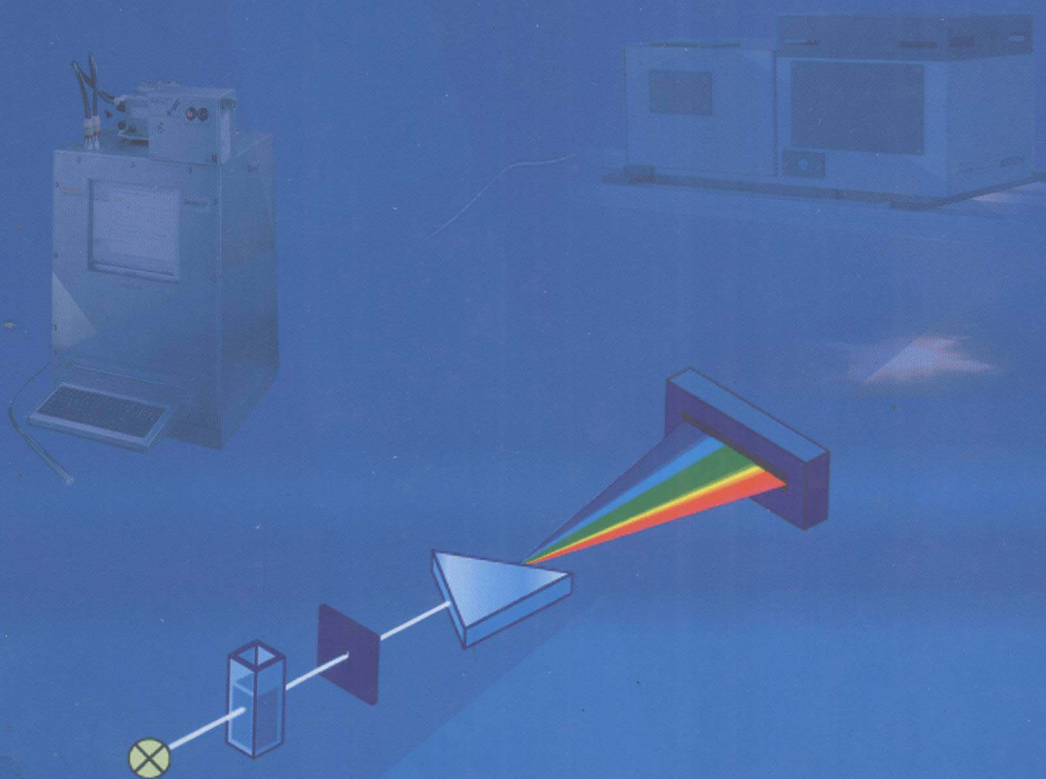


分析仪器使用与维护丛书

近红外光谱仪器

陆婉珍 主编

袁洪福 褚小立 副主编



化学工业出版社

分析仪器使用与维护丛书

近红外光谱仪器

陆婉珍 主编

袁洪福 褚小立 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是《分析仪器使用与维护丛书》的分册。

本书系统介绍了近红外光谱的基本概念、近红外光谱分析常用的化学计量学方法、近红外光谱仪器的类型和原理、在线近红外光谱仪器及其工程化实施、近红外光谱分析涉及的软件,以及近红外光谱技术的最新进展等。在线近红外光谱系统和近红外光谱技术的最新进展等章节是本书最具特色的内容。

本书内容翔实、语言流畅、专业信息量大、可读性强,可供从事仪器分析、分析仪器、过程优化与控制等专业的广大科技工作者阅读参考,也可作为大学相关专业高年级学生和研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

近红外光谱仪器/陆婉珍主编. —北京:化学工业出版社, 2010.1

(分析仪器使用与维护丛书)

ISBN 978-7-122-07116-3

I. 近… II. 陆… III. 红外光谱仪 IV. TH744.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 210000 号

责任编辑:杜进祥

文字编辑:刘志茹

责任校对:凌亚男

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张14 $\frac{3}{4}$ 字数304千字 2010年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00 元

版权所有 违者必究

序（一）

科学技术发展的历史表明，科学仪器对认识自然界的规律，促进生产技术的进步和革命，起着非常重要的作用。科学仪器水平直接反映了一个国家科学技术和工业发展水平。世界发达国家都将科学仪器作为信息产业源头，列入新兴产业范畴，把发展科学仪器工业作为提高整个社会劳动生产力和社会经济效益的强有力的支柱。所以发展科学仪器对我国科技进步和经济、社会发展具有极为重要的战略意义。

分析仪器是科学仪器的重要组成部分。当前，分析仪器的仪器拥有量增加很快，据统计，2002 年分析仪器全球销售额比 2000 年增长了 23%。我国分析仪器进口额，2002 年比 2000 年增长了 78%。分析仪器的应用范围也越来越广，特别在营养与食品安全、药物与代谢产物、生态环境、材料科学、石化与油田化学、公共卫生等直接关系到人类生存和发展的各学科和领域的应用，更受到普遍的关注。同时，由于新原理、新技术、新材料和新工艺的广泛采用，分析仪器得到了日新月异的发展。仪器的小型化、微型化、智能化发展十分迅速；为适应过程分析要求，各种实时、非侵入式在线分析仪器得到快速发展，科学仪器也正从通用型转向专用型；各种新技术、新方法的广泛应用，使仪器灵敏度更高、分析速度更快、适用范围更广；仪器可靠性和自动化程度不断提高，仪器的操作更为简便。因此，加强分析仪器知识的继续教育，对分析仪器研究、开发、生产、使用者，乃至一切关心我国分析仪器发展的同志都是一个极为重要的问题。

为此目的，经化学工业出版社提议，中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写了《分析仪器使用与维护丛书》。这套丛书以“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂”为主导思想，着重介绍分析仪器结构、原理、应用领域，也扼要介绍仪器的使用方法、维护要点、故障处理与校正，力图反映分析仪器领域的基本知识、基本方法以及最新成果。这套丛书由长期从事仪器分析或分析仪器实际工作的专家撰写，其完整性、实用性非常突出，不失为从事和关心仪器分析的人员更好地了解和掌握分析仪器及其使用和维护保养知识的专业参考书。

中国仪器仪表学会分析仪器学会

王顺昌理事长

序（二）

现代科技和产业的发展，促进了分析测试仪器的迅猛发展和推广应用。当今发展最快的科技领域如生命科学、生物工程、环境科学和生态保护、现代医学和中药药物、纳米科技等领域的基础研究和应用工作，都离不开各种类型的分析测试仪器，分析仪器已成为最基础的设备之一，其对国民经济的重要作用任何其他方法与手段所无法替代的。

分析测试是科技与生产的眼睛，是衡量一个国家经济与科技发展水平的主要标志。随着我国科学技术的飞速发展，分析仪器的应用领域越来越广阔，越来越深入，从事分析仪器使用和管理工作的有关人员也在迅速增多。为了适应这一形势的需要，化学工业出版社与中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写了《分析仪器使用与维护丛书》，以帮助有关科技人员了解和掌握分析仪器的使用和维护保养，提高仪器使用效率与使用寿命。

这套丛书贯穿了“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂”的主导思想。不仅对于不同分析仪器的基本知识和基本方法扼要介绍，也重点对不同类型、用途分析仪器的使用方法、维护要点、故障处理与校正等作了较为详尽的介绍，为广大分析工作者提供了一套实用、便捷的案头书。

这套丛书的所有执笔者皆为长期从事仪器分析或分析仪器实际工作的专家学者，也有在第一线工作的年轻人。他们欲通过这套丛书把自己的经验与大家分享，因此当作者提出请我为《分析仪器使用与维护丛书》做序时便欣然应允。我真切地希望广大分析工作者可以通过这套书能更好地掌握和利用分析仪器，为各领域科研与生产，为提高国民经济总体目标服务。



前 言

红外光谱属于分子振动光谱，又可按波长范围分为近红外（ $14250 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ ）、中红外（ $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ ）和远红外（ $400 \sim 10\text{cm}^{-1}$ ）三个光谱区。由于应用广泛，过去人们仅把中红外光谱称作红外光谱。

近红外光谱分析技术大量用于定量分析，其基本技术是由光谱仪和多元校正计算方法组成。该技术有两个显著特点：（1）要求光谱仪硬件的长期稳定性和仪器间的一致性极高；（2）需要计算机技术和软件平台，以满足多元校正所需的计算量。正因为这些特点，该技术虽在 20 世纪 60 年代即已在农产品的快速检测中应用，但直到 80 年代以后，随着计算机的广泛应用以及光纤技术的成熟，才得以在大范围内应用。人们在应用中发现这一技术具有快速、高效和低能耗等特点，使其逐渐在工农业生产过程的质量监控中形成了不可或缺的分析手段。

我国近红外光谱技术的应用在 20 世纪 90 年代初即有报道，并逐渐形成了包括光谱仪、化学计量学软件和应用模型的成套技术，在农业、石化、制药、造纸、林业、食品、烟草和矿物勘探等领域获得了广泛应用。

近红外光谱产生于分子化学键的非谐能级振动，是非谐振动的倍频和组合频。因含氢基团化学键的非谐性最大，所以，在近红外光谱区域，绝大多数的吸收都是由含氢基团（ C—H 、 N—H 、 O—H 、 S—H 等）产生的。幸运的是人们日常接触的物质（如水分、油脂、蛋白质、燃料和高分子等）大都带有含氢基团，因此，这一技术的应用变得十分广泛。

常见的近红外光谱仪是实验室通用型仪器，正因为其具有分析速度快的特点，人们常针对某一特定物质的某些组成或性质，开发组装成专用的分析仪，如水果中的糖分、农畜产品中的水分等专用分析仪。这类仪器常较轻便，内置分析模型，短时间内即可获得所需要的测量结果。20 世纪 90 年代后，近红外光谱还大量应用于各项过程分析，此时除光谱仪和计算软件平台外，还涉及复杂的现场样品处理技术和信息通讯技术，以便与优化控制软件结合，达到过程优化的目的。

我们曾编写了《现代近红外光谱分析技术（第二版）》一书，叙述了近红外光谱的基本知识。本书将着重收集一些不同仪器的现状和软件平台的发展情况，以补充原书的不足。本书第一章由袁洪福、陆婉珍共同编写，第二章、第四章及第七章由褚小立编写，第三章由袁洪福编写，第五章由冯新沪编写，第六章由王艳斌编写。书中很多内容是参考他人的报道和报告，在此向原作者致谢，同时书中不妥之处，请读者批评指正。

陆婉珍

2009 年 10 月

目 录

1 近红外光谱分析基本概念	1
1.1 引言	1
1.2 吸收光谱与朗伯-比耳定律	3
1.3 漫反射光谱及定量理论	4
1.4 近红外光谱的定量及定性计算	8
1.4.1 多元定量校正及主成分分析	8
1.4.2 定性分析	9
1.5 近红外光谱分析步骤	10
1.6 与参考分析方法的关系	11
1.6.1 准确性	11
1.6.2 方法的溯源	13
1.6.3 近红外光谱分析与常规分析方法的选择	13
1.7 方法的标准化的	14
参考文献	16
2 近红外光谱常用的化学计量学方法	17
2.1 引言	17
2.2 矩阵和数理统计基础	18
2.2.1 矩阵基础	18
2.2.2 朗伯-比耳定律的矩阵表示	19
2.2.3 方差和正态分布	20
2.2.4 显著性检验	22
2.2.5 相关系数	23
2.2.6 协方差与协方差矩阵	23
2.2.7 线性回归	25
2.3 光谱预处理方法	27
2.3.1 均值中心化	27
2.3.2 标准化	28
2.3.3 归一化	28
2.3.4 平滑	28
2.3.5 导数	29
2.3.6 SNV 和去趋势算法	29
2.3.7 多元散射校正	29
2.3.8 正交信号校正	30
2.4 变量压缩和选择方法	30

2.4.1	波长的选择方法	30
2.4.2	变量压缩和选择方法	33
2.4.3	校正样本的选择方法	37
2.5	多元定量校正方法	38
2.5.1	主成分回归	38
2.5.2	偏最小二乘法	39
2.5.3	人工神经网络法	40
2.5.4	支持向量回归	45
2.6	近红外光谱分析中的模式识别方法	46
2.6.1	无监督模式识别方法——聚类分析	47
2.6.2	有监督模式识别方法——判别分析	53
2.7	界外样本识别方法	56
2.7.1	校正过程界外样本的检测	57
2.7.2	预测过程界外样本的检测	57
2.8	模型评价参数	58
2.9	模型传递方法	60
	参考文献	61
3	实验室近红外光谱仪	62
3.1	仪器概述	62
3.1.1	光谱仪基本构造	62
3.1.2	光源	63
3.1.3	单色器	65
3.1.4	检测器	65
3.1.5	其他	69
3.2	分光技术	71
3.2.1	滤光片型近红外光谱仪	71
3.2.2	光栅扫描型近红外光谱仪	73
3.2.3	阵列检测型近红外光谱仪	76
3.2.4	傅里叶变换型近红外光谱仪	78
3.2.5	声光可调滤波型近红外光谱仪	81
3.2.6	阿达玛变换型近红外光谱仪	84
3.2.7	多通道傅里叶变换光谱仪	87
3.3	液体测量附件	88
3.3.1	比色皿	88
3.3.2	液体池	91
3.3.3	光纤测量附件	92
3.3.4	漫透射和漫透反射测样附件	97
3.4	固体测量附件	98
3.4.1	普通漫反射附件	98
3.4.2	积分球	99

3.4.3	光纤漫反射探头	99
3.4.4	漫透射测量附件	101
3.5	典型的实验室仪器类型	102
3.5.1	通用型	102
3.5.2	专用型	104
3.6	仪器评价	106
3.6.1	波长范围	107
3.6.2	分辨率	107
3.6.3	波长准确性	109
3.6.4	波长重复性	110
3.6.5	吸光度准确性	110
3.6.6	吸光度重复性	111
3.6.7	吸光度噪声	111
3.6.8	吸光度线性范围	112
3.6.9	基线稳定性和平直性	113
3.6.10	杂散光	113
3.6.11	扫描速度	114
3.6.12	测样附件	114
3.6.13	软件功能	114
	参考文献	115
4	在线近红外光谱分析仪	116
4.1	概述	116
4.2	在线近红外光谱分析仪的基本构成	119
4.2.1	硬件	119
4.2.2	软件	124
4.2.3	分析模型	127
4.3	取样和样品预处理系统	128
4.3.1	设计原则	128
4.3.2	系统组成	129
4.3.3	集成	134
4.4	液体测量	134
4.5	固体测量	139
4.6	悬浮液和乳状液测量	151
4.7	性能评价指标	152
4.7.1	测量结果的准确性	152
4.7.2	测量的长期稳定性	152
4.7.3	测量速度	153
4.7.4	安全性能	153
4.7.5	易用性能	153
4.7.6	性能价格比	153

4.7.7 技术支撑和售后服务	154
4.8 工程项目实施	154
4.8.1 可行性研究	155
4.8.2 成立项目组	155
4.8.3 用户的初步设计	155
4.8.4 市场调研和分析仪厂家评估	155
4.8.5 用户和分析仪供应商共同参与的详细设计	155
4.8.6 采购	156
4.8.7 开工会	156
4.8.8 工厂验收测试 (FAT)	156
4.8.9 现场安装和调试	156
4.8.10 试运行	157
4.8.11 开车	157
4.8.12 技术终交和培训	157
4.9 管理、验证和维护	157
4.9.1 管理	157
4.9.2 验证和维护	158
参考文献	160
5 便携式近红外光谱仪	162
5.1 便携式近红外光谱仪的特点	162
5.2 各类商品便携式近红外光谱仪	162
5.2.1 Spectra Star 2400 近红外分析仪	162
5.2.2 HT100 型阿达玛变换近红外光谱仪	163
5.2.3 SupNIR-3200 CCD 便携式近红外光谱仪器	164
5.2.4 BTC261/BTC262 系列阵列光谱仪	165
5.2.5 勒纳 4024 肉类/食品成分快速分析仪	166
5.2.6 DA7200 型连续光谱固定光栅分析仪	166
5.2.7 NIT-38 近红外快速成分分析仪	167
5.2.8 LabSpec® Pro 可见光/近红外光谱仪	167
5.2.9 MATRIX™-I 型车载傅里叶变换近红外光谱仪	168
5.2.10 Antaris MX 傅里叶近红外现场快速检测仪	169
5.2.11 ZDJ1PB-1 和 ZDJ1PB-2 便携式近红外光谱分析仪	170
5.2.12 S400 近红外农产品品质分析仪	171
5.2.13 IntegraSpec™ 便携式近红外光谱仪器	171
5.3 应用实例——便携式近红外水果分析仪	172
参考文献	175
6 近红外光谱配套的软件平台	176
6.1 软件平台的主要功能	176
6.1.1 样品集编辑	177
6.1.2 建立校正模型	177

6.1.3	界外点检测	182
6.1.4	模型验证	182
6.1.5	未知样品预测	184
6.1.6	其他功能	184
6.2	软件平台的主要结构	184
6.3	市售商品软件简介	185
6.3.1	Unscrambler	185
6.3.2	GRAMS	186
6.3.3	WinISI	186
6.3.4	TQ Analyst	187
6.3.5	OPUS	187
6.3.6	RIPP 化学计量学软件	187
6.3.7	CAUNIR 系列软件	188
6.4	软件平台的评价	188
6.4.1	样品集编辑部分	188
6.4.2	校正部分	188
6.4.3	检测部分	189
6.4.4	其他	189
	参考文献	189
7	近红外光谱分析技术新进展	190
7.1	仪器进展	190
7.1.1	编码光度式近红外光谱仪	191
7.1.2	MEMS 法布里-珀罗干涉仪近红外光谱仪	192
7.1.3	MEMS 可编程光栅近红外光谱仪	194
7.1.4	MEMS 扫描光栅近红外光谱仪	196
7.1.5	MEMS 傅里叶变换近红外光谱仪	197
7.1.6	结束语	198
7.2	化学计量学方法进展	198
7.2.1	基于核函数的校正方法	198
7.2.2	集成(或共识)的建模策略	200
7.2.3	多维分辨和校正方法	204
7.2.4	基于局部样本的建模策略	206
7.2.5	二维相关光谱方法	207
7.2.6	结束语	208
7.3	近红外化学成像技术	209
7.3.1	光谱成像原理和仪器	209
7.3.2	光谱图像数据分析	212
7.3.3	应用	213
7.3.4	结束语	213
7.4	应用进展	214

7.4.1	农业	214
7.4.2	食品	214
7.4.3	制药	215
7.4.4	石化	215
7.4.5	其他	215
参考文献		216

1 近红外光谱分析基本概念

1.1 引言

红外光是一种电磁波，位于可见光区和微波区之间，如图 1-1 所示。红外光谱属于分子振动光谱，包括近红外光谱、中红外光谱和远红外光谱，如图 1-2 所示。习惯上，红外光谱则指中红外光谱。中红外光谱除在气体中如二氧化碳分析等应用中作为常用定量分析方法外，主要用于结构鉴定分析。类似地，近红外光谱也用于结构鉴定分析，但不是本书要介绍的内容。近红外光谱分析与中红外光谱分析有着明显不同。近红外光谱分析主要作为一种快速和方便的分析方法，用于提高常规定量分析效率，更适用于分析监控。近红外光谱也用于定性分析，但与中红外光谱定性分析不同。近红外光谱定性分析则是利用光谱数据模式识别原理，依靠模型库对被分析样品进行判别分析。由此可见，与中红外光谱在用法上显著不同，近红外光谱更多地用于生产过程中的质量监控。

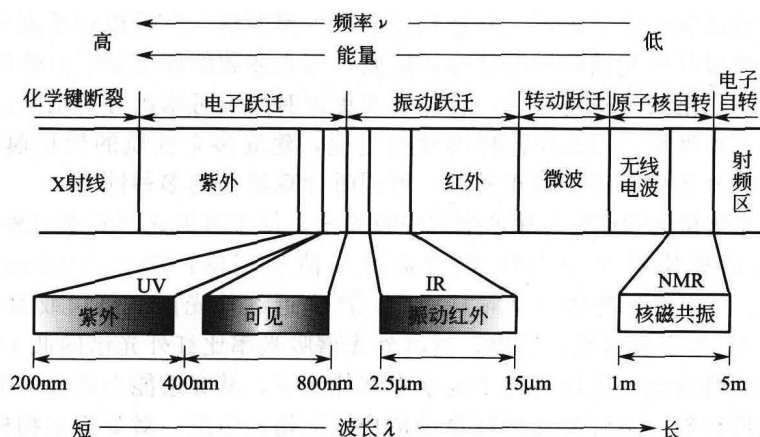


图 1-1 电磁波波长分布示意图

近红外光谱属于分子振动光谱，产生于共价化学键非谐能级振动，是非谐振动的倍频和组合频，对于含氢基团，如含 C—H、O—H、N—H 的物质都会产生近红外光谱。原则上能产生近红外光谱的物质都有用近红外光谱分析的可能。比如近红外光谱可以测量农产品的组成如水分、蛋白、油脂、糖等；汽油性质如辛烷值、密度、蒸气压和烃族组成；高分子材料的熔融指数、等规度、分子量、共聚物组

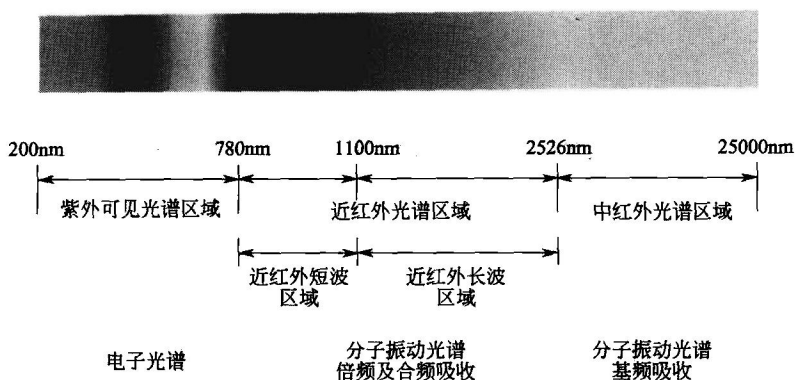


图 1-2 红外光谱区域分布示意图

成；烟草的水分、烟碱、尼古丁等。总之，近红外光谱可以分析有机物质的组成、物理性质、化学性质和形态性质等。

任何光谱定量分析的理论依据都是基于朗伯-比耳定律，常规光谱定量分析大多采用单波长吸光度校正，即标量校正。但是，近红外光谱的谱峰很宽，共存组分光谱之间重叠干扰严重，标量校正方法已不再适用。近红外光谱定量分析必须依靠多元校正方法。首先收集（或特殊情况下配制）在组成或性质分布上具有代表性的一组样品，测定这些样本近红外光谱的同时，采用标准分析方法或有关参考分析方法测定其性质。然后，采用多元校正方法将样品近红外光谱与样品性质数据进行关联，建立二者之间的定量关系，亦称校正模型。模型建立后可进行预测分析，即根据待测样品的近红外光谱和模型计算其性质。与大多数的标准分析方法或参考方法相比，近红外光谱的分析速度快，在几秒或更短时间内可给出分析结果。如果需要分析样品的多种性质，可采用同样的建模过程，建立多个性质的校正模型，因此，根据一张近红外光谱和多个校正模型，可同时计算样品的多种性质。

近红外光谱是倍频或组合频产生的吸收光谱，位于可见光区和中红外光区之间，美国材料与试验协会（ASTM）定义近红外波长范围：780～2500nm（12821～4000 cm^{-1} ）。与中红外光谱（基频）相比，产生近红外光谱（倍频或组合频跃迁）的概率要低 1～3 个数量级，所以，近红外光谱吸光率比红外光谱的低 1～3 个数量级。在波长能量方面，近红外光子高于中红外光子，其穿透能力较强，可以透过普通玻璃和光纤材料，近红外光可以穿透植物或动物的组织，对分析生物样品非常有利；即使使用成本较低的光纤，也能获得足够的光通量。这些优点使得近红外光谱测量比中红外光谱测量更加容易和方便。近红外光谱仪器一般具有很高的信噪比，典型的信噪比（signal-to-noise ratios, SNR）为（25000～100000）：1；液体状态烃类的光谱表明在 690～3000nm 区间，与 C—H 有关的信息重复出现多次，说明近红外区域所包含的信息非常丰富。这些优点都是红外光谱所不及的。

近红外光谱分析技术包括光谱仪、化学计量学软件、模型以及有关配套设施。习惯意义上，近红外光谱仪器应当是指包括硬件和软件部分的技术平台，并不包括

模型内容，因为模型与应用有关。通常，中红外光谱仪器，除很少量的传统扫描型红外光谱仪外，一般都为傅里叶变换红外光谱仪器，根据分辨率有研究型和简易型之分。为测量不同状态的样品，除常规透射测量方式配制外，还配有漫反射、衰减全反射和显微镜等附件。除此之外还配有光谱软件以及谱图库等。相比之下，近红外光谱仪器则有显著不同，因为近红外光谱仪器主要面向解决质量监控任务，根据任务需求不同，近红外光谱仪器可以设计为实验室通用式、便携、车载、专用和在线等类型仪器。按照分光方式，仪器又包括滤光片、光栅扫描、光栅固体阵列、傅里叶变换、声光过滤和阿达玛变换等多种类型，所以，近红外光谱仪器在形式上变化很多。与其他分析技术相比，近红外光谱仪器中，在线近红外光谱仪器具有作为相对独立的分支学科研究的特点，它除近红外光谱仪器外，还涉及了复杂的现场样品处理和工程技术问题。

可以看出，近红外光谱分析技术快速，同时可测量多个样品，操作方便等优点的确十分诱人，但是近红外光谱成功应用的前提是建立准确可靠的校正模型，模型建立涉及大量时间、工作量和成本，也是影响近红外光谱推广使用的不利因素。近红外光谱定量分析适于常量分析，但由于近红外分析依靠样品间微弱的光谱相对变化信息，故分析灵敏度相对低，并不适合微量（如 ppm）分析。

总之，近红外光谱无论在仪器和软件技术方面，还是在应用方面都具有显著的特点，作为一门有别于中红外光谱的学科发展非常迅速。目前，近红外光谱分析技术已经成为在工农业生产过程质量监控领域中不可或缺的重要分析手段之一。为了方便读者了解和掌握与近红外光谱分析有关的基础知识，本章将介绍近红外光谱分析中常用的概念、理论、方法以及特点等。

1.2 吸收光谱与朗伯-比耳定律

对于均匀或透明的样品（如水溶液或汽油）的近红外光谱分析，采用透射法测量光谱，需要了解透过率、吸光度和朗伯-比耳定律等概念。

Pierre Bouguer 在 1729 年，Johann Heinrich Lambert 在 1760 年和 August Beer 在 1852 年分别独立地发现了透射中光被吸收的规律，虽然 Bouguer 的发现较早，但没能及时引起科学界的重视，Lambert 的发现得到了重视，Beer 的工作使其更完善。通常这一规律称为朗伯-比耳定律（Lambert-Beer Law），它是光谱用于定量分析的理论基础。

朗伯提出：光被透明介质吸收的比例与入射光的强度无关；在光程上每等厚层介质吸收相同比例值的光。比耳（Beer）提出：光被吸收的量正比于光程中产生光吸收的分子数目。

朗伯-比耳定律表述如下：

$$A = \epsilon lc \quad (1-1)$$

还可表述为如下形式：

$$T = \frac{I_1}{I_0} = 10^{-\epsilon lc} \quad (1-2)$$

$$A = -\lg \frac{I_1}{I_0} \quad (1-3)$$

$$A = \lg \frac{1}{T} \quad (1-4)$$

式中， A 为吸光度（旧称光密度）； I_0 为入射光强度； I_1 为透过光强度； l 为光程，即光通过样品的距离（如比色皿内溶液厚度）； c 为吸光组分在样品中的浓度； T 为透过率； ϵ 为吸收系数或摩尔吸光系数， $\epsilon = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$ ，其中， λ 为被吸收光的波长， κ 为消光系数。

光谱中以 A 或 T 作为纵坐标变量，二者可互相转化， A 和 $\%T$ 之间的关系如图 1-3 所示。

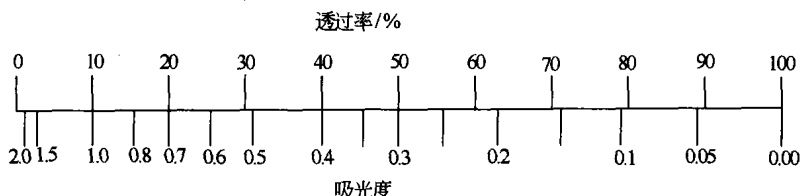


图 1-3 吸光度与透过率之间的关系

A 和 T 是量纲为 1 的变量， ϵ 、 c 和 l 的单位与被测样品形态有关。当样品呈液体状态时， ϵ 、 c 和 l 的单位分别用 $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot L^{-1}$ 和 cm 表示。不同物质在同一波长处都有吸收，其 ϵ 不同，由物质成分的化学特性所决定；如果同一物质在不同的波长下都有吸收，不同波长处的 ϵ 也不同，由分子振动的能量所决定。

朗伯-比耳定律表明，吸光度与样品吸光物质浓度呈线性关系，是光谱分析的定量依据，被广泛用于紫外、可见和红外透射光谱的定量分析，也是近红外透射光谱定量分析的理论基础。朗伯-比耳定律建立在辐射传输模型上，有许多适用条件限制，以下情况将引起朗伯-比耳定律发生偏离：①样品浓度过高 ($>0.01 \text{mol} \cdot L^{-1}$)，分子之间电子云相互作用产生偏离；②样品中颗粒对入射光产生散射，引起偏离；③样品中存在着产生荧光或磷光的物质；④由浓度产生化学平衡移动而引起偏离；⑤入射光为非单色光。

1.3 漫反射光谱及定量理论

使用近红外漫反射光谱进行很多固态（如粉末或颗粒状）样品的定量分析已被大多数人所接受。为使读者熟悉和掌握与其相关理论，以下介绍漫反射、漫反射率光谱、漫反射吸光度和 Kubelka-Munk 理论^[1]。

(1) 漫反射 (diffuse reflection) 如图 1-4 所示，当一束平行的人射光线射到

粗糙的表面时，因表面上凹凸不平，入射线虽然互相平行，由于各点的法线方向不一致，造成反射光线向不同的方向无规则地反射，这种反射称为“漫反射”或“漫射”。

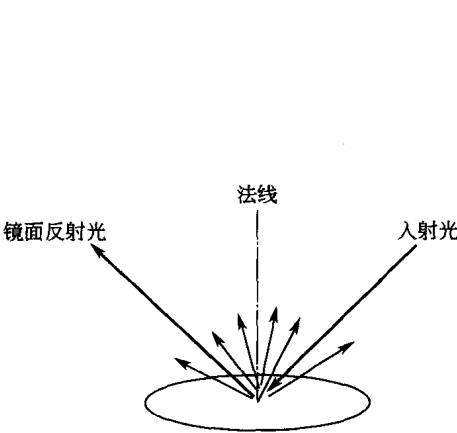


图 1-4 漫反射示意图

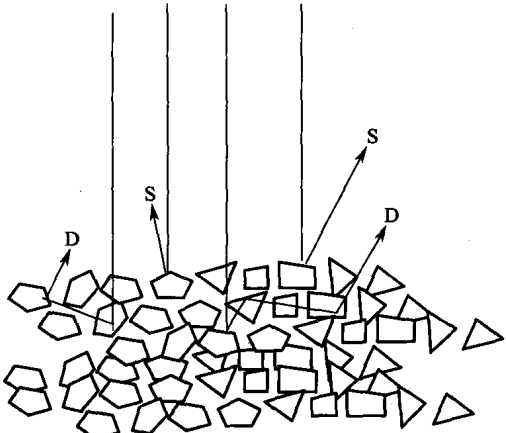


图 1-5 漫反射光吸收示意图

一般用漫反射光谱测量时，入射光垂直于样品表面，从侧面收集漫反射光，如图 1-5 所示，侧面收集到的光包括反射光 S (specular reflected radiation) 和漫反射光 D (diffusely reflected radiation)。这里假定样品厚度无限，不产生透射光。反射光 S 被样品表面所反射，没有与样品发生作用，不携带任何样品信息，到达检测器产生一种干扰信号，对光谱定量分析产生不利影响，测量中尽量避免产生镜面反射光。漫反射光 D 是指入射光中能进入样品内部，经过多次反射、折射、散射及吸收后返回样品表面的光。漫反射光在传播过程中与样品内部分子发生作用，携带有丰富的样品组成和结构信息。

(2) 漫反射率 (R, reflectance) 漫反射光谱测量的信号是相对漫反射率，定义为：

$$R = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad (1-5)$$

式中，I 是测得样品的漫反射光强度；I₀ 是背景，即吸收很弱和表面光滑材料的漫反射光强度。

(3) 漫反射吸光度

$$A = \lg \frac{1}{R} \quad (1-6)$$

漫反射吸光度光谱测量时，因为同一样品每次装样条件的差别，改变了样品内部排列与分布情况，引起散射系数变化，导致光谱重复性差，因此，漫反射光谱测量时，样品粒度、密度和平整度都会影响漫反射光谱的重复性。

虽然漫反射吸光度光谱与透射吸光度光谱形式一样，其光谱形状相似，但是，漫反射吸光度光谱与样品中吸光成分浓度之间的关系并不服从朗伯-比耳定律，即