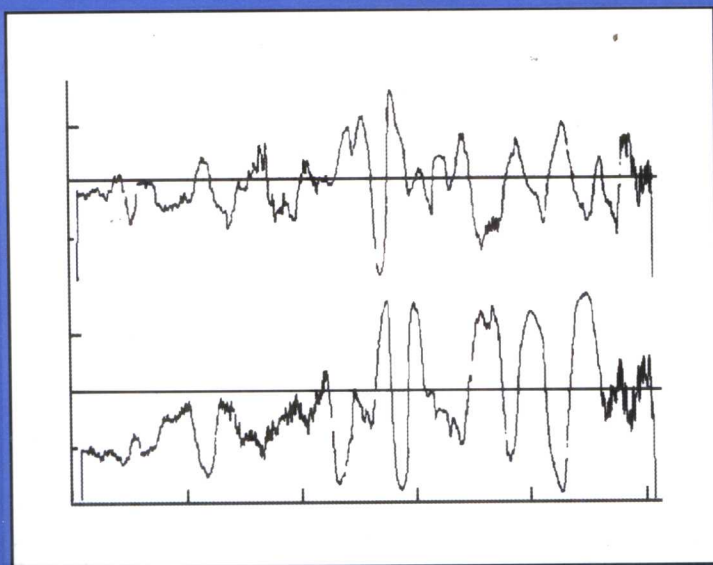


实用近红外光谱 分析技术

刘建学 编著

CH



科学出版社

实用近红外光谱分析技术

刘建学 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

近红外光谱分析技术是一项检测快捷、应用广泛的现代测试技术。它是利用物质对近红外线有特征吸收的原理,并结合标准或认可方法测得的组成或性质数据建立分析模型,从而实现间接测量其组成或性质的一种分析方法,其应用范围已涉及农产品、食品、医药医学、石油化工、纺织印染等诸多领域。

本书共分6章,着重介绍了近红外光谱分析技术的原理、近红外光谱分析仪器及其发展,运用于该技术的数学方法及一些实用检测技术,结合分析对象介绍了近红外光谱分析技术的实际应用,并注重反映该技术的最新研究成果。

本书可作为从事近红外光谱分析技术的科技工作者的工具书,也可作为分析测试工作者的参考书,对于一般读者,由于本书内容编排较为系统、实用,对了解近红外光谱分析技术会大有帮助。

图书在版编目(CIP)数据

实用近红外光谱分析技术 / 刘建学编著. —北京:科学出版社,2007

ISBN 978-7-03-018654-6

I. 实… II. 刘… III. 红外分光光度法 IV. 0657.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 159284 号

责任编辑:黄 海 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008 年 1 月第一次印刷 印张:15 3/4

印数:1—3 000 字数:306 000

定价:48.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

前 言

现代近红外光谱分析是光谱测量技术、计算机技术与化学计量学技术的有机结合,是将近红外光谱所反映的样品基团、组成或物态信息与用标准或认可的参比方法测得的组成或性质数据,采用化学计量学技术建立校正模型,然后通过对未知样品光谱的测定和建立的校正模型来快速预测其组成或性质的一种分析方法。

近红外区域按美国试验与材料协会(ASTM)定义是指波长在 780~2526 nm 范围内的电磁波。由于物质在该谱区的倍频和合频吸收信号弱,谱带重叠,解析复杂,直到 20 世纪 50 年代,随着商品化仪器的出现及 Norris 等人所做的大量工作,近红外光谱技术才在农副产品分析中得到广泛应用。至 80 年代后期,随着计算机技术的迅速发展,带动了分析仪器的数字化和化学计量学的发展,通过化学计量学方法在解决光谱信息提取和背景干扰方面取得的良好效果,加之近红外光谱在测样技术上所独有的特点,使近红外光谱分析技术在工业、农业、轻化、医药等领域中的应用研究陆续展开。特别是进入 90 年代后,有关近红外光谱的研究及应用文献几乎呈指数增长,成为发展最快、最引人注目的一门独立的分析技术。

本书共分 6 章,分别是概论、近红外光谱、近红外光谱仪、近红外光谱信号处理、近红外光谱分析技术及其应用等内容。作者根据多年从事近红外光谱分析技术的教学和科研经验,除介绍其基本理论外,又涵盖了博士期间及其近年的研究成果,较系统地讲述了食品工程中的近红外光谱分析技术的原理、分析技术以及实际应用。希望该书能够给予从事近红外光谱分析技术的工作者以参考,使有兴趣的读者获得裨益,共同推动该技术在我国的开发与应用。

本书得到河南科技大学学术著作出版基金资助,第 1、2、3 章由刘建学、李佩艳、徐宝成编写,第 4、5 章由朱文学、古绍彬、钟先锋编写,第 6 章由张仲欣、罗登林、聂英编写。全书由刘建学统稿,辛莉参与校稿及部分编写工作。

由于作者水平所限,近红外光谱分析技术发展迅速,对于书中错误之处,恳请读者和专家学者批评指正。



目 录

前言

第 1 章 概论	1
1.1 近红外光谱分析技术概览	1
1.1.1 近红外光谱的基本原理	1
1.1.2 近红外光谱的分析基础	7
1.2 近红外光谱分析技术的发展及研究现状	8
1.2.1 近红外光谱分析技术的发展	8
1.2.2 我国近红外光谱分析技术的研究现状	12
1.3 近红外光谱分析技术的研究展望	13
1.3.1 在降低近红外光谱分析的技术难度上加大研究力度	13
1.3.2 研究和发展近红外图像分析技术	13
1.3.3 研究和发展近红外过程分析技术	14
1.3.4 研究和发展近红外光谱分析技术与其他分析技术的综合应用	14
第 2 章 近红外光谱	15
2.1 红外光区的划分	15
2.2 近红外分子振动光谱	16
2.2.1 双原子分子的振动光谱	16
2.2.2 多原子分子的振动	17
2.2.3 基团频率和特征吸收峰	20
2.3 近红外光谱的采集方法	25
2.4 近红外光谱的特点	25
第 3 章 近红外光谱仪	27
3.1 近红外光谱仪发展概述	27
3.2 近红外光谱仪分类	28
3.2.1 滤光片型近红外光谱仪	29
3.2.2 色散型近红外光谱仪	31
3.2.3 干涉型近红外光谱仪	34
3.2.4 声光可调滤光型近红外光谱仪	36
3.3 近红外光谱仪系统	37
3.3.1 光源系统	37

3.3.2	分光系统	41
3.3.3	测样器件	51
3.3.4	检测器	52
3.3.5	控制和数据处理系统	56
3.4	近红外光谱仪的常用光谱数据处理	56
3.4.1	光谱数据采集参数的选择与作用	57
3.4.2	光谱坐标的变换	60
3.4.3	数据处理系统的发展	74
第4章	近红外光谱信号处理	77
4.1	信号采集	77
4.1.1	近红外光谱检测器的特性参数	77
4.1.2	近红外光谱检测器的工作方式	79
4.1.3	光电检测信号的模数转换	79
4.2	数字信号处理的预备知识	82
4.2.1	数字信号	82
4.2.2	数字信号处理	83
4.3	模拟信号和数字信号的傅里叶变换	85
4.3.1	傅里叶变换光谱学的基本方程	85
4.3.2	模拟信号的傅里叶变换	86
4.3.3	数字信号的傅里叶变换	88
4.3.4	傅里叶变换在光谱处理中的应用	93
4.4	信号采样与复原	93
4.4.1	信号采样	93
4.4.2	信号复原	95
第5章	近红外光谱分析技术	97
5.1	近红外光谱分析技术	97
5.1.1	近红外光谱的定量分析	97
5.1.2	近红外光谱的定性分析	99
5.2	回归分析技术	99
5.2.1	多元线性回归	100
5.2.2	多元非线性回归	104
5.3	模式识别判别分析	107
5.3.1	模式空间的几种距离与相似性度量	108
5.3.2	测量数据预处理和特征选取	109
5.3.3	聚类分析	111

5.3.4	聚类分析算法	112
5.3.5	基于主成分分析的投影判别法	118
5.3.6	有管理模式识别	119
5.4	主成分分析	123
5.4.1	主成分回归	124
5.4.2	奇异值分解	125
5.4.3	特征值和特征向量	126
5.4.4	NIPALS 算法	127
5.4.5	主成分数(主因子数)的判别	128
5.4.6	交叉验证法	129
5.5	偏最小二乘法	131
5.6	人工神经网络	134
5.6.1	多层前向网络	135
5.6.2	网络的训练和测试	141
5.6.3	人工神经网络的应用	142
5.6.4	遗传算法	143
5.6.5	遗传算法的应用	149
5.7	小波变换	150
第 6 章	近红外光谱分析技术的应用	158
6.1	概述	158
6.1.1	农产品(食品)领域	158
6.1.2	医学医药领域	161
6.1.3	化学化工领域	161
6.1.4	其他领域	162
6.1.5	近红外光谱分析技术应用过程中需注意的问题	163
6.1.6	近红外光谱分析技术的步骤	165
6.2	近红外光谱分析在农产品(食品)中的应用	166
6.2.1	大米品质分析	166
6.2.2	玉米品质分析	186
6.2.3	小麦与大麦	197
6.2.4	油脂	203
6.2.5	果蔬	209
6.2.6	肉类和乳类	216
6.2.7	烟草和茶叶	221
6.2.8	调味品	221

6.3 近红外光谱分析在医学医药中的应用	222
6.3.1 检测人血清生化成分	222
6.3.2 测定银杏中总黄酮和总内酯	224
6.4 近红外光谱分析在化学与化工中的应用	226
6.4.1 混胺组分含量的测定	226
6.4.2 聚丙烯树脂性质分析	229
6.4.3 己内酰胺分析	232
6.5 近红外光谱分析在其他方面的应用	235
6.5.1 饲料	235
6.5.2 纺织工业	238
参考文献	240

第 1 章 概 论

1.1 近红外光谱分析技术概览

近红外线是指波长在 780~2526nm 范围内的电磁波,是人们认识最早的非可见光区域。现代近红外光谱是 20 世纪 90 年代以来发展最快、最引人注目的光谱分析技术,是光谱测量技术与化学计量学的有机结合。

近红外光谱的发展大致可以分为 5 个阶段:20 世纪 50 年代以前人们对近红外光谱已有初步的认识,但由于缺乏仪器基础,尚未得到实际应用;进入 50 年代,随着商品化仪器的出现及 Norris 等人所做的大量工作,近红外光谱技术在农副产品分析中得到广泛应用;到 60 年代中期,随着各种新的分析技术的出现加之经典近红外光谱分析暴露的灵敏度低、抗干扰性差的弱点,人们逐渐淡漠了该技术在分析测试中的应用,由此近红外光谱技术进入一个沉默的时期,除在农副产品分析中开展一些工作外,新的应用领域几乎没有拓展;80 年代以后,随着计算机技术和化学计量学的迅速发展,加之近红外光谱在测样技术上所独有的特点,人们重新认识了近红外光谱的价值,近红外光谱在各领域中的应用研究也陆续展开,数字化光谱仪器与化学计量学方法的结合形成了现代近红外光谱技术的特点;进入 21 世纪,近红外光谱分析技术在工业、农业、医药、化工等领域中的应用全面展开,由于近红外光在常规光纤中良好的传输特性,使近红外光谱在线分析技术得到很好的应用,并取得了较高的社会 and 经济效益。

1.1.1 近红外光谱的基本原理

19 世纪初,英国天文学家 William Herschel 需要一个单色滤光器用于望远镜上,要求这一颜色的滤光器可以透过最多的光,同时要求产生最少热。为此目的,他用玻璃棱镜使太阳光分散,然后移动一个黑色的温度计通过整个光谱,从紫色光到红光温度都是增加的,当超过可见光的红光区后温度达到最大值,他称这种光为红外线。近红外光谱就这样被发现了(Herschel, 1800),本谱区是人们认识最早的非可见光区域。近红外光谱在整个电磁波谱中的位置如图 1-1 所示。后来,Cooper 在 1980 年又把整个红外光谱划分为近红外(780~2526 nm)、中红外(2526~25 000 nm)和远红外(25 000~1 000 000 nm)。其中,近红外光谱又可以细分为短波近红外区(SW-NIR: 780~1100 nm)和长波近红外区(LW-NIR: 1100~2526 nm)。近红外光谱来源于分子振动对光的吸收,其基本原理以量子力

学为基础。分子振动是指一个分子从几何平衡态发生周期性畸变。分子振动所需的能量是量子化的、不连续的,通常来源于电磁波谱的中红外光谱区。绝大多数有机化合物和许多无机化合物的化学键的振动在中红外光谱区产生基频吸收,而在近红外光谱区产生倍频吸收和合频吸收。近红外光谱就是源于分子对红外线的倍频和合频吸收的结果。由于吸收强度与中红外光谱区域相比很弱,背景复杂,谱峰重叠严重,直接分离解析难以提取出足够的有用信息,需要用化学计量学方法从数据中来提取相关信息。

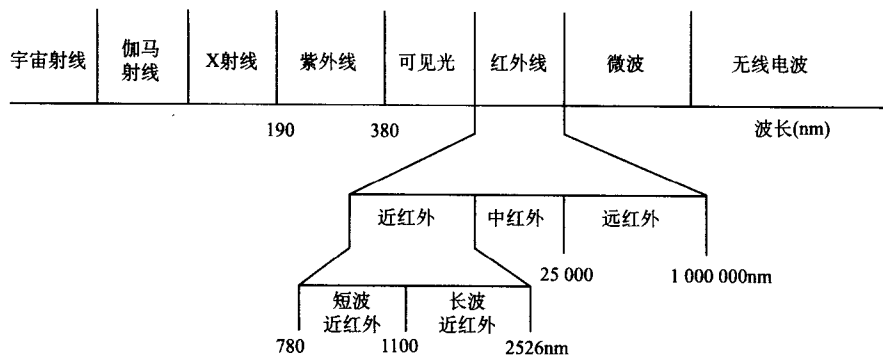


图 1-1 近红外光谱在电磁波谱中的位置示意图

1.1.1.1 近红外光谱的光谱学原理

1900 年法国物理学家普朗克为了解释黑体辐射提出了量子假说(Planck, 1900),即谐振子(harmonic oscillator,比如分子和原子的振动可以视为谐振子)的能量可取值只能是某一最小能量单元 ϵ 的整数倍,即: $E=n\epsilon$, $n=1, 2, 3, \dots$ 其中 ϵ 叫能量子,简称量子, n 为量子数,它只取正整数——能量量子化。对于频率为 ν 的谐振子,最小能量为: $\epsilon=h\nu$,其中 $h=6.626\times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$,为普朗克常量。谐振子吸收或辐射的能量只能是 $\epsilon=h\nu$ 的整数倍,也就是说物体辐射或吸收能量只能一份一份地按不连续的方式进行。1905 年爱因斯坦在量子假说的基础上进一步提出了光量子假说,认为光束可以看成是由微粒构成的粒子流,这些粒子流叫做光子,简称光子。在真空中,光子以光速 c 运动。一个频率为 ν 的光子具有的能量 $E=h\nu$ 。光量子解释了光电效应(Einstein, 1905)。不同频率的光量子(光子)具有不同的能量,当分子或原子在与光发生作用时,只有当光子的能量等于分子或原子中某些电子的能级差时才产生光的吸收,一个光子的全部能量将一次被吸收,不需要积累能量的时间。物质的分子或原子吸收光子变成激发态,产生吸收光谱。根据量子力学的观点,分子的每一个运动状态都属于一定的能级,处于某特定的运动状态的分子的能量可以近似地分为三部分:电子运动能、分子的振动能和分子的整

体转动能。在不同能量的电子能级中,因振动能量不同而分为若干个振动能级,在同一电子能级和同一振动能级中,还因转动能量不同而分为若干个转动能级。如果这些分子在光照射下发生能级跃迁,就会产生分子对光的吸收或发射。电子能级跃迁引起的电子光谱,出现在紫外和可见光区,称之为紫外和可见光谱。振动能级跃迁引起的振动光谱出现在红外光谱区,称之为红外光谱。纯转动能级的跃迁引起的转动光谱,出现在极远红外及微波区。实际上,电子能级的跃迁,常常伴随振动和转动能级的跃迁,同样振动能级的跃迁伴随转动能级的跃迁。

当一束连续变化的不同波长的红外线照射样品时,其中一部分被吸收,吸收的这部分光能就转变为分子的振动能量和转动能量,产生分子振动能级和转动能级从基态到激发态的跃迁,于是分子对红外辐射产生振动和转动的吸收光谱,在中红外区域是基频吸收,而在近红外区则是其合频或倍频吸收。红外吸收只有振-转跃迁,能量低,但应用范围广,除单原子分子及单核分子外,几乎所有的有机物均有红外吸收。通过比较已知化合物的红外光谱发现:组成分子的各种基团,如O—H、N—H、C—H、C=C、C=O和C≡C等,都有其特定的红外吸收区域,分子的其他部分对其吸收位置影响较小。通常把这种能代表基团存在,并有较高强度的吸收谱带称为基团频率,其所在的位置一般又称为特征吸收峰。分子吸收红外辐射后,由基态振动能级($n=0$)跃迁至第一振动激发态($n=1$)时,所产生的吸收峰称为基频峰,基频峰的位置等于分子的振动频率。

本来按照量子力学理论,倍频及合频是不允许的,但实际的分子振动并不完全符合简谐振动,而是非谐振子(anharmonic oscillator),即除基频跃迁也可能发生振动能级由基态($n=0$)跃迁至第二激发态($n=2$)、第三激发态($n=3$)或更高激发态的跃迁,所产生的吸收峰称为倍频峰。由 $n=0$ 跃迁至 $n=2$ 时,即吸收的红外线谱线是分子振动频率的二倍,产生的吸收峰称为二倍频峰。由于分子非谐振性质,各倍频峰并非正好是基频峰的整数倍,而是略小一些。基频强度很大,第一倍频较弱,第二倍频则更弱。随着能级的增加,吸收强度变弱并且吸收波长变短,例如,羰基的伸缩振动出现在5714 nm处,其一级倍频约在3000 nm,较弱的二级倍频出现在2100 nm,更弱的三级倍频在1650 nm处,其四级倍频约在1370 nm处,已经太弱而失去了分析的价值。除此之外,在多原子分子中还会出现合频峰、差频峰等,倍频峰、合频峰和差频峰统称为泛频峰。这些峰多数很弱,所以很久以来,一般都不容易辨认。

对于多原子分子,分子振动是复杂的。每种振动只是分子中某个功能基或化学键在不同化合物中的振动。一个功能基可以出现不止一个吸收带,总的可分为伸缩振动和弯曲(变形或变角)振动两大类。伸缩振动主要改变键长,分为对称性伸缩振动和不对称性伸缩振动。弯曲振动引起键角的变化,分为面外摇摆振动、剪式振动、扭曲振动及面内摇摆振动等形式(见图1-2)。各种振动形式都有其各自

的振动能级。由于变形振动的能量远远小于伸缩振动的值,所以同一基团的弯曲振动都出现在其伸缩振动的低频端。因各种振动不是严格简谐的,多分子的不同类型振动之间可能发生相互作用,如果电磁波中某光子的能量正好等于某两个或几个基频跃迁所需能量之和,就可以产生合频吸收。还有一种被称作费米(Fermi)共振的吸收,指的是当某一基频的频率和另外一基频的合频或者倍频能量相等时产生的两个吸收带,一个吸收带的强度比基频频率的吸收带稍高,另一个则比合频频率的吸收带稍低。这是因为这两个能级相互排斥,一个向上,另一个向下,其移动的距离相同。这样也造成吸收带重合,有的吸收带太弱,观测不到,有的吸收带则非常接近,难以分开。

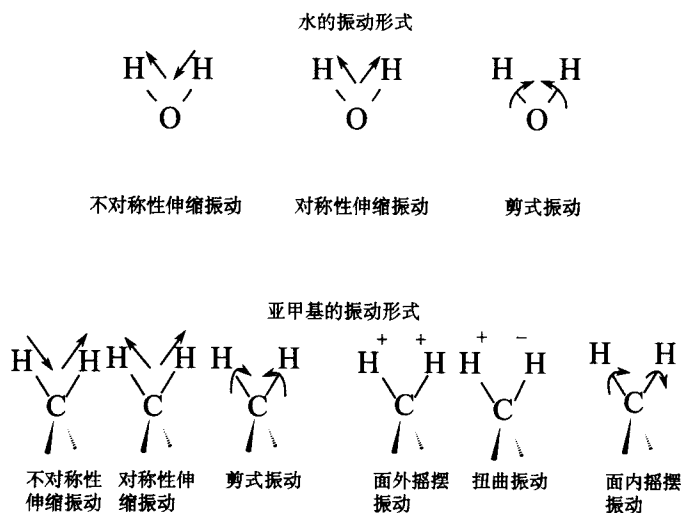


图 1-2 水分子和亚甲基的主要振动形式(+ 和 - 表示垂直于纸面的运动)

由于基频、倍频和合频的相互耦合,多原子分子在整个近红外区有许多个吸收带,精确地区分近红外谱带的归属很困难,因为每个近红外谱带可能是若干个不同基频的倍频和合频谱带的组合,没有锐峰和基线分离的峰,大量的重叠宽峰和肩峰。另外,近红外光谱还受到温度、氢键、样品的物理性质的影响,使得近红外光谱也承载和反应了样品的这些信息。这些近红外吸收比中红外吸收弱得多,一般只是中红外吸收的十分之一到千分之一,每级倍频或者合频的吸收强度与前一级相比也低 1~2 个数量级。由于氢原子是最轻的,活动能力最强,所以近红外区域的吸收带主要和氢原子及其他质量轻的原子有关。近红外区域主要的吸收带是含氢的官能团 X-H(X 指的是 O, C, N, S 等)的伸缩振动产生的一级倍频吸收,而 C-O, C-N, C-C 等的伸缩振动在近红外区域只能产生多级倍频。

在不同物质的分子中,原子之间的相互作用不同,产生了不同的吸收能级和新

的特征吸收带,这就使得区分不同物质的物理性质(如密度、黏度、颗粒大小等)成为可能。可见,近红外光谱不仅包含物质的化学信息,还包括被分析物质的物理信息,所以近红外光谱可以测定物质的化学和物理性质。又由于吸收强度弱的特点,允许样品有更大的测量厚度,并使光线深入到样品当中。这样的好处是:相对于化学分析,样品不必做得非常均匀即可使用。这也是近红外技术测量速度快,不需要样品预处理的原因。

上述特征赋予近红外光谱分析技术一些独特的魅力:样品可以不进行预处理而直接测定,不论是液体、粉末、纤维、乳状物、糊状物,必须用化学计量学技术才能从近红外光谱中提取出弱信息。

1.1.1.2 近红外光谱的测量原理

近红外光谱分析技术由两个要素组成:一是硬件技术即精密的光谱仪器,二是软件技术即化学计量学软件。近红外光谱分析仪器按照分光器件,可以分为四种类型:滤光片型,光栅分光型,傅里叶变换型和声光可调滤光器型。近红外线有很强的穿透能力,其分析仪器有三种测量形式:漫反射测量(diffuse reflectance)、透射测量(transmittance)和漫透射测量。采取哪一种测量方法,主要取决于被测样品的类型。

(1) 近红外光谱的透射测量原理

透射光谱法是把待测样品置于作用光(光源发出的光)与检测器之间。检测器所检测到的分析光是作用光通过样品体与样品分子相互作用后的光(因而装载了样品的结构与组成信息)。若样品是透明的真溶液,则分析光在样品中经过的路程(光程)一定,透射光的强度与样品中组分浓度的关系可以由比尔定律决定。这种把透射光用于分析测定的方法称为透射分析法,也是吸收光谱的常规分析方法。若样品是浑浊的,样品中有对光产生散射的颗粒,则由于光散射的原因,光在样品中经过的路程不确定,透射光的强度与样品浓度间的关系不符合比尔定律,用于测定时称为漫透射分析测定法。

近红外常规定量分析方法与紫外可见区定量方法类似,也是依据比尔定律,在这里只讨论近红外透射光谱法与紫外可见透射光谱法不同之处。分子对近红外谱区的吸收不但比紫外可见区低得多,而且与中红外光谱相比,由于分子振动的倍频吸收和合频吸收发生的概率比基频吸收的概率小得多,所以近红外谱区有机分子的摩尔吸光系数一般比中红外谱区小 $1\sim 2$ 个数量级,大致在 $10\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 以下。所以近红外谱区分析样品的浓度一般应达到 $10\sim 100\text{g/L}$ 。但近红外谱区可像紫外可见区那样,用 $1\sim 10\text{cm}$ 光程的样品池,这比在中红外区常用的 0.1mm 样品池方便得多。由于样品池光程长,日常分析不需要进行光程校正。但近红外分析所用的样品量随之也比中红外区分析所用的要多。近红外样品池的窗口材料可选用石英或氟化钙,它们的透光范围分别为 $0.18\sim 3.8\mu\text{m}(55\ 555\sim 2631\text{cm}^{-1})$

及 $0.12 \sim 12 \mu\text{m}$ ($83\,333 \sim 833 \text{ cm}^{-1}$)。近红外区分析用的样品池常可与紫外区的样品池合用,所以制样技术与紫外光谱法相似,而不同于中红外区分析制样技术。

近红外区分析选用溶剂比紫外区的要困难得多,在本区内透明的溶剂只有 CCl_4 和 CS_2 。近红外谱区常用于分析含 C—H、N—H、O—H 键的有机物,所以溶剂分子中不宜带有上述基团。必须使用含这些基团的溶剂时,溶剂分子中 C—H、N—H、O—H 基团内的 H 原子应用氘替代(C—D、N—D、O—D)。C—D、N—D、O—D 的近红外吸收带比相应的 C—H、N—H、O—H 吸收带有较大的偏移,可避免对样品测定的影响。

(2) 近红外光谱的漫反射测量原理

漫反射测量是应用近红外光谱分析技术开始就采用的,具有非常重要的地位。漫反射可以用于各类样品,但一般对固体和半固体采用漫反射测量方法。下面就漫反射测量原理作一具体介绍。

当入射光照在固体或者物质颗粒的表面,一部分光严格按照一定的方向从固体表面反射,这种镜面反射不能提供有关样品的信息,大多数的镜面反射光直接返回光源方向。而另外一部分光则射入样品的表面,被若干样品颗粒和样品内部分子多次反射、折射、衍射、吸收后返回到样品的表面,这种反射称为漫反射。它的反射方向可以是物质表面半圆方向上的任一角度。发生漫反射时,每次光线都与样品内部的分子发生作用,样品中的化学物质吸收了一定量的光。因此,漫反射的光线包含了有关样品中物质成分的信息,即不同成分在特定波长下吸收了不同能量的光。近红外漫反射测量的光学原理见图 1-3,这是德国 Bran+Luebbe 公司生产的 Infra Analyzer 400 光栅扫描型近红外光谱仪器的光学原理示意图。

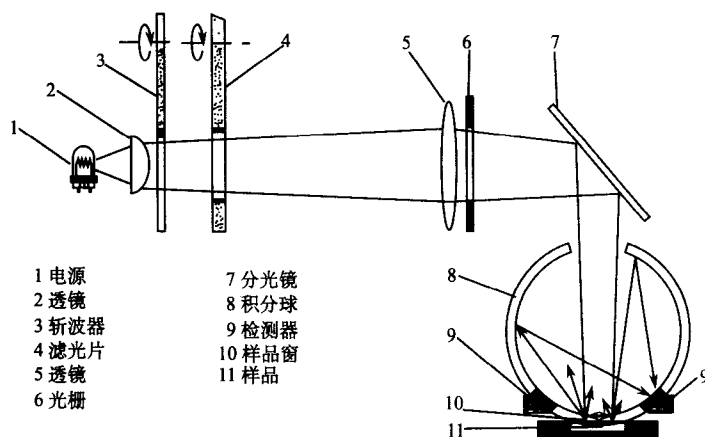


图 1-3 近红外光谱漫反射测量的光学原理示意图

在很多近红外仪器中漫反射测量是通过积分球(integrating sphere)来完成的。如图 1-3 中 8 所示,积分球是防尘的金属球,其内表面镀金或聚苯乙烯,壁上装有检测器。积分球的作用是收集各种角度的漫反射光线,把他们集中到检波器上。积分球内表面的金或者聚苯乙烯作为参比材料起标定作用,其反射系数是固定不变的,可以作为测量时每个波长的参考值,消除了系统误差的影响。测量时,大多数样品都是按要求紧密地装载在一个石英或者玻璃样品杯中,因石英和玻璃不吸收红外线。漫反射率(R)按式(1-1)计算:

$$R = \frac{I}{I_0} \quad (1-1)$$

式中: I 为某一波长下样品的漫反射光强度; I_0 为同一波长下参比材料的漫反射光强度。

在近红外区域,反射和吸收的比率很高,所以我们可以把漫反射的光谱用数学方法转换成吸收光谱。吸收值可以近似的表示为 $\lg(1/\text{漫反射率})$ 。有时候也用导数值或其他的数据处理方法得到的值表达。虽然朗伯-比尔定律适用于近红外光谱的透射测量,但并不适用于漫反射测量。朗伯-比尔定律阐述的是透明液体的浓度、光路长度、吸收率和透射率之间的关系,即当一束单色光通过含待测物质的溶液时,如果溶剂不吸收光,则溶液的吸光度与吸光物质的浓度和光经过溶液的距离成正比,可以用式(1-2)表示:

$$A_i = E_i \times D \times C \quad (1-2)$$

式中: A_i 为样品在波长 i 处的吸光度; E_i 为吸光物质在此波长下的吸光系数; D 为光通过样品的长度,cm; C 为吸光物质的浓度,mg/L。

对于透明的物体而言,吸光系数和光通过的长度是一定的,所以吸光度和物质的浓度成正比。然而,对于漫反射测量,光通过的距离也不是固定的,即使承载样品的样品池的物理长度是一定的。

所以,从经验上看,对于粉末样品,把漫反射光谱数据(R)用公式(1-3)转换成吸收光谱(A)是非常有效的:

$$\text{漫反射吸光度} = -\lg(\text{漫反射率}) \quad (1-3)$$

$$A = \lg(1/R) \quad (1-4)$$

1.1.2 近红外光谱的分析基础

近红外光谱分析方法由两个要素组成:一是准确、稳定地测定样品的吸收或漫反射光谱谱图的硬件技术(即光谱仪器),这一硬件技术的主要要求就是必须保持长时间的稳定性;另一个是利用多元校正方法计算测定结果的软件技术。

在特定波长范围内,样品的吸收光谱由光谱仪检测器测出,数字化后存入计算

机。值得注意的是近红外光谱的分辨率较中红外光谱差得多,常常是较宽的几个谱带。虽然已知一定的基团有一定的吸收谱带,但对于仅仅结构上有微小差别的化合物来说,常常会出现重叠的谱图。因此,要充分利用光谱所提供的信息必须采用多波长数据,目前常采用全谱数据或几个特定波段的吸收数据,数据采样点也很密集。在未知样品分析前,必须有一组样品作为一个校正集,对校正集的每一个样品测量其光谱和对应的组成或性质,与单波长测定建立校正曲线一样,事先必须用多元校正方法将测量的光谱与性质或组成数据关联,建立校正模型。校正模型的建立一般采用已有的软件。在需要测定未知样品时,必须使用这一模型及测定的未知样品的光谱,计算其组成或性质。因此,近红外光谱分析技术实际上是一个二级分析方法。它所能得到的准确度不能超过在建立模型时所用测定组成或性质方法的准确度。同时,模型的建立需要投入很多的人力、物力和财力。人们希望能长期使用已有的模型,这样就要求测定吸收谱图的检测手段即光谱在长时期内是不变的,其中包括谱图的横轴(波长)及谱图的纵轴(吸光度)的长期稳定,一般相对误差应小于1/1000。为了能使同一模型在不同仪器上使用(即模型共享),也就是说,每台仪器间的重现性也要达到上述要求,当然这对硬件的要求似乎过分苛刻。近年来,人们在力求仪器的稳定性和重现性接近上述要求的同时,也在软件方面做了大量工作,称作模型传递技术。例如,经典校正模型传递、分段直接传递、有限脉冲响应(FIR)等,但如何实现更有效的模型传递,仍是大量推广近红外光谱技术的研究课题之一。

近红外光谱的早期应用大都是对一定样品的特定组分的定量,如谷物中的水分含量测定,以后才逐渐用于定性或判别分析,其依据是同类样品在不同波长下具有相同的光谱。但近红外光谱的分辨率远不如中红外光谱,因此其定性分析也必须借助于多元校正方法(其中最常用的方法有主成分分析,马氏距离和归一化距离等),以使各种样品进行聚类识别。各类化合物的定性则可用已知的样品作判据。近年来近红外光谱聚类(定性)分析的应用也在日益推广,如各种纺织物或聚合物的快速定性,常在后续处理过程中起着重要作用。

1.2 近红外光谱分析技术的发展及研究现状

1.2.1 近红外光谱分析技术的发展

近红外光谱是当分子受到近红外区域的电磁辐射后,吸收一部分近红外线,使分子中原子的振动能级与转动能级跃迁所产生的分子吸收光谱。因此,近红外光谱也称作近红外吸收光谱。

在相当长的一段时期,近红外光谱仅作为较长或较短的波长,出现在紫外可见(UV/Vis)或中红外(MIR)实验室分光光度计上。但是近红外光谱学作为一门

紧紧追随新技术发展脚步的交叉学科,只有将最新的、最前沿的光学、材料科学、电子学、计算机科学及化学计量学结合起来,才会有发展、有前途。

20 世纪 50 年代,近红外光谱的相关技术逐渐发展起来。1948~1951 年第一台商用计算机“UNIVAC”制造完成。近红外光谱最重要的探测器——PbS,一种半导体混合物,在 30 年代已经开始对其进行理论研究。由于战略原因,德国和英国政府都资助这项研究。第二次世界大战期间,这些研究工作始终是秘密的。1950 年之后,英国的 Mullard 开始销售一种真空沉积的 PbS 探测器。1954~1958 年,IBM 公司的 John Backus 开发了 FORTRAN 语言,这种语言成为第一个结构化、科学化的语言。作为近红外分析仪重要部件的干涉滤光片,在 50 年代初期研制出来,60 年代,滤光片开始得到商业应用。

另外近红外光谱技术的发展更应该归功于 Karl Norris,他从近红外光谱技术发展的早期阶段,就认识到这种技术的潜力。第二次世界大战后,美国农业部开始了一项研究,目的是发展化学物理方法以快速评定农产品的质量。这个项目由被称为近红外之父的 Karl Norris 负责。他们研究了不同的光谱方法,包括可见光、近红外透射、近红外反射光谱。

在近红外光谱的研究中,Karl Norris 最重要的研究是 20 世纪 60 年代经过努力开发了一种谷物水分计。水分计研究的困难是谷物中其他成分如脂肪、蛋白和淀粉等成分的吸收干扰。解决的办法是使用计算机运用相关变换技术,不仅能够消除来自于蛋白质、淀粉、油等成分的干扰,而且可以同时检测这些成分的含量。Norris 设法选定了一套近红外光波长,利用对其被吸收和反射值的测定,不但能避免干扰,而且能测定相关一些成分的含量。他选定的这套波长至今仍为大多数的近红外仪器所使用。

1970 年,美国伊利诺斯州农业部面向全美招标制造用于测定大豆中水分、蛋白和油(脂肪)含量的近红外仪器。这些仪器的设计原理都由 Karl Norris 提供。当时帝强公司(Dickey-John Corporation)由于在光电设计和制造方面的优势而被选中,成为仅有的两家中标制造商之一。第一台具有可操作性的商用近红外仪器,由帝强公司生产出来并于 1971 年在伊利诺斯州博览会上首次公开演示。这台仪器使用 6 个固定窄带干涉滤光片。接着另一个中标厂商 Neotec 生产出三个滤光片的谷物分析仪。

这些早期的近红外仪器使用模拟线路计算成分的百分比含量。每台仪器需要到现场校准;校准数据需通过选择并焊接到“谷物板”和“计算卡”上的正确的电阻器来实现输入。同今天的仪器相比,这种仪器无论在硬件、操作性还是可靠性上都很原始。

1975 年,第二代产品面世了。这种产品具有温度控制功能,同时其密封的光学部件保证了仪器性能的稳定性。帝强公司生产的 Infra Analyzer 2.5A 和