

# 光谱匹配的最新优化技术

Ty Abshear<sup>1</sup> and Karl Nedwed<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bio-Rad Laboratories, Inc., Informatics Division, Grand Junction Colorado, USA

<sup>2</sup> Bio-Rad Laboratories, Inc., Informatics Division, Radegunderstr, Graz, Austria



## Spectroscopy

210425

### 概述

自动优化修正是改进光谱搜索结果的一项新技术。它自动地、反复地应用多个优化手段，更正补偿样品和参考光谱之间的差异。该技术解决了很多光谱搜索中无法通过传统处理和其他人工方法解决的问题。

### 介绍

光谱搜索是研究人员用以鉴定化合物或进行物质分类的最重要工具之一，但这一工具一直被图谱测定中的误差和缺陷困扰。在光谱搜索中，样品光谱与参考库光谱进行比较。为了确保找到最佳匹配，光谱可以被调整，以补偿因为仪器，附件，环境条件等因素引起的光谱之间的差异

根据ASTM光谱检索指南<sup>1</sup>，由于各种原因，现存各种算法和人工方法调整对比的光谱以获取最佳匹配会得到不同的结果。虽然这些方法可能在特定情况下有作用，细微的差异例如X轴的偏移却非常难以发现和手动纠正。僵化的算法通常不能补偿光谱本身的缺陷。光谱专家可以手动进行图谱校正，但经验不足的人往往不知道该如何进行样品光谱的修改来获取最好的搜索结果。

为了解决这个日益受到关注的问题，Bio-Rad Laboratories推出自动优化修正，一个突破性的专利技术：在样品和参考光谱对比时自动更正每一个光谱，通过一系列复杂的处理、计算，以获得最佳匹配。以下例子演示优化修正技术如何使样品与参考的匹配较用呆板的算法或手动处理方法有所改进

### 方法

Bio-Rad Laboratories的KnowItAll® 光谱搜索软件中的优化修正技术使样品谱图（定义为一系列的X/Y的数据点）和谱库中每个光谱进行比较，在一系列循环过程中，用一种或多种算法修正其中一个或正被对比的两个谱图的X/Y数据。每次循环中，一个或多个校正参数被调整以找到最好的匹配。一旦所有校正参数给出的最佳匹配确定，两个光谱的优化修正对比可显示为重叠，堆放，或偏移模式。以下是自动校正算法：基线校正，峰剪裁，水平移动，垂直移位，和强度失真校正。如果ATR校正有必要，ATR非极化效应优化修正会被应用于对比ATR和非ATR红外光谱。最后，对于拉曼光谱，拉曼特定强度失真可以补偿实测强度有差异的、不同激光波长的拉曼谱图。

优化修正技术使用业界标准评分方法，如欧氏距离，“关联”，或一阶导数欧氏距离。

### 结果

#### 优化曲线匹配 - 例一

下面的例子演示优化修正技术找到最佳的削峰的值以补偿经常遇到的 FTIR 样品的浓度过高。与参考谱相比，“关联”算法搜索2-糠醛匹配系数为87.6%（图1）。仅使用优化剪切校正时，改进的匹配系数为96.2%。全部采用优化的更正，该匹配系数升为97.6%（图2）。

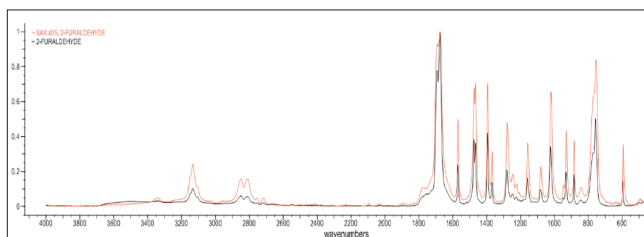


图1。对比2-糠醛样品（黑色）和参考光谱（红色）。优化修正技术在搜索过程中未启用。使用“关联”算法（行业标准），匹配系数为87.6%。

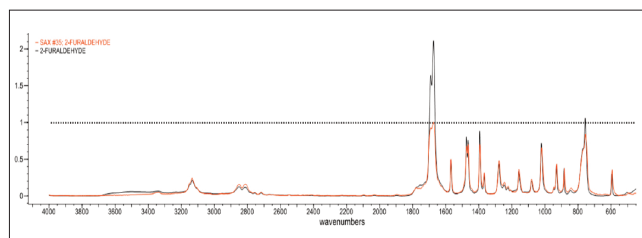


图2。对比2-糠醛样品（黑色）和参考光谱（红色）。这一次，优化修正技术被启用。采用全部优化校正，匹配系数为97.6%。虚线显示光谱峰的剪裁。

**BIO-RAD**

## 优化修正 - 例二

下面是搜索聚丙烯的例子，用常规“关联”算法，匹配系数只有28.9%（图3）。采用全部优化修正，匹配系数达到97.6%（图4）。该优化修正校正了样品光谱的基线，执行了一个2471.8厘米<sup>-1</sup>以上区域的拉曼强度失真调整，这一修正影响匹配系数84.6%，剪裁的样品谱图顶部17.2%，并水平偏移样品光谱2.50厘米<sup>-1</sup>

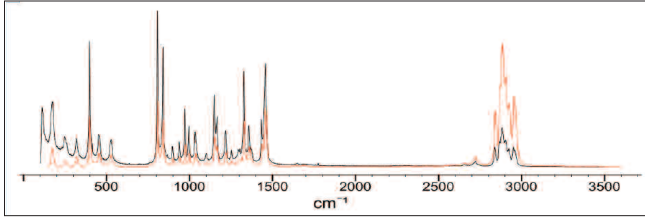


图3. 聚丙烯样品（红色）和参考光谱（黑色）比较。优化修正技术在搜索过程中未启用。运用“关联”算法，匹配系数只有28.9%。

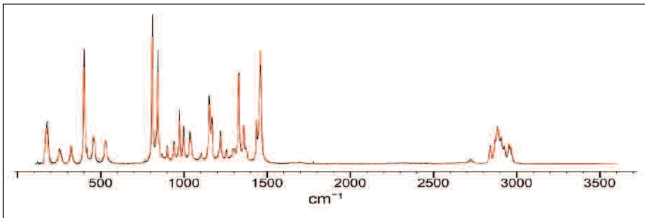


图4. 聚丙烯样品（红色）和参考光谱（黑色）比较。这一次，优化修正技术在搜索过程中启用。匹配系数升为97.6%。

## Sadtler标准光谱库和NIST WebBook光谱比较

用Sadtler标准光谱库和NIST WebBook对比以评估中红外水平移动的影响。从Sadtler标准谱库里选1365张红外光谱，对应NIST WebBook2的1365红外光谱，只用水平移位优化校正来改善匹配系数。Sadtler光谱相对于NIST WebBook光谱的平均移动是-2.47厘米<sup>-1</sup>，50.8%的光谱有大于+/- 4厘米<sup>-1</sup>的X轴移位。略微倾向负方向（图5）。

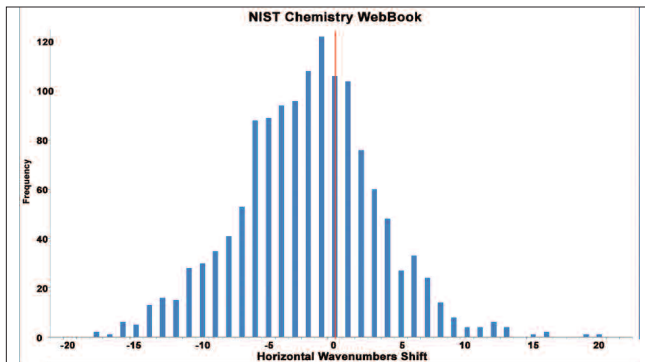


图5. 水平移位优化校正1,365 Bio-Rad Laboratories红外光谱以和NIST WebBook红外光谱对应。

## 水平移位对匹配排名的影响

用Sadtler标准谱库中1000张红外光谱作为样品谱图搜索整个标准谱库里75549光谱，水平移动样品光谱-10到10厘米<sup>-1</sup>（图6）。当没有搜索光谱的水平移位，一个完美的匹配发生，正确答案在列表第一位置。水平移动样品光谱达 +/- 2厘米<sup>-1</sup>偶尔导致正确答案位置下降。水平移动高于 +/- 4厘米<sup>-1</sup>对正确答案的位置有明显影响：位移 +/- 10厘米<sup>-1</sup>时，正确答案不是第一位超过55%。

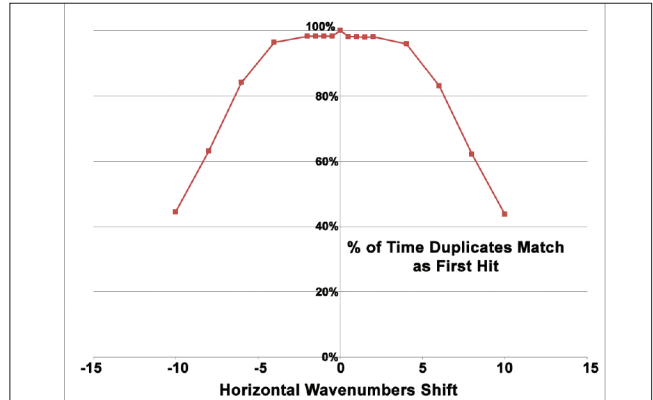


图6. 水平移位对排名榜的影响，1,000张红外光谱作为样品谱图搜索整个标准谱库里75,549光谱。

## 总结

优化修正正是检索、对比图谱的新方法。它反复优化样品和参考谱图，自动为每个比较多方修正，以弥补仪器，环境条件，样品浓度，等差异。所示的例子说明这个一新技术比传统技术或手动修正能获得更好的匹配。

## 参考

<sup>1</sup> E2310-04 - Standard Guide for Use of Spectral Searching by Curve Matching Algorithms with Data Recorded Using Mid-Infrared Spectroscopy, 2009. ASTM International Web Site. <http://www.astm.org/Standards/E2310.htm> (accessed March 4, 2015).

<sup>2</sup> NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/> (accessed March 4, 2015).



Bio-Rad  
Laboratories, Inc.