



近红外光谱分析 基础与应用

主 编：严衍禄
副主编：赵龙莲
韩东海
杨曙明



中国轻工业出版社

0657.33
1020
2

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

近红外光谱分析

基础与应用

主 编：严衍禄

副主编：赵龙莲、韩东海、杨曙明

 中国轻工业出版社

44556

图书在版编目 (CIP) 数据

近红外光谱分析基础与应用/严衍禄主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2005. 1

ISBN 7-5019-4441-5

I. 近… II. 严… III. 红外分光光度法-应用-产品质量-质量检验 IV. 0657. 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 065407 号

责任编辑: 王 淳 责任终审: 孟寿萱 封面设计: 刘 鹏
版式设计: 丁 夕 责任校对: 李 靖 责任监印: 吴京一

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: 北京公大印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 37

字 数: 800 千字

书 号: ISBN 7-5019-4441-5/TQ·278 定价: 70.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010—65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010—88390721 88390722

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读者服务部联系调换

30129K5X101ZBW

撰写者名单

1. 近红外光谱分析的物理基础 吉海彦 (中国农业大学信息与电气工程学院)
 2. 近红外光谱分析的化学信息基础 严衍禄 (中国农业大学信息与电气工程学院)
 3. 近红外光谱分析的数学基础 张录达 (中国农业大学理学院)
 4. 近红外光谱分析仪器 张晔晖 (中国农业大学信息与电气工程学院)
 5. 近红外光谱分析的信号处理 闵顺耕 (中国农业大学理学院)
 6. 近红外光谱分析测试技术 赵龙莲 (中国农业大学信息与电气工程学院)
 7. 近红外光谱分析的数学模型及其建立 严衍禄 (中国农业大学信息与电气工程学院)、
张录达 (中国农业大学理学院)
 8. 近红外光谱分析数学模型的优化 李军会 严衍禄 (中国农业大学信息与电气工程学院)
 9. 近红外光谱分析数学模型的维护 赵龙莲 (中国农业大学信息与电气工程学院)
杨曙明 (国家饲料质量监督检验中心)
 10. 近红外光谱定性判别分析 闵顺耕 (中国农业大学理学院) 李军会 (中国农业大学
信息与电气工程学院)
 11. 异常样品的分析 杨曙明 (国家饲料质量监督检验中心)
 12. 近红外光谱分析的误差源 杨曙明 (国家饲料质量监督检验中心)
 13. 近红外光谱分析的光谱库与网络技术 李军会 (中国农业大学信息与电气工程学院)
 14. 近红外光谱技术在作物品质分析中的应用 魏良明 (中国农业大学国家玉米改良中
心) 王文真 (中国农业科学研究院品种资源所) 严衍禄 (中国农业大学信息与
电气工程学院) 戴景瑞 (中国农业大学国家玉米改良中心)
 15. 近红外技术在面粉加工中的应用 郑家丰 (北京市粮食科学研究院)
 16. 近红外光谱技术在饲料分析上的应用 丁丽敏 (中国农业大学动物科技学院)
任鹏 (中国农业科学研究所)
 17. 近红外光谱技术在食品分析中的应用 韩东海 (中国农业大学食品学院) 丁丽敏
(中国农业大学动物科技学院)
 18. 近红外光谱技术在石油化工工业分析中的应用 袁洪福 陆婉珍 (石油化工科学研究院)
 19. 近红外光谱分析在制药工业中的应用 相秉仁 (中国药科大学)
 20. 近红外光谱分析在烟草与纺织行业中的应用 张建平 (上海烟草集团公司) 赵丽丽
(中国农业大学食品学院)
 21. 近红外光谱分析在生物医学中的应用 陈斌 周熙成 朱德兵 (航天医学工程研究所)
 22. 近红外光谱的矿物学应用 郭立鹤 (矿产资源研究所)
 23. 近红外遥感在农业上的应用 王纪华 赵春江 刘良云 黄文江 (北京农业信息技术
研究中心)
 24. 近红外技术在过程分析中的应用 劳彩莲 (中国农业大学信息与电气工程学院)
- 附录一 杨曙明 (国家饲料质量监督检验中心)
- 附录二 杨曙明 (国家饲料质量监督检验中心)

Acw 47/04

序 言

现代近红外光谱分析经过半个多世纪的发展,无论在理论上、技术上和应用上都已经趋向成熟。近红外分析作为一种快速、无损、多组分同时分析的技术,在国际许多领域中越来越广泛地应用。我国改革开放以来由于经济持续快速发展,国民经济结构的调整,一些产业由轻视产品质量发展为重视质量,该技术作为一种有效的品质分析技术在我国日益受到重视。近年来国外近红外分析仪器在我国的销售量迅速增加,国内对近红外分析技术的研发、仪器生产以及近红外分析仪器的用户也以极快的速度增长,因此对该项技术的了解也更为迫切。

本书是继《现代近红外光谱分析技术》(陆婉珍院士等编著,2000年中国石化出版社出版)一书出版后较全面介绍该项技术的第二本专著。本书的出版对推动我国近红外分析技术的发展将是有益的。本书包括3篇(理论篇、技术篇、应用篇)24章,各近红外技术应用领域的专家参加了本书的撰写,并且得到了陆婉珍院士、戴景瑞院士的帮助。本书各章具有相对的独立性,读者不一定需要系统阅读本书,可根据各自的需要再阅读相应的章节。为了便于读者了解和应用近红外光谱分析仪器,在附录中介绍了当前国内外企业生产或研究开发的一些相关仪器资料。

本书的出版得到了国家科学技术学术著作出版基金委员会的资助,也得到了一批国家级科研项目的帮助,本书的部分内容取自这些科研项目研究成果*。

由于近红外技术与应用发展迅猛,本书的编著需要相当的时间与一定的过程,因此本书内容难以跟上该技术的发展,缺点和错误是难免的,敬请读者指正。

本书由中国轻工业出版社精心编辑出版,诚挚感谢帮助本书出版的各单位和个人!

严衍禄

2004年7月于北京,中国农业大学

* 1. 国家高技术研究发展计划(863计划)课题——稻麦品质遥感监测与预报技术研究(2002AA243011);

2. 国家高技术研究发展计划(863计划)课题——农畜产品品质快速无损检测技术(2002AA248051-2);

3. “十五”国家重大科技项目——科学仪器研制与开发课题“科学仪器通用软件平台的研究与开发”(2001BA210A05);

4. “十五”国家重大科技专项——食品安全关键技术课题“食品添加剂、饲料添加剂,违禁化学品检验技术”(2001BA804A21);

5. 科技部农业科技成果转化项目——近红外农产品品质分析仪及应用系统的产业化开发(02EFN216900721)。

绪论	1
----	---

基 础 篇

1. 近红外光谱分析的物理基础	8
1.1 近红外光谱分析的信号特征和应用特征	8
1.2 近红外光谱分析的信息负载——吸收光谱分析	10
1.3 近红外光谱分析的信息负载——漫反射光谱分析	13
1.4 近红外光谱测定的物理学基础	19
2. 近红外光谱分析的化学信息基础	29
2.1 近红外光谱的信息源	29
2.2 近红外光谱的化学信息基础	31
2.3 近红外光谱分析信息提取的难点	39
3. 近红外光谱分析技术的数学基础	44
3.1 近红外光谱分析的统计学基础	44
3.2 近红外光谱定量分析基础模型	48
3.3 近红外光谱定量分析模型的评价	51
3.4 优化定量分析模型的逐步回归法	56
3.5 主成分回归	62
3.6 近红外光谱定量分析中的几种常用算法	67
3.7 聚类分析	73
3.8 贝叶斯判别分析	78
4. 近红外光谱分析仪器	82
4.1 概述	82
4.2 近红外光谱仪器的基本组成与结构	84
4.3 近红外光谱仪器的主要类型	87
4.4 滤光片型近红外光谱仪器	88
4.5 色散型近红外光谱仪器	90
4.6 傅里叶变换型近红外光谱仪器	92
4.7 声光可调滤光型近红外光谱仪器	93
4.8 近红外光谱仪器的主要性能指标	94
5. 近红外光谱分析的信号处理	98
5.1 近红外光谱中噪声和背景的扣除方法	98
5.2 傅里叶变换滤波	103
5.3 小波变换滤波	106
5.4 光谱基线的校正与数据规范化处理	109

技 术 篇

6. 近红外光谱分析测试技术	113
6.1 仪器的选择	114
6.2 工作方式的选择	115
6.3 样品的收集与制备	121
6.4 仪器状态、扫描参数的设定	123
6.5 样品状态、装样条件对测量结果的影响	129
6.6 校正各随机因素对近红外测定的影响	137
7. 近红外光谱分析的数学模型及其建立	141
7.1 概述	141
7.2 近红外光谱分析数据的前处理	146
7.3 近红外光谱分析数据的简单关联模型	151
7.4 近红外光谱分析数学模型的结构与预测性能	157
7.5 建立近红外光谱分析数学模型一般过程与资源共享	162
8. 近红外光谱分析数学模型的优化	169
8.1 概述	169
8.2 评价近红外数学模型优劣的标准	172
8.3 优化近红外数学模型的措施与方法	174
8.4 近红外光谱分析数学模型优化技术的发展趋势	188
9. 近红外光谱分析数学模型的维护	190
9.1 数学模型的适配性检验	191
9.2 模型的修正	193
9.3 模型转移	195
9.4 模型转移的数学实现	199
9.5 不同类型近红外光谱仪器间的模型转移	213
9.6 模型转移中的其他问题	217
10. 近红外光谱定性判别分析	222
10.1 概述	222
10.2 近红外光谱定性判别分析的一般程序	222
10.3 近红外定性判别分析的方法——有监督模式识别算法	225
10.4 近红外分类学研究——无监督模式识别方法	234
10.5 定性判别分析的结果评价	235
11. 异常样品的分析	236
11.1 近红外光谱分析中异常样品的概述	236
11.2 双线性模型中的极端值检测	240
12. 近红外光谱分析的误差源	251
12.1 来源于仪器的误差源	251
12.2 来源于样品的误差源	259
12.3 来源于操作过程的误差源	266

13. 近红外光谱分析的光谱库与网络技术	272
13.1 近红外光谱分析的光谱库技术	272
13.2 近红外光谱分析的网络技术	276
13.3 小结	285

应 用 篇

14. 近红外光谱技术在作物品质分析中的应用	286
14.1 概述	286
14.2 近红外光谱分析在我国作物品质分析中的应用概况	287
14.3 小麦、大麦的近红外光谱分析	290
14.4 玉米的近红外光谱分析	296
14.5 稻米的近红外光谱分析	300
14.6 油料作物的近红外光谱分析	302
15. 近红外技术在面粉加工业中的应用	307
15.1 原料小麦质量检测	307
15.2 制粉过程中的质量控制	311
15.3 面粉和副产品的检测	314
15.4 小结	316
16. 近红外光谱技术在饲料分析上的应用	318
16.1 近红外分析在饲料分析中的理论特性及其优势	319
16.2 影响饲料近红外测定准确性的因素	329
16.3 近红外定标方程在饲料检测上的应用	331
16.4 进行饲料近红外分析的仪器类型	332
16.5 近红外在饲料工业中的应用	333
16.6 近红外光谱技术在饲料工业中应用的发展趋势和展望	346
17. 近红外光谱技术在食品分析中的应用	349
17.1 成分的定量分析	350
17.2 食品品质分析	355
17.3 结构分析	362
17.4 奶制品质量分析	364
17.5 饮料质量分析	379
17.6 烘烤食品质量分析	383
18. 近红外光谱分析在石油化工工业分析上的应用	395
18.1 概述	395
18.2 近红外光谱分析技术对石化工业分析的适用性	396
18.3 方法原理与特点	398
18.4 汽油分析	401
18.5 航煤分析	414
18.6 柴油分析	416
18.7 重质油料分析	421

18.8	化工过程中的应用	429
18.9	在线近红外光谱过程分析	436
18.10	小结	440
19.	近红外光谱分析在制药工业中的应用	444
19.1	药物制剂分析	444
19.2	体内药物、生物分子分析	451
19.3	制药过程控制及实时分析	452
19.4	中药分析	455
19.5	药品的无损分析	460
19.6	其他应用	462
19.7	小结	462
20.	近红外光谱分析在烟草与纺织行业中的应用	465
20.1	近红外光谱分析在烟草行业中的应用	465
20.2	近红外光谱分析在纺织工业中的应用	476
21.	近红外光谱分析技术在生物医学中的应用	482
21.1	概述	482
21.2	血氧的测定	482
21.3	血糖的测定	488
21.4	组织及体内外成分分析	490
21.5	光 CT	493
22.	近红外光谱的矿物学应用	495
22.1	用近红外光谱研究基础矿物学问题	495
22.2	近红外光谱的地学应用	502
23.	近红外遥感在农业上的应用	509
23.1	近红外遥感的数据获取	509
23.2	近红外在作物水分监测上的应用	514
23.3	近红外在作物营养监测上的应用	518
23.4	近红外在作物病虫草害监测上的应用	523
23.5	近红外在作物长势监测上的应用	528
23.6	近红外在作物估产上的应用	529
23.7	近红外在作物品质监测预报上的应用	530
24.	近红外技术在过程分析中的应用	534
24.1	过程分析技术	534
24.2	在线近红外分析系统	538
24.3	NIR 在线过程分析应用	549
24.4	小结	562
附录一	近红外光谱分析常用名词术语解释	565
附录二	近红外光谱仪器的日常维护	574

绪 论

近红外 (Near Infrared, NIR) 光是指波长介于可见区与中红外区之间的电磁波, 其波长范围约为 $0.8 \sim 2.5 \mu\text{m}$, 波数范围约为 $12500 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$ 。近红外光谱分析是指利用近红外谱区包含的物质信息, 主要用于有机物质定性和定量分析的一种分析技术。近红外光谱分析兼备了可见区光谱分析信号容易获取与红外区光谱分析信息量丰富两方面的优点, 加上该谱区自身具有的谱带重叠、吸收强度较低、需要依靠化学计量学方法提取信息等特点, 使近红外光谱分析成为一类新型的分析技术。在近几届匹茨堡会议的方法学分类中, “近红外” 已经独立于 “红外及拉曼”, 成为二十余类分析技术中的一类独立技术, 并且连续成为会议热点。在我国, 众多的研究与生产领域中广泛运用近红外光谱技术的趋势已经逐步形成。鉴于现代近红外光谱分析技术的特点, 出版本书, 向读者较全面地介绍该技术的理论基础、软硬件技术以及在各行各业的应用是一件很有意义的工作。

一、近红外光谱分析技术发展的回顾

比中红外谱区更早, 近红外谱区于 1800 年被天文学家 William Herschel 所发现^[1]。近红外谱区的应用也比中红外谱区更早。在经典定量、定性分析方面, 到 19 世纪前期, 近红外谱区的分析已得到相当发展, 但是当时的理论与技术水平还无法将近红外谱区的 (强度弱、谱带复杂、相互重叠的) 信息充分提取出来。19 世纪中叶, 有机结构分析和研究的重点逐渐转向了中红外谱区, 并被广泛应用, 积累了丰富的知识。而此期间光谱学研究已有的传统模式不完全适用于近红外光谱分析, 影响了近红外光谱分析的应用。以致 1960 年 Wheeler 称近红外谱区为 “被遗忘的谱区”^[2]。

现代近红外光谱分析是从农业分析开始的。20 世纪 50 年代, 美国的 Norris 等人开始研究用可见光透射与反射技术测定鸡蛋、蔬菜和水果的品质^[3,4], 但因可见区的信息量小, 研究受到限制。由于近红外谱区包含的信息比紫外、可见区丰富的多, 他们从农业分析领域中开始了用近红外谱区分析农产品的工作。Norris 等注意到水分对近红外光的强烈吸收, 因此应用近红外谱区测定农产品中的水分含量。为了排除样品中的脂肪、蛋白质等其他成分干扰水分的测定, 他们采用了类似光谱分析中的多组分测定技术: 同时测定几个波长处样品的透射率或反射率, 用统计学方法, 可以分别计算出样品中的水分、蛋白质、脂肪等含量。为了克服固体样品透射率低的困难, 他们采用了漫反射技术; 为了克服样品状态对测定带来的影响, 他们用反射吸光度之差作为光谱参数, 来计算样品中各成分的含量^[5]; 并发展了一套检验方法, 用以决定某种计算方法的取舍。若计算测定值与样品的真实值相符合就采用该方法, 反之则舍去。这些方法与传统的 (研究光谱、确定谱峰归属, 再进行定性、定量分析的) 光谱分析方法有很大不同。因此, 当时这一领域的工作没有受到分析界的足够重视。

按照 Norris 的工作, 1970 年美国的一家公司首先研制了近红外品质分析仪器。该机

使用了六个波长的窄带干涉滤光片，主要用于分析农产品中水分、蛋白质等的含量，并于1973年10月登记了美国专利（3776642号）Grain Analysis Computer。由于这类仪器只要事先经过校正，即使不熟悉光谱的人员也能迅速得到分析结果，能够满足粮库、港口对粮食品质分析的要求，因此许多有关粮食加工、贮藏的单位和公司采用了此项技术。到20世纪80年代的中期已经有数以千计近红外光谱分析仪进入应用单位，并发表了近两千篇应用论文。但当时大量应用近红外光谱分析的人员不是传统的光谱分析工作者，而是普通的品质检验人员；大量应用论文不是发表在传统仪器分析和光谱分析的刊物上，而是发表在一些应用领域的专业刊物上；大量近红外品质分析仪主要是用滤光片作为单色器件，生产厂家大多不是著名的光谱仪器或分析仪器公司，而是另外一些近红外专用仪器生产厂家。这种状况也影响了近红外光谱分析技术自身的发展。

20世纪80年代，仪器分析特别是应用光谱分析领域的有关专家开始注视近红外光谱分析技术的发展。如著名的应用光谱杂志（Applied Spectroscopy）自80年代以来刊载了许多有关论文，以及一系列评论，其中包括有机物的近红外光谱分析^[6]、近红外定性定量分析^[7]、近红外药物分析^[8]以及近红外反射光谱分析进展^[9]等。由于光谱界、分析界与近红外应用领域人员的合作，近红外光谱分析进一步采用了化学计量学（Chemometrics）中多元校正方法，以及现代光学、计算机数据处理技术，使近红外光谱分析技术发展为现代近红外光谱分析技术。1987年在挪威召开了第1届近红外光谱分析国际会议；此后，近红外光谱应用的领域越来越广泛。一些国际著名的光谱仪器公司纷纷推出了近红外光谱分析仪器。20世纪90年代国际分析界逐步形成了近红外光谱分析的热潮。近年来近红外光谱分析一直是匹兹堡（PITTCON）会议的热点^[33~35]。在2000年的PITTCON会议上，近红外光谱分析技术被认为是该次会议中所有光谱法中最受重视的一类方法，在该次会议上直接和近红外光谱技术有关的分会达到11个之多^[33]。2001年第10届国际近红外光谱会的主题为“用近红外光谱改变世界”（Changing The World with NIR），该次会议上发表的论文包括食品、精细农业、环境、化学、高聚物、药物、纺织、石油化学、生物医学、生命科学、化妆品以及医学等十几个领域的近红外运用以及有关近红外光谱技术的研究^[37]。

目前，国际上已有两种专门的近红外分析杂志：“Journal of Near Infrared Spectroscopy”与“NIR News”，已有多种近红外光谱分析的专著^[10,11,12,36]出版。我国陆婉珍院士等近红外光谱分析专家于2000年出版了国内第一本全面介绍现代近红外光谱分析技术的专著^[28]。

在我国近红外光谱技术的应用研究也是从农业领域开始的。由于20世纪60年代禁运等原因，我国粮食与农业系统在1977年前后才开始由国外引入近红外光谱分析仪，但由于建立数学模型的困难，到20世纪80年代才发表了我国第一批有关研究论文^[13,14]。我国农业仪器分析工作者在20世纪80年代初就关注此项技术^[15,16]。1983年前后开始在大通用傅里叶变换红外光谱仪上进行近红外光谱分析技术在农业分析的理论研究和应用研究^[17]。我国石油科学与药物科学等领域有许多研究报道^[18,19]（详见本书第18、19章）。我国光谱学界也很重视此项技术^[20]，在光谱学的专著中包含了近红外光谱分析的章节^[21,22]。在全国光谱学术报告会上发表了一批近红外光谱应用的论文^[24]。在著名的PITTCON会议上也发表了一些近红外光谱应用的论文^[25,26]。20世纪90年代我国开始了近红

外光谱仪器的研制^[23,27]。但建立定量分析数学模型的困难一直是影响该技术在我国广泛应用的重要原因。目前我国一些高产值的产业已经率先广泛运用近红外光谱分析技术,如我国的石油化学、烟草、乳品、酒类与农业等行业,近年来都已经分别投资了数百万甚至上千万美元,进口了一大批高精度近红外光谱仪,其中石油化学与农业领域还应用了一批国产仪器,它们在保证和提高产品质量方面起了重要作用。我国石油化工与药物生产领域开始了近红外光谱在线分析的应用^[39,40]。

二、近红外光谱分析技术简介

近红外光谱分析在应用领域以及方法、技术等方面具有一系列特点,而所有的这些特点都来源于该谱区特殊的信息源。

近红外光谱分析的信息与信号:近红外光谱的信息源是分子内部原子间振动的倍频与合频。该谱区信号的频率比中红外谱区高,介于中红外谱区和可见谱区之间;因此近红外的光谱类似于可见光,容易获取与处理。近红外光谱信息的特点类似于振动光谱的中红外谱区,信息量丰富,本区包含大量含氢基团的结构信息,但信息强度比中红外谱区低、谱峰宽,同一基团的倍频与合频信息常可在近红外谱区的多个波段取得。在近红外谱区同一波段有样品多种信息的叠加。近红外光谱信息和信号的特点贯穿于近红外光谱分析技术的全过程,本书基础篇的第1章和第2章较详细介绍了有关内容。

近红外光谱分析的技术难点:样品的近红外光谱是近红外光谱分析信息的载体,近红外光谱分析是从近红外光谱(分析的信息源)中提取信息的过程。为了实现近红外光谱分析,必须解决一系列由于近红外光谱的特点造成的分析技术难点。主要是:近红外光谱区的吸收强度较弱、光谱的信噪比低;测定不经过预处理的样品的光谱易受样品状态、测量条件的影响而造成光谱的波动性;以及由于近红外光谱分析样品可以不经预处理,因此样品状态、测量条件、成分的组成等造成光谱中背景复杂、谱峰重叠等几个困难。这些困难的核心是样品近红外光谱中的有效信息率低。对复杂样品进行近红外光谱分析是从复杂、重叠、变动的光谱中提取微弱信息,其困难犹如“沙里淘金”。近红外光谱分析必须依靠算法和计算机软硬件技术,因此,近红外光谱分析是一种现代高技术分析。

近红外的光谱与分析的方法都具有统计学的性质,在分析过程中需要不断掌握、处理与确定近红外分析的一些统计变动量的尺度(简称为“度”),这一系列对“度”的掌握目前主要靠操作人员的经验,也需要理论指导,这些工作是近红外光谱分析研究的重点与难点。与传统光谱分析(紫外、可见、中红外光谱分析等)的关系,可以说近红外光谱分析在光学系统方面有较多的继承,在软件(包括样品资源、操作技术、算法、数学模型、数据库、网络技术等众多领域)方面需要有较多的发展^[29,34]。掌握近红外光谱分析技术需要较广泛的自然科学背景和技术背景,为此,本书在基础篇介绍近红外光谱技术涉及的数学、物理、化学、仪器等基础,其中第4章介绍了近红外光谱分析仪器的有关内容,第3章和第5章介绍了近红外光谱分析有关数学背景和信号处理的背景;在技术篇中详细讨论了有关定性、定量分析的技术,其中第6章介绍了近红外光谱分析的测试技术,第7、8、9章详细讨论了近红外光谱分析的难点:数学模型的建立、优化和维护;第10~13章分别讨论了近红外光谱的定性分析、样品误差源及网络技术等有关内容。

近红外光谱分析的应用特点：近红外光谱的信息和信号特点决定了其应用的特点：近红外光谱几乎可以用于所有与含氢基团有关的样品的化学性质与物理性质分析，可以广泛地应用于定性分析和定量分析领域，被称为“具有解决全球农业分析的潜力”；由于吸收强度低，近红外光谱分析可以不需对样品作任何化学或物理的预处理，可取得样品内部深处的物质信息，因此可用于对复杂样品（如生物样品）进行非破坏性测定、原位分析、在线分析和活体分析；近红外光谱分析速度快，可以实现瞬间分析；近红外谱区光子的能量比可见光还低，在近红外谱区分析是一种安全分析；近红外分析的过程不消耗试剂、不产生污染，属于“绿色分析”技术；虽然近红外光谱分析的检测极限不如中红外光谱低，但对于常量分析，近红外光谱分析确实是一种“多快好省”的、较为理想的现代分析技术，应用领域极为广泛。本书的应用篇的第14~20章中介绍了近红外光谱分析在农业、石化等8个行业的应用，第21~24章还介绍了该技术在生物医学、矿物学、过程控制和遥感技术中的应用。

三、当前需要注意发展的几种近红外技术

现代近红外光谱分析经过约半个世纪的发展，在理论和技术上已经趋于成熟；但应当指出，近红外方法虽然具“应用广泛”、“操作简便”的优点，但对于还没有建立数学模型，或难以建立数学模型的一些样品，目前还不能用近红外法测定。近红外化学计量方法是通过数学模型来预测未知样品，由于种种复杂背景的变化、测量方法、测量条件的影响，近红外法不能保证预测的每一个样品达到相同高的准确度，测定结果只能用统计方法给出测定结果的置信度，只能达到一定的准确率。对于广大的近红外光谱分析技术用户，建立优秀的数学模型有时有一定困难，影响了该技术的广泛应用。当前近红外技术需要借助于光学技术、计算机技术（硬件技术、算法、软件技术、网络技术）与电子技术等当代技术的发展，继续改进软硬件技术，特别应侧重在应用领域的开拓，解决应用中的各种问题。

（一）需要注意研究降低近红外光谱分析的技术难度

近红外光谱分析建模过程需要掌握一些参数的度，对一般使用人员有相当的困难，为了使该技术成为一项“大众化”的分析手段^[33]，应当注意研究降低近红外分析技术的使用难度，特别要依靠软件技术和网络技术的支撑，建立、优化、维护、使用数学模型；发展免建模型的专用仪器以及运用网络技术的近红外光谱仪器，发展新的算法，发展智能化软件。本书的技术篇对此做了较详细的介绍。

（二）需要注意研究发展近红外图像分析技术

传统的光谱分析只能得到分析对象空间各点的平均光谱，从而得到对象空间平均的结构与组成，因此通常只能用于均匀物质的分析，但是物体特别是生物体的各种复杂功能主要还决定于空间各个层次的结构，例如细胞与组织的功能决定于空间微米和亚微米尺度的空间结构；又如，遥感技术要得到地面各点的结构特征，就不能只依靠平均光谱。近年来发展的图像分析可以得到空间分布的信息，但只是形象的信息，不能得到结构和组成的信

息。需要把光谱技术和图像技术结合在一起,得到光谱图像即物体空间各个点的光谱,运用化学计量学方法通过对空间各个点的光谱分析,就能得到对象各点的结构和组成信息。由于近红外与中红外谱区信息量丰富,这些谱区的光谱图像技术必将对许多领域,特别是生物学与遥感技术的研究产生重大影响^[31,32]。品质分析从实验室的湿化学分析发展到近红外无损分析,使分析效率提高了一个到几个数量分析级。如果进一步在田间作物收割前用近红外品质分析遥感技术直接分析作物的品质,还可以使分析效率再提高几个数量分析级。从光谱图像中提取空间信息目前还缺少有效的算法,为此还需要发展空间化学计量学。本书第 23 章介绍了近红外遥感技术。

(三) 需要注意研究发展近红外过程分析技术

产品质量的保证必须从生产的全过程实现质量的监控,国际产业界对过程控制仪器 (PCI, Process Analyzer Instrument) 给予了高度的重视^[41]。传统的化学分析方法对原料与产品质量分析费时、费事,难以进行现场分析或在线分析;传统过程控制主要依靠压力、温度、流量等间接参数进行生产监控,而对生产线上的原料、中间产品及最终产品的品质直接快速分析比较困难。由于近红外光谱分析技术可以不需对样品进行前处理,具有同时对多组分进行瞬间分析的能力,因此特别适合于过程分析,直接分析生产线上有关物料的内在品质,并迅速反馈给生产人员进行质量控制或进行自动控制,近红外光谱分析技术是当代过程控制的主导技术。本书第 24 章介绍了近红外过程分析技术。

(四) 需要注意研究发展近红外光谱分析技术与其他分析技术的综合应用

近红外技术与其他分析技术一样,有其长处,也有一定局限。例如,因为近红外谱区的吸收较低,近红外法的检测低限不如中红外定量分析,约为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$,不适宜做含量过低的样品、微量样品的显微分析。因为近红外光谱复杂谱峰重叠,不宜进行官能团定性分析。因此应注意发展近红外光谱分析技术的综合应用。例如,为了实现对复杂物的综合性状品质的分析,需要运用多种仪器分析手段进行分析,并对各种分析结果取长补短,进行综合分析处理。对此可以研究运用军事科学中近来发展的“数据融合”(Data Fusion)技术:运用现代计算机技术与数学的方法,对多种仪器分析方法得到的信息在一定的准则下加以综合、分析、过滤、相关与合成,并以此辅助进行复杂物综合性状品质分析。

四、对当前我国发展近红外光谱分析技术的几点看法

中国经济的持续高速发展以及我国商品融入国际市场的进程,对我国产品的品质分析提出了迫切的要求。据我国政府部门测算,仅农产品和食品质量、农残的快速检测仪器,全国急需数十万台^[37]。根据国际分析界的经验,近红外光谱分析技术作为一种快速、无损、无公害的多组分同时分析的现代技术,在农产品和食品质量分析方面是一种首选技术;我国政府部门对发展近红外光谱分析技术的高度重视,近三个五年计划内与近红外光谱分析技术相关的国家级项目达到了数十个,我国的近红外技术具有应用领域广泛、市场容量大的特点,当前是我国发展近红外光谱分析技术难得的机遇。但由于近红外光谱分析

技术自身的困难, 目前我国的近红外商品仪器国内产品还不多, 特别是高档近红外光谱分析仪器, 大部分是国外相关公司的产品; 此外, 许多近红外用户的使用水平相对较低, 我国尚未建立近红外光谱分析仪器技术与应用技术的标准, 因此目前迅速发展中国的近红外光谱分析技术还具有相当的困难。

在我国推广应用近红外光谱分析技术, 必须提高仪器的性能、降低仪器的使用难度、增加批量、降低价格。可以采用“建立基础、发展专用、兼顾通用、完善服务”的方针。建立基础指集中力量研发近红外基础软硬件, 包括基本光学结构模块与基础数据库、应用软件网络系统; 当前还应尽快建立我国近红外光谱分析仪器与应用技术的标准。在此基础上与应用结合, 设计专用的附件、配件开发专用数学模型, 研制与化解出各种各样性能优秀、使用方便、价格较低、应用面宽的、免建数学模型的专用仪器; 适当发展实验室通用仪器, 建立与完善我国近红外服务支持系统, 尽可能减少使用人员的困难。有关工作是一项系统工程, 有待于近红外光谱分析技术的专业人员与应用人员在政府职能部门的支持下通力合作才能完成。

本书的作者们希望该书通过基础篇、技术篇、应用篇这3篇的有关介绍, 为发展和应用中国近红外光谱分析技术起到一些作用。

参 考 文 献

- [1] Herchel W. *Philos. Trans.*, 1800, 90: 225
- [2] Wheeler O H. *J Chem Educ.*, 1960, 37: 234
- [3] Norris K H, Rowan J D. *Food Technol.*, 1957, 11: 374
- [4] Birth G S, Norris K H. *Food Technol.*, 1958, 12: 592
- [5] Norris K H, Hart J R. In *Proceedings. International Symposium on Humidity and Moisture*, 1963
- [6] Weter J G. *Appl Spectroscopy Riv.*, 1985, 21 (1, 2): 1~43
- [7] Stark E, Luchter K. *Ibid.*, 1986, 22 (4): 335~399
- [8] Ciurczak E W. *Ibid.*, 1987, 23 (1, 2): 147~163
- [9] Martin K A. *Applied Spectroscopy Reviews* 1992, 27 (4): 325~383
- [10] Osborne B G, Fearn T. *Near-Infrared Spectroscopy in Food Analysis*. Longman Scientific and Technical. New York, 1986
- [11] Williams P C, Norris K H. *Near-Infrared Technology in the Agricultural*. Minneapolis, 1987
- [12] Donald A Burns, Emil W Ciurczak. *Handbook of Near- infrared analysis*. MARCEL DEKKER, INC, 1992
- [13] 吴秀琴. 应用 51A 型近红外 S 测定小麦种子中赖氨酸的含量. *农业测试分析*, 1985, 2 (2)
- [14] 王文真, 蒋自强, 林夕. 近红外光谱分析及其在我国的应用. *国外科学仪器*, 1989, 3
- [15] 严国光, 严衍禄. *仪器分析原理及其在农业中的应用*. 北京: 科学出版社, 1982
- [16] 王文真, 张玉良. 近红外分析的发展和应用. *国外农业科技*, 1983, 6
- [17] 北京农业大学 FT 近红外 DRSA 研究组. *北京农业大学学报*, 1991, 16 (增): 1~4
- [18] 袁洪福, 龙义成, 陆婉珍. 近红外光谱仪的研制. *分析化学*, 1999, 27 (5): 608
- [19] 刘国林, 陈国广, 相秉仁等. 近红外光谱技术在元胡止痛散定量分析中的初步应用研究. *中国现代应用药学杂志*, 2000, 17 (5): 383~385
- [20] 范世福. 近红外光谱分析的复兴. *分析仪器*, 1993 (3): 1~8
- [21] 严衍禄. 近红外光谱技术及应用. *实用傅里叶变换红外光谱学*. 北京: 中国环境科学出版

社, 1991

- [22] 严衍禄, 吉海彦. 傅里叶变换近红外光谱技术及应用. “近代傅里叶变换红外光谱技术及应用”上卷第八章. 北京: 科学技术文献出版社, 1994
- [23] 袁洪福, 褚小立, 陆婉珍等. 一种新型 CCD 在线近红外光谱分析仪的研制. 分析化学, 2003
- [24] 赵龙莲, 闵顺耕等. 傅里叶变换近红外光谱法测定烟草中 9 种品质参数. 光谱学与光谱分析, 1998, 18 (4): 89~90
- [25] YanLu Yan, CaiLan Lao. Quantitative calibration Transfer of Gasoline in FTNIR Analysis. Oral Presentation Abstracts No. 980 at PITTCO' 98, 1998
- [26] Min ShunGeng, Zhou Xueqiu, Zhao Longlian, et al. Can a Lower S/N Dispersion NIR Instrument Accurately Determine the Nitrogen in Tobacco. Oral Presentation Abstracts No. 1241 at PITTCO' 98, 1998
- [27] 吉海彦, 严衍禄. 在国产近红外光谱仪实验样机上用偏最小二乘法定量分析大麦成分. 分析化学, 1998, 26 (5): 607~611
- [28] 陆婉珍, 袁洪福等. 现代近红外光谱分析技术. 北京: 中国石化出版社, 2000
- [29] 严衍禄, 赵龙莲等. 现代近红外光谱分析的信息处理技术. 光谱学与光谱分析, 2000, 20 (6): 777~780
- [30] 李军会, 赵龙莲等. 农业近红外光谱分析技术软件及网络系统的研制. 现代仪器, 2000 (6)
- [31] Pina Colarusso, et al, Infrared Spectroscopic Imaging: from Planetary to cellular Systems. Applied Spectroscopy, 1998, 52 (3)
- [32] 肖松山, 范世福, 李昀等. 光谱成像技术进展. 现代仪器, 2003 (5): 5
- [33] 金钦汉. 从 2000 年匹茨堡会议看分析化学和分析仪器发展的一些新动向. 现代科学仪器, 2000 (3): 14~16
- [34] 金钦汉. 从 1999 年匹茨堡会议看分析仪器的跨世纪发展动向. 分析仪器, 1999 (2): 1~5
- [35] 陈焕文, 金钦汉. 2003 年匹茨堡会议简介. 现代科学仪器, 2003 (2): 41~45
- [36] 吴波尔, 张渝英. 大力发展我国科学仪器事业. 现代科学仪器, 2002 (1): 8~16
- [37] “10th International Conference on Near-Infrared Spectroscopy” Abstracts and Programs
- [38] 尾崎幸洋, 河田聪 编. 近红外分光法. 日本分光学会测定法シリーズ 32, 学会出版センター, 1995, 170~190
- [39] 徐广通, 陆婉珍, 袁洪福等. CCD 近红外光谱仪在柴油生产控制分析中的应用. 石油炼制与化工, 1999, 30 (9): 57
- [40] 蒲登鑫, 王文茂, 李军会等. 近红外在线质量监控技术在中药葛根素生产中的应用. 现代仪器, 2003 (5): 27
- [41] 全球过程分析仪器市场统计报告. 生命科学仪器, 2003 (3/4): 17

基础篇

近红外光谱分析是从复杂、重叠、变动的背景中提取弱信息。与常规分析相比,该项技术涉及更多的自然科学基础,需要较多地依靠化学计量学算法与软件技术。在本篇中介绍近红外光谱分析相关的物理、数学、化学信息学基础以及有关近红外光谱分析仪器的基础。

1. 近红外光谱分析的物理基础

1.1 近红外光谱分析的信号特征和应用特征

1.1.1 近红外光谱的信号特征

在近红外光谱分析中,装载分析信息的信号是近红外光,因此近红外光谱分析的信号特征决定于近红外辐射的物理特征,并决定了近红外光谱仪器应用的光源、检测器与光学材料。

近红外光谱分析的信号有下列特征:

近红外光的产生:近红外光的波长范围介于 $0.8\sim 2.5\mu\text{m}$,由黑体辐射定律可知,在 3000 度左右的色温下在近红外谱区的辐射效率很高,因此近红外谱区的光源比中红外谱区的光源要方便得多,一般用卤素灯。

近红外光的检测:近红外谱区光子的能量比可见谱区低,其能量范围为 $1.65\sim 0.5\text{eV}$,该能量值低于碱金属外层电子的逸出功,因此检测器不能用光电管或光电倍增管等光电材料。常用的测光材料是半导体材料,如 Si、PbS 以及 InSb、InAs 等,而 InSb 和 InAs 的导电机理是少数载流子,近红外谱区的检测效率很高,但温度引起的热噪声很大,因此这类检测器应该在液氮下工作,或者进行半导体制冷以保持较低的恒定温度。近红外谱区的信号检测也可以用真空热电偶等热电器件,但检测效率很低。

近红外谱区的光学材料:适用于近红外谱区的光学材料比中红外谱区多得多,参见表 1-1。特别是一些透红外的玻璃,在近红外区有良好的光学性能与物理性能,价格又比较便宜,这就使近红外区仪器的造价下降。近红外区的光导纤维已实现了商品化,使得近红外仪器应用更加方便,便于实时分析。

1.1.2 近红外光谱的应用特征

1.1.2.1 近红外光谱的应用范围

近红外光谱主要是有机分子的倍频与合频吸收光谱,与中红外光谱一样,本谱区也能