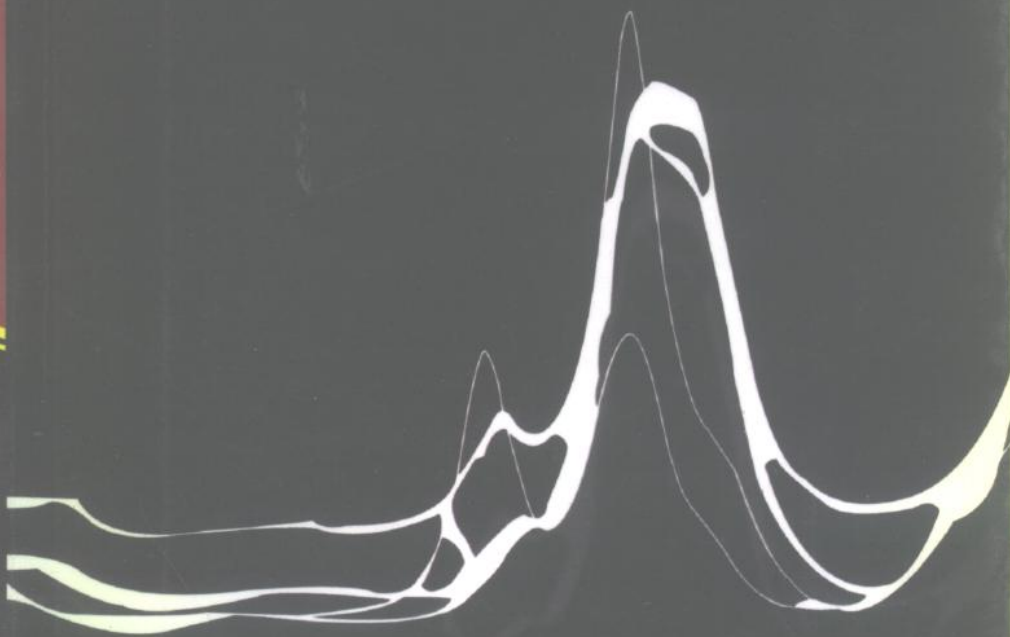


现代近红外 光谱分析技术

陆婉珍 袁洪福 徐广通 强冬梅 编著



中国石化出版社

现代近红外光谱分析技术

陆婉珍 袁洪福 徐广通 强冬梅 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

近红外光谱是 80 年代中期才为人们所关注的一种分析技术。本书分别介绍了该技术的概貌、近红外光谱的特征、仪器、实验技术、在线过程分析技术、有关数学方法和在石油化工及其它领域中的应用。

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

图书在版编目(CIP)数据

现代近红外光谱分析技术/陆婉珍等编著. —北京:
中国石化出版社, 2000

ISBN 7-80043-846-5

I. 现… II. 陆… III. 红外分光光度法
IV. 0657.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 00596 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)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

北京金剑排版厂排版

北京京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168 毫米 32 开本 8.5 印张 228 千字 印 1—2 000

2000 年 4 月第 1 版 2000 年 4 月第 1 次印刷

定价: 18.00 元

前 言

长期以来,分析工作者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。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,因此引起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,他们发现不需处理样品便可直接快速测定出种子或谷物中的水分、蛋白质、灰分、纤维素、糖分和油脂含量等。因此,近红外光谱首先在农业、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,加之化学计量学方法研究的日益深入,现代近红外光谱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应性,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特性,通过光纤可以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越性。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作了扼要介绍。第二章介绍近红外光谱特征。第三、四、五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详细的介绍。第九章是近红外光谱在其它领域中的应用，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简单介绍。因为近红外光谱的操作及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，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，加之编写时间较仓促，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 近红外光谱的发展概况	1
1.1 近红外光谱技术的发展过程	1
1.1.1 近红外光谱仪器的发展	3
1.1.2 计算技术的发展	5
1.1.3 应用领域的发展	6
1.2 近红外光谱的分析基础	8
1.3 近红外光谱技术的特点	10
参考文献	12
第二章 近红外光谱的产生及光谱特征	14
2.1 近红外分子振动光谱	14
2.2 有机化合物的近红外光谱特征	19
2.2.1 C—H 键的谱带归属	20
2.2.2 C=O 键的谱带归属	22
2.2.3 O—H 键的谱带归属	23
2.2.4 N—H 键的谱带归属	24
2.2.5 水的吸收	26
2.3 部分有机化合物、水及石油产品的近红外光谱图	26
2.3.1 异辛烷	26
2.3.2 正己烷	28
2.3.3 1-十四烯	28
2.3.4 乙醚	28
2.3.5 丙酮	28
2.3.6 乙醇	30
2.3.7 二乙胺	30
2.3.8 苯	30

2.3.9 甲苯	30
2.3.10 乙酸	33
2.3.11 乙酸乙酯	33
2.3.12 水	33
2.3.13 汽油	33
2.3.14 柴油	36
2.3.15 煤油	36
参考文献	36
第三章 近红外光谱仪器	37
3.1 引言	37
3.1.1 概述	37
3.1.2 近红外光谱仪器的主要性能指标	38
3.1.3 近红外光谱仪器的基本结构	40
3.1.4 近红外光谱仪器的主要类型	43
3.1.5 近红外光谱仪器的选型	46
3.2 滤光片型近红外光谱仪器	46
3.3 光栅扫描型近红外光谱仪器	48
3.4 傅立叶变换近红外光谱仪器	50
3.5 声光可调滤光器近红外光谱仪器	52
3.5.1 测量原理	53
3.5.2 基本结构	55
3.6 多通道近红外光谱仪器	56
3.7 近红外光谱仪器中的检测器	58
3.8 近红外光谱的数据处理与分析系统	58
3.8.1 校正集样品的设定及光谱的预处理	60
3.8.2 定性或定量校正模型的建立	60
3.8.3 未知样品组成或性质的预测	60
3.9 近红外光谱仪器发展展望	61
参考文献	61

第四章 近红外光谱分析实验技术	62
4.1 近红外光谱分析中的样品	62
4.1.1 采样及其对分析结果的影响	62
4.1.2 样品的处理	65
4.1.3 样品的装载	68
4.1.4 校正样品集的选择	69
4.2 近红外光谱中的常规分析技术	70
4.2.1 液体样品分析	71
4.2.2 固体、半固体样品的分析	73
4.3 近红外光谱漫反射分析技术	73
4.3.1 漫反射分析定量原理	75
4.3.2 影响漫反射分析的主要因素	77
4.4 近红外光谱分析中的测样器件	79
4.4.1 透射分析的测样器件	80
4.4.2 漫反射分析的测样器件	80
4.5 光纤技术在近红外光谱分析中的应用	81
4.5.1 光纤导光原理	81
4.5.2 光纤材料	83
4.5.3 光纤测样器件	85
4.5.4 光纤测样器件与光谱仪器的连接	87
参考文献	87
第五章 近红外光谱在线过程分析技术	89
5.1 过程分析发展的5个阶段	90
5.1.1 离线分析	90
5.1.2 现场分析	91
5.1.3 侧线在线分析	91
5.1.4 定位实时在线分析	91
5.1.5 非接触性分析	92
5.2 液体样品的近红外光谱过程分析技术	92

5.2.1	影响液体样品过程分析的因素	92
5.2.2	液体样品的光谱采集方式	96
5.3	固体样品的近红外光谱过程分析技术	99
5.4	近红外光谱技术在过程分析中的应用举例	100
5.4.1	面粉近红外光谱在线分析系统	101
5.4.2	抗生素生产过程的在线分析	101
	参考文献	104
第六章	近红外光谱分析中常用的数学方法	105
6.1	引言	105
6.2	光谱分析与比尔定律	109
6.3	线性代数基础知识	112
6.3.1	矢量	113
6.3.2	矩阵	115
6.4	数理统计基础知识	119
6.4.1	随机变量及其分布	119
6.4.2	正态分布(高斯分布)	120
6.4.3	均值与方差	121
6.4.4	协方差与协方差矩阵	121
6.5	回归分析及相关分析	124
6.5.1	一元回归分析	124
6.5.2	多元回归分析	126
6.6	主成分分析	129
6.6.1	二维空间中的主成分分析	129
6.6.2	多维空间中的主成分分析	132
6.6.3	主成分分析算法	133
6.7	常用多变量校正方法	136
6.7.1	多元线性回归法	136
6.7.2	主成分回归法	138
6.7.3	偏最小二乘法	141

6.7.4 主成分数的确定	146
6.8 模式识别	150
6.8.1 数据预处理及常用参数计算公式	152
6.8.2 作图方法	154
6.8.3 近红外光谱分析中常用的模式识别算法	154
6.9 人工神经网络	162
参考文献	164
第七章 近红外光谱定性及定量分析	165
7.1 定量分析的步骤	165
7.1.1 校正模型训练集样品的选择	165
7.1.2 用标准方法测定样品物化性质	166
7.1.3 测量光谱数据	166
7.1.4 光谱的预处理	167
7.1.5 建立校正模型	168
7.1.6 校正模型的验证	170
7.1.7 分析样品	170
7.1.8 定量分析的流程	171
7.1.9 近红外光谱测定柴油十六烷值应用举例	172
7.2 近红外光谱分析的误差来源	182
7.3 定性判别分析	184
7.3.1 基于有限波长的方法	184
7.3.2 基于全谱的方法	189
7.3.3 具体分析步骤	191
7.3.4 应用	192
参考文献	192
第八章 近红外光谱在石油化工领域中的应用	193
8.1 近红外光谱用于石油化工产品分析的光谱基础	193
8.2 燃料油的组成及性质分析	194
8.2.1 汽油的组成及性质测定	194

8.2.2 喷气燃料的组成及性质测定	208
8.2.3 柴油的组成及性质测定	212
8.3 润滑油的组成及性质分析	219
8.4 近红外光谱在石油加工过程中的应用	220
8.4.1 在原油蒸馏装置中的应用	221
8.4.2 在流化催化裂化装置中的应用	222
8.4.3 在蒸汽裂解装置中的应用	224
8.5 近红外光谱在分子合成及加工中的应用	227
8.5.1 聚合过程的监测	227
8.5.2 聚合物化学组成的测定	229
8.5.3 聚合物结构的测定	230
8.5.4 聚合物物性指标的测定	231
8.5.5 聚合物类型的判别分析	232
8.5.6 在合成纤维工业中的应用	233
8.6 近红外光谱在基本有机合成中的应用	235
参考文献	235
第九章 近红外光谱在其它领域中的应用	237
9.1 近红外光谱在农业和食品工业中的应用	237
9.1.1 粮食和饲料	238
9.1.2 肉类和奶制品	240
9.1.3 水果和蔬菜	241
9.2 近红外光谱在纺织工业中的应用	242
9.3 近红外光谱在制药工业及临床医学中的应用	243
9.3.1 在制药工业中的应用	243
9.3.2 在临床医学中的应用	247
参考文献	249
附录 1 化学计量学期刊名录	257
附录 2 化学计量学研究机构 and 团体名录	258
附录 3 技术术语缩写词汇表	260

第一章 近红外光谱的发展概况

1.1 近红外光谱技术的发展过程

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]。本世纪初, 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, 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 等人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]。由于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, 以致被人们称其为光谱技术中的沉睡者^[18]。

进入 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迅速得到推广,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。图 1-1 是 1994 年有关近红外光谱研究及应用文献的统计^[19]。

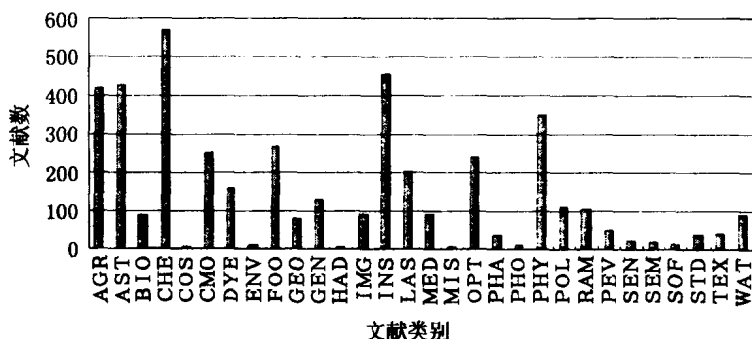


图 1-1 近红外光谱技术在主要领域的文献统计

AGR—农业; AST—天文学; BIO—生物学; CHE—化学; COS—化妆品;
CMO—化学计量学; DYE—染料; ENV—环境; FOO—食品; GEO—地质学;
GEN—一般应用; HAD—近红外哈达马变换光谱; IMG—成像; INS—仪器;
LAS—激光; MED—医药; MIS—其它; OPT—光学; PHA—制药;
PHO—光声; PHY—物理学; POL—聚合物; RAM—喇曼; REV—综述;
SEN—传感器; SEM—半导体; SOF—软件; STD—标准; TEX—织物;
WAT—水

1983 年以后,近红外光谱仪器的生产厂商就开始每年召开 1 次近红外光谱的国际会议,但会议内容较着重于其生产仪器的改进及应用。

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专业期刊 Journal Near Infrared Spectroscopy 和 Near Infrared News 先后于 90 年代初创刊。1987 年举办第一届近红外光谱研究与应用的国际会议,至今已举办了 9 届。每次会议都出版了相应的文集,刊登了大量涉及近

红外光谱仪器、计量学方法、新技术发展及各种新应用的文章。同时,在其它涉及分析与光谱的杂志,如 *Applied Spectroscopy*、*Analytical Chemistry* 上也刊登了大量近红外光谱基础研究及应用的文章。近年来,有很多近红外光谱技术也出现在各国的专利中。目前从事近红外光谱仪器生产的厂商已不下几十家,第三章介绍了其中 12 家生产的仪器的特点。

我国对近红外光谱技术的研究及应用起步较晚,但 1995 年以来已受到了多方面的关注,并在仪器的研制、软件开发、基础研究和应用等方面取得了可喜的成果^[20~23]。尤其在石油化工领域中的应用已积累了一些实际经验,并有望得到一定的经济效益。鉴于目前我国尚无一本全面介绍近红外光谱技术及应用的专著,在此我们根据近年来从事近红外光谱研究及应用的体会,并参考一些国际上已发表的资料,编写了本书,拟从近红外光谱的光谱特征、仪器、实验技术、数据处理、定性及定量分析,以及在各领域特别是石油化工领域中的应用等方面,对近红外光谱技术做一初步介绍,以期能促进近红外光谱技术在我国推广。

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做一回顾。

1.1.1 近红外光谱仪器的发展^[24]

最早近红外光谱仪器是一台摄谱仪,所得的谱图只能作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,近红外光谱仍不被人们所重视,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更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对仪器的噪音要求十分苛刻。因此,在 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

光谱只是偶然作为紫外可见光谱仪的一个延伸，并没有过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 等人在 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。上述二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(Analyzer2.5)，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。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，光栅扫描或傅立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，再选定滤光片。也有人选用发光二极管(Light Emitting Diode, 缩写为 LED)这种窄带光源，但 LED 产生的光强在不同波长处不是线性的，会对后续的校正带来一定的困难。到 1984 年，已有 4~5 家制造厂商在欧洲和美国生产各种形式的仪器，大部分用于近红

外漫反射分析。

目前,近红外光谱仪器的生产厂商已增加到 30 多家,在所用的分光系统、检测系统方面都存在差异。有些近红外光谱分析仪则是针对某一特定的测试内容而设计的,如辛烷值分析仪、葡萄糖测定仪等。有关仪器的具体内容将在第三章中详细讨论。由于近红外光谱是一种不破坏样品的分析方法,非常适合于在线分析使用。在 70 年代初就有一些非接触式在线分析仪用于传送带上谷物、食品及饲料中水分含量的测定。目前,用于在线分析的近红外光谱仪器也已有许多公司生产,且大部分仪器都是基于光纤传输的。

1.1.2 计算技术的发展

由于近红外吸收及漫反射光谱谱带都很宽且重叠严重,在早期限制了近红外光谱技术的应用。最早, Norris 对谷物的分析是采用单波长线性回归或多波长多元线性回归的方法得到定量结果的,但使用的波长数受到滤光片个数的限制,在有些测定中仍会出现较大的偏差。在近红外光谱技术发展的同时,欧洲的 Wold 和美国的 Kowalski 教授已于 70 年代开始了化学计量学(Chemometrics)的研究,尤其是 Kowalski 教授在华盛顿大学领导的过程分析化学中心(CPAC)着重研究了分析仪器与化学过程自动化的联系。他们综合使用数学、统计学和计算机科学知识,研究从测定数据中提取信息,其中最重要的发展是因子分析技术的使用,也就是将大量的数据进行坐标转换以达到降维的目的。即消除众多信息共存中相互重叠的信息,典型的应用如主成分分析,光谱数据经主成分分析,再与应变变量回归求出校正系数(矩阵)。在主成分回归的基础上,又发展了偏最小二乘法,该方法在对光谱矩阵进行降维处理的同时引入应变变量的信息。目前,PLS 是近红外光谱分析中应用最广的计算方法,很多商品化软件中都包含这种建模方式。但当校正集样本中出现奇异点,或个别样品的性质范围已超

出校正集样本的范围时，则可能出现较大的偏差，因此人们开始寻找更可靠的模型建立方法，如稳健 PLS 方法在克服奇异点影响上有良好的效果。由于有些应变变量与光谱间的非线性关系，90 年代中期以来，非线性校正技术在光谱分析中的应用日渐增多，人工神经网络在多元非线性校正技术中占有重要的地位，该技术在不少领域的应用中已取得了良好效果。如柴油闪点与光谱性质间的关联，即使在光谱受到外界因素扰动时仍然获得较好结果。1994 年以来，采用基于“模式识别”的方法提出的拓扑计算方法也有一定的适用性，其基本思想是比较未知样品的谱图与校正集样品谱图的差异，在校正集中寻找最相近的样品，求其性质的平均值即为未知样品的性质。在定性分析中应用的模式识别、主成分分析、马氏距离等方法随应用的需要也得到很快的发展。

近红外光谱分析技术是伴随着计算技术的发展而发展的，各种线性或非线性关联方法几乎在此都得到应用，但最佳计算方法的选择将由分析对象及所处的环境决定。

1.1.3 应用领域的发展

前面已经一再提到，近红外光谱技术的发展是从在农产品中的应用开始的。100 多年来，人们注意到了农产品的营养价值，因此发展了很多分析方法来确定其中营养物质的含量，但均耗时较长且费用较高。近红外光谱技术可以快速提供低成本的分析结果，不断增加的分析工作得到了较高效的解决。农业工作者把“近红外光谱分析”标称为 NIRA (Near Infrared Spectroscopy Analysis)，最早的应用是农副产品中水分的测定，以后又用于谷物及饲料中的蛋白、水分、纤维、糖分及脂肪等项目的分析，且都取得了较满意的结果。到 1985 年，在美国农业部的领导下，对农产品所做的工作进行了总结，并出版了一本《农业手册》，其中一节专门写了近红外光谱的应用。在农产品应用中大多采用漫反射光谱，因为农产品都是固体，近红外光经漫反射出来，可以有选