

Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology
(Second Edition)

现代近红外 光谱分析技术

(第二版)

陆婉珍 主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

现代近红外光谱分析技术

(第二版)

陆婉珍 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

近红外光谱是 20 世纪 80 年代中期才为人们所关注的一种分析技术。本书分别系统地介绍了该技术的概貌、近红外吸收光谱的基本原理、近红外光谱仪器、常用化学计量学方法及软件、定量与定性分析、在线过程分析技术,并重点介绍了该技术在石油化工领域中的应用。

本书可供从事分析化学、仪器分析、分析仪器、过程优化、化工和石油化工生产以及农业、食品、纺织、制药和环保等专业的广大科技工作者和大专院校有关专业师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代近红外光谱分析技术/陆婉珍主编.—2 版.
—北京:中国石化出版社,2006
ISBN 978-7-80229-202-4

I. 现… II. 陆… III. 红外分光光度法
IV. O657.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 124943 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 12.875 印张 325 千字

2007 年 1 月第 2 版 2007 年 1 月第 3 次印刷

定价:38.00 元

再版前言

《现代近红外光谱分析技术》第一版是 2000 年出版的，当时因为应用的需要，希望能在很短时间内编写出版，以便供使用该技术的科技人员参考。再读《现代近红外光谱分析技术》(第一版)深感有太多不足。

随着我国经济的快速发展，国内近红外光谱分析技术的应用也是日有增加。目前虽然还没有一个专业组织或专业期刊，但从各类学术期刊上，我们已检索到近千篇有关文献，应用的领域极广。有关仪器生产也已受到了多方面关注，国产仪器已进入了较大范围的推广阶段。近红外光谱仪中不可缺少的计算机软件也出现了不同版本，各具特色。

这次再版，除了对第一版中出现的错误尽力修改外，还增加了第五章“近红外光谱化学计量学软件”。在第四章“近红外光谱仪器”中补充了各种测样附件的介绍。第六章“近红外光谱定量与定性分析”中着重介绍了 ASTM 已经颁布的标准方法。近红外光谱分析作为二次分析方法，希望在一定规范的基础上，能保证定量和定性结果的准确性。第七章“在线近红外光谱过程分析技术”增加了作者的部分实践经验。由于专业知识的局限性，再版中的应用部分仍着重于石油化工领域中的应用。第九章“近红外光谱在聚合物领域中的应用”则只是文献中报道的材料。本书各章的作者都列在目录中。因为近红外光谱的应用几乎涉及所有科技领域，要做全面的检索，工作浩瀚。读者如有兴趣可以参考以下文

献：(1)严衍禄主编，近红外光谱分析基础及应用，北京：中国轻工业出版社，2005；(2)褚小立，等，近年来我国近红外光谱分析技术的研究与应用进展，分析仪器，2006，2：1~10。

本书的编排和初稿打印等工作由褚小立同志完成，特此致谢。

由于作者水平所限，书中仍有不少错误和缺点，敬请读者批评指正。

陆婉珍

2006年6月

于中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院

第一版前言

长期以来,分析工作以及各行各业中有兴趣于质量控制的人们都期盼着能有一种分析方法,可以快速反馈原料、中间产品以及产品的质量状况,而投入的资金又不是很多。20世纪80年代后期,迅速发展起来的近红外光谱技术,在一定程度上可以满足上述要求,因此引来诸多行业人们的注意。最早认识该技术应用前景的是农业研究人员,他们发现不需要处理样品便可直接快速测定出种子或谷物的水分、蛋白质、灰分、纤维素、糖分和油脂含量等。因此,近红外光谱最先在农业、食品和饲料行业中得到广泛应用,目前已有部分近红外光谱分析方法定为国际标准。

随着计算机技术的迅速发展,光谱信号的数字化成为现代光谱仪器的典型特征之一,加之化学计量学技术可以充分利用全谱或多波长下的光谱数据,通过化学计量学软件快速实现定性或定量分析。近红外光对漫反射技术的特殊适用性,使该技术能对不同形态的物品很方便地取得光谱信息。由于近红外光在常规光纤材料中良好的传输性能,通过光纤可使近红外光谱信息得到远距离输送,使其在工业在线分析中的应用具有巨大的潜力。这些特点组成了近红外光谱在测试工作中的独特优势。在短短十几年内,近红外光谱技术已迅速发展成为一项极具竞争力的分析技术。

我国对近红外光谱技术的研究起步较晚,但近5年来已取得了一定进展。作者结合自己近年来在仪器、计算机软件及应用方面的实践,参考各种已发表的文献,撰写了本书,希望能为刚刚

进入此领域或对这一领域有兴趣的科技人员提供参考并有所助益。

本书共分9章。为了便于阅读，第一章对近红外光谱技术的概貌做了扼要介绍。第二章介绍了近红外光谱特征。第三、四、五章及第七章是关于仪器及实验技术的介绍。第八、九章是近红外光谱技术在各领域中的应用介绍。由于本书的作者目前都从事石油化工方面的应用研究工作，因此对近红外光谱技术在石油化工领域中的应用做了较为详细的介绍。第九章是近红外光谱在其他领域中的应用。由于文献资料十分浩瀚，加之本书的作者在这些领域缺乏实际应用经验，因此只是尽量将收集到的资料整理列出，以便读者参考。第六章专门就有关数学方法进行了简单介绍。因为近红外光谱的操作应用推广都是与光谱信息的提取分不开的，而信息的提取必须用到一些数学方法，这些方法可能尚不为一部分读者所熟悉。本书由陆婉珍负责策划、组稿、审稿并审定。其中第一、七章由陆婉珍编写，第二、六章由袁洪福编写。第三、四、五、八章由徐广通编写，第九章由强冬梅编写。

本书在出版过程中承蒙中国石化出版社的大力帮助和石油化工科学研究院一室杨明彪主任的鼓励，以及一室103组全体工作人员的协助，在此一并表示感谢。特别感谢早期与我们共事并首先提出这一方向的青年科技工作者龙义成同志。

由于作者水平所限，加之编写时间仓促，书中错误及缺点在所难免，敬请读者批评指正。

陆婉珍

1999年5月

于中国石油化工集团公司石油化工科学研究院

目 录

第一章 近红外光谱的发展及特点	陆婉珍 (1)
1.1 近红外光谱技术的发展历程	(1)
1.1.1 近红外光谱仪器的发展	(2)
1.1.2 计算技术的发展	(4)
1.1.3 应用领域的发展	(6)
1.2 近红外光谱分析技术的组成	(7)
1.3 近红外光谱技术的特点	(9)
参考文献	(11)
第二章 近红外吸收光谱基本原理	袁洪福 (13)
2.1 近红外光谱原理	(13)
2.2 双原子分子	(14)
2.2.1 谐振子	(14)
2.2.2 非谐振子	(16)
2.3 多原子分子	(18)
2.3.1 谐性近似处理	(18)
2.3.2 非谐性的影响	(20)
2.3.3 简并振动	(23)
2.3.4 用对称性和点群描述振动类型	(24)
2.3.5 费米和 Darling - Dennison 共振	(28)
2.4 主要近红外谱带的归属	(29)
2.4.1 C—H 键的近红外吸收	(30)
2.4.2 O—H 键的近红外吸收	(31)
2.4.3 N—H 键的近红外吸收	(31)
2.4.4 确认谱带归属的其他方法	(31)
参考文献	(32)

第三章 近红外光谱分析中常用的化学

计量学方法	许育鹏 褚小立 (33)
3.1 引言	(33)
3.2 光谱数据预处理方法	(35)
3.2.1 平滑	(35)
3.2.2 扣减	(35)
3.2.3 微分	(35)
3.2.4 多元散射校正	(36)
3.2.5 分段多元散射校正	(36)
3.3 定量校正	(37)
3.3.1 多元线性回归	(38)
3.3.2 主成分回归法	(39)
3.3.3 偏最小二乘法	(44)
3.3.4 人工神经网络法	(46)
3.3.5 拓扑方法	(57)
3.4 模式识别定性方法	(59)
3.4.1 无监督模式识别方法——聚类分析	(61)
3.4.2 有监督模式识别方法——判别分析	(73)
3.5 模型传递	(86)
3.5.1 S/B 算法	(87)
3.5.2 DS 算法	(88)
3.5.3 PDS 算法	(88)
3.5.4 Shenk's 算法	(89)
3.5.5 FIR 算法	(90)
参考文献	(90)

第四章 近红外光谱仪器 褚小立 杨玉蕊 (92)

4.1 近红外光谱仪的基本构成	(93)
4.1.1 光源	(93)
4.1.2 分光系统	(94)

4.1.3	测样附件	(94)
4.1.4	检测器	(94)
4.2	近红外光谱仪主要类型	(95)
4.2.1	滤光片型仪器	(96)
4.2.2	发光二极管型仪器	(98)
4.2.3	光栅扫描型仪器	(100)
4.2.4	傅里叶变换型仪器	(101)
4.2.5	声光可调滤光器型仪器	(106)
4.2.6	阵列检测器型仪器	(107)
4.2.7	其他类型仪器	(108)
4.3	近红外光谱仪测样附件	(120)
4.3.1	透射和透反射测样附件	(120)
4.3.2	漫反射测样附件	(122)
4.3.3	漫透射和漫透反射测样附件	(127)
4.4	仪器性能指标与评价方法	(130)
4.4.1	波长范围	(130)
4.4.2	分辨率	(131)
4.4.3	波长准确性	(132)
4.4.4	波长重复性	(134)
4.4.5	吸光度准确性	(134)
4.4.6	吸光度重复性	(135)
4.4.7	吸光度噪音	(135)
4.4.8	吸光度线性范围	(136)
4.4.9	基线稳定性和平直性	(136)
4.4.10	杂散光	(137)
4.4.11	扫描速度	(137)
4.4.12	测样附件	(137)
4.4.13	软件功能	(138)

4.5 仪器选型	(139)
参考文献	(140)
第五章 近红外光谱化学计量学软件 孙岩峰 王艳斌	(142)
5.1 软件主要结构与功能介绍	(142)
5.1.1 样品集编辑部分	(143)
5.1.2 校正部分	(143)
5.1.3 检测部分	(147)
5.1.4 其他	(147)
5.2 商品软件概况介绍	(148)
5.2.1 通用化学计量学软件	(149)
5.2.2 与近红外光谱仪器配套的专用软件	(155)
第六章 近红外光谱定量与定性分析 王艳斌 褚小立	(174)
6.1 定量分析过程与规范	(174)
6.1.1 定量分析过程	(174)
6.1.2 校正集的选择	(175)
6.1.3 样品组成或性质的测定	(176)
6.1.4 测定样品的近红外光谱	(177)
6.1.5 建立数学模型	(177)
6.1.6 模型验证	(184)
6.1.7 近红外分析方法的精密度计算	(186)
6.1.8 校正质量控制	(188)
6.1.9 模型更新	(189)
6.1.10 近红外分析方法的误差来源及解决方案	(189)
6.2 定性分析过程与规范	(191)
6.3 定量和定性分析举例	(192)
6.3.1 近红外光谱方法测定重整汽油研究法辛烷值	(192)
6.3.2 近红外光谱方法用于汽油聚类分析	(200)
参考文献	(203)

第七章 在线近红外光谱过程分析技术	褚小立(205)
7.1 过程分析化学	(205)
7.1.1 离线分析	(207)
7.1.2 现场分析	(207)
7.1.3 在线分析	(207)
7.1.4 线上或原位分析	(208)
7.1.5 不接触样品分析	(208)
7.2 在线近红外光谱分析系统的组成	(210)
7.2.1 硬件组成	(210)
7.2.2 在线分析软件及模型	(233)
7.3 在线近红外光谱分析技术的具体实施过程	(235)
7.3.1 设计与选型	(236)
7.3.2 安装与调试	(237)
7.3.3 验证与维护	(238)
7.3.4 管理模式与人员素质	(241)
7.4 系统性能评估	(242)
7.4.1 测量结果的准确性	(242)
7.4.2 测量的长期稳定性	(243)
7.4.3 技术支撑和售后服务	(243)
7.4.4 测量速度	(244)
7.4.5 安全性能	(245)
7.4.6 易用性能	(245)
7.4.7 易扩充性	(246)
7.4.8 性能价格比	(246)
7.5 在线近红外光谱分析技术的应用	(246)
7.5.1 概述	(246)
7.5.2 几个典型的应用实例	(250)
参考文献.....	(295)

第八章 近红外光谱在石油炼制及化工领域中的

应用	袁洪福 陆婉珍 (306)
8.1 概述	(306)
8.2 应用	(309)
8.2.1 汽油的分析	(309)
8.2.2 航空煤油的分析	(314)
8.2.3 柴油的分析	(317)
8.2.4 润滑油基础油的分析	(320)
8.2.5 原油及重质油料的分析	(322)
8.3 化工过程中的应用	(327)
8.3.1 二甲苯异构体的分析	(327)
8.3.2 合成 MTBE 原料中醇烯比的测定	(328)
8.3.3 过氧化氢水溶液中过氧化氢的分析	(330)
8.3.4 红烟硝酸的分析	(331)
8.3.5 水中己内酰胺的分析	(332)
8.3.6 乙烯裂解原料的分析	(332)
8.3.7 在线分析	(332)
参考文献	(333)

第九章 近红外光谱在聚合物领域中的应用 孙岩峰 (335)

9.1 在聚合物合成和加工过程中的应用	(336)
9.1.1 聚合过程的监测	(336)
9.1.2 加工过程中的应用	(342)
9.2 聚合物类型的判别分析	(344)
9.3 聚合物物性指标的测定	(348)
9.3.1 分子量	(348)
9.3.2 聚乙烯密度和熔体流动速率	(350)
9.3.3 弹性体中橡胶相的尺寸	(351)
9.3.4 聚氯乙烯树脂固体粉末黏数和白度	(351)

9.3.5	老化性能	(352)
9.3.6	力学性能	(352)
9.3.7	微观结构的测定	(353)
9.4	聚合物化学组成的测定	(354)
9.4.1	树脂、塑料共混或共聚物组成分析	(354)
9.4.2	高聚物中添加剂含量的测定	(356)
9.4.3	生物可降解的聚合物	(358)
9.4.4	层压塑料板	(359)
9.5	聚合反应机理的研究	(360)
9.5.1	双马来酰亚胺-二氨体系的固化反应机理	(361)
9.5.2	尼龙 11 薄膜单轴拉伸过程中链段取向机理	(364)
9.5.3	导电高分子的掺杂反应机理	(367)
9.5.4	间苯二胺及苯基环氧丙烷基醚 的反应机理	(370)
9.5.5	聚异丁烯酸甲酯作为改性剂存在下 双酚 A 环氧树脂固化体系的聚合反应机理	(372)
9.5.6	烷氧基硅烷溶胶凝胶反应机理	(373)
9.5.7	其他	(374)
参考文献		(374)
附录		许育鹏(379)
附录 1	线性代数及数理统计基础知识	(379)
附录 2	近红外光谱分析及化学计量学期刊名录	(391)
附录 3	近红外光谱分析及相关技术语缩写词汇	(393)

第一章 近红外光谱的发展及特点

1.1 近红外光谱技术的发展历程

近红外区域按 ASTM 定义是指波长在 780 ~ 2526nm 范围内的电磁波^[1], 是人们最早发现的非可见光区域, 距今已有近 200 年的历史^[2]。20 世纪初, 人们采用摄谱的方法首次获得了有机化合物的近红外光谱, 并对有关基团的光谱特征进行了解释^[3,4], 预示着近红外光谱(Near Infrared Spectroscopy, 缩写为 NIR)有可能作为分析技术的一种手段得到应用。由于缺乏仪器基础, 20 世纪 50 年代以前, 近红外光谱的研究只限于为数不多的几个实验室中, 且没有得到实际应用。50 年代中后期, 随着简易型近红外光谱仪器的出现^[5,6]及 Norris 等在近红外光谱漫反射技术上所做的大量工作^[7~11], 掀起了近红外光谱应用的一个小高潮, 近红外光谱在测定农副产品(包括谷物、饲料、水果、蔬菜、肉、蛋、奶等)的品质(如水分、蛋白、油脂含量等)方面得到广泛使用^[12~17]。这些应用都基于传统的光谱定量方法, 当样品的背景、颗粒度、基体等发生变化时, 测量结果往往产生较大的误差。进入 60 年代中后期, 随着(中)红外光谱技术的发展及其在化合物结构表征中所起的巨大作用, 使人们淡漠了近红外光谱在分析测试中的应用。在此后约 20 年的时间里, 除在农副产品领域的传统应用之外, 近红外光谱技术几乎处于徘徊不前的状态, 以致被人们称为光谱技术中的沉睡者^[18]。

进入 20 世纪 80 年代后期, 近红外光谱才真正为人们所注意, 这在很大程度上应归功于化学计量学方法的应用, 再加上过去中红外光谱技术积累的经验, 使近红外光谱分析技术得到迅速

推广，成为一门独立的分析技术，有关近红外光谱的研究及应用文献几乎呈指数增长。

1983 年以后，近红外光谱仪器的生产厂就开始每年召开一次国际会议，但会议内容较着重于生产仪器的改进和应用。

1988 年国际近红外光谱协会(CNIRS)成立，该协会北美分会对 1905 ~ 1990 年有关近红外光谱的文献做了全面汇编(CBIBL)。关于近红外光谱研究及应用的国际会议，至今已举办了 12 届，每次会议都出版相应的论文集，刊登了大量涉及近红外光谱仪器、计量学方法、新技术发展和各种新应用的文章。《Journal of Near Infrared Spectroscopy》和《NIR News》是在 20 世纪 90 年代初创刊的两份专业期刊。在其他涉及分析化学和光谱分析的杂志，如《Applied Spectroscopy》和《Analytical Chemistry》上也有很多近红外光谱基础研究和应用的文章。近年来，很多近红外光谱技术也常出现在各国的专刊中。

我国对近红外光谱技术的研究及应用起步较晚，但 1995 年^[19,20]以来已受到了多方面的关注，并在仪器研制、软件研究、基础研究和应用等方面取得了可喜的成果，尤其是在农产品、饲料、饮料、药物、石油化工领域中的应用已积累了很多实践经验。有关的报道可以在《分析化学》、《现代科学仪器》、《光谱学与光谱分析》以及各种专业期刊中找到。

因为一个学科的发展史常常会对其今后的发展有所指导，以下就近红外光谱仪器、计算技术及应用三方面的发展过程作一回顾。

1.1.1 近红外光谱仪器的发展^[21]

最早近红外光谱仪器是一台摄谱仪，所得的光谱只能做出某些化合物可以在近红外区吸收的判断，很难用于定量或定性分析。

直到第二次世界大战结束时，近红外光谱仍未被人们所重

视，因为在这一区域内谱带重叠严重，再加上样品中如有水分则会因为氢键的变化而使谱图不能稳定。近红外光谱的低吸收系数又使其对仪器的噪音要求十分苛刻。在 20 世纪 50 年代以前，人们对紫外、可见及中红外光谱仪已做了大量的工作，而对近红外光谱仪只是偶然作为紫外可见光谱仪的一个延伸，并没有充分重视这一波段的应用，最早的透射式近红外光谱仪器是 Kay 等在 1950 年制作的。

已知 Karl Norris 是在 50 年代后期最先将近红外光谱技术用于农副产品分析的。由于当时商品仪器的噪音较大不能适用，故 Norris 自己设计了一台仪器，其中也包括了消除天然产品光谱的干扰及定量计算方法上的考虑。所有近红外光谱仪从一开始就配有计算设备，只是初期计算机的运算速度和内存都无法与现在的计算机相比。在此设计的基础上，美国依利诺州农业部门开始招标测定大豆中蛋白、油及水分含量的仪器。Diekey - John 公司生产了第一台商用近红外光谱仪，其中有 1 个卤钨光源、6 个高精度的干涉型滤光片及 1 个硫化铅检测器。测量样品必须预先干燥，使其水分含量小于 15%，然后样品经粉碎使其粒径小于 1mm，装入一个带有石英窗的样品池中。在此之后，Neotec 公司设计了一台带有旋转滤光片的仪器用于谷物分析；上述两种仪器都采用模拟线路，使用均不甚方便。

70 年代中期，Technicon 公司与 Diekey - John 公司合作生产了一台近红外光谱分析仪 (Analyzer 2.5)，其中增加了防尘和仪器内部的温度控制设备，因而使仪器的稳定性，尤其是波长的稳定性得以提高，同时采用积分球测量参考物质及样品的积分信号。这样使他们从国家谷物检测中心 (FGIS) 得到了大量订单，并将近红外光谱作为确认的分析方法。可以看出，近红外光谱仪器的早期发展也是在竞争中实现的。早在 1985 年以前，许多专用的近红外光谱仪一直使用滤光片作为分光器件，光栅扫描或傅里叶变换的仪器则主要用于研究，如通过光谱扫描确定使用的波长位置，