复杂溶液中 Intralipid-10% 成分的建模分析图 (SNR=10)。表 3 为单个光程多位置采集的数据建模与多个光程多位置采集的数据建模的校正集和预测集的相关评价参数。

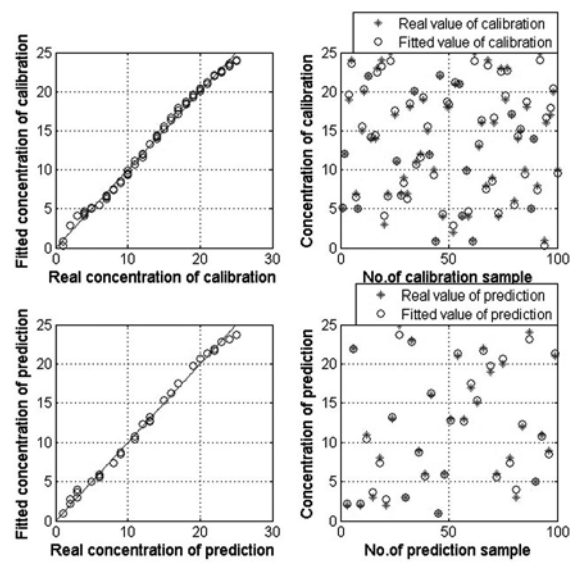


图 7 不同光程长多位置数据建模的校正集和预测集 (光程 d=0.5 mm 到 2.0 mm)

表 3 不同光程 (光程 d=0.5mm 到 2.0mm) 多位置数据建模的校正集和预测集数据的比较

SNR	采集数据分布	R_c^2	RMSEC	R_p^2	RMSEP
5	单光程	0.9824	1.9425	0.9787	2.0396
	多光程	0.9950	0.9472	0.9901	1.4753
10	单光程	0.9921	1.2903	0.9888	1.4472
	多光程	0.9955	0.9135	0.9932	1.3272
20	单光程	0.9928	5.6200	0.9921	1.3567
	多光程	0.9980	0.6247	0.9959	0.9692

对比图 6 和图 7, 如表 3 所示, 可以看出, 随着信噪比的提高, 模型校正集的相关系数(R_c^2)和预测集的相关系数(R_p^2)相应提高, 校正集的均方根误差 (RMSEC)和预测集的均方根误差 (RMSEP)相应减小。在同一信噪比条件下, 多光程空间分布采集数据的建模分析比单一光程采集数据的建模精度明显提高。从中可以看出,

采集多光程多位置的光谱数据可以提高模型的预测精度, 并可对复杂溶液进行有效分析。

4 结论

复杂溶液中的物质成分浓度分析对于很多行业都具有至关重要的作用。但由于光在复杂溶液中传播的复杂特性以及多种外界因素的干

扰,对复杂溶液中的单一成分很难进行光谱定量分析。本工作构建了 100 种由印度墨水和脂肪乳溶液组成的成分含量不同的混合溶液,通过 MC 方法仿真了 650 nm~1000 nm 波段的近红外光通过不同浓度溶液的多位置多光程的透射光谱分布。与通常的单一光程中心点光谱采集相比,多位置多光程的透射光谱分布携带了更多关于吸收组分和散射组分的信息。利用偏最小二乘的建模方法,初步进行了复杂溶液的定量分析的仿真研究。比较得出,采取多位置多光程的透射光谱数据进行建模,可比通常的单一光程单点采集数据建模提高建模精度和预测精度。

参考文献

- [1] Friebe M, Helfmann J, Netz U, et al. Influence of Oxygen Saturation on the Optical Scattering Properties of Human Red Blood Cells in the Spectral Range 250 to 2000 nm [J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2009, 14(3): 034001-6.
- [2] Annabel C. Murphy. Metabolic Engineering is Key to a Sustainable Chemical Industry [J]. (Review Article) *Natural Product Reports*, 2011, 28(8): 1406-1425.

(上接第 19 页)

[工况 2] 在 X、Y、Z 方向上分别施加 1 g 惯性载荷和 5 ℃ 温升。

表 2 和表 3 分别列出了反射镜系统的主反射镜在自重及温度载荷作用下的面形变化情况。

从分析数据上来看,反射镜组件的一阶谐振频率并不是非常高,但基本上可以达到使用要求,远高于相机基频;反射镜的面形误差也在允许范围之内。

4 结束语

空间遥感相机的反射镜支撑技术是遥感相机的关键技术之一。在主反射镜的设计阶段,应充分考虑影响主反射镜面形精度的各个因素。在满足反射镜支撑需求的前提下,应简化支撑结构,降低组件质量。本文基于三点定位原理和

- [3] Lee C, Smith J, Sprengel M, et al. an Assessment of the Effectiveness of Acupuncture for the Trauma Spectrum Response: Results of a Rapid Evidence Assessment of the Literature [J]. *Complementary and Alternative Medicine*. 2012: 12(Suppl 1): O12.
- [4] 朱大洲, 籍保平, 史波林, 等. 基于小波变换的苹果汁多光程近红外光谱信息提取研究. [J]. *红外与毫米波学报*, 2009, 28(5): 371-375.
- [5] 熊婵, 林凌, 王蒙军等. 多维漫透射光谱提高复杂混合溶液分析能力 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(8): 2194-2199.
- [6] 李刚, 刘玉良, 林凌, 等. 采用多光程长建模方法检测血液成分含量 [J]. *分析化学*, 2007, 35(10): 1495-1498.
- [7] Wang L H, Jacques S L, Zheng L Q. et al. MCML-Monte Carlo Modeling of Light Transport in Multilayered Tissues [J]. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 1995, 47(2): 131-146.
- [8] Van Staveren H J, Moes C J M, Van Marle J, et al. Light Scattering in Intralipid-10
- [9] Alerstam E, Svensson T, Andersson-Engels S, et al. Parallel Computing with Graphics Processing Units for High-speed Monte Carlo Simulation of Photon Migration [J]. *Journal of Biomedical Optics Letters*, 2008, 13(6): 060504.

双脚架结构设计的反射镜支撑形式,设计出了简单的支撑结构,降低了支撑结构的质量。在满足支撑主反射镜所需刚度的前提下,通过柔性结构设计解决了由于温度变化及装配应力而引起的反射镜面形精度下降的问题。

参考文献

- [1] Giesen P, Folgering E. Design Guidelines for Thermal Stability in Opto-mechanical Instruments [C]. *SPIE*, 2003, 5176: 126-134.
- [2] 王忠素, 翟岩. 空间光学传感器反射镜柔性支撑的设计 [J]. *光学精密工程*, 2010, 18(8): 1833-1840.
- [3] 辛宏伟, 关英俊, 李景林, 等. 大孔径长条反射镜支撑结构的设计 [J]. *光学精密工程*, 2011, 19(7): 1560-1568.
- [4] 沈丽丽, 章亚男. 大口径非圆透镜的夹持设计 [J]. *光学仪器*, 2011, 32(5): 49-53.