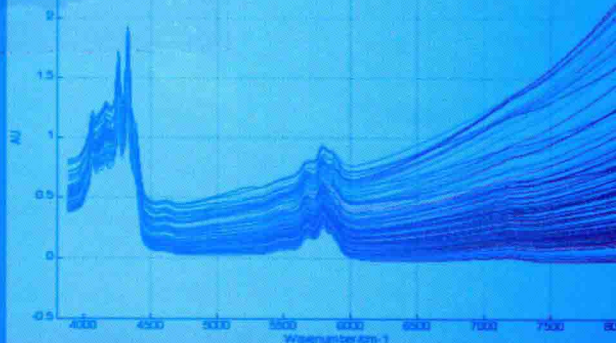
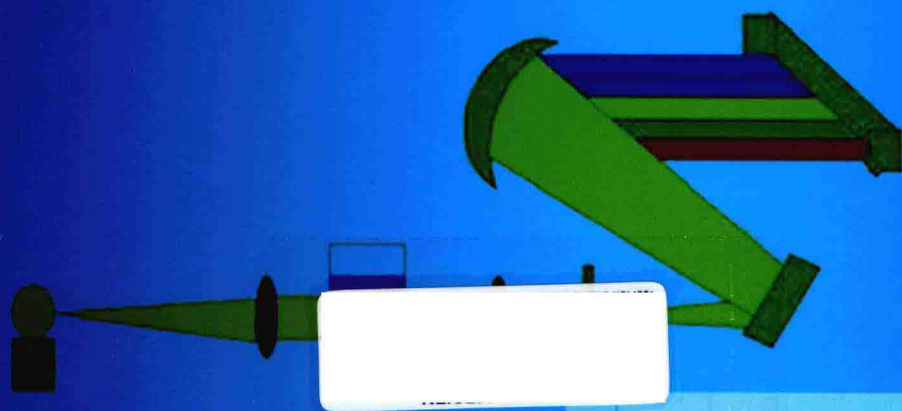


近红外光谱 分析技术实用手册

组 编 中国仪器仪表学会

主 编 褚小立

副主编 刘慧颖 燕泽程



近红外光谱分析技术 实用手册

组 编 中国仪器仪表学会

主 编 褚小立

副主编 刘慧颖 燕泽程



机械工业出版社

本书全面、系统地介绍了近红外光谱分析技术，包括光谱基本原理、仪器及其性能、化学计量学算法及其建模规范、近红外光谱技术在诸多领域中的实际应用、近红外光谱成像技术、近红外光谱学科的发展现状。

本书以大专院校、研究院所和在各生产领域一线的即将从事或刚刚从事近红外光谱分析技术的技术人员或管理领导者为对象，也兼顾长期从事近红外光谱分析技术的科研和应用人员的需求，期望通过本书的介绍能够对近红外光谱分析技术的方方面面有系统的了解和掌握，为读者提供通俗、全面的近红外光谱相关技术资料和信息，成为选择和应用近红外光谱技术的管、产、学、研、用人员随时可以翻阅、经常查考的工具书。

图书在版编目（CIP）数据

近红外光谱分析技术实用手册/褚小立主编. —北京：
机械工业出版社，2016.3

ISBN 978-7-111-52772-5

I. ①近… II. ①褚… III. ①红外光谱仪—技术手册
IV. ①TH744.1—62

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2016）第 019394 号

机械工业出版社（北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037）

策划编辑：付承桂 责任编辑：闫洪庆 朱 林

版式设计：霍永明 责任校对：张晓蓉

封面设计：陆恩中 责任印制：李 洋

北京汇林印务有限公司印刷

2016 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

184mm×260mm·31.5 印张·14 插页·780 千字

0001—3000 册

标准书号：ISBN 978-7-111-52772-5

定价：150.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线：010-88361066

机工官网：www.cmpbook.com

读者购书热线：010-68326294

机工官博：weibo.com/cmp1952

010-88379203

金书网：www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网：www.cmpedu.com

本书编写组名单

(按姓氏汉语拼音为序)

- | | |
|-----|-------------------------------|
| 褚小立 | 石油化工科学研究院 |
| 邓 勇 | 华中科技大学 |
| 杜一平 | 华东理工大学 |
| 樊 霞 | 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所 |
| 冯艳春 | 中国食品药品检定研究院 |
| 韩东海 | 中国农业大学食品学院 |
| 韩鲁佳 | 中国农业大学工学院 |
| 刘丰秋 | 仪器信息网 |
| 刘慧颖 | 中国仪器仪表学会近红外光谱分会 |
| 卢福洁 | 中国仪器仪表学会 |
| 骆清铭 | 华中科技大学 |
| 闵顺耕 | 中国农业大学理学院 |
| 石冬冬 | 中国农业科学院饲料研究所 |
| 宋春风 | 北京化工大学 |
| 王 冬 | 北京农业质量标准与检测技术研究中心 |
| 王加华 | 许昌学院 |
| 王家俊 | 云南中烟工业有限责任公司 |
| 吴志生 | 北京中医药大学中药学院 |
| 肖 雪 | 广州中医药大学 |
| 燕泽程 | 中国仪器仪表学会 |
| 杨增玲 | 中国农业大学工学院 |
| 张椿雨 | 华中农业大学植物科学技术学院 |
| 张 垒 | 华中科技大学 |
| 张良晓 | 中国农业科学院油料作物研究所 |
| 张 军 | 上海创和亿电子科技有限公司 |
| 张 晓 | 江苏里下河地区农科所 |
| 赵丽丽 | 布鲁克公司 |
| 赵武善 | 福斯中国有限公司 |
| 周学秋 | 赛默飞世尔科技(中国)有限公司 |
| 朱大洲 | 农业部食物与营养发展研究所、国家农业信息化工程技术研究中心 |

前言

国际上,近红外光谱分析技术经过近半个世纪的发展,已走过了所谓的概念炒作期,进入了稳步发展的平台期。实践证明,以近红外光谱分析技术为主力军的过程分析技术为发达国家的工业信息化与自动化的深度融合起到了决定性的作用,它所提供的快速、实时测量信息可使工业生产过程保持最优化的控制,在显著提高产品质量的同时,降低生产成本和资源消耗,从而优化资源配置,给企业带来了丰厚的经济回报。

近十年来,近红外光谱分析技术的研究和应用在我国发展十分迅速,据不完全统计我国有 60 余个团队在从事近红外光谱分析技术的研发和应用工作,每年近红外光谱仪器(包括便携式、实验室型和现场在线型)销售的总量近 300 台。随着我国经济和社会的快速发展,每年会有大批的新研发人员和应用者加入到近红外光谱分析队伍。因此,对近红外光谱分析技术相关的参考资料有迫切的需求。

自 20 世纪 90 年代以来,国内外出版了多种近红外光谱方面的专著和译著,但这些专著的专业性强,难以满足各领域研究人员、工程技术人员和领导管理干部对近红外光谱分析技术及其相关信息的需要。本书以大专院校、科研院所和工作在各生产一线的即将从事或刚刚从事近红外光谱分析技术的技术人员或管理领导者为对象,也兼顾长期从事近红外光谱的科研和应用人员的需求,期望通过本书的介绍能够对近红外光谱分析技术的方方面面有系统的了解和掌握,为读者提供通俗、全面的近红外光谱相关技术资料和信息,成为读者随时可以翻阅、经常查考的工具书,力争使其成为选择和应用近红外光谱技术的管、产、学、研、用人员的必备工具性参考书。

本书由中国仪器仪表学会组织,中国仪器仪表学会近红外光谱分会承办,编写采用由近红外技术应用专家、科研院所和高等院校的学者和教授、以及国内外知名仪器公司的高层技术主管“三结合”的开放编写模式。邀请的撰稿人都是从事近红外光谱实际工作的中青年专家。书稿拟成之后,采取编委之间相互评审方式,对各章内容进行审校,几易其稿,以达到博采众长、兼收并蓄的效果。尽管如此,由于时间仓促,加之近红外光谱技术日新月异,书中定有不足和不妥之处,衷心欢迎读者批评指正。

本书共分为 12 章,编写人员如下:第 1 章褚小立、燕泽程;第 2 章刘慧颖、刘丰秋、褚小立、燕泽程;第 3 章王家俊、张军、褚小立、石冬冬、杨增玲;第 4 章冯艳春、肖雪、吴志生;第 5 章朱大洲、赵武善、张椿雨、张良晓、张晓;第 6 章褚小立;第 7 章杨增玲、

石冬冬、韩鲁佳、樊霞、赵武善、赵丽丽；第8章韩东海、王加华、周学秋；第9章宋春风；第10章张垒、邓勇、骆清铭；第11章闵顺耕、王冬；第12章杜一平（国内外学术团体、国外知名学者）、刘慧颖（国内研究团队）、肖雪和卢福洁（国内外出版物）、褚小立（国内外标准）。此外，支持本书编写的单位还有仪器信息网、ABB公司、布鲁克公司、步琪公司、波通公司、福斯公司、金宏利公司、珀金埃尔默公司、聚光公司、万通公司、赛默飞世尔公司、双利合谱公司等仪器厂商。

本书编写过程中，参考了国内外几乎所有的近红外光谱专著，引用了国内外大量公开发表的文献，在此向原编著者表示感谢。本书能顺利出版，还要感谢中国仪器仪表学会的资助以及机械工业出版社各位编辑所付出的辛勤劳动。

愿本书的出版能为促进我国近红外光谱分析技术的发展尽绵薄之力。

编者

目 录

本书编写组名单

前言

第1章 概述	1
1.1 发展简史	1
1.2 光谱产生机理	4
1.3 分析原理	7
1.4 技术特点	9
1.5 国内外应用现状	10
1.6 技术展望	12
参考文献	13

第2章 近红外光谱仪器	15
2.1 仪器的基本构成	15
2.2 分光类型	17
2.2.1 滤光片型	18
2.2.2 发光二极管型	19
2.2.3 光栅扫描型	19
2.2.4 傅里叶变换型	20
2.2.5 声光可调滤光器型	22
2.2.6 阵列检测器型	22
2.2.7 其他类型	23
2.3 测量附件	23
2.3.1 透射和透反射测量附件	23
2.3.2 漫反射测量附件	24
2.3.3 漫透射和漫透反射测量附件	25
2.4 应用类型	26

2.4.1 实验室型	26
2.4.2 便携式	27
2.4.3 工业在线型	27
2.5 性能指标	28
2.5.1 波长范围	28
2.5.2 分辨率	29
2.5.3 波长准确性	29
2.5.4 波长重复性	29
2.5.5 吸光度准确性	30
2.5.6 吸光度重复性	30
2.5.7 噪声	30
2.5.8 杂散光	30
2.5.9 软件功能	31
2.6 商品化的仪器	31
2.6.1 ABB 公司	31
2.6.2 Brimrose 公司	52
2.6.3 布鲁克 (Bruker) 公司	59
2.6.4 步琦 (Buchi) 公司	66
2.6.5 福斯 (Foss) 公司	73
2.6.6 聚光 (FPI) 公司	82
2.6.7 万通 (Metrohm) 公司	88
2.6.8 珀金埃尔默 (PerkinElmer) 公司	92
2.6.9 波通 (Pertem) 公司	95
2.6.10 赛默飞世尔 (Thermo Fisher) 公司	103
2.6.11 双利合谱公司	107

参考文献	113	应用	190
第3章 化学计量学算法与建模	114	参考文献	196
3.1 常用化学计量学方法	115	第5章 近红外光谱在农业领域的	
3.1.1 光谱预处理方法	115	应用	205
3.1.2 波长筛选方法	117	5.1 作物育种中的应用	205
3.1.3 异常样本的识别方法	120	5.1.1 油菜育种	206
3.1.4 样本的选择方法	122	5.1.2 小麦育种	208
3.1.5 定量建模方法	123	5.2 原料收购及加工中的应用	214
3.1.6 定量模型评价方法	127	5.3 近红外光谱网络技术应用	218
3.1.7 定性建模方法	129	5.3.1 发展现状	218
3.1.8 模型传递方法	133	5.3.2 谷物近红外光谱网络	220
3.1.9 化学计量学软件	134	5.3.3 典型应用案例	226
3.2 定量模型建立与验证流程	134	5.4 发展趋势与需求	228
3.3 定量模型建立与验证实例	140	参考文献	229
3.3.1 概述	140	第6章 近红外光谱在石油化工领域中	
3.3.2 软硬件要求	143	的应用	230
3.3.3 校正模型的建立	144	6.1 引言	230
3.3.4 校正模型的验证	150	6.2 原油及石油产品的分析	230
3.3.5 校正模型的应用	153	6.2.1 原油	230
3.4 定性模型建立与验证实例	153	6.2.2 石脑油	232
3.4.1 概述	153	6.2.3 汽油	235
3.4.2 氯化胆碱产品质量鉴别		6.2.4 喷气燃料	241
模型的建立	156	6.2.5 柴油	242
3.4.3 在实际检测中的应用	159	6.2.6 重油	245
参考文献	161	6.3 化工品的分析	246
第4章 近红外光谱在制药领域中的		6.3.1 多元醇的羟值	246
应用	163	6.3.2 聚丙烯	247
4.1 制药领域中涉及近红外光谱的		6.3.3 醋酸工业过程产物	248
标准和指导原则	163	6.3.4 特殊化学品	250
4.2 近红外光谱仪器的确认	166	参考文献	250
4.3 近红外光谱分析方法的验证	168	第7章 近红外光谱在饲料品质检测中	
4.3.1 概述	168	的应用	257
4.3.2 中药液体体系的验证	171	7.1 引言	257
4.3.3 中药固体体系的验证	176	7.2 原料品质的管理	259
4.4 应用实例	180	7.2.1 原料成分分析	260
4.4.1 我国中药生产过程控制中		7.2.2 原料掺假识别	268
的应用	180	7.3 生产过程的检测	278
4.4.2 我国药品流通监管领域的		7.3.1 品质管理	279

7.3.2 用于生产成本的优化	280	中的应用	343
参考文献	284	10.1 引言	343
第8章 近红外光谱在食品加工		10.2 近红外脑功能仪器的分类及实现	345
领域的应用	290	10.2.1 连续波功能性近红外光谱技术	345
8.1 水果品质评价	290	10.2.2 相位调制功能性近红外光谱技术	348
8.1.1 水果光谱采集方式	291	10.2.3 时间分辨功能性近红外光谱技术	349
8.1.2 便携式仪器的应用	292	10.3 近红外脑功能研究中的数据	
8.1.3 台式仪器的应用	295	处理及图像重建	349
8.1.4 在线仪器的应用	299	10.3.1 噪声分析与去除	349
8.2 肉制品品质评价	302	10.3.2 信息分析与提取	352
8.2.1 肉品化学成分分析	302	10.3.3 图像重建	353
8.2.2 肉品感官指标分析	304	10.4 近红外脑功能应用研究	354
8.2.3 肉制品加工中的应用	305	10.4.1 认知科学应用研究	354
8.3 奶制品品质评价	306	10.4.2 临床应用研究	355
8.3.1 奶制品成分分析	307	参考文献	357
8.3.2 奶制品定性分析	309	第11章 近红外光谱成像技术	363
8.3.3 奶制品加工过程中的应用	310	11.1 成像技术原理	363
8.4 酿酒工业质量控制	312	11.1.1 光谱成像原理	363
8.4.1 白酒工业的应用	312	11.1.2 显微成像原理	363
8.4.2 啤酒工业的应用	316	11.2 成像仪器及实验技术	364
参考文献	321	11.2.1 推扫式近红外光谱成像仪器	365
第9章 近红外光谱在纺织品领域		11.2.2 凝视式近红外光谱成像仪器	366
的应用	327	11.2.3 显微成像仪器	366
9.1 引言	327	11.2.4 实验技术	367
9.2 近红外光谱在纺织品领域的研究及应用现状	330	11.3 图像数据处理技术	368
9.2.1 纺织品纤维种类鉴别	330	11.3.1 光谱成像表达方法	368
9.2.2 混纺织品纤维成分含量分析	335	11.3.2 光谱预处理方法	372
9.2.3 纺织纤维其他性质研究	336	11.3.3 图像数据处理方法	372
9.3 应用实例	336	11.3.4 光谱图像重构方法	373
9.3.1 快速测定棉氨混纺织物中的氨纶含量	336	11.4 应用	377
9.3.2 服装进出口检测	337	11.4.1 成像技术(宏观尺度)应用	377
9.3.3 废旧纺织品回收利用	338		
参考文献	339		
第10章 近红外光谱在脑功能研究			

11.4.2 显微成像技术应用及 实例	382	出版物	447
第 12 章 近红外光谱学科发展现状 ...	389	12.4.1 光谱类专著（按出版 日期排序）	447
12.1 国内外近红外光谱学术 团体	389	12.4.2 化学计量学类专著（按出 版日期排序）	464
12.2 国外知名近红外光谱学者	393	12.4.3 相关学术期刊	488
12.3 国内近红外光谱研究团队	405	12.5 国内外近红外光谱相关标准 方法	490
12.4 国内外近红外光谱相关出			

第 1 章

概 述



1.1 发展简史

近红外光谱的历史要从 1800 年英国物理学家赫歇耳 (F. W. Herschel, 1739—1822) 发现红外光讲起。赫歇耳是一位天文学家，他通过自己磨制镜片制作的天文望远镜发现了天王星，他制作了 400 多个望远镜提供给天文爱好者使用，其中有些人抱怨透过望远镜观测星体会灼痛眼睛。于是，赫歇耳设计了一个实验来研究太阳光线的热效应，如图 1-1 所示，他利用 1666 年牛顿发现的三棱镜分光现象将太阳光色散成不同颜色的光，然后用温度计逐一测量不同颜色光的热量。在偶然情况下，他发现在红色光之外仍存在更大强度的热量，他断定在红光之外仍存在不可见的光，他用拉丁文称之“红外” (Infra-red)。由于他的棱镜是玻璃制成的，其吸收中红外区域的辐射，实际上该波段是近红外 (Near Infrared, NIR)^[1]。

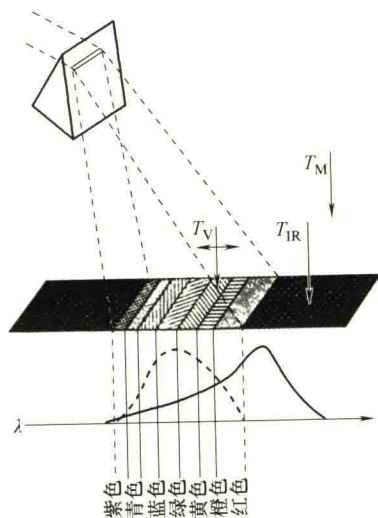


图 1-1 赫歇耳实验示意图

巧合的是，第一次测量近红外吸收谱带的人是赫歇耳的儿子 John Herschel，1840 年他设计了一个巧妙的实验，将经玻璃棱镜色散后的太阳光照射到乙醇上，用黑色多孔纸吸收乙醇蒸气，然后通过称重的方法来测定乙醇的蒸发速度。1881 年英国天文学家阿布尼 (W. Abney) 和 E. R. Festing 用 Hilger 光谱仪以照相的方法拍摄下了 48 个有机液体的近红外吸收光谱 (700 ~ 1100nm)。他们发现近红外光谱区的吸收谱带均与含氢基团有关 (例如 C—H、N—H 和 O—H 等)，并指出了乙基和芳烃的 C—H 特征吸收位置。

1905 年美国科学家 W. W. Coblentz 测定并发表了 124 个有机化合物的中红外光谱, 他给出了 15 种典型基团的特征吸收谱带, 1910 年 W. Weniger 在研究含氧有机物时发现了中红外区域最具特征的羰基吸收谱带。1924 年法国科学家 J. Lecomte 首次提出分子指纹图谱的概念, 发现中红外光谱可以识别同分异构体 (如所有的辛烷异构体)。这一发现为第二次世界大战期间, 将中红外光谱用于分析性质相似的碳氢燃料以及橡胶产品提供了重要信息, 人们真正认识到了中红外光谱的实用价值。1939 年世界上仅有几十台中红外光谱仪, 但到 1947 年世界上已有 500 余台中红外光谱仪在工作, 中红外光谱已成为分子结构分析的主要手段^[2]。

相比之下, 在这一时期人们发现近红外光谱吸收非常弱, 且谱带宽而交叠严重, 特征性不强, 这是因为它们是中红外光谱基频吸收的倍频和合频, 通称为泛频吸收。因此, 在很长时间内, 人们很少关注近红外光谱的研究和应用, 成为被遗忘的光谱区域, 这一情况一直持续到 20 世纪 50 年代后期。20 世纪 50 年代末, 美国农业部工程师 Karl Norris 博士首先采用短波近红外透射方式测定了谷物和油菜籽中的水分含量。为提高线性范围, 起初他将样本磨碎后用四氯化碳稀释, 后来直接将检测器紧贴磨碎的样本进行测量。1976 年, 他采用长波漫反射近红外光谱结合多元线性回归的方式测定了复杂体系 (例如草料) 的化学成分含量。基于以上研究成果, 美国农业部于 1978 年建立了近红外光谱 (NIRS) 草料网络中心, 掀起了近红外光谱应用的一个小高潮。1985 年该网络中心的七个实验室在美国农业部 643 号手册中概括性地报道了它们的研究成果, 该项目的范围扩展到了谷物、大豆和其他农产品, 1980 年出版了该手册的增补版^[3]。

在这一时期, 影响近红外光谱发展的事件是 1974 年瑞典化学家 S. Wold 和美国华盛顿大学的 B. R. Kowalski 教授创建了化学计量学 (Chemometrics) 学科。化学计量学是将数学、统计学、计算机科学与化学结合而形成的化学分支学科, 其产生的基础是计算机技术的快速发展和分析仪器的现代化。计算机使仪器的控制实现了自动化, 且更加精密准确, 同时使数据分析变得相对简单了, 可以用来处理更为复杂的定量或定性程序。遗憾的是, 化学计量学产生初期并没有与近红外光谱在农业中的应用结合起来。直到 20 世纪 80 年代中期, 一些国际知名的光谱学家开始重视这一技术, 例如美国著名的光谱学家 Hirschfeld 推动了近红外光谱技术的广泛研究和应用。

1984 年, Hirschfeld 与 Kowalski 在美国《Science》杂志上发表了题为《Chemical Sensing in Process Analysis》的文章, 文中多次提到近红外光谱技术^[4]。值得一提的是, 1985 年 Hirschfeld 通过巧妙的实验设计, 找到了近红外光谱可以预测水中氯化钠含量的光谱信息依据 (见图 1-2)^[5]。1984 年, 在 Hirschfeld 的倡导下, 美国材料与试验协会 (ASTM) 成立了近红外光谱工作组 (E13.03.03), 研究近红外光谱技术的标准方法问题。1986 年, 近红外光谱测

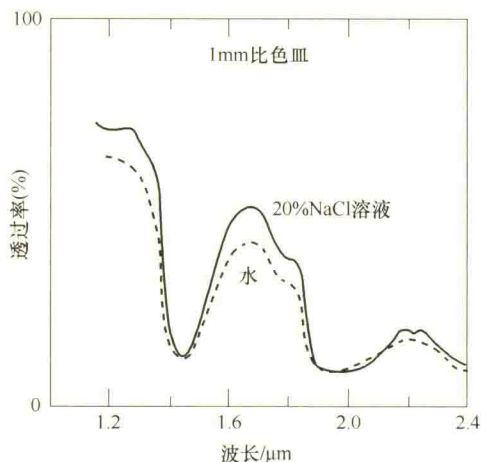


图 1-2 氯化钠浓度对水近红外光谱的影响

定小麦硬度的方法获美国谷物化学师协会认可 (AACC Method 39-70A), 这是国际上首个近红外光谱官方方法。同年, 国际近红外光谱协会 (ICNIRS) 成立, 并于 1987 年举办了第 1 届国际近红外光谱学术会议, 至今已举办了 17 届。

在近红外光谱技术发展过程中, 一件里程碑意义的事件是 1984 年 Kowalski 得到美国国家科学基金会 (NSF) 和 21 家企业共同资助, 在美国华盛顿大学建立了过程分析化学中心 (Center for Process Analytical Chemistry, CPAC), 后更名为过程分析与控制中心 (Center for Process Analysis and Control, CPAC)。该研究中心的核心任务是研究和开发以化学计量学为基础的先进过程分析仪器及分析技术, 使之成为生产过程自动控制的组成部分, 为生产过程提供定量和定性的信息, 这些信息不仅用于对生产过程的控制和调整, 而且还用于能源、生产时间和原材料等的有效利用和最优化, 近红外光谱是其中一项关键的技术。与 CPAC 合作的这些企业都是当时化工和石化等领域知名的大企业, 这意味着近红外光谱技术已开始从农业应用领域转向工业过程分析领域。与此同时, 一些知名的仪器制造商也开始研制新型的近红外光谱仪器, 近红外光谱仪器市场开始呈现出百花齐放的局面。

20 世纪 80 年代后期到 90 年代前期, 近红外光谱技术迎来了一个难得的发展机遇, 这期间, 美国国会通过了清洁空气法修正案, 使实施新配方汽油成为法律。新配方汽油要求满足烯烃、芳烃、苯、含氧化合物含量, 以及辛烷值和蒸气压等多项质量指标^[6]。国际大型石化企业, 例如 Exxon 公司、UOP 公司和 BP 公司等, 纷纷与分析仪器公司联合研制成套的在线近红外分析仪^[7], Guided Wave 公司、Analect 公司和 Petrometrix 公司等都是这一时期针对石化企业的汽油调和等过程分析的应用需求发展起来的, 以近红外光谱为主要特征的汽油优化调和系统成为这一时期炼油企业的一个标志性技术, 并一直延续至今。随后的十年, 近红外光谱技术逐步应用于从原油的开采、输送, 到原油调和, 从原油进厂监测、炼油加工 (如原油蒸馏、催化裂化、催化重整、蒸气裂解和烷基化等) 到成品油 (汽、柴油) 调和和成品油管道输送等整个炼油环节, 与过程控制技术结合为工业企业带来了巨大的社会和经济效益。

21 世纪初期, 在近红外光谱技术发展过程中出现了另一个具有里程碑意义的事件, 即美国食品药品监督管理局 (FDA) 以工业指南的方式颁布了《创新的药物研发、生产和质量保障框架体系——工业 PAT 指南》(Guidance for Industry PAT-A Framework for Innovative Pharmaceutical Development, Manufacturing, and Quality Assurance), 旨在通过过程分析技术 (PAT) 提高对药品研发、生产和质量全过程更加科学性的控制。FDA 的这份工业指南指出, PAT 就是通过对关键质量数据 (包括原始物料质量、中间物料质量及工艺过程质量) 和工艺工程数据的实时监控进行生产设计、分析及控制以确保成品的质量。由此可见, 以近红外光谱为代表的现代分析检测手段是其核心技术之一。PAT 框架体系促进了近红外光谱技术在制药领域的实施和应用, 为制药企业和管理部门带来了诸多益处。这期间, 近红外光谱技术在食品工业、农业、生物化工和医学等领域的研究和应用也有了突飞猛进的发展, 成为一种工业生产过程中的不可或缺的快速 (或在线)、高效、无损检测技术。

随着光谱仪器件的发展, 近红外化学成像技术得到了越来越多的关注。近红外化学成像技术将传统的光学成像和近红外光谱相结合, 可以同时获得样本空间各点的光谱, 从而进一步得到空间各点的组成和结构信息^[8]。目前, 该技术已在农业、食品、药品和临床医学等领域得到了一定的研究和应用。例如, 在制药领域, 采用近红外化学成像可以方便直观地识

别假药和劣药（见图 1-3），还可用于混合均匀性、药品上的微量污染物及少量有效成分降解物的鉴别分析等。近红外化学成像是近红外技术今后发展的主要方向之一，将会越来越多地应用到过程分析和高通量分析中，成为传统近红外光谱的一种强有力的互补技术。

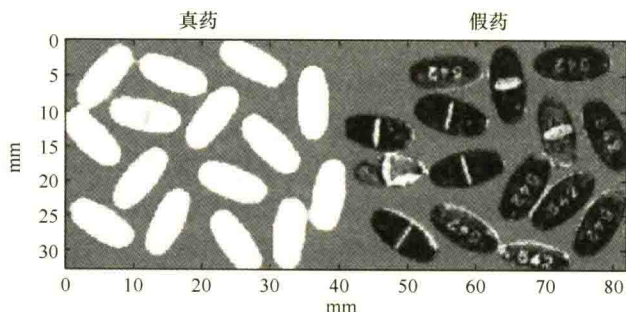


图 1-3 光谱图像结合主成分分析（PCA）用于药品的真伪识别

国际上，近红外光谱经过近半个世纪的发展，已走过了所谓的概念炒作期，进入了稳步发展的平台期。实践证明，以近红外光谱为主力军的过程分析技术在发达国家的工业信息化与自动化的深度融合中起到了决定性的作用。它所提供的快速、实时测量信息可使工业生产过程保持最优化的控制，在显著提高产品质量的同时，降低生产成本和资源消耗，从而优化资源配置，给企业带来了丰厚的经济回报。这也是近红外光谱技术之所以生生不息的生命力所在。

1.2 光谱产生机理

近红外光（NIR）是介于紫外-可见光（UV-Vis）和中红外光（MIR）之间的电磁波，其波长范围为 $700 \sim 2500\text{nm}$ ($14286 \sim 4000\text{cm}^{-1}$)，又分为短波（ $700 \sim 1100\text{nm}$ ）和长波（ $1100\text{cm}^{-1} \sim 2500\text{nm}$ ）近红外两个区域。由紫外-可见光谱延伸来的仪器，光谱常以波长（nm 或 μm ）为横坐标单位，而由红外光谱延伸来的仪器尤其是傅里叶变换型的仪器，光谱则多以波数（ cm^{-1} ）为横坐标单位。

分子是由化学键相连的原子组成，分子的运动状态包括分子的整体平动、转动、核间的相对位置变化的振动和电子运动。分子的这三种运动状态都具有一定的能量，属于一定的能级。图 1-4 是双原子分子能级示意图，其中 E_A 和 E_B 表示不同能量的电子能级，在每个电子能级中因振动能量不同又分为若干个振动能级， $V=0, 1, 2, 3, \dots$ ，在同一电子能级和同一振动能级中，还因转动能量不同分为若干个转动能级 $J=0, 1, 2, 3, \dots$ 。当它们受到电磁辐射的激发时，会从一个能级转移到另一个能级，

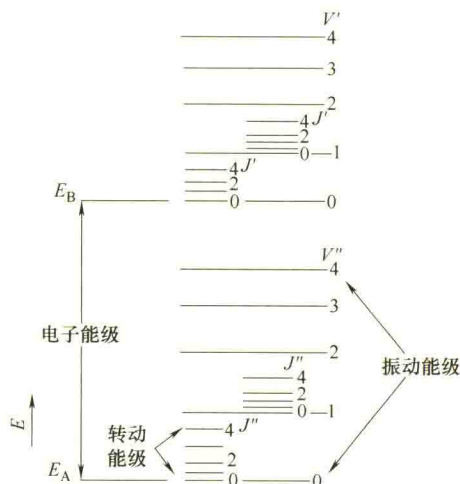


图 1-4 双原子分子能级示意图

称为跃迁。按量子理论,它们是不连续的,即具有量子化的性质。一个分子吸收了外来辐射之后,它的能量变化 ΔE 为其振动能变化 ΔE_v 、转动能变化 ΔE_r , 以及电子运动 ΔE_e 能量变化之和,即 $\Delta E = \Delta E_v + \Delta E_r + \Delta E_e$ 。

当能量接近于 E_v 的中红外和近红外光 ($10^2 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) 与分子作用时,由于其能量不足以引起电子能级变化,只能引起分子振动能级变化并伴随转动能级的变化,此时,分子产生的吸收光谱称之为振动-转动光谱或振动光谱,振动光谱以谱带形式出现。

对于谐振子,振动量子数变化只能为 1 个单位 ($\Delta V = \pm 1$), 1 个能级以上的跃迁是禁止的。因室温下大多数分子处于基态 ($V=0$), 允许的跃迁 $V=0 \rightarrow V=1$ 称为基频跃迁,这种跃迁在红外吸收光谱中占主导地位,其谱带出现在中红外区域,即产生中红外光谱。其他允许的跃迁,如 $V=1 \rightarrow V=2$ 、 $V=2 \rightarrow V=3$ 、 $\dots$ 是由激发态 ($V \neq 0$) 开始的跃迁,由于处于激发态的分子数相对较少,相应的谱带强度比基频吸收弱得多,通常在强度上相差 1~3 个数量级。

实际上,分子不是理想的谐振子,具有非谐性。首先,振动能级能量间隔不是等间距的,其能级间隔随着振动量子数 V 的增加而慢慢减少。其次,倍频跃迁 ($\Delta V = \pm 2$ 或 $\Delta V = \pm 3$), 即 $V=0 \rightarrow V=2$ 、 $V=3$ 、 $V=4$ 、 $\dots$ 是允许的。但倍频吸收的频率并不是基频吸收的 2、3、4、 $\dots$ 倍,而是略小于对应的整数倍。

这可由非谐性振动的能级公式来说明:

$$E_v = \left(V + \frac{1}{2} \right) hc \bar{\nu} - X \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 hc \bar{\nu} + X \left(V + \frac{1}{2} \right)^3 hc \bar{\nu} \dots$$

式中, E_v 为 V 能级的能量值; h 为普朗克常量; $\bar{\nu}$ 为振动频率; c 为光速; V 为振动量子数 ($V=0, 1, 2, \dots$); X 为非谐性常数 (Anharmonic Constant), X 是很小的正数,约等于 0.01。

若只取上式的前两项,当非谐振子从 $V=0$ 向 $V=1$ 跃迁时,即基频振动频率为

$$\bar{\nu}_{\text{非}} = \frac{\Delta E_v}{hc} = \bar{\nu} - 2\bar{\nu}X$$

式中, $\bar{\nu}$ 为谐振子的基频振动频率。可以看出,非谐振子的基频振动频率比谐振子的基频振动频率低 $2\bar{\nu}X$ 。

当非谐振子从 $V=0$ 向 $V=2$ 跃迁时,即一级倍频振动频率为

$$\bar{\nu}_{\text{非(一级倍频)}} = 2\bar{\nu} - 6\bar{\nu}X$$

当非谐振子从 $V=0$ 向 $V=3$ 跃迁时,即二级倍频振动频率为

$$\bar{\nu}_{\text{非(二级倍频)}} = 3\bar{\nu} - 12\bar{\nu}X$$

例如,游离 O—H 键的基频吸收峰约为 3625 cm^{-1} , 若 X 取 0.01, 则可计算出其一级倍频的预计吸收位置出现在 7033 cm^{-1} 附近,二级倍频的预计吸收位置则出现在 10440 cm^{-1} 附近。

合频是指一个光子同时激发两种或多种跃迁所产生的泛频,包括二元组合频(两个基频之和, $\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2$)、三元组合频(三个基频之和, $\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3$), 以及其他类型的组合频,如基频和倍频的组合频($2\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2$)等。合频振动也是在非谐振子中才会出现,合频的频率也一定小于对应基频之和。

理论上,近红外光谱区的分子振动倍频和合频的信息量可能要比中红外的基频信息量更

大,因为一些非活性的红外吸收也有可能发生倍频和合频吸收,以及费米共振峰。但由于倍频和合频的跃迁概率远小于基频,有实际意义的谱峰会有所减少。

基于产生的机理,可以总结出近红外光谱具有以下特性^[9,10]:

1) 近红外光谱主要是分子基频振动的倍频和合频吸收峰。与中红外光谱(基频)相比,产生近红外光谱的概率要低1~3个数量级,所以近红外光谱吸光度系数比中红外光谱低1~3个数量级(见表1-1),这要求仪器要具有极高的信噪比。

表 1-1 C—H 基团各级倍频谱带的吸收强度比较

谱 带	波长/nm	相 对 强 度	需用光程/cm (对液体烃样本)
基频 (ν)	3300 ~ 3500	1	0.001 ~ 0.04
合频	2200 ~ 2450	0.01	0.1 ~ 2
一级倍频 (2ν)	1600 ~ 1800	0.01	0.1 ~ 2
二级倍频 (3ν)	1150 ~ 1250	0.001	0.5 ~ 5
三级倍频 (4ν)	850 ~ 940	0.0001	5 ~ 10
四级倍频 (5ν)	720 ~ 780	0.00005	10 ~ 20

2) 如表1-2所示,近红外光谱主要是由于分子振动的非谐性使分子振动从基态向高能级跃迁时产生的,在近红外区域最常观测到的谱带是含氢基团(C—H、N—H和O—H)的吸收。一方面,由于含氢基团(X—H)伸缩振动的非谐性常数非常高,相比而言,羰基伸缩振动的非谐性较小,其倍频吸收强度就很低;另一方面,X—H伸缩振动出现在红外的高频区,且吸收最强,其倍频及其与弯曲振动的合频吸收恰好落入近红外光谱区。

表 1-2 近红外光谱区的主要吸收谱带、振动类型及其谱带位置

基 团	振 动 类 型	波数/ cm^{-1}	波长/nm
游离 OH	3ν (2nd 倍频)	10400 ~ 10200	960 ~ 980
结合 OH	3ν (2nd 倍频)	10000 ~ 8850	1000 ~ 1130
C—H (CH_3 , CH_2)	3ν (2nd 倍频) 和	8700 ~ 8200	1150 ~ 1220
	组合频 $2\nu + 2\delta$	7350 ~ 7200	1360 ~ 1390
游离 OH	2ν (1st 倍频)	7140 ~ 7040	1400 ~ 1420
C—H (CH_3 , CH_2)	组合频 $2\nu + \delta$	7090 ~ 6900	1410 ~ 1450
游离 NH	2ν (1st 倍频)	6710 ~ 6500	1490 ~ 1540
氢键键合 NH	2ν (1st 倍频)	6620 ~ 6250	1510 ~ 1600
S—H	2ν (1st 倍频)	5780 ~ 5710	1730 ~ 1750
CH_3 , CH_2	2ν (1st 倍频)	6020 ~ 5550	1660 ~ 1800
C=O	3ν (2nd 倍频)	5230 ~ 5130	1910 ~ 1950
游离 OH	组合频 $\nu + 2\delta$ 和 3δ	5210 ~ 5050	1920 ~ 1980
C—H (CH_3 , CH_2)	组合频 $\nu + \delta$	4440 ~ 4200	2250 ~ 2380

3) 与红外光谱相比,近红外光谱的谱带重叠严重,单一的谱带可能是由几个基频的倍

频和组合频组成,很难像红外光谱或拉曼光谱那样对其进行精确区分。因此,不能采用传统光谱学的方法将其用于分子结构的鉴定。在定量分析方面,由于近红外谱带之间的重叠干扰,基于单波长的朗白-比尔定律工作曲线方法往往也不能得到满意的结果。但是,不同基团(如甲基、亚甲基、苯环等)或同一基团在不同化学环境中的近红外吸收波长与强度都有明显差别,近红外光谱含有丰富的结构和组成信息,利用化学计量学方法,它非常适合用于含氢有机物质,如农产品、石化产品和药品等的物化参数测量。

4) 氢键的变化会改变 X—H 键的力常数。通常,氢键的形成会使谱带频率发生位移并使谱带变宽。因组合频是两个或多个基频之和,倍频是基频的倍数,所以氢键对组合频和倍频谱的影响要大于对基频的影响。溶剂和温度变化产生的氢键效应是近红外光谱区的一个重要特性,即溶剂稀释和温度升高引起氢键的减弱将使谱带向高频(短波长)发生位移(见图 1-5)。可以观测到的谱带位移的幅度为 $10 \sim 100\text{cm}^{-1}$,相当于几纳米至 50nm 。在使用近红外光谱进行定量和定性分析时,应注意氢键的影响。

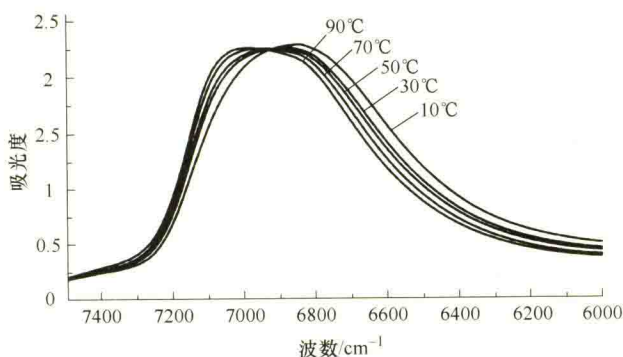


图 1-5 不同温度下水的近红外光谱^[11]

1.3 分析原理

近红外光谱分析技术是由光谱仪硬件、化学计量学软件和校正模型(或称分析模型、定标模型或数据库)三部分构成的,近红外光谱仪硬件用于测定样本的光谱,化学计量学软件用于建立校正模型,校正模型用于待测样本定量或定性的预测分析。在线近红外光谱分析系统往往还包括取样与预处理、数据通信等部分。

样本的近红外光谱包含了其化学组成的分子结构信息,而其组成含量与性质参数也与其分子结构信息密切相关。使用化学计量学算法可将两者进行关联,确立它们之间的定量或定性关系,即校正模型。建立模型后,根据校正模型和样本的近红外光谱就可以预测样本的组成含量或性质参数。因此,整个近红外光谱分析方法包括了校正和预测两个过程。

图 1-6 中的实线部分是校正过程,用来确立函数关系。首先收集许多具有代表性的样本,分别测定其光谱并使用常规分析方法测定待测性质或组成数据(称为基础数据、参考值或定标数据)。然后使用化学计量学软件将光谱和性质或组成数据进行关联,得到分析模型。图 1-6 中的虚线部分是预测过程,用于常规分析,即使用化学计量学软件,通过待测样本的光谱和模型计算出其性质和组成数据。

如图 1-7 所示,性能稳定可靠的近红外光谱仪是该技术的基础和前提,这是近红外光谱技术有别于其他分析技术的一个主要因素。因为建立近红外分析模型所用的样本为实际样本(如原油、小麦和饲料等),基础数据则必须采用传统的分析方法测定得到,而建立一个相对完善的分析模型往往需要几百甚至上千个有代表性的样本,通常要花费大量的时间、人力