

基于小波变换的红外光谱分析

李丹婷¹, 张长江², 汪 劲², 程存归^{1*}

1 浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004

2 浙江师范大学数理与信息工程学院, 浙江 金华 321004

摘要 利用傅里叶变换红外光谱仪, 借助 OMNI 采样器直接、快速、准确地测定了土茯苓及其三种伪品木质部的 FTIR 谱, 采用小波变换分析法对样品进行了详细研究。结果表明: 小波变换可以去除噪声和压缩变量, 具有运算速度快、分析精度高以及无需去噪后处理等优点, 在红外光谱分析中具有很好的应用前景。

主题词 傅里叶变换红外光谱法; OMNI 采样器; 小波变换; 土茯苓; 鉴定

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)11-2024-03

引 言

红外光谱已广泛应用于有机化合物的定性分析及结构鉴定, 而 FTIR 仪器的使用, 使红外光谱无论从准确度、测量误差、测量速度、应用范围等均得到了较大的发展。特别是化学计量学中计算机辅助对混合物多成分同时定量分析的迅速发展, 如重叠峰分解、含有未知成分体系定量分析、多元非线性修正、多次叠加平均, 以及多元方程的计算机解法中对不同样品和测量误差的计算方法及修正等, 无论在速度、准确度方面均得到极大的提高, 并形成了商业化软件, FTIR 已在石油化工、医药等领域得到了广泛的应用^[1-4]。传统的红外光谱分析法需对吸收峰进行经验性分析, 当 FTIR 应用于混合物的分析时, 由于吸收峰的重叠, 以及一些隐含的信息只能通过导数处理或傅里叶自解卷积分析, 尽管傅里叶变换红外光谱使测定的准确度、测量误差、测量速度得到了提高, 但对信号的分解则常受噪声的干扰, 效果不是很理想。小波变换是近几年发展起来的一种信号处理方法, 能够将信号分解为不同频率、不同尺度的部分, 能够聚焦到信号的任意部分, 其基本思想是将原始信号分解成一系列具有良好时频局部化的基元信号, 利用这些基元信号的局部特征, 达到对信号的时频局域化分析, 小波分析已经广泛应用于分析化学领域^[5]。中药的红外光谱分析由于涉及到复杂混合物的分析^[6, 7], 故采用直接测定后所得到的 FTIR 再进行小波变换, 能使不同成分所组成的复杂物质得到快速鉴别。本文选择了土茯苓及其 2 种同科同属非正品及 1 种同科不同属伪品, 采用 FTIR 仪并借助 OMNI 采样器直接测定法进行直接测定样

品的 FTIR 基础上, 通过小波变换分析, 取得了较好的效果。

1 理论部分

小波分析是自 1986 年以来由于 Meyer 和 Mallat 及 Daubechies 等的奠基工作而迅速发展起来的一门新兴学科。它是基于傅里叶分析的一项划时代的发展结果, 是调和理论的最新进展^[8]。一般所讨论的小波是指由一个称之为母小波或基小波函数, 经过伸缩与平移所产生的 $\Psi(t)$ 或其他空间的基底。定义函数 $\Psi(t)$ 满足

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(t) dt = 0, \Psi(t) \in L^2(R)$$

则 $\Psi(t)$ 称为母小波函数, 或简称为小波函数。积分小波变换也被称为连续小波变换 (CWT), 它被定义为基小波函数 $\Psi(t)$ 伸缩与平移的卷积

$$W_f(a, b) = |a|^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \Psi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt = \langle f, \Psi_{a,b} \rangle$$

式中 $a, b \in L^2(R)$, $a \neq 0$, $\Psi(t) \in L^2(R)$ 满足“容许性”条件

$$C_\Psi = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\Psi(w)|}{|w|} dw < \infty$$

式中 $\Psi(w)$ 是小波函数 $\Psi(t)$ 的傅里叶变换:

$$\Psi_{a,b} = |a|^{-\frac{1}{2}} \Psi\left(\frac{t-b}{a}\right)$$

连续小波变换是基于群理论, 与离散小波变换相比, 它在抽取信号特定信息和探测信号奇异性方面显得更为灵活并具有相当的优势。这里选择各向同性的墨西哥草帽小波 (Mexican hat wavelet) 作为分析小波

$$\Psi(x) = \frac{2}{\sqrt{3}} \pi^{1/4} (1-x^2) e^{-x^2/2}$$

收稿日期: 2005-09-20, 修订日期: 2005-12-25

基金项目: 浙江省自然科学基金(301468)资助课题

作者简介: 李丹婷, 女, 1983 年生, 浙江师范大学在读硕士研究生 * 通讯联系人

墨西哥草帽小波^[9]具有优异的位置选择性, 很适用于逐点分析, 特别是适合于探测信号的局部奇异特性。采用傅里叶变换红外光谱仪, 借助 OMNI 采样器直接、快速、准确的测定土茯苓及其伪品的红外光谱。采用连续小波变换对真伪品的红外光谱进行放大处理, 以有效突出真伪品间的红外光谱差异程度, 从而提高鉴定正确率。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

土茯苓为百合科植物光叶菝葜 *Smilax glabra* Roxb. 的干燥根茎; 菝葜为百合科植物菝葜 *Smilax china* L. 的干燥根茎; 肖菝葜为百合科植物肖菝葜 *Heterosmilax japonica* Kunth 的干燥根茎; 黑果菝葜为百合科植物黑果菝葜 *Smilax glaucorchina* C. H. Wright 的干燥根茎。所有样品均为饮片, 由中国药品生物制品鉴定所中药标本馆及浙江省金华市药品检验所中药科标本室提供, 并经过浙江师范大学植物教研室鉴定。

美国 Nicolet 公司生产的 NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪, DTGS 检测器, OMNIC E. S. P. 5.1 智能操作软件, OMNI 采样器, 光谱范围 $4\ 000\sim\ 650\ \text{cm}^{-1}$, 分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$, 扫描累加次数 32 次。

2.2 光谱测定

在采集数据前, 根据仪器测试要求把采样器水平放置在傅里叶变换红外光谱仪的样品仓中, 采用单面刀分别切取样品木质部髓部距边一半处, 置于 OMNI 采样器锗晶片与校正压力装置之间, 按照所给定的测试条件直接测定样品的 FTIR。为了降低测定误差, 图谱采用自动校正法进行基线校正。

2.3 数据分析

通过测定, 得到土茯苓及其伪品共 4 个样品木质部的 FTIR。根据吸收峰的吸光度值特点, 采用自编程序读取不同波数段上的吸光度; 采用 Matlab 软件进行小波变换分析。采用对信号奇异性具有良好探测能力的 Mexican hat 小波做小波母函数, 对土茯苓真伪品的红外光谱进行若干尺度的一维连续小波变换, 在各个尺度下观察土茯苓真伪品的红外光谱的差异程度, 从中选择一个差异程度最为明显的尺度来区分土茯苓真伪品。在实验中对所给定的土茯苓真伪品的红外光谱进行一维连续小波变换, 分解 8 层, 取第三个尺度作为鉴别尺度。

3 结果与讨论

3.1 样品的 FTIR

图 1 是土茯苓与 3 个非正品的 FTIR, 是傅里叶变换红外光谱直接测定法获得的 4 个样品木质部的 FTIR。

从图 1 中可以发现, 由于土茯苓与非正品菝葜、肖菝葜和黑果菝葜均为百合科植物, 所含成分比较相近, 从 FTIR 的吸收图形来看很难区别。

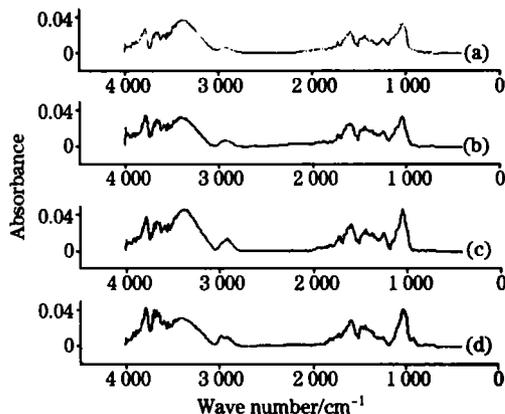


Fig 1 FTIR of inner layer parts of cuticles of root of samples

(a): *Smilax glabra* Roxb.; (b): *Smilax china* L.;
(c): *Heterosmilax japonica* Kunth.;
(d): *Smilax glaucorchina* C. H. Wright

3.2 FTIR 的小波特性分析

我们对样品进行直接测定所得到的 FTIR 图谱是样品所含各种有机物的红外吸收的重叠峰, 为了对重叠峰进行分解, 本文利用 Mexican hat 小波分解样品的 FTIR, 共分解 8 层, 取第 3 层, 结果见图 2。

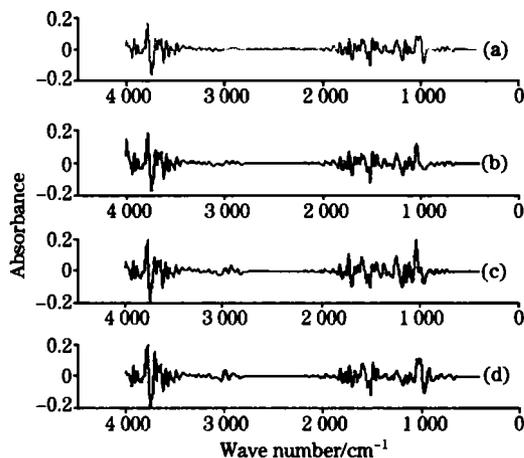


Fig 2 Wavelet signal at different frequencies of the 4 inner layer parts of cuticle of root of samples including *smilax glabra* Roxb. and its confused varieties

(a): *Smilax glabra* Roxb.; (b): *Smilax china* L.;
(c): *Heterosmilax japonica* Kunth.;
(d): *Smilax glaucorchina* C. H. Wright

从小波变换 IR 图上可以发现, 土茯苓与非正品的吸收峰区别还是比较大的, 样品间小波变换 IR 谱图差异程度不同, 这显然与它们的植化成分差异有关。因此, 利用小波变换红外光谱图的差异能够在一定程度上帮助人们对中药样品进行鉴别。

4 结论

由于基于小波变换的 FTIR 谱图分析能够直观地、较好

地反映样品间的分类关系,同时 OMNI 采样器是“点对点”直接采样,其分析方法有其它方法所不可比拟的优势:样品不需制样,操作简单,只要比较的是中药材的相同部位,所得 FTIR 具有较好的可比性。采用的高分辨率的 FTIR 仪及

OMNI 采样器,能够直接测定植物中药材的不同部位,通过小波变换能够对不同品种进行横向比较,从而进行植物中药材的鉴别。

参 考 文 献

- [1] HUANG Zhiliang, WANG Dawei, LIU Yu, et al(黄志良,王大伟,刘羽,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 949.
- [2] CHENG Cui gui(程存归). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 282.
- [3] CHENG Cui gui, RUAN Yong ming, LI Bing lan(程存归,阮永明,李冰岚). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1355.
- [4] CHENG Cui gui, SHI Hong qi, ZHU Xiaojun, et al(程存归,施红旗,朱晓军,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1342.
- [5] TIAN Gaoyou, YUAN Hongfu, LIU Huiying, et al(田高友,袁洪福,刘慧颖,等). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2004, 32(9): 1125.
- [6] CHENG Cui gui, SUN Cuirong, PAN Yuanjiang(程存归,孙翠荣,潘远江). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1055.
- [7] WANG Zhao, SUN Suqin, LI Xiaobo, et al(王钊,孙素琴,李晓波,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 311.
- [8] YANG Fusheng(杨福生). Engineering Analysis and Application of Wavelet Transform(小波变换的工程分析与应用). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2003. 23.
- [9] PENG Yirhua(彭玉华). Wavelet Transform and Its Engineering Application(小波变换与工程应用). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2000. 23.

Application of Wavelet Transform to Infrared Analysis

LI Danting¹, ZHANG Changjiang², WANG Jin², CHENG Cui gui^{1*}

1. College of Chemistry and Life, Science Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

2. College of Mathematics, Physics and Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

Abstract In the present article the FTIR spectra of the xylems of *Smilax glabra* Roxb. and its three kinds of counterfeits were obtained by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) with OMNI sampler directly, fast and accurately. By adopting wavelet transform analytical method the samples were studied in detail. The results showed that wavelet transform could remove the noises and condense variable, and have the advantages of fast operating speed, high degree of accuracy, and no noise disposal. It will have a good application prospect in infrared spectroscopic analysis.

Keywords Fourier transform infrared spectroscopy; OMNI Sampler; Wavelet transform; *Smilax glabra* Roxb.; Identification

(Received Sep. 20, 2005; accepted Dec. 25, 2005)

* Corresponding author