

## 近红外漫反射光谱中散射对化学定量分析模型的影响

刘莉, 黄岚, 严衍禄, 王忠义\*

中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083

**摘要** 结合国内外研究发展现状, 分析了近红外光谱分析与检测技术中影响模型稳健性及预测模型精度的原因, 特别是散射的影响。阐述了近红外光与样品组织之间的相互作用机理, 及近红外光谱法定量分析模型中散射对漫反射光的影响, 总结了光学方法中光学特性参数(散射系数、吸收系数)的主要检测技术的研究进展。探讨了近红外光谱检测与分析技术为基础的定量模型中为改善、增强模型稳健性所用的方法及效果, 如中心化、附加散射校正(MSC)等预处理算法; 偏最小二乘法(PLS)、主成分回归方法(PCA)等不同的多元校正方法。采用现有的数据预处理方法, 可以改善散射对模型的稳健性的影响, 但要在浓度范围较大、样品物理状态复杂的情况下消除散射引起的模型预测误差仍需要探索新的方法。

**关键词** 近红外; 光学参数; 散射校正; 蒙特卡罗; 模型稳健性

**中图分类号**: O434.1    **文献标识码**: A    **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2290-06

### 引言

近红外漫反射光谱无损检测技术作为一种常用的检测方法<sup>[1-5]</sup>已经广泛应用于各个领域。实质上, 在近红外谱区, 吸收主要是基团的振动能态跃迁的倍频与合频吸收, 因此强度较弱而且谱峰重叠。但从测量技术上看, 近红外谱区的光线较容易穿透样品表面, 从而得到丰富的深层的吸收信号, 用于无损检测时分析速度快、成本低<sup>[6]</sup>。

基于化学计量学的分析方法通过扫描大量样品的光谱来建立化学值与光学信息的相关模型, 并用此模型来预测未知样品的化学值。这种方法忽略了光与样品之间的相互作用, 尤其是散射。所以建立的模型很容易受到样品均匀性、颗粒大小、温度、仪器等各种样品本身以及外界环境因素的影响, 校正这些影响并保证模型稳健性以及预测模型的精度是关键。

### 1 影响模型稳健性的主要因素——散射

影响化学成分定量分析模型稳健性及预测模型精度的因素很多, 主要有仪器参数、样品参数、制样参数和环境参数。王文真<sup>[7]</sup>在对同一蛋白质含量不同水分含量的小麦粉末进行光谱扫描时, 光谱呈现出一定的差异。周莹<sup>[8]</sup>研究了环境

湿度对苹果光谱的影响。实验表明, 在40%~80%范围内湿度对光谱的影响不显著。李军会<sup>[9-11]</sup>等研究了样品粒度引起的散射对模型的影响。通过实验认为, 在烤烟样品颗粒大小为40目左右且厚度大于1mm情况下, 样品的厚度对于测量产生的误差可以忽略不计; 且样品的颗粒度越小, 模型越稳定。谢丽娟等<sup>[12]</sup>通过实验认为在不同的分辨率下模型的精度不同, 但并没有呈现一定规律。

当样品浓度范围较大, 物理状态较为复杂时, 散射成为影响化学成分定量分析模型稳健性及预测模型精度的主要因素, 诸如样品颗粒度、装样条件等因素影响模型稳健性及预测模型精度的实质是改变了散射条件, 因此本文主要讨论散射问题。

### 2 削弱散射引起的误差的经典方法及效果

基于化学计量学的近红外定量分析方法将光与样品组织之间的相互作用都归结为样品中各组织成分引起的光谱变化, 即光谱中包含了由组织成分对光谱的贡献和由各种内在或外界因素引起的散射对光谱的贡献。为了在实际应用中建立预测能力好、抗干扰能力强的分析模型, 学者们用各种软硬件方法来减小这些误差<sup>[13]</sup>。硬件方面主要有选用高分辨率的仪器, 保证波长的准确性; 多次操作; 挑选均匀性较好的样品; 规范化操作保持装样时的松紧程度一致等。软件上

收稿日期: 2008-01-08, 修订日期: 2008-03-18

基金项目: 国家高技术研究发展计划“863”项目(2007AA10Z212, 2008AA10Z201)资助

作者简介: 刘莉, 1984年生, 中国农业大学信息与电气工程学院硕士生 e-mail: oymfliulistudent@163.com

\*通讯联系人 e-mail: wzyhl@cau.edu.cn

通过对光谱数据的各种预处理算法及回归算法来尽量消除由于样品本身或者外界条件所产生的误差,提高模型的稳健

性。用于建立数学模型的数据预处理方法主要有附加散射校正(MSC)、标准正态变量转换(SNV)等<sup>[14, 15]</sup>,如表 1 所示。

Table 1 Common methods of improving stability of model

提高模型稳健性的方法	适用范围	优点	缺点
硬件 (如选高精度仪器)	所有	去除高频噪声	成本高、费时费力
软件 滤波(傅里叶变换 <sup>[16]</sup> 、小波变换 <sup>[15]</sup> )	光谱采集数据较大	加快提取信息的过程,压缩数据,去噪声	小波变换优于傅里叶变换
校正法(MSC <sup>[17-21]</sup> , SNV <sup>[22]</sup> )	光谱与浓度线性关系较好	最大程度扣除随机变异	SNV 好于 MSC
降低分辨率 背景扣除、信号分离(平滑 <sup>[21]</sup> )	随机噪声均值为 0	消除随机噪声	造成信号失真,降低分辨率
基线扣除(导数 <sup>[21, 22]</sup> )	原光谱具有较高的信噪比	消除基线漂移、旋转的影响,提高分辨率	同时放大噪声信号
数据规范化(中心化、归一化)	对近红外光谱的标准化处理	消除光程等变化对光谱响应造成的影响	范围缩放受异常值影响很大

MSC 方法<sup>[13]</sup>的目的是校正每条光谱的散射并获得“理想”光谱。具体算法公式如下

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i / n \quad (1)$$

$$A_i = m_i \bar{A} + b_i \quad (2)$$

$$A_{i(MSC)} = (A_i - b_i) / m_i \quad (3)$$

(1)~(3)式中,  $A_i$  为第  $i$  个样品的光谱;  $m_i$  和  $b_i$  是第  $i$  个光谱与平均光谱  $\bar{A}$  线性回归的斜率与截距,其中  $m_i$  的大小反映样品的均匀性,  $b_i$  的大小反映样品独特反射作用(即附加效应)。调整  $m_i$  和  $b_i$ ,可以减小样品光谱差异,且尽量保留原有与化学成分有关的信息。

学者们研究了各种预处理算法以及回归算法对改善模型稳定性及预测模型精度的效果。其中 Isaksson 和 马广<sup>[17-19, 21, 23-26]</sup>等研究了 MSC 对模型的改进效果。实验表明,应用 MSC 的模型比不用 MSC 的模型有一定的改善作用。如图 1 是赵强<sup>[18]</sup>分析附加散射校正对烟叶样品模型的影响。(a)是附加散射校正前的光谱图,(b)是附加散射校正后的光谱图。吴静珠<sup>[23]</sup>等的实验表明,矢量归一化可以较好的改善样品稀疏时由于不均匀引起的误差。而马广<sup>[26]</sup>等在检测大白桃糖度中指出 MSC 和 SVN 可以有效地消除由颗粒大小不均匀引起的散射误差,从而提高模型的稳健性。在对回归算法的研究中,吴迪<sup>[27]</sup>等用主成分分析结合 BP 神经网络的方法,检测模型达到了 100% 的识别率以及 88% 的正确率。王卫东<sup>[22]</sup>等的实验表明,PLS 效果最好,其次为多元线性回归(MLR),PCR 最差,但差别不大。

由此可见,在光谱数据预处理算法以及回归算法的研究中,学者们做了大量的研究<sup>[11, 28-37]</sup>。各种光谱数据的预处理算法以及回归算法对模型的稳健性及精度都有着一定的影响,可以在一定程度上提高模型精度,但是效果并不显著。而且对于不同的样品,要对其进行各种预处理算法以及回归算法的组合试验,才能挑选出最适合的建模方法。实质上,上述这些方法是将散射归结为光谱中的背景因素,期望应用数学算法消弱散射对模型的影响,但都不能从本质上解决由于样品颗粒度以及均匀性等造成的散射变化而引起误差的问

题。

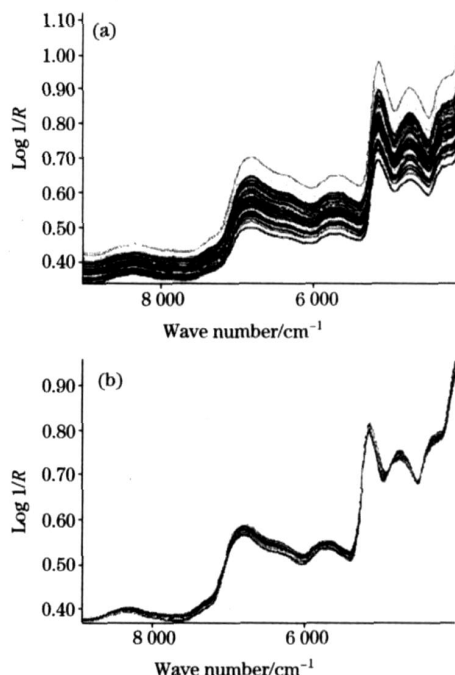


Fig 1 (a) Absorbance spectra of 50 tobacco samples<sup>[18]</sup>; (b) MSC spectra of tobacco<sup>[18]</sup>

### 3 近红外漫反射光谱法中散射作用的影响机理

光在生物组织内部的传输过程十分复杂,既有吸收又有散射。目前经典的近红外化学定量分析中,主要依据漫反射吸光度与  $K/S$  值之间的相关关系<sup>[13]</sup>,见(4)式

$$A = \log[1/R] = -\log[1 + K/S - \sqrt{(K/S)^2 + 2(K/S)}] \quad (4)$$

(4)式中  $A$  称为漫反射体的反射吸光度,  $R$  表示样品无穷厚

时的相对漫反射率,  $K$ 为吸收漫射系数,  $S$ 为散射漫射系数。 $A$ 与  $K/S$ 的关系曲线见图 2 所示。

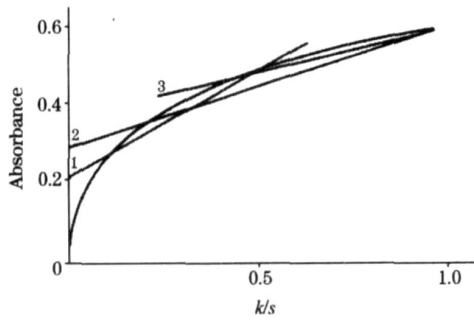


Fig 2 Relationship between  $A$  and  $K/S$ <sup>[14]</sup>

当  $K/S$  在一定范围内,  $A$  与  $K/S$  可用截距不等于零的直线来近似表达。得(5)式

$$A = a + b(K/S) \quad (5)$$

对于单一组分的样品, 当样品浓度不高时,  $K$  与样品浓度  $c$  成比例

$$K = c \quad (6)$$

其中  $c$  为摩尔消光系数。将(6)代入(5), 令  $b' = b/S$ , 则公式(5)可改写为(7)式

$$A = a + b' \times c \quad (7)$$

当浓度范围较小, 且  $S$  保持不变时, 漫反射体的反射吸光度  $A$  与浓度  $c$  近似为线性关系。但当浓度范围较大, 样品物理状态较复杂时, 要进一步提高化学定量分析模型稳健性及预测精度, 就要从组织光学(光子学原理)角度对生物组织样品与光的吸收散射作用做一些探索。

许多学者研究生物组织光学特性参数, 对生物组织光学特性参数如吸收系数  $\mu_a$ 、散射系数  $\mu_s$ 、各向异性散射因子  $g$ 、约化散射系数  $\mu_s'$  以及折射率  $n$  等进行了详尽的描述<sup>[38]</sup>。 $\mu_a$  表征介质对于光吸收的能力,  $\mu_s$  表征介质对于光散射的能力,  $\mu_s' = \mu_s(1-g)$ 。在 600~1300 nm 的波长范围内, 大多数生物组织的吸收系数  $\mu_a$  在 0.01~1 mm<sup>-1</sup> 的范围内<sup>[39]</sup>, 典型的散射系数  $\mu_s$  的值是 10~100 mm<sup>-1</sup><sup>[39]</sup>。由于样品的颗粒度以及均匀性等因素引起的散射, 使得光在组织内部传输时的光程发生了变化, 如图 3 所示, 一束光射入  $N$  层生物组织样品时的光传输过程。对于光学参数不同的样品, 其平均光学路径 PL 差异很明显, 如图 4 所示<sup>[40]</sup>。尽管过去众多学者都

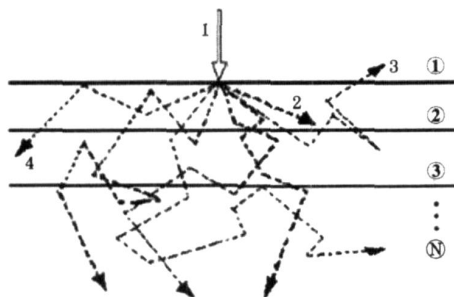


Fig 3 Photon propagation models in the multi-layered biological tissues<sup>[39]</sup>

在研究如何提高模型稳健性的方法, 但是都不能从本质上消除散射对模型的影响。

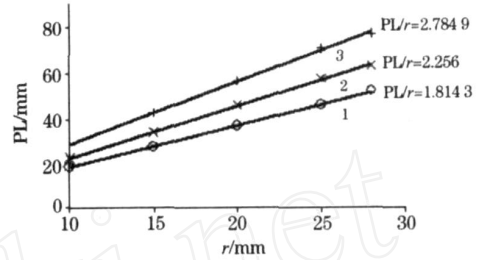


Fig 4 Relationship between the mean optical path length and distance from source to detector in the phantom with intralipid-1% and pure Evans blue solution<sup>[40]</sup>

$r$ : Distance from source to detector; PL: Mean optical length

- 1:  $\mu_s = 2.08 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\mu_a = 0.26 \text{ mm}^{-1}$ ,  $g = 0.65$ ;
- 2:  $\mu_s = 2.08 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\mu_a = 0.13 \text{ mm}^{-1}$ ,  $g = 0.65$ ;
- 3:  $\mu_s = 2.08 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\mu_a = 0.005 \text{ mm}^{-1}$ ,  $g = 0.65$

### 4 消除散射引起的误差的探讨

研究光在组织内部的传输机理, 可以真正解决散射对于模型稳健性的影响。生物组织光学参数与生物组织结构等存在着一定的关系, 通过对光学参数的检测可以反映生物组织的一些物质含量和结构品质特征。由于光入射到组织内部时与组织发生了散射和吸收作用, 漫反射光中包含着丰富的组织内部物质组分浓度和结构信息。可以通过测量漫反射光得到组织的光学特性参数。目前, 光子学方法为深入研究光在组织内部的运输规律以及散射机理提供了手段。用于生物组织光学特性参数的测量方法主要有空间分辨法、时间分辨法、积分球法等。

Contini, Haskell 等<sup>[41, 42]</sup>针对有限厚生物组织模型, 采用分流边界条件, 得到了组织前后表面漫反射光分布情况。Farrell 等<sup>[43]</sup>研究并推导出了当无限细脉冲光及连续光束垂直入射到生物组织表面时, 生物组织表面漫反射光随时空变化的表达式。

Jacques<sup>[44]</sup>讨论了总时间分辨漫反射率, 由漫射方程应用零边界条件的解得到吸收系数的计算公式。Hielsche 等<sup>[45]</sup>对漫射理论应用 3 个常用边界条件的的时间分辨反射模型与 Monte Carlo 模拟的结果及实验结果进行了比较。Kienle 等<sup>[46]</sup>用时间分辨漫射方程改进的表达式拟合 Monte Carlo 仿真的数据, 提高了吸收系数和约化散射系数拟合的精度。

张连顺以及 Pickering 等<sup>[47-58]</sup>开发了测量组织光学参数的双积分球系统, 并利用 IAD 算法实现了光学参数的测量。并在实际应用中对于 Intralipid 10% 溶液检测, 验证了此法的可行性。

组织光学参数的测量方法在国外研究较多<sup>[59-66]</sup>, 主要应用在医学领域。国内的研究起步较晚<sup>[67-69]</sup>, 徐志龙、侯瑞峰和姬瑞勤等<sup>[70-72]</sup>将积分球法、空间分辨法应用到农产品检测方面, 测定了猪肉水分、新鲜度, 对牛奶、苹果和番茄等光

学参数的测量都得到了较好的结果。

## 5 结 论

基于以上研究,影响近红外光谱化学定量分析模型稳健性及预测精度的因素有很多,解决办法也很多。经典的近红外光谱化学定量分析,对于特定的一种物质成分,要做多种光谱预处理与回归模型的组合,才能确定其中一种组合可以达到最佳效果,这给应用带来了不便;且这种基于化学计量

学的建模方法只能尽可能建立优秀的数学模型并对其进行优化,但是对于如样品的非均匀性等引起的散射对模型的影响,并不能完全消除。而组织光学中的吸收系数、散射系数与组织的各种成分含量以及结构特征都存在着一定的联系,因此通过对光与样品组织之间相互作用的研究,可以很好的理解散射对模型的影响机理,建立物质成分含量与吸收系数之间的相关模型,采用合适的算法来消除散射对模型的影响,以提高模型的稳健性。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] HUANG Lan, TIAN Feng-hua, DING Hai-shu, et al(黄 岚, 田丰华, 丁海曙, 等). J. Infrared Millim. Waves(红外与毫米波学报), 2003, 22(5): 379.
- [ 2 ] Brown S D. Anal. Chem., 1990, 62: 84R.
- [ 3 ] LU Wan-zhen, YUAN Hong-fu, XU Guang-tong, et al(陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等). Modern Near Infrared Spectroscopy Analysis Technology(现代近红外光谱分析技术). Beijing: China Petrochemical Press(北京: 中国石化出版社), 2000.
- [ 4 ] YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen(袁洪福, 陆婉珍). Petroleum Processing and Petrochemicals(石油炼制与化工), 1998, 29(9): 47.
- [ 5 ] LI Jun-hui, ZHAO Long-lian, LAO Cai-lian, et al(李军会, 赵龙莲, 劳彩莲, 等). Modern Scientific Instrument(现代科学仪器), 2005, (1): 17.
- [ 6 ] XU Guang-tong, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen(徐广通, 袁洪福, 陆婉珍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 134.
- [ 7 ] WANG Wen-zhen(王文真). Modern Scientific Instrument(现代科学仪器), 1996, (1): 24.
- [ 8 ] ZHOU Ying, FU Xia-ping, YING Yi-bin(周 莹, 傅霞萍, 应义斌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(11): 2197.
- [ 9 ] LI Jun-hui, QIN Xi-yun, ZHANG Wen-juan, et al(李军会, 秦西云, 张文娟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(9): 1751.
- [ 10 ] Bogreki Ismail, Lee Wonsuk. ASAE Annual International Meeting, 2004. 4347.
- [ 11 ] ZHAO Li-li, ZHAO Long-lian, LI Jun-hui, et al(赵丽丽, 赵龙莲, 李军会, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 41.
- [ 12 ] XIE Li-juan, LIU Dong-hong, ZHANG Yu-huan, et al(谢丽娟, 刘东红, 张宇环, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(8): 1489.
- [ 13 ] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, HAN Dong-hai(严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等). The Application and the Foundation of Near Infrared Spectroscopy Analysis(近红外光谱分析基础与应用). Beijing: China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 2005. 98, 109, 98, 13, 15, 133.
- [ 14 ] CHU Xiao-li, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen(褚小立, 袁洪福, 陆婉珍). Progress in Chemistry(化学进展), 2004, 16(4): 528.
- [ 15 ] GAO Rong-qiang, FAN Shi-fu, YAN Yan-lu, et al(高荣强, 范世福, 严衍禄, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1563.
- [ 16 ] CUI Hou-xin, XU Ke-xin, CHEN Min-sen, et al(崔厚欣, 徐可欣, 陈民森, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 838.
- [ 17 ] Isaksson, Tomas, Naes Tormod. Applied Spectroscopy, 1988, 42(7): 1273.
- [ 18 ] ZHAO Qiang, ZHANG Gong-li, CHEN Xing-dan(赵 强, 张工力, 陈星旦). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2005, 13(1): 53.
- [ 19 ] XIONG Zhi-xin, WU Zhong-chen, CHEN Zhao-xia, et al(熊智新, 武中臣, 陈朝霞, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2007, 24(5): 953.
- [ 20 ] WU Jian-guo, SHI Chun-hai, ZHANG Hai-zhen, et al(吴建国, 石春海, 张海珍, 等). Crop Journal(作物学报), 2002, 28(3): 421.
- [ 21 ] WU Jian-guo, SHI Chun-hai, ZHANG Xiao-ming, et al(吴建国, 石春海, 张小明, 等). Crop Journal(作物学报), 2003, 29(5): 688.
- [ 22 ] WANG Wei-dong, GU Yun-hong, QIN Guang-yong, et al(王卫东, 谷运红, 秦广雍, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(4): 697.
- [ 23 ] WU Jing-zhu, WANG Yi-ming, ZHANG Xiao-chao, et al(吴静珠, 王一鸣, 张小超, 等). Modern Scientific Instrument(现代科学仪器), 2006, (1): 69.
- [ 24 ] ZHAO Li-li, ZHANG Lu-da, SONG Zhong-xiang, et al(赵丽丽, 张录达, 宋忠祥, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 46.

- [25] Watari Masahiro, Du Yiping, Ozaki Yukihiko. *Applied Spectroscopy*, 2007, 61(4) : 397.
- [26] MA Guang, FU Xiang-ping, ZHOU Ying, et al(马广,傅霞萍,周莹,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(5) : 907.
- [27] WU Di, FENG Lei, ZHANG Chuan-qing, et al(吴迪,冯雷,张传清,等). *J. Infrared Millim. Waves(红外与毫米波学报)*, 2007, 26(4) : 269.
- [28] DOU Ying, MI Hong, ZHAO Lingzhi, et al. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006, 65(1) : 79.
- [29] WANG Li-jie, GUO Jiar-ying, XU Ke-xin(王丽杰,郭建英,徐可欣). *Journal of Harbin University, Science and Technology(哈尔滨理工大学学报)*, 2004, 9(5) : 36.
- [30] L ÜLi-na, ZHANG Yue, ZHOU Ding-wen(吕丽娜,张玥,周定文). *Journal of Tianjin University(天津大学学报)*, 2004, 37(12) : 1093.
- [31] ZHANG Yue, L ÜLi-na, XU Ke-xin(张玥,吕丽娜,徐可新). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(4) : 512.
- [32] ZENG Li-bo, HE Zhi-ping(曾立波,贺志平). *Analytical Instruments(分析仪器)*, 2006, (3) : 23.
- [33] ZOU Xiao-bo, ZHU Zeng, ZHAO Jie-wen(邹小波,朱曾,赵杰文). *Modern Scientific Instruments(现代科学仪器)*, 2007, (1) : 86.
- [34] CHANG Min, CHU Peng-jiao, XU Ke-xin(常敏,褚鹏蛟,徐可欣). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(1) : 43.
- [35] LU Yong-jun, QU Yan-ling, FENG Zhi-qing, et al(芦永军,曲艳玲,冯志庆,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 127(1) : 58.
- [36] HAN Dong-hai, LU Chao, LIU Yi, PI Fu-wei(韩东海,鲁超,刘毅,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(3) : 465.
- [37] YING Yibin, LU Huishan, FU Xiaping, et al. *Proceedings of SPIE-The Society of Photo-Optical International Engineering*, 2005, 5996 : 599961B.
- [38] CHEONG W F, PRAHL S A, WELCH A J. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, 26(12) : 2166.
- [39] ZHAO You-quan, FAN Shi-fu, CAO Wen-xin(赵友全,范世福,曹文新). *Biomedical Engineering, Foreign Medical Sciences(国外医学生物学工程分册)*, 2000, 23(2) : 76.
- [40] WANG Zhong-yi, HOU Rui-feng, HUANG Lan, et al(王忠义,侯瑞峰,黄岚,等). *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(CSAE)(农业工程学报)*, 2007, 23(5) : 1.
- [41] Contini Daniele, Martelli Fabrizio, Zaccanti G. *Applied Optics*, 1997, 36(19) : 4587.
- [42] Haskell Richard C. J. *Opt. Soc. Am. A*, 1994, 11(10) : 2727.
- [43] Farrell T J, Patterson M S, Wilson B. *Med. Phys.*, 1992, 19(4) : 879.
- [44] Jacques S L. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 1989, 36(12) : 1155.
- [45] Hielscher A H, Jacques S L, Wang Lihong. *Phys. Med. Biol.*, 1995, 40 : 1957.
- [46] Kienle A, Patterson M S. *J. Opt. Soc. Am. A*, 1997, 14(1) : 246.
- [47] ZHANG Lian-shun, ZHANG Chun-ping, XUE Ling-ling, et al(张连顺,张春平,薛玲玲,等). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis(南开大学学报)*, 2001, 34(1) : 92.
- [48] ZHANG Lian-shun(张连顺). *Journal of Dezhou University(德州学院学报)*, 2001, 17(4) : 16.
- [49] ZHANG Lin, ZHANG Lian-shun, XU Tang, et al(张琳,张连顺,许棠,等). *Acta Photonica Sinica(光子学报)*, 2004, 33(11) : 1377.
- [50] ZHANG Lian-shun, ZHANG Chun-ping, WANG Xin-yu, et al(张连顺,张春平,王新宇,等). *Chinese Journal of Quantum Electronics(量子电子学报)*, 2002, 19(4) : 318.
- [51] ZHANG Lian-shun, ZHANG Chun-ping, WANG Xin-yu, et al(张连顺,张春平,王新宇,等). *Journal of Optoelectronics · Laser(光电子·激光)*, 2004, 15(6) : 746.
- [52] Liu Hanli, David A Boast, Yutao Zhang, et al. *Phys. Med. Biol.*, 1995, 40 : 1983.
- [53] Yavari N, Dam J S, Antonsson J, et al. *Med. Biol. Eng. Comput.*, 2005, 43 : 658.
- [54] Dam J S, Yavari N, Sorensen S, et al. *Applied Optics*, 2005, 44(20) : 4281.
- [55] Rinaldo Cubeddu, Cosimo D'Andrea, et al. *Applied Optics*, 2001, 40(4) : 538.
- [56] Pickering J W, Prahl S A, Wieringen N V, et al. *Applied Optics*, 1993, 32(4) : 399.
- [57] Pickering J W, Moes C J M, Sterenborg H J C M, et al. *J. Opt. Soc. Am. A*, 1992, 9(4) : 621.
- [58] Firbank M, Hiraoka M, Essenpreis M, et al. *Phys. Med. Biol.*, 1993, 38 : 503.
- [59] Salomatina Elena Jiang, Brian Novak, et al. *Journal of Biomedical Optics*, 2006, 11(6) : 064026.
- [60] Sardar D K, Swanland Guang-Yin, Yow R M, et al. *Lasers Med. Sci.*, 2007, 22 : 46.
- [61] Kienle Alwin, Wetze Corinna, Bassi Andrea, et al. *Journal of Biomedical Optics*, 2007, 12(1) : 014026.
- [62] GUAN Tang-bing, ZHAO Hui-juan, WANG Zhao-xia, et al. *Progress in Biomedical Optics and Imaging*, 2007, 6436 : 643611.
- [63] MA Zheng, QIN Dongli, GAO Feng. *Progress in Biomedical Optics and Imaging*, 2007, 6534.

- [64] Bashkatov A N, Genina E A, Kochubey V I, et al. Optics and Spectroscopy, 2005, 99(5) : 836.
- [65] Kim Arnold D, Hayakawa Carole, Venugopalan Vasan. Optics Letters, 2006, 31(8) : 1088.
- [66] Nishimura, Goro Kida, Tamura Mamoru. Phys. Med. Biol., 2006, 51(11) : 2997.
- [67] WEI Hua-jiang, XING Da, WU Guo-yong, et al(魏华江, 邢达, 巫国勇, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2007, 34(4) : 582.
- [68] XU Tang, ZHANG Chun-ping, WANG Xin-yu, et al(许棠, 张春平, 王新宇, 等). Journal of Optoelectronics · Laser(光电子 · 激光), 2004, 15(1) : 108.
- [69] WEI Huajiang, XING Da, WU Guoyong, et al. Proceeeding of SPIE, 2006, 6047 : 60471X.
- [70] XU Zhi-long, WANG Zhong-yi, HUANG Lan, et al(徐志龙, 王忠义, 黄岚, 等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(CSAE)(农业工程学报), 2006, 22(11) : 244.
- [71] HOU Rui-feng, HUANG Lan, WANG Zhong-yi, et al(侯瑞锋, 黄岚, 王忠义, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12) : 2193.
- [72] JI Rui-qin, WANG Zhong-yi, HUANG Lan, et al(姬瑞勤, 王忠义, 黄岚, 等). Modern Scientific Instrument(现代科学仪器), 2006, (1) : 119.

## Progress in the Study of Impact of Scattering on Stability of Quantitative Analysis Model Using Near Infrared Spectroscopy Technology and Correction Methods

LIU Li, HUANG Lan, YAN Yan-lu, WANG Zhong-yi \*

College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

**Abstract** Near infrared spectroscopy technology for inner quality detection and analysis is a rapid and accurate technique. The factors affecting the stability of quantitative analysis models based on NIRS especially the influence of scattering, were investigated. The methods of determination of the parameters of optical properties of sample (scattering coefficient and absorption coefficient) and the interaction between light and sample were summarized. The progress in pretreatment methods to improve the model's stability, such as transformation of standard normal variate (SNV) and multiplication scatter correction (MSC); as well as the multivariate calibration model techniques, such as partial least square (PLS) and primary component analysis regression (PCA), were also described. The model with scatter correction pretreatments and different regression methods were compared to establish a better regression equation by near Infrared reflectance spectroscopy (NIRS). Although pretreatment methods could improve the robustness of model for influence of scattering, new techniques should be employed to eliminate the error of prediction under scattering condition when samples are complicated in physical states and are in the large range of concentration.

**Keywords** NIR; Optical parameters; Scatter correction; Monte carlo; Model stability

(Received Jan. 8, 2008; accepted Mar. 18, 2008)

\* Corresponding author