

高光谱检测复杂混合溶液的 Monte Carlo 仿真研究

李刚¹, 熊婵¹, 李家星^{1,2}, 林凌¹, 佟颖³, 张宝菊^{3*}

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. 天津科技大学, 海洋科学与工程学院, 天津 300457

3. 天津师范大学物理与电子信息学院, 天津 300387

摘要 为了克服传统光谱检测复杂混合溶液的分析方法中光谱重叠严重、信噪比低的缺点, 本工作提出将高光谱法引入复杂混合溶液的检测。因为高光谱法可以利用多模式光子所携带的被测物质多种光学性质的信息进行溶液成分含量分析, 与传统光谱检测方法仅利用被测物质单一吸收特性的变化相比, 高光谱法同时还可利用空间信息增加光谱信号的信噪比, 提高建模精度和可靠性。为了验证高光谱检测复杂混合溶液的可行性, 本工作利用 Monte Carlo 模拟了脂肪乳 Intralipid-墨水 Ink 模型在 650~1100 nm 范围内漫反射光强的分布情况, 得到了复杂混合溶液的漫反射光强分布随波长变化有明显区别的现象, 证明了高光谱法能够同时利用被测物质多种光学特性(如吸收、散射、各向异性因子)随波长变化的关系提高光谱信号的信噪比, 有望显著增强对复杂混合溶液成分的分析能力。

关键词 复杂混合溶液; 高光谱; 漫反射; 蒙特卡罗仿真; 成分分析

中图分类号: R318.5 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-3014-04

引言

复杂混合溶液的检测涉及食品、医药、环保、农业等众多领域, 其应用不仅关系到相应的工农业产品的品质与生产效率, 还往往是关系到“国计民生”, 如食品安全等的重大问题。现代工农业生产需要快速、无损、可在线分析的检测技术, 用于监控和检测工农业产品以确保稳定的产品质量和食品、药品等的安全。

常用的光学检测方法多种多样, 已有很多成功应用于溶液检测的实例, 如: 液相色谱法质谱法用于检测农药残留量^[1]、旋光法用于糖浓度的检测^[2]、分光光度法用于水中余氯的检测^[3]等。其中, 基于 Lambert-Beer 定律的分光光度法(又称吸收光谱法)检测溶液的成分及含量应用广泛, 成果众多。但是由于大部分食品和农产品等在可见光和近红外区域为浑浊或不透明状态, 如牛奶就是一种复杂的混合溶液, 主要由水, 脂肪, 蛋白质, 乳糖, 柠檬酸和无机化合物构成。在这样的高散射介质中光的衰减不能简单地由 Lambert-Beer 定律充分描述, 因为牛奶中的化合物不仅吸收光, 同时它所含有的如脂肪和蛋白质等微粒也散射光, 散射光同样包含有被

分析物的有用信息。因此利用漫反射光谱技术(时间分辨、频域分辨或稳态漫反射测量技术)测得被测物质表面的漫反射光或漫透射光来反推被测物质的光学参量是研究复杂混合溶液较为常见的方法。Calhoun 和 Maeta 测量了牛奶和奶油冰淇淋混合物的折射率和衰减系数(散射系数和吸收系数之和)^[4]; Tobias 和 Ingemar 利用空域漫反射光谱技术对多分散散射液体进行了研究, 获得了描述它的两变量相函数^[5]; Jun Taniuchi 采用双波长光源和漫射光子密度波对不透明胶体混合物进行研究, 得到了其微粒尺寸和密度信息^[6]; Bordier 等对基于 Intralipid-20% 的偏振光散射现象进行了实验和建模^[7]。高光谱技术一般应用于遥感方向, 如监测水质^[8], 也有少部分应用于食品行业, 如检测农药残留^[9]等, 涉及到复杂混合溶液的检测的相关应用比较少。

本工作利用蒙特卡罗仿真验证高光谱法检测复杂混合溶液的可行性, 其中蒙特卡罗仿真的参数来自于实验中最常用的脂肪乳 Intralipid-墨水 Ink 模型, 经过对该模型在 650~1100 nm 波长范围内的蒙特卡罗仿真, 得到了该模型的漫反射光强分布图, 经分析得到了不同波长下漫反射光强分布显著不同的结果, 证明了高光谱技术可以同时得到被测物质吸收系数、散射系数和各向异性因子的信息, 显著提高了光谱

收稿日期: 2011-02-21, 修订日期: 2011-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(30973964)和天津市应用基础及其前沿技术研究计划项目(10JCYBJC00400)资助

作者简介: 李刚, 1959年生, 天津大学精密仪器与光电子工程学院教授 e-mail: ligang59@tju.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: wdxzjbj@163.com

数据的信噪比,为利用高光谱检测复杂混合溶液奠定了基础。相对于传统的光学检测方法仅利用被测物质吸光度的变化,高光谱技术不仅包含了吸光度随波长变化的信息,同时携带了被测物质中散射系数和各向异性因子随波长变化的信息,因此,高光谱技术检测复杂混合溶液与过去采用单一模式光子信息的方法相比有很大的优势,多模式的光子携带了多种被测物质光学性质的变化特性,能够有效的提高光谱数据的信噪比,从而提高光谱数据的建模精度和可靠性,最终实现对复杂混合溶液的定量分析。

1 基本理论

1.1 蒙特卡罗模拟光子在复杂混合溶液中的传输

蒙特卡罗方法可以对结构复杂的光源、被测物质和探测器模型进行有效而准确的模拟,因此得到了非常广泛的应用。利用蒙特卡罗方法,根据复杂混合溶液的光学特性参数(吸收系数 μ_a 、散射系数 μ_s 和各向异性因子 g)和边界条件(折射率匹配或不匹配),追踪从光源入射到生物组织中的每一个光子的随机运动轨迹。将光子在复杂混合溶液中的反射、透射和吸收情况记录到对应的网格系统之中,从而获得所需复杂混合溶液的吸收分布、反射分布和透射分布等脉冲响应函数。蒙特卡罗模拟光子在复杂混合溶液中传输模型假设光子为弹道粒子,忽略光的波动性,如干涉和衍射效应;其他现象,如荧光效应等忽略不计;假设散射是弹性碰撞,光子的能量散射前后保持不变;且复杂混合溶液对光子的吸收不影响其光学特性。

1.2 复杂混合溶液的光学参数

复杂混合溶液中的微粒直径大多分布在 $1\sim 100\text{ nm}$ 之间,微粒直径大小与光的波长相近,所以当复杂混合溶液与光相互作用时,会发生散射现象。因此与研究光在生物组织中传播的两种基本现象一样,我们用吸收系数 μ_a 、散射系数 μ_s 、和各向异性因子 g 来定量描述光在复杂混合溶液中的传播。

现有的针对浑浊介质的检测,通常是附加测量表面探测光强的空间、频域或时间分布信息,即所谓的空间、频域或时间分辨测量技术,根据所采用的测量技术不同,利用相应的可描述浑浊介质表面光强的空间、频域或时间分布的光传输模型,并采用适当的反演算法由测得的表面漫反射光或漫透射光(目前多为漫反射测量方式)反推出浑浊介质的吸收系数 μ_a 和约化散射系数 μ'_s (满足公式 $\mu'_s = (1-g)\mu_s$),最后用最小二乘拟合或奇异值分解等算法从得到的吸收光谱中求出待测介质化学成分浓度的绝对值^[10, 11]。

利用蒙特卡罗模拟复杂混合溶液的漫反射光分布,通过样品在不同波长下的光学参数值,经蒙特卡罗仿真得到复杂混合溶液在不同波长下的漫反射光分布,从而证明高光谱检测复杂混合溶液的可行性。为了方便模拟复杂混合溶液的吸收系数、散射系数和各向异性因子等参数,本工作中采用了生物组织模拟液 Intralipid-墨水 Ink 组合来替代复杂混合溶液,利用样品光学参数随波长的变化^[12],获得该物质在不同波长下的漫反射光强分布的情况。

2 蒙特卡罗仿真过程

2.1 蒙特卡罗仿真参数

Intralipid 是一种临床常用的静脉注射营养液,其颗粒直径在 $0.1\sim 1.1\ \mu\text{m}$ 之间,对光表现出混浊特性且没有较强的吸收光谱段, Intralipid-10% 溶液中起散射作用的是均匀悬浮在水中的脂肪微粒,这种溶液对于光的吸收作用约等于 10% 的纯大豆油和 90% 水的吸收总和,由于水在不同浓度的溶液中的绝对含量很高但所占的比例相对变化不大,大多数情况下认为这种溶液的吸收是由水引起的,变化可以忽略。Stav-eren 等根据 Mie 散射理论给出了在 $400\sim 1\ 100\text{ nm}$ 范围内 Intralipid-10% 溶液的散射系数 μ_s 和各向异性因子 g 的计算公式^[12],如式(1)和(2)

$$\mu_s(\lambda) = 160(\lambda \times 10^{-3})^{-2.4} \quad (\pm 6\%) \quad (1)$$

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

式中, λ 单位为 nm, μ_s 单位为 cm^{-1} , g 无量纲。

印度墨水是一种碳色素的胶体悬液,它具有很大的吸收系数,稳定性较好,其吸收特性与其在溶液中的含量成线性关系,可通过简单加蒸馏水稀释的方法来改变其吸收特性,并且几乎没有任何散射作用。因此,根据文献中测得的 0.03% 的 India 墨水的吸收系数在 $650\sim 1\ 000\text{ nm}$ 区间内变化的现象,来模拟该实验样本的吸收系数的变化,如图 1。

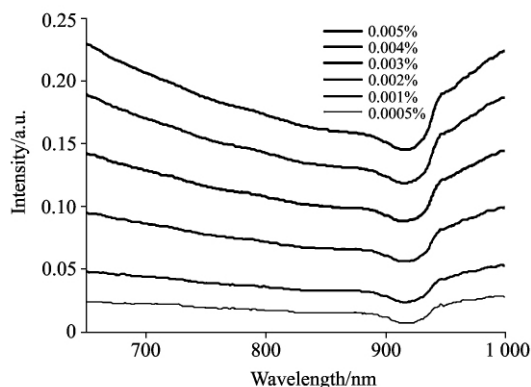


Fig 1 Absorption coefficient of the India ink

2.2 仿真实验

模拟实验采用半无限大单层的几何模型,光源为无限细光束连续入射介质表面,假设介质的光学性质对于 Z 轴柱面对称,模拟中使用圆柱坐标系 (r, θ, z) ,介质表面取为 $z = 0$,方向指向介质内。在空间建立 (r, θ, z) 的3维栅格,其中栅格在 r 方向的间隔为 0.02 cm ,取值范围为 2 cm 。蒙特卡罗模拟可同时估计多个物理量,本文的研究对象为漫反射光的分布,因此仅对代表漫反射光分布的蒙特卡罗仿真结果 $R_d(r)$ 进行讨论。若无特殊说明,文中所应用的蒙特卡罗程序为Wang^[11]等编写的MCML程序,模拟光子数 N 取 10^8 ,相对折射率 1.4 。

实验中,为了得到复杂混合溶液的空间漫反射波形随波长变化的特征,我们采用光学参数已知的模拟组织液 Intralipid-墨水 Ink 组合作为实验样本,在波长范围 $650\sim 1\ 000$

nm 的区间内, 以 10 nm 为波长区间, 选择了 36 个波长点, 根据 Intralipid-10% 以及 India 墨水所对应的吸收系数、散射系数和各向异性因子的值, 如表 1 所示(表中仅选取了具有代表性的 8 个波长), 通过 Monte Carlo 仿真, 得到了与波长相关的漫反射光强的分布。

Table 1 Optical parameters of the simulation tissue fluid

波长/nm	μ_a/cm^{-1}	μ_s/cm^{-1}	g
650	0.142 797	449.912 4	0.723
700	0.128 602	376.603 8	0.694
750	0.116 314	319.133 9	0.665
800	0.108 263	273.340 5	0.636
850	0.100 212	236.327 7	0.607
900	0.094 068	206.033 6	0.578
950	0.121 398	180.960 3	0.549
1 000	0.141 314	161.936 4	0.523

经过 Monte Carlo 计算, 我们得到了 Intralipid-10% 溶液在波长 650~1 000 nm 范围内的漫反射光强的分布图, 如图 2 所示, Z 轴为对数形式的漫反射光强分布图。

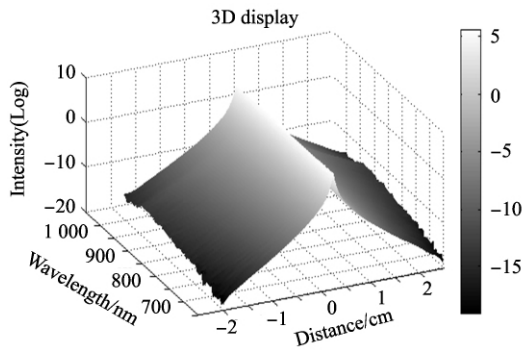


Fig 2 Distribution of diffuse reflectance

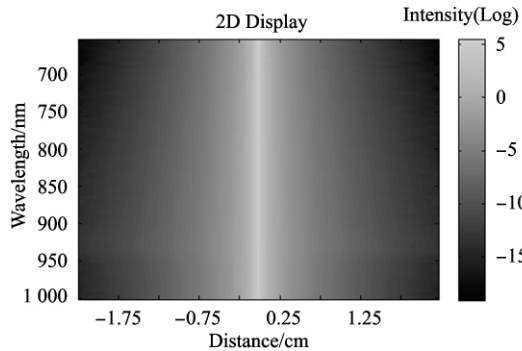


Fig 3 2D distribution of the diffuse reflectance

图 2 中漫反射光的分布半径为 0~2 cm, 波长范围 650~1 000 nm。由图 2 可知, 随着波长的增加, 漫反射光中心点的光强随之下降, 说明同一被测物, 在不同波长的情况下, 漫反射光强的最大值随之变化; 由图 2 可知, 漫反射光强沿半径方向下降的速度不一样, 由 650~900 nm 方向, 漫反射光强沿半径方向下降越来越慢, 达到 930 nm 左右的最高点之后, 至 1 000 nm 方向漫反射光强沿半径方向下降又逐渐增快。为了更清晰的描述漫反射光强沿半径方向的下降

随波长变化的区别, 如图 3 所示, 该图为强度为对数形式的漫反射光强的二维分布。

从图 3 中我们可以看到, 漫反射分布越靠近中心点处强度大, 随半径方向逐渐减小, 不同波长下漫反射的分布形式都不相同, 波长短的地方(650 nm), 漫反射分布的光强下降快, 向波长增加的方向逐渐减缓, 到达 900~950 nm 的区间内, 达到最缓, 而后又随波长增加而逐渐增快。这充分说明了, 同一被测物质的光学参数随波长的变化, 能够由其漫反射光强的分布中体现出来。图 4(a)和图 4(b)是在波长 650 和 930 nm 的情况下漫反射光强的分布。

从图 4 中可以看出, 当在 650 nm 的时候, 漫反射光强随距离下降的较快, 仿真图像的边缘较暗, 当在 930 nm 的时候, 漫反射光强随距离下降的较慢, 整幅图像显得比较明亮, 与 650 nm 的图像有明显的不同。两种波长下漫反射光强随距离的分布如图 5 所示。

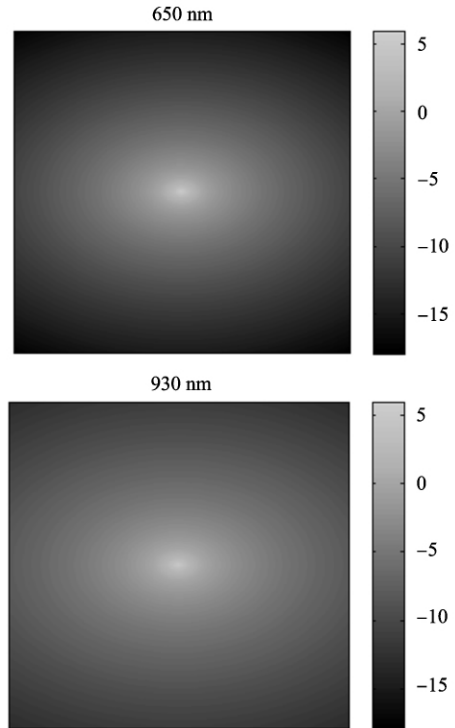


Fig 4 Distribution of the diffuse reflectance at 650 and 930 nm

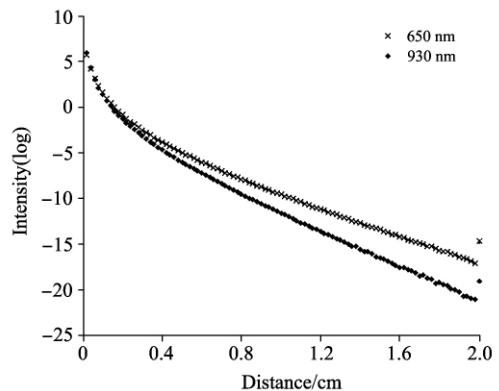


Fig 5 2D distribution at 650 and 930 nm

由 Monte Carlo 仿真的结果可知, 复杂混合溶液的光学参数随波长变化而变化, 实质上是复杂混合溶液的吸收特性、散射特性及各向异性因子在不同波长下体现不同。在光谱测量的过程中, 同时考虑吸收、散射和各向异性因子的变化对于被测物质的影响, 能够更加全面的获得被测物质光谱中所携带的成分、含量等信息, 有可能解决现有的光谱测量方法在对复杂混合溶液的成分分析中所遇到的特征光谱不明显、光谱重叠严重和信噪比低等问题。

3 结 论

本工作利用蒙特卡罗方法仿真了高光谱法检测复杂混合

溶液的过程, 即被测物质的多种光学参数随波长而变化导致了其漫反射光分布也随波长而变化的结果。这体现了高光谱法与传统光谱方法相比, 携带了更多有关被测物质光学特性的信息(如吸收、散射和各向异性因子), 提高了光谱数据的信噪比。根据已有的反演理论, 如解析解、蒙特卡罗逆运算等方式, 有望还原复杂混合溶液的吸收系数、散射系数及各向异性因子等随波长的变化, 即得到复杂混合溶液的吸收谱、散射谱和各向异性因子曲线, 进而有可能建立其吸收谱、散射谱等与复杂混合溶液的成分及浓度间的关系, 从而实现复杂混合溶液的成分及浓度的定量计算。因此, 高光谱检测复杂混合溶液具有非常大的研究前景, 能为简单、便捷的测量复杂混合溶液的成分及含量提供一种新思路。

References

- [1] LIU Min, DUAN Yu-shu, SONG Yuan-yuan, et al(刘 敏, 端裕树, 宋苑苑, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2006, 34(7): 941.
- [2] Wang Hong, Wu Baoming. 7th Asia-Pacific Conference on Medical and Biological Engineering, 2008, 19(8): 298.
- [3] JIANG Yan, CAO Yong-lin, ZHANG Zhen-hui(江 艳, 曹永琳, 张振辉). The Administration and Technique of Environmental Monitoring(环境监测管理和技术), 2004, 16(3): 48.
- [4] Calhoun W R, Maeta H, Roy S, et al. Journal of Dairy Science, 2010, 93(8): 3497.
- [5] Lindbergh T, Fredriksson I, Larsson M, et al. Optics Express, 2009, 17(3): 1610.
- [6] Taniguchi J, Murata H, Okamura Y. Jpn. J. Appl. Phys. 2007, 46(8): 2953.
- [7] Bordier C, Andraud C, Charron E, et al. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2009, 94(2): 347.
- [8] ZHU Li, YAO Yan-juan, WU Chuan-qing, et al(朱 利, 姚延娟, 吴传庆, 等). Geography and Geo-Information Science(地理与地理信息科学), 2010, 26(2): 81.
- [9] XUE Long, LI Jing, LIU Mu-hua(薛 龙, 黎 静, 刘木华). Acta Optica Sinica(光学学报), 2008, 28(12): 2277.
- [10] Qin J W, Lu R F. Postharvest Biology and Technology, 2008, 49(3): 355.
- [11] Wang L H, Jacques S L, Zheng L Q. Computer Methods and Programs in Biomedicine, 1995, 47(2): 131.
- [12] Hugo J van Staveren, Christian J M Moes, Jan van Marie, et al. Appl. Opt. 1991, 30(31): 4507.

Monte Carlo Simulation of the Determination of Complex Mixed Solution with Hyperspectral Technique

LI Gang¹, XIONG Chan¹, LI Jia-xing^{1, 2}, LIN Ling¹, TONG Ying³, ZHANG Bao-ju^{3*}

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

2. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China

3. College of Physics and Electronic Information, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China

Abstract In order to overcome the defects of overlapping spectrum and low signal-to-noise ratio in the analysis of the complex mixed solution with the traditional spectral method, the authors introduce hyperspectral technique to the analysis of complex mixed solution in the present article. The hyperspectral technique can use the information of the analytes carried by multi-mode photons to analyze the solution. Compared with the traditional methods that only use the absorption characteristics for analysis, the hyperspectral technique also use the space information to increase the spectral signal-to-noise ratio and to improve the modeling accuracy and reliability. To verify the feasibility of the analysis of complex mixed solution with hyperspectral technique, the authors take Monte Carlo simulation to simulate the distribution of the diffuse light of the Intralipid-Ink model in the range of 650 ~1 100 nm; the distribution of the diffuse light of the complex mixed solution is obviously different at different wavelengths. It is proved that the hyperspectral technique can use characteristic changes with the wavelengths of the analyte, greatly improve the signal to noise ratio, and has the potential to significantly enhance the ability of the component analysis of complex mixed solution.

Keywords Complex mixed solution; Hyperspectral; Diffuse reflection; Monte carlo simulation; Component analysis

* Corresponding author

(Received Feb. 21, 2011; accepted May 26, 2011)