



NEAR INFRARED
SPECTROSCOPY
—PRINCIPLES, TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS

近红外光谱分析的原理、技术与应用

严衍禄 陈斌 朱大洲 等/编著

 中国轻工业出版社

航天医学基础与应用国家重点实验室研究基金 (SMFA11A03) 资助项目

近红外光谱分析的 原理、技术与应用

严衍禄 陈斌 朱大洲 等/编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

近红外光谱分析的原理、技术与应用/严衍禄等编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2013. 1

航天医学基础与应用国家重点实验室研究基金 (SMFA11A03) 资助项目

ISBN 978 - 7 - 5019 - 8846 - 4

I. ①近… II. ①严… III. ①红外分光光度法 IV. ①O657. 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 127569 号

责任编辑: 伊双双 责任终审: 孟寿萱 封面设计: 锋尚制版
版式设计: 丁夕 责任校对: 燕杰 责任监印: 张可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印刷: 北京君升印刷有限公司

经销: 各地新华书店

版次: 2013 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开本: 787 × 1092 1/16 印张: 19. 75

字数: 398 千字

书号: ISBN 978 - 7 - 5019 - 8846 - 4 定价: 60. 00 元

邮购电话: 010 - 65241695 传真: 65128352

发行电话: 010 - 85119835 85119793 传真: 85113293

网址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

090893K4X101ZBW

编著者名单

1. 近红外光谱分析概述 严衍禄、张录达、闵顺耕（中国农业大学） 陈斌（中国航天员科研训练中心） 朱大洲（北京农业信息技术研究中心）
 2. 近红外光谱分析的样品真实光谱 严衍禄（中国农业大学） 陈斌（中国航天员科研训练中心）
 3. 近红外光谱分析的样品表观光谱 严衍禄（中国农业大学） 陈斌（中国航天员科研训练中心）
 4. 近红外光谱分析的信息采集与信息流程 周学秋、严衍禄（中国农业大学）
 5. 近红外分析的光谱测量技术 严衍禄、安冬、贾仕强（中国农业大学） 郭婷婷（中国农业大学国家玉米改良中心） 朱大洲（北京农业信息技术研究中心）
 6. 近红外光谱信息的预处理 朱大洲（北京农业信息技术研究中心） 严衍禄（中国农业大学信息与电气工程学院）
 7. 近红外光谱对复杂样品的定量分析 赵龙莲、周学秋（中国农业大学）
 8. 近红外光谱的定性分析 李军会、闵顺耕（中国农业大学） 王毅、马翔、温亚东（红塔烟草集团有限责任公司）
 9. 近红外光谱分析的限制性因素与预判参数 严衍禄（中国农业大学） 朱大洲（北京农业信息技术研究中心）
 10. 近红外光谱分析结果的评价参数 严衍禄（中国农业大学） 朱大洲（北京农业信息技术研究中心）
 11. 近红外光谱分析在农业上的应用 王红武（中国农业科学院作物科学研究所） 郭婷婷、陈绍江（中国农业大学国家玉米改良中心）
 12. 近红外光谱分析在液态食品检测中的应用 屠振华（食品行业生产力促进中心） 庆兆坤（中国农业大学） 朱大洲（北京农业信息技术研究中心） 于燕波、臧鹏（中国航天员科研训练中心）
 13. 近红外光谱分析在固态食品检测中的应用 史波林（中国标准化研究院） 屠振华（食品行业生产力促进中心） 朱大洲（北京农业信息技术研究中心） 赵丽丽（布鲁克光谱仪器公司）
 14. 近红外光谱分析在化学药品检测中的应用 冯艳春（中国食品药品检定研究院）
 15. 近红外光谱分析在中药质量控制中的应用 陈斌、臧鹏、董海胜（中国航天员科研训练中心） 田瑞华、迟玉明（北京同仁堂集团公司）
- 附录一 近红外光谱分析技术与仪器的相关名词术语 严衍禄（中国农业大学）

朱大洲（北京农业信息技术研究中心）

附录二 近红外光谱分析信息处理相关名词术语 张录达（中国农业大学） 朱大洲
（北京农业信息技术研究中心）

附录三 仪器的选型、安装调试、正确使用与日常维护 周学秋

附录四 国内外近红外光谱分析相关标准

近红外光谱 (770 ~ 2500nm) 属于分子振动的倍频、合频光谱, 信息量丰富; 现代近红外光谱分析主要应用于快速、批量、无损分析复杂样品, 相关的技术发展迅速。仪器分析界一般认为该技术最重要的应用是对农业、食品、石化与药物等产品的分析; 最广泛的应用是测定农产品中蛋白质、水分、淀粉、脂类与纤维素等成分。近红外漫反射技术已经成为颗粒、粉末状样品常规定量分析最重要的工具。现代近红外光谱分析重要的应用是对复杂天然样品的无损分析, 需要运用漫反射光谱技术。本书将着重讨论有关复杂样品近红外漫反射光谱分析的原理、技术、分析的信息流程与应用, 也介绍了农业、食品与药物领域近红外光谱分析的应用。

近红外光谱分析分为定性分析与定量分析, 定性分析的依据是样品的光谱特征, 定量分析的依据不但有样品的光谱, 还有定量比较的基准, 本书对这两方面都进行了较深入的研究。

在样品的近红外光谱方面, 本书承袭了近红外分析界的常用概念, 也提出了一些新的概念, 如: 样品的“真实光谱”、“表观光谱”以及模型的“容变性”等, 以此对近红外光谱分析的信息流程进行了系统的梳理: 复杂样品实测的近红外光谱并不是唯一决定样品特征的真实光谱, 而属于表观光谱。表观光谱中包含样品待测量的信息, 它们当然应当是一种确定的信息; 在测定样品的表观光谱时, 散射系数等极易受到样品进样参数与环境参数等影响, 致使光谱发生变化, 形成了样品表观光谱变动的、不确定的背景信息, 成为近红外光谱分析的主要难点。现代近红外光谱分析对这两种信息分别采用了“校正”与“包容”的思想来破解分析的难点: 对于确定信息中的样品光谱失真等变化, 可应用各种校正光谱的方法, 恢复样品光谱真实性; 对于不确定信息中的光谱背景变动等变化, 近红外光谱分析则运用多元模型的容变性 (容许样品光谱发生一定的变动而不影响模型对其分析的结果), 使模型能够包容表观光谱的变动。近红外光谱分析模型建立后建模数据中的确定信息与不确定信息分别进入模型, 成为模型关联双方特征的关系信息与模型适配范围特征的范围信息, 分别决定了模型的可靠性与稳健性, 进一步共同决定了近红外光谱分析的性能, 分析过程它们各自形成了相对独立的流程。通过对近红外光谱分析信息流程的梳理, 使分析的复杂过程成为容易理解的自然的过程。

在近红外定量分析的基准方面, 本书研究了复杂样品近红外光谱定量分析 (作为基准的) 参比值可靠性对分析的影响: 评价分析结果的预测标准差 (SEP) 不单决定于近红外分析的性能, 还决定于参比值分析的性能。基准与光谱两方面的特征决定了近红外定量分析的基本流程。此外, 通过对近红外光谱分析上述两方面的研究还可以清晰地看到: 建模样品集表观光谱与参比值 (定量基准) 的信息不但从根本上决定了近红外光谱分析的模型与性能, 还决定了分析的全过程, 由此作者将它们总结为近红外光谱分析的几个限制性原则, 并提出了若干种分析的限制性因素和对分析结果的预判参数。读者理解相关的论

述将有助于准确运用与操作近红外光谱分析。

本书前 10 章主要讨论与论述近红外光谱分析的原理与技术，着重讨论了农业近红外光谱分析的信息流程，后几章讨论其在农业等领域的应用。其中：第 1 章概述近红外光谱分析的基本思想、信息流程、技术思路与实现分析的技术方案，对于已经了解近红外光谱分析技术的读者是有帮助的；第 2、3 章从微观与宏观两个层面论述近红外真实光谱与表观光谱的形成、性质与应用，可以帮助读者从根本上理解近红外光谱分析技术的特点；第 4、5、6 章介绍近红外光谱分析多元信息的采集、样品光谱的测量与处理技术，论述了近红外光谱分析过程确定信息与不确定信息两种信息流程，并由此总结出几条限制近红外光谱分析性能与范围的基本原则；第 7、8 章具体介绍近红外光谱定量、定性分析技术；第 9、10 章分别论述近红外光谱分析的限制性因素、预判参数与分析结果的评价参数以及如何运用这些参数来指导分析过程，提高分析性能；从第 11 章开始介绍有关近红外光谱分析在农业、食品与药物领域的应用。

作者为全书各章节专门设计了多幅图表，并应用了大量实验数据，以帮助读者阅读本书。另外，作者还为本书制作了配套的 PPT 文件，供近红外光谱分析技术培训之用，可与作者联系（Email: yanyanlu@126.com）获取。

1 近红外光谱分析概述	1
1.1 近红外光谱分析的技术特征	1
1.2 破解近红外光谱分析技术难点的基本思想与技术思路	4
1.3 近红外光谱分析的技术方案	6
1.4 近红外光谱分析的技术要点与几个值得注意的方向	12
2 近红外光谱分析的样品真实光谱	15
2.1 近红外光谱样品信息的加载	15
2.2 分子振动与近红外光谱	18
2.3 近红外光谱分析中样品信息的多元性	24
3 近红外光谱分析的样品表观光谱	30
3.1 样品的表观光谱	30
3.2 近红外光谱测量仪器	31
3.3 近红外光谱测量方式	36
3.4 近红外表观光谱测量信息的多元性	42
4 近红外光谱分析的信息采集与信息流程	49
4.1 近红外光谱分析指标的可行性评估	49
4.2 样品集的收集、挑选、制备与保存	52
4.3 建模样品集参比值的测定及其对近红外定量分析结果的影响	57
4.4 近红外光谱信息采集概述	59
4.5 近红外光谱分析的两种信息流程及其对分析的限制	63
5 近红外分析的光谱测量技术	69
5.1 准确测量样品近红外光谱的前提条件	69
5.2 近红外分析光谱测量方式的选择	72
5.3 近红外分析光谱测量参数的设定	74
5.4 近红外分析选择光谱测量方式的实例	76
6 近红外光谱信息的预处理	83
6.1 近红外光谱分析中背景校正的方法与时机	83
6.2 近红外光谱确定信息的背景校正	84
6.3 近红外光谱不确定信息的背景校正	91
7 近红外光谱对复杂样品的定量分析	95
7.1 复杂样品近红外光谱定量分析的基本步骤	95
7.2 近红外定量分析模型的建立与优化	97

7.3	近红外光谱定量分析常用建模方法原理	107
8	近红外光谱的定性分析	120
8.1	概述	120
8.2	近红外光谱定性特征信息的提取与表达方式	121
8.3	近红外光谱定性分析过程中的建议	144
9	近红外光谱分析的限制性因素与预判参数	147
9.1	近红外分析中待测量的光谱特征对分析的限制	148
9.2	近红外分析的参比值矩阵对分析的限制	150
9.3	近红外分析的光谱矩阵对分析的限制	153
9.4	近红外光谱分析的预判参数	155
10	近红外光谱分析结果的评价参数	162
10.1	近红外光谱分析评价参数的国内外概况	162
10.2	评价近红外光谱分析模型性能的基本参数	165
10.3	评价近红外光谱分析模型性能的指标性参数	169
10.4	指标性参数之间的关系	172
10.5	模型信息与分析性能评价参数、预判参数之间的关系	175
11	近红外光谱分析在农业上的应用	178
11.1	概述	178
11.2	近红外光谱技术在农业领域的定量分析	179
11.3	近红外光谱技术在农业领域的定性分析	194
12	近红外光谱分析在液态食品检测中的应用	207
12.1	近红外光谱分析在果汁检测中的应用	207
12.2	近红外光谱分析在蜂蜜品质检测中的应用	211
12.3	近红外光谱分析在食用植物油检测中的应用	216
12.4	近红外光谱分析在乳制品检测中的应用	221
13	近红外光谱分析在固态食品检测中的应用	227
13.1	近红外光谱分析在水果品质检测中的应用	227
13.2	近红外光谱分析技术在肉制品检测中的应用	234
13.3	近红外光谱分析在茶叶品质检测中的应用	237
13.4	近红外光谱分析在其他固态食品检测中的应用	239
14	近红外光谱分析在化学药品检测中的应用	244
14.1	近红外光谱在药物分析领域的发展史	244
14.2	近红外光谱用于药物分析的指导原则	245
14.3	药物分析对近红外光谱仪的要求	245
14.4	近红外光谱在药物分析中的应用	246
14.5	研究动态与发展方向	248
15	近红外光谱分析在中药质量控制中的应用	257

15.1	概述	257
15.2	近红外光谱分析在中药生产过程中的应用	258
15.3	展望	272
附录一	近红外光谱分析技术与仪器的相关名词术语	277
附录二	近红外光谱分析信息处理相关名词术语	288
附录三	仪器的选型、安装调试、正确使用与日常维护	295
附录四	国内外近红外光谱分析相关标准	301

1 近红外光谱分析概述

作为本书的开篇，本章在具体讨论近红外光谱分析的各种原理与技术之前通过读者都熟悉的常规光谱分析与近红外光谱分析的比较，对近红外光谱分析技术的总体特征、信息流程、技术思路与技术方案进行概括的梳理，这对于读者理解、掌握与应用近红外光谱分析各种技术是有益的。

1.1 近红外光谱分析的技术特征

1.1.1 光谱分析与近红外光谱分析

光谱分析属于分析科学中的物理及物理化学分析或称仪器分析。

光谱分析都具有的共性特征是，分析依据的基础信息都是分子等微观粒子运动的特征，分析过程承载分析信息的信号都是待测样品的光谱。光谱分析是依据样品的光谱特征，通过对光谱参数与待测量之间的数学关系即数学模型来实现分析。按照光谱产生的过程，可以分为吸收光谱分析与发射光谱分析。

近红外光谱分析依据的样品特征是分子中原子之间振动的倍频与合频信息，其振动的频率与近红外谱区的频率相一致。目前实际应用的近红外光谱分析通常是指近红外吸收光谱分析。

仪器分析的过程可以应用分析信息的流程来描述，它是指分析信息采集、传输、处理与提取的过程，反映了仪器分析过程的本质。光谱分析的信息流程有三部，即：

流程1. 信息采集：采集分析需要的信息，即通过光谱测量将样品信息加载到样品光谱；

流程2. 信息处理与关联：通过对采集的信息处理与优化，建立样品光谱与待测量之间的关系数学模型；

流程3. 待测量信息的提取：运用已经建立（光谱与待测量之间）的关系模型分析待测样光谱，得到待测量并表达为分析结果。

常规吸收光谱分析待测样品通常经过预处理，使样品光谱与待测量之间的关系得到简化，按照比尔定律，这种关系经常可以应用一元线性方程描述；建立与应用这种关系分析样品的流程也比较简单。

近红外光谱分析特别是农业近红外光谱分析经常应用于复杂、天然样品的无损分析，其最重要的特点是分析信息与信号（光谱）复杂，了解与运用近红外光谱分析需要从认识近红外光谱分析信息与信号的多元性入手，并需要进一步研究其信息流程的特点。

1.1.2 近红外光谱分析信息、信号与信息流程的多元性

近红外光谱区的波长范围是 770 ~ 2500nm，其频率范围是 13000 ~ 4000cm⁻¹，该谱区

承载的分析信息主要是分子含氢基团振动的倍频与合频特征信息。

有机分子一般都包含 O—H、N—H、C—H 等含氢基团，它们的不同倍频与合频振动特征，再加上合频的倍频、倍频的合频等各种振动方式的组合所形成的振动信息包含了有机分子含氢基团的主要结构信息，这些信息都能够加载到近红外光谱上，使该谱区能够分析化学结构类型广泛的样品。

不同谱区近红外光的反射与透射特性不同，且具有互补性，这使本技术可以采用透射、漫透射、漫反射等各种光谱测量方式。这些光谱方式的结合使近红外光谱不但可以承载样品的化学信息，还可以承载其物理信息甚至生物信息。近红外光谱不仅可以应用于分析各种不同状态、具有较大浓度范围的样品，还能够分析样品的物理状态，这在光谱分析技术中是不多见的。

分子倍频、合频的吸收较弱，近红外光能够深入样品内部，因此近红外分析特别适合于复杂样品的快速无损分析；但不同近红外光谱区的吸收率相差达到几个量级，它们各自可以进入样品内部不同深度，取得其不同层次物质的信息，且空间层次范围十分宽广，这在光谱分析技术中也是少见的。

近红外分子振动光谱承载的信息在样品的化学结构类型、化学成分与物理结构等各方面都具有丰富的多元信息。近红外光谱样品信息的多元性详见第 2 章。

近红外光谱分析信息的多元性要求承载信息的载体——分析信号即近红外光谱具有相应的多元性。真实 (Real) 的样品光谱应当是唯一对应于样品，决定于样品特征的光谱。但实际测试中，某一个样品在特定的仪器和特定的条件下测定的光谱不但决定于样品特征，还受 (仪器与测定条件等形成的) 光谱背景的影响，这样的实测光谱称为样品的表观 (Apparent) 光谱。因此对于每一个特定样品的表观光谱包含真实光谱与光谱背景两部分：

$$\text{样品表观光谱} = \text{样品真实光谱} + \text{光谱背景} \quad (1-1)$$

对于特定的样品，真实光谱应当是确定的，而光谱背景是不确定的，因此表观光谱包含的信息分为确定信息与不确定信息两部分：

$$\text{样品表观光谱信息} = \text{确定信息} + \text{不确定信息} \quad (1-2)$$

其中确定信息就是样品的真实光谱特征，不确定信息是样品光谱上叠加的各种背景信息。特别是天然复杂物近红外光谱分析的样品大多属于散射介质 (光在其中通过时方向可能变化，发生散射的介质)，需要运用漫射光谱分析样品，这类样品的近红外表观光谱不但承载了样品待测量的化学信息与物理信息，还包含了测量光谱的仪器参数、样品松紧度等进样参数与温度等环境参数多方面的背景信息，使分析更加困难。

近红外光谱分析复杂过程的本质是分析信息的采集、处理、关联与待测量信息提取的一个信息流程。这个流程可以概述如下：通过选择代表性样品组成建模样品集并测量其 (表观) 光谱与参比值，以此采集分析信息；运用化学计量学算法处理分析信息并关联样品光谱与待测量，以此建立关系模型；建模过程，各个样品表观光谱的确定信息与不确定信息包含在建模数据集中，关系模型建立后它们分别成为模型的关系信息与范围信息，其中关系信息是指关系模型所关联双方的特征，它决定了模型的可靠性；范围信息是指建模集不确定信息变动的范围，它决定了模型能够应用的范围，即：模型的稳健性；近红外光谱分析通过关系模型预测样品的待测量，因此模型的性能进一步决定了分析结果的优劣。

本书将上述确定信息与不确定信息分别作为两个相对独立的信息流程加以梳理，可以帮助读者在较深的层面理解近红外光谱分析的过程。

1.1.3 近红外光谱分析的技术难点

样品信息与光谱测量信息的多元性形成了光谱的复杂、重叠与变动，这是近红外表现光谱的整体特点，见图 1-1。

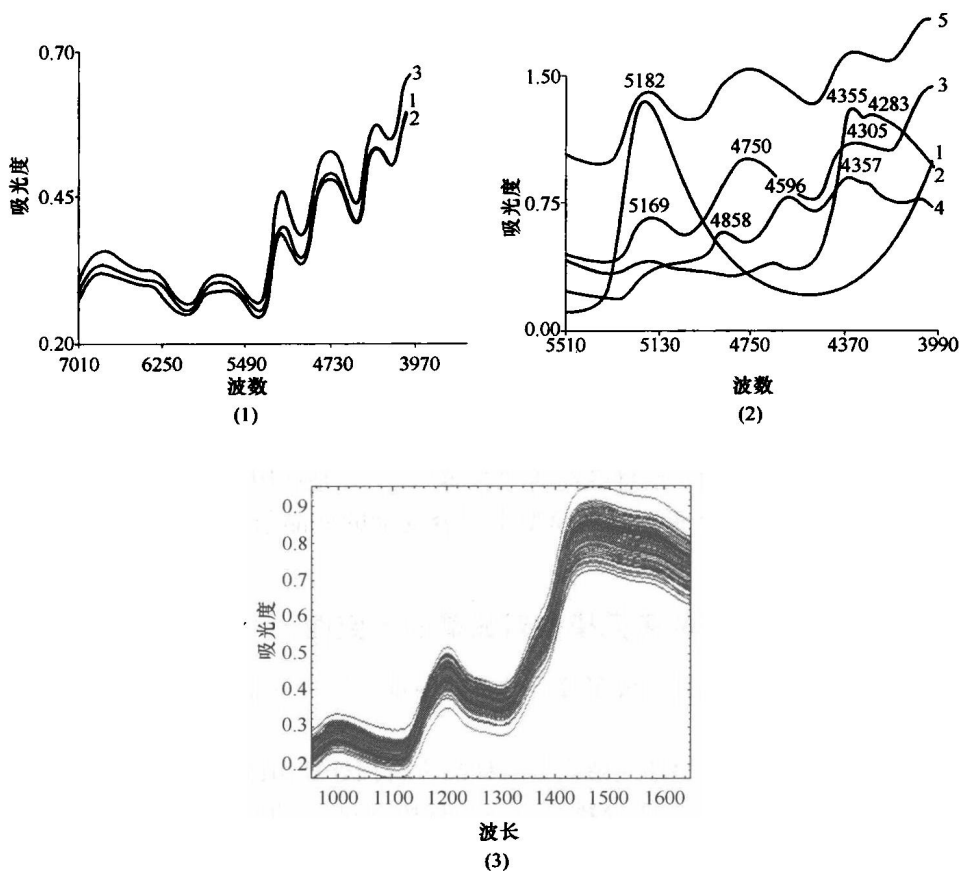


图 1-1 谷物近红外漫反射表现光谱的变动性与复杂性、重叠性

图 1-1 (1) 中光谱 1、3 是某农业样品在不同时间扫描的近红外表现漫反射光谱，光谱 1、2 是不同样品在相同时间依次扫描的近红外表现漫反射光谱，由图可见光谱 1、3 的表观差别甚至大于光谱 1、2 的表观差，这反映了农产品近红外光谱的变动性。

图 1-1 (2) 的上方光谱 5 是实测谷物粉末的近红外光谱，谷物中主要包含水分、脂肪、蛋白质与淀粉等组分，图中 1、2、3、4 分别是这些组分的实测光谱，光谱 5 中重叠了这些组分光谱，这反映了农产品近红外光谱的复杂性与重叠性。

图 1-1 (3) 是应用于建立模型的数十个谷物样品的近红外光谱，这些光谱样品的组分如蛋白质含量相差接近一倍，但近红外光谱的表观特征相差不大，这说明与背景信息的强度相比较，近红外光谱中样品待测量信息的强度在总信息中的权重不大，属于弱信息。

可以概括说：近红外光谱承载的多元信息具有复杂、重叠、变动的特征，近红外分析

是在复杂、重叠、变动背景下从表观光谱中提取待测量的弱信息，这是近红外光谱分析困难的根源。

1.2 破解近红外光谱分析技术难点的基本思想与技术思路

光谱分析有两种基本模式：绝对分析与相对分析。可以将直接利用（样品光谱与待测量之间）现成的、特定的数学关系模型来分析用户各自的待测样光谱，称之为绝对分析；将需要分别按照各自的分析条件，自行建立样品光谱与待测量之间的数学关系模型，各自建立的数学模型只能相对适合于分析各自的待测样光谱，称之为相对分析。

常规光谱分析既可以按照绝对分析的方式应用数学公式来计算，又可以按照相对分析的方式借助工作曲线来分析待测样品。由于近红外分析模型建立比较困难，经常需要应用绝对分析的方式。近红外分析需要运用特定的关系模型，对容易变动的表观光谱进行绝对分析，这是本技术的主要难题。

现代近红外光谱分析运用物理、化学、数学与信息科学等多种手段的一系列技术，破解近红外光谱分析的技术难题。其基本思想有两种，第一种是对建模数据中确定信息失真的“校正”，校正的方法可以是物理方法或化学计量学等方法，本书在第6章详细讨论；第二种是对建模数据中不确定信息变动的“包容”，主要是运用（限制范围内对待测光谱的变动具有应变能力的）容变性关系模型来包容变动的样品信息，使样品光谱的变动不会影响模型对光谱的预测。

1.2.1 近红外光谱分析的多元模型对光谱的容变性

近红外光谱分析的多元性造成了分析的一些困难，另一方面光谱的多元性也为解决这些困难创造了可能。

常规光谱定量分析样品之前一般需要对样品进行预处理用以简化样品光谱，然后建立与运用（待测量浓度 c 与一个或少数几个波长处吸光度 A 的）关系方程——工作曲线，即可进行待测样的分析。一元关系方程数学表达为：

$$c = K_0 + KA \quad (1-3)$$

对于一定的工作曲线，由于 A 与 c 之间存在一一对应性关系，或称为唯一对应性，即运用一定的工作曲线，待测量浓度 c 唯一对应的样品吸光度只有一个，因此对于常规光谱分析，指定样品的光谱吸光度 A 是不容许变动的，若样品的光谱吸光度 A 发生变动，必然导致由关系方程计算的待测量浓度 c 的变动。由于建立工作曲线比较方便，用户很容易通过建立（与分析条件相对应的个性化）工作曲线来分析样品，一旦光谱测量条件变化致使光谱变动，用户可以变更工作曲线，实际就是变更关系方程的系数 K_0 、 K 来适应样品光谱的变化。

近红外光谱定量分析需要应用多元模型，这种模型的光谱特征与待测量之间不一定符合唯一对应性。应用特定的多元模型，容许待测光谱在一定范围内变动而不影响模型对样品光谱的预测，可称之为多元模型对待测光谱变动的容变性，这种模型称为具有容变性的关系模型。若待测量浓度 c 与 n 个波长吸光度 A 的多元关系方程（模型）为

$$c = K_0 + K_1 A_1 + K_2 A_2 + \cdots + K_i A_i \cdots + K_n A_n \quad (1-4)$$

这样的多元模型可以容许光谱变动而不影响对待测浓度 c 的计算值。例如若光谱中第 n 个波长点的吸光度 A_n 发生变动, 当方程 (1-4) 不具有容变性时, 则 $K_n A_n$ 项相应发生变动, 由方程计算的待测量浓度 c 也随之发生变动; 但若方程中该波长点的系数 K_n 为零, 相当于模型中该项缺失, 则待测样的 A_n 取值不管是否变化或如何变化, 方程 (1-4) 中 $K_n A_n$ 项总是为零, 该方程计算的待测量浓度 c 不随 A_n 的变动而变动, 即 ($K_n = 0$) 方程 (1-4) 是一种容许 A_n 变动的容变方程。

若建模样品集内各个样品的光谱在一定范围内有多个波长点的变动, 则建立关系方程 (数学模型) 时通过建模算法可以自动调整方程中各个波长点吸光度 A 的系数 (值的正负或大小), 建立一种容许待测样光谱变动的容变方程, 即待测样光谱在该指定范围内发生变动时由关系方程计算的待测量浓度 c 不变或变化可以忽略。

应用多元模型的容变性, 近红外光谱分析在限制范围内容许样品的多个进样参数与环境参数发生波动, 这些参数变动造成的光谱变动并不会明显影响多元模型对待测光谱的预测, 因此它们具有“包容”光谱参数变动的性能。

近红外光谱分析多元模型的容变性为解决近红外光谱变动对分析的影响提供了可能性。通过建立与应用容变性模型, 使近红外光谱分析不需要像常规光谱分析那样需要通过变更关系模型的方法来适应样品光谱的变动。

模型的容变性是本书在论述近红外光谱分析的信息流程中提出的有关模型适配范围的一个重要概念, 它们与目前通常所说的模型稳定性、稳健性与鲁棒性 (Robustness) 等概念类似, 都是关于模型应对待测样光谱变动能力的一种性质, 因此也可称为模型应变性, 这些不同的命名是从不同的视角表达多元模型应对光谱变动的能力。

1.2.2 近红外光谱分析的技术思路

近红外光谱分析最重要的技术思路是: 建立与应用 (在限制范围内具有) 容变性的关系模型来破解样品光谱变动的困难。容变性模型可以容许待测样的温度、光程等各种参数在限制范围内发生变动, 而不影响通过模型对样品光谱计算得到检测结果。具有容变性的关系模型有两个基本性能, 即: 模型关联双方的关系可靠性与模型分析范围的容变性, 决定这两种基本性能的信息分别称之为关系信息与范围信息。建立与运用模型的技术思路包括: 模型关系信息与范围信息的采集、信息处理、关联建模与样品分析等步骤, 见图 1-2, 在图中将近红外光谱分析与常规光谱分析作了对比。

由图 1-2 可见, 常规光谱分析与复杂样品近红外光谱分析不同: 前者直接分析的对象经常是经过预处理的简单样品, 分析此类样品只需要应用光谱特征吸光度 A 与待测量 c 之间关系的简单工作曲线。为了建立这样的工作曲线, 可以运用配制的、待测量浓度 c 已知的标准样品, 再测定其吸光度 A , 通过回归等算法, 建立 $A \sim c$ 之间的关系模型——工作曲线。建立这样的模型只需要采集模型关联双方的关系特征, 故称之为关系信息。

由图 1-2 还可见, 农业复杂样品需要应用 (限制范围之内具有容变性的) 关系模型分析待测样。为了建立这样的模型不但需要像常规光谱分析那样采集模型需要的关系信息, 还需要采集与处理模型具有容变性的范围信息, 并且需要通过多个分析节点来优化建模参数与数学模型的流程才能完成分析。

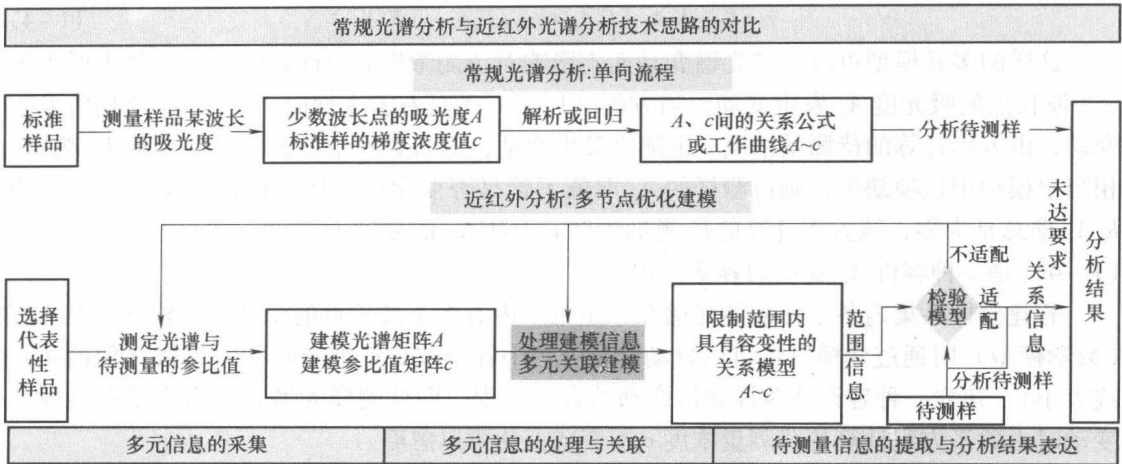


图 1-2 常规光谱分析与复杂样品近红外光谱分析的技术思路框图

近红外光谱分析上述这些方法、步骤之间互为因果、相互联系，因此分析人员进行分析前都需要依据样品的特点和分析要求，周密考虑分析过程各个环节，预先有一个总体技术方案。

1.3 近红外光谱分析的技术方案

制定近红外分析技术方案的目标是实施分析的技术思路，以保证获取优秀的分析结果。近红外光谱分析的技术方案包括信息流程的三个基本步骤：多元信息的采集、多元信息的处理与关联，以及从多元背景信息中提取待测量信息。其中前两步信息流程决定了模型的性能，第三步是保证模型与待测样的适配，决定了近红外光谱分析性能的优劣。本章通过一系列示意图，配合文字说明，以定量分析为主，阐明近红外光谱分析的技术方案。

1.3.1 近红外光谱分析的信息采集

近红外光谱分析运用限制范围内具有容变性的关系模型来破解样品表观光谱变动的困难。按照分析的信息流程，容变性模型具有两个基本性能，即：模型关联（样品光谱特征与待测量）双方的关系可靠性与模型应对待测样光谱变动范围大小的容变性，这两种性能分别决定于模型包含的关系信息与范围信息。

信息采集是近红外光谱分析技术方案的第一个基本步骤，它是指为建立容变性模型采集需要的关系信息与范围信息。近红外光谱分析的信息采集包括三个环节：选择具有代表性的建模样品集、测量其近红外光谱，对于定量分析则还需要测量它们的待测量值，即称为参比值，作为定量分析基准，见图 1-3。

图 1-3 示意了为（限制范围内具有容变性的）关系模型采集信息的三个环节以及采集信息的载体与采集信息的内涵。这三个采集环节是：

①选择代表性样品：图中以不同大小与形状苹果样品示意选择（可以代表待测样品的）代表性样品，组成建模样品集；此建模样品集包括了一定范围的样品类型信息，主要是样品的化学结构范围信息简称结构范围，化学成分浓度范围信息简称浓度范围以及

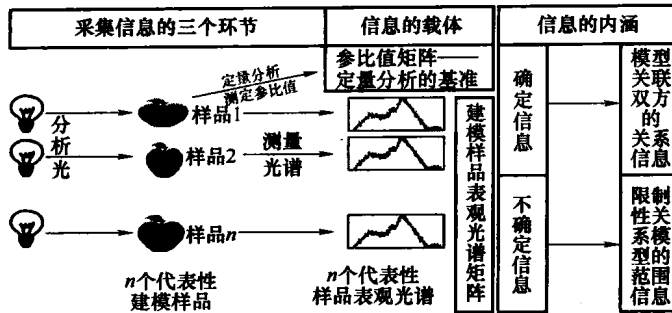


图 1-3 近红外光谱分析信息采集的三个环节示意

样品物理空间结构范围信息简称空间范围，例如分别建立应用于测定北方地区、南方地区或全国以至于全球小麦品质的近红外分析模型，需要分别选择相应地区的代表性样品。这些代表性样品集分别包含了各自不同的样品范围信息，它们进一步将决定以此所建立模型的样品适配范围，即模型应对样品类型变动的容变能力。

②测定建模光谱：测量代表性样品的近红外表观光谱，形成建模样品表观光谱矩阵。式(1-1)与式(1-2)已经讨论了对于每一个样品个体的表观光谱包含了两类信息：样品真实光谱的确定信息与(随着测量条件变化的背景)不确定信息。建立模型时各个样品的确定信息与不确定信息都进入建模样品表观光谱集，成为光谱集整体的确定信息与不确定信息特征；建模光谱集建立模型后它们都进入模型成为模型信息。其中：

建模光谱集的确定信息是所建模型关联(样品光谱与样品待测量)双方中有关样品光谱的特征，本书称它们为模型的关系信息。实际采集的光谱可能失真而不可靠，建立模型时这些确定信息的可靠程度决定了模型关系的可靠程度；评价关系信息的参数是采集、测量这些信息的可靠性，如建模光谱集测定的准确度、精确度等，它们决定了由此所建模型预测样品的可靠性。

建模光谱集中的不确定信息主要是指光谱集中各个样品光谱测定所用的仪器参数、进样参数与环境参数等可能发生变动的信息。建立模型时这些不确定信息的变动范围决定了模型能够容许样品光谱参数变动的范围，因此这些信息是模型的范围信息，它们决定了由此所建模型预测样品时模型应对样品光谱测量参数变动的应变能力，也即通常所说的模型稳健性。

③测定参比值：光谱定量分析都需要有作为定量的基准，常规光谱分析的基准是某种标准样品的真值，真值是唯一确定的，不会给光谱分析带来新的误差。近红外定量分析是一种二级分析，定量基准需要由高一级的分析，通常需要应用标准方法测定建模样品集中各个样品待测量的值，分析界将它们称之为“化学值”、“真值”、“参考值”等，因为在分析中把它们作为定量分析参比的基准，本书将它们称之为分析的参比值。

复杂物近红外分析的许多待测量(如样品的粗蛋白、粗脂肪含量)比较复杂，其标准分析方法的测定流程也较复杂。我国幅员辽阔，各地环境的差异加上规范操作的法规尚不完善，使不同参比值分析实验室有各自的随机误差与系统误差；其中随机误差可以通过多次测定来消减，而系统误差的消减更加困难，致使这些作为近红外分析基准的参比值存在不可避免的差异，显然对于这一类待测量的参比值不能作为真值，它会给近红外光谱分析带来新的误差。