

# 现代近红外光谱分析技术在 药品及食品品质 评价系统中的应用

◎ 主编 白雁



高等教育出版社  
Higher Education Press



现代近红外光谱分析技术在  
药品及食品品质  
评价系统中的应用

ISBN 978-7-04-026879-9



9 787040 268799 >

定价 29.50 元

# 现代近红外光谱分析技术 在药品及食品品质评价 系统中的应用

主编 白 雁

高等教育出版社

## 内容提要

本书简要介绍了近红外光谱分析技术、仪器构造及计算机软件的发展和国内外研究现状,概述了近红外光谱基础理论、分析基础及样品前处理技术。介绍了近红外光谱仪器系统,以及目前应用较多的近红外光谱信号处理技术和数据处理技术等。特别是在近红外光谱分析技术应用领域中,编者结合各自的科研实践,分别给出了近红外光谱技术在药品及食品品质评价系统中的应用实例。编者的应用实践总结力争使读者在思路 and 具体方法上获得一些启迪。

本书可以作为分析化学、药物分析、食品加工专业和其他相关专业本科生和研究生的教学用书,也可以作为从事近红外光谱技术研究和应用人员的参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

现代近红外光谱分析技术在药品及食品品质评价系统中的应用/白雁主编. —北京:高等教育出版社,2009.10  
ISBN 978-7-04-026879-9

I. 现… II. 白… III. ①红外分光光度法-应用-药品  
②红外分光光度法-应用-食品检验 IV. R927  
TS207.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 181716 号

|      |     |      |     |      |     |
|------|-----|------|-----|------|-----|
| 策划编辑 | 段宝平 | 责任编辑 | 段宝平 | 封面设计 | 赵 阳 |
| 版式设计 | 马敬茹 | 责任校对 | 王效珍 | 责任印制 | 陈伟光 |

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街 4 号  
邮政编码 100120  
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司  
印 刷 北京人卫印刷厂

开 本 787×1092 1/16  
印 张 18.5  
字 数 450 000

购书热线 010-58581118  
咨询电话 400-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landracom.com>  
<http://www.landracom.com.cn>  
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2009 年 10 月第 1 版  
印 次 2009 年 10 月第 1 次印刷  
定 价 29.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 26879-00

## 编写人员名单

主 编 白 雁

副 主 编 相秉仁 屈凌波

吴拥军 范 璐 谢彩侠

编写人员 (按姓氏笔画为序)

王 星 白 雁 刘 浩

吴拥军 何 文 屈凌波

范 璐 相秉仁 龚海燕

谢彩侠 潘 瑾

# 前 言

近红外光谱分析技术是近年来分析化学领域迅猛发展的一种新兴分析技术,是光谱测量技术、计算机技术与化学计量学方法有机的结合,在分析化学领域被誉为分析“巨人”。近红外光谱分析技术的最大诱人之处在于真正实现了“绿色”检验、快速分析、在线监测和原位测定,仅通过对被测样品完成近红外光谱的采集测量,即可完成其多项性能指标的测定。因此,近红外光谱分析技术一方面为科研工作者提供了重要的研究分析手段,另一方面在农业、工业等领域的质量检测与评价、过程分析与控制中起着重要的作用。随着近红外光谱仪的发展以及在我国普遍应用,特别是省、市级药监部门配备了车载近红外光谱快速分析仪,使其在药品监督检验执法过程中发挥了重要的作用,更大限度地发挥该高科技技术打假治劣的优势。

本书是针对有关药物分析、食品工程硕士研究生的需要而编写的,侧重于近红外光谱分析技术在中药及食品品质评价系统中的应用,用较多的篇幅介绍应用实例,这对于近红外光谱分析领域比较陌生的读者来说是非常重要的。当然,近红外光谱分析技术毕竟以光谱技术和化学计量学方法和理论为基础,因此本书专门开辟有关章节来介绍近红外光谱基础理论以及数据处理技术,以期为进一步学习和应用打下基础。

书中大多数应用实例来自于作者近年来的科研工作,部分理论基础以及化学计量学方法来源于文献。本书获得了河南省杰出人才计划(084200510017)、河南省重大公益科研项目(081100912500)以及教育部科学技术研究重点项目(206087)等基金的资助,在此深表感谢。

由于近红外光谱技术的迅速发展,本书只能结合我们的科研实践重点选论。应该说,这只是作者对近红外光谱技术在某些领域应用方面的尝试,有待于今后逐步改善和提高,敬请读者批评指正。

编 者

2009年7月于郑州

## 郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010)58581897/58581896/58581879

反盗版举报传真：(010)82086060

E-mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮编：100120

购书请拨打电话：(010)58581118

# 目 录

## 第一部分 近红外光谱分析理论基础

|                              |    |                                                  |    |
|------------------------------|----|--------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 引言 .....               | 3  | 3.3 K - M 函数 .....                               | 18 |
| 1.1 近红外光谱分析技术的发展 .....       | 3  | 3.4 反射吸光度 .....                                  | 19 |
| 1.2 近红外光谱分析仪器的的发展 .....      | 4  | 3.5 漫反射光谱的加和性 .....                              | 20 |
| 1.3 近红外光谱计算技术的发展 .....       | 4  | 3.6 透明和半透明液体透射 .....                             | 21 |
| 1.4 近红外光谱分析技术的特点 .....       | 5  | 3.7 建立浓度校正方程的步骤 .....                            | 23 |
| 1.5 近红外光谱分析技术的一般<br>步骤 ..... | 6  | 参考文献 .....                                       | 24 |
| 1.6 近红外光谱分析技术的应用<br>前景 ..... | 6  | 第 4 章 近红外光谱仪器 .....                              | 25 |
| 参考文献 .....                   | 7  | 4.1 近红外光谱仪分类 .....                               | 25 |
| 第 2 章 近红外光谱基础理论 .....        | 8  | 4.2 近红外光谱仪系统 .....                               | 35 |
| 2.1 近红外光谱的机理及特征 .....        | 8  | 4.3 近红外光谱仪的光谱数据处理 .....                          | 43 |
| 2.2 近红外光谱区主要的吸收带 .....       | 10 | 4.4 近红外光谱仪的常用光谱数据<br>处理分析系统 .....                | 46 |
| 参考文献 .....                   | 16 | 4.5 近红外光谱仪的常用软件功能<br>及商用近红外光谱化学计量学<br>软件简介 ..... | 47 |
| 第 3 章 近红外光谱分析基础 .....        | 17 | 4.6 近红外仪器展望 .....                                | 47 |
| 3.1 近红外光谱分析方法简介 .....        | 17 | 参考文献 .....                                       | 48 |
| 3.2 粉末样品对光的漫反射 .....         | 17 |                                                  |    |

## 第二部分 近红外光谱分析实验技术

|                               |    |                                 |     |
|-------------------------------|----|---------------------------------|-----|
| 第 5 章 样品处理技术 .....            | 51 | 第 7 章 近红外光谱常用的化学计量学<br>方法 ..... | 74  |
| 5.1 粉末样品 .....                | 52 | 7.1 光谱预处理 .....                 | 74  |
| 5.2 油脂类样品 .....               | 58 | 7.2 近红外光谱分析方法 .....             | 80  |
| 参考文献 .....                    | 59 | 7.3 回归分析方法 .....                | 82  |
| 第 6 章 近红外光谱信号处理<br>技术 .....   | 60 | 7.4 模式识别判别分析 .....              | 89  |
| 6.1 信号采集 .....                | 60 | 7.5 聚类分析 .....                  | 95  |
| 6.2 模拟信号和数字信号的傅立叶<br>变换 ..... | 64 | 7.6 人工神经网络 .....                | 101 |
| 6.3 信号采样与复原 .....             | 71 | 7.7 遗传算法 .....                  | 107 |
| 参考文献 .....                    | 73 | 7.8 其他方法 .....                  | 109 |
|                               |    | 参考文献 .....                      | 109 |



## 第三部分 近红外光谱分析技术在药品、食品以及其他领域中的应用

|                     |            |     |
|---------------------|------------|-----|
| 第 8 章 近红外光谱分析技术在中药  | 参考文献 ..... | 208 |
| 分析中的应用 .....        | 115        |     |
| 8.1 定性分析 .....      | 115        |     |
| 8.2 定量分析 .....      | 133        |     |
| 8.3 近红外光谱技术在中药应用中   |            |     |
| 存在的主要问题 .....       | 157        |     |
| 8.4 近红外光谱技术在中药分析中   |            |     |
| 的应用展望 .....         | 158        |     |
| 参考文献 .....          | 159        |     |
| 第 9 章 近红外光谱分析技术在食品  |            |     |
| 分析中的应用 .....        | 161        |     |
| 9.1 近红外光谱分析技术在食品领域  |            |     |
| 中的应用现状 .....        | 161        |     |
| 9.2 近红外光谱分析技术在油脂品质  |            |     |
| 评价中的应用实例 .....      | 168        |     |
| 9.3 近红外光谱分析技术应用需要   |            |     |
| 注意的问题 .....         | 181        |     |
| 9.4 近红外光谱分析技术在食品分析  |            |     |
| 中的应用展望 .....        | 182        |     |
| 参考文献 .....          | 183        |     |
| 第 10 章 近红外光谱分析技术在烟草 |            |     |
| 分析中的应用 .....        | 187        |     |
| 10.1 近红外光谱分析技术在烟草领域 |            |     |
| 中的应用概述 .....        | 187        |     |
| 10.2 近红外光谱分析技术在烟草分析 |            |     |
| 中的应用实例 .....        | 188        |     |
| 10.3 近红外光谱分析技术在烟草分析 |            |     |
| 领域中的应用展望 .....      | 208        |     |
| 第 11 章 二维相关近红外光谱在药物 |            |     |
| 分析中的应用研究 .....      | 210        |     |
| 11.1 近红外光谱在药物分析中的   |            |     |
| 应用概述 .....          | 210        |     |
| 11.2 二维相关光谱概述 ..... | 212        |     |
| 11.3 抗坏血酸及其水溶液的二维   |            |     |
| 相关近红外光谱分析 .....     | 218        |     |
| 11.4 芳酸类药物的近红外及二维   |            |     |
| 相关光谱分析 .....        | 228        |     |
| 11.5 香加皮和五加皮的二维相关   |            |     |
| 近红外光谱快速无损鉴别 .....   | 238        |     |
| 11.6 山豆根二维相关近红外指纹   |            |     |
| 图谱初步研究 .....        | 263        |     |
| 参考文献 .....          | 278        |     |
| 第 12 章 近红外光谱分析技术在其他 |            |     |
| 领域中的应用 .....        | 283        |     |
| 12.1 近红外光谱分析技术在临床   |            |     |
| 医学领域中的应用 .....      | 283        |     |
| 12.2 近红外光谱分析技术在农业   |            |     |
| 其他领域中的应用 .....      | 283        |     |
| 12.3 近红外光谱分析技术在木材   |            |     |
| 工业领域中的应用 .....      | 284        |     |
| 12.4 近红外光谱分析技术在石油   |            |     |
| 化工领域中的应用 .....      | 285        |     |
| 12.5 近红外光谱分析技术在纺织   |            |     |
| 工业领域中的应用 .....      | 285        |     |
| 参考文献 .....          | 286        |     |

第一  
部分

近红外光谱分析理论基础



# 第 1 章 引 言

## 1.1 近红外光谱分析技术的发展

近红外(NIR)光谱分析技术之所以迷人,不只因为它那具有浓厚传奇色彩的发展史,更重要的是该技术测量信号的数字化<sup>[1]</sup>和在分析过程中所崇尚的“绿色”。回顾近红外光谱分析技术发展的坎坷历程,不难发现,近红外分析技术的再次崛起不是纯粹的偶然,而是偶然中所蕴涵的必然。

袁洪福在其有关近红外光谱分析技术的论文<sup>[2]</sup>中提到,1800年,英国科学家 William Herschel 对日光进行观察时发现不同颜色滤光片通过的热量不同,于是他用温度计做了一个对比试验,发现沿红光方向热效应明显增加且最高温度对应的波长超出了红外区域,该区域光的性质与可见光性质相似,称之为红外辐射。该光在 1864 年被麦克斯韦证实为电磁波。此后,以 Coblentz 为代表的科学家研制出用氯化钠晶体为棱镜的红外光谱仪并对几百种化合物的结构光谱进行了初步测定。

从红外光谱测定发展到近红外光谱应用经历了漫长的一个半世纪。由于近红外光谱信号弱、不同倍频和合频峰之间的严重重叠使光谱特征复杂且难以界定,加之仪器发展的滞后和技术的缺乏,20 世纪 50 年代前近红外光谱技术在光谱学界无人问津。

袁洪福在他的论文中还提到,直至 20 世纪 50 年代中期,工程师 Kari Norris 为了解决快速测量粮食中水分、蛋白质的含量等问题,摆脱原有理论束缚,开发了近红外光谱仪,并结合数学方法实现了农产品性质的近红外光谱快速测定。近红外光谱分析不需要样品制备处理,简捷、快速的特点预示了该技术在分析领域的巨大潜力,Kari Norris 的卓越贡献被誉为近红外光谱发展史上的里程碑。

20 世纪 60 年代后期,由于红外光谱技术的迅速发展和在化合物结构表征中所做的巨大贡献,人们开始渐渐淡漠了基于传统光谱定量方法的近红外光谱分析技术。此后 20 年间,除农副产品领域的传统应用外,在其他领域近红外光谱技术又进入了漫长的休眠期。

20 世纪 80 年代,随着计算机技术和化学计量学的发展,以及中红外光谱技术经验的积累,近红外光谱分析技术又重新回归人们的视野。至此,近红外光谱分析时代才真正来临<sup>[3]</sup>。在亚洲,日本最先开始研究并应用近红外光谱分析技术,其研究基础扎实,应用广泛细致并深入工农业生产和人民生活。1989 年日本举办了第三届近红外光谱技术大会。日本平台技术和应用技术的全面协调发展,标志着日本近红外光谱技术已处于世界先进水平。韩国、泰国近红外光谱的发展均由日本引入。我国的近红外光谱技术发展相对落后,直到 20 世纪 90 年代才进入了快速发展时期。

## 1.2 近红外光谱分析仪器的的发展

早期的近红外光谱仪器(简称近红外光谱仪)只由几个滤光片构成,主要应用在农产品分析领域。20 世纪 80 年代末,中红外光谱仪的制作水平已相当精湛,其中以傅立叶光谱仪为主流产品,而 NIR 光谱仪制作往往是借助于现有中红外光谱仪,针对分光部件和检测器进行不断的改进和调整。国际上一些主要红外光谱仪生产厂家都有类似形式的 NIR 光谱仪产品,其波长大多位于长波 NIR 范围。而对于短波 NIR 光谱仪,许多仪器往往是紫外可见分光光度计产品在波长范围进一步延伸得到的。

从近红外光谱仪的分光系统和检测器类型的发展来看,可将近红外光谱仪分为滤光片型、光栅色散型、快速傅立叶变换、声光可调谐滤光器和阵列检测器五种类型。不同类型仪器在结构性能上有很大差别,需要相互协调互补。滤光片型分析仪可分为固定滤光片分析仪和可调滤光片分析仪两种。滤光片型主要用作专用分析仪器,如粮食水分测定仪。由于滤光片数量有限,很难分析复杂体系的样品。光栅扫描式光谱仪具有较高的信噪比和分辨率。由于仪器中的可动部件(如光栅轴)在连续高强度的运行中可能存在磨损问题,从而影响光谱采集的可靠性,不太适合于在线分析。傅立叶变换近红外光谱仪具有较高的分辨率和扫描速度,这类仪器的弱点同样是光谱仪中存在移动部件,需要较严格的工作环境。声光可调谐滤光器采用双折射晶体,通过改变射频频率来调节扫描的波长,整个仪器系统无移动部件,扫描速度很快。但目前这类仪器的分辨率相对较低,价格较高。

随着阵列检测器件生产技术的日趋成熟,采用固定光路、光栅分光、阵列检测器构成的 NIR 仪器,以其性能稳定、扫描速度快、分辨率高、信噪比高以及性价比好等特点正越来越引起人们的重视。在与固定光路相匹配的阵列检测器中,常用的有电荷耦合器件(CCD)和二极管阵列(PDA)两种类型,其中 CCD 检测器多用于近红外短波区域,PDA 检测器则用于长波近红外区域。

20 世纪 80 年代,随着计算机高科技信息时代的来临,人们对近红外光谱仪的改进开始转向计算机软件、灵活的样品测定部件和光纤探头组件等细致软硬件的开发。其目的在于将未来的近红外光谱仪,以高灵敏高分辨率、稳定的持久在线、快速的检测和便携的形式应用到人们的生产生活中,这是人们对近红外光谱仪器无限追求发展的宗旨。

## 1.3 近红外光谱计算技术的发展

随着 20 世纪 80 年代计算机技术、化学计量学和数字化仪器的发展,许多化学计量学方法已被多数光谱仪器的应用软件所采用,并成为现代近红外光谱分析技术的一个重要组成部分和显著标志。

化学计量学方法在近红外光谱分析中的应用通常涉及三个方面:一是光谱预处理方法研究。通过对光谱进行适当的预处理,可以筛选变量,压缩数据,滤除噪声对光谱信息的干扰,为下一步

建立模型奠定基础。常见的预处理方法有:基线校正、平滑处理、相关系数法、标准归一化和微分处理(一阶微分或二阶微分处理)、多元散射校正(Multiplicative Scatter Correction, MSC)等。二是建立模型方法研究。建立定性分析模型常用的方法有主成分分析(Principal Component Analysis, PCA),聚类分析(Cluster Analysis, CA),判别分析(Discriminant Analysis, DA),马氏距离(Mahalanobis Distance, MD)和 SIMCA 方法;定量分析也称多元校正分析,建立定量分析模型的方法包括:多元线性回归(Multiple Linear Regression, MLR),主成分回归(Principal Component Regression, PCR)和偏最小二乘法(Partial Least Square, PLS)等线性回归方法和较新提出的人工神经网络(Artificial Neural Networks, ANN),拓扑(Topology, TP)和支持向量机(Support Vector Machine, SVM)等方法。三是模型传递技术的研究,也称近红外光谱仪器的标准化。可以实现不同仪器之间模型的传递,减小重复建模的花费。使用较多的是 Wang 等提出的分段直接校正(Piecewise Direct Standardization, PDS)传递<sup>[4]</sup>。田高友等人也提出了一种利用小波变换,无需传递关系参数的小波传递法<sup>[5]</sup>,其传递性能与传统 PDS 相当。从目前提出的各种模型传递方法的效果看,还达不到原始模型的精度。因此,如何实现更有效的模型传递,仍将是近红外光谱计量学方法研究的课题之一。

## 1.4 近红外光谱分析技术的特点

与常规分析技术相比,近红外光谱分析技术具有诸多优点<sup>[6]</sup>:

(1) 测试简单,无复杂繁琐的前处理和化学反应过程,简便快捷。近红外光线具有很强的穿透能力,在检测样品时,几乎不需要进行任何前处理,可以穿透玻璃和塑料包装进行直接检测。

(2) 分析速度快,获得信息多。它能在几分钟内,仅通过对被测样品完成一次近红外光谱的采集测量,即可完成多项性能指标(最多可达十余项指标)的测定。

(3) 测试过程不用化学试剂、不污染环境,真正实现“绿色”检验,节约检测成本。

(4) 非破坏性分析。近红外光谱技术采用透射、散射、漫反射等光学检测方法,这些方法可以直接对颗粒状、固体状、糊状等不透明的样品进行分析。非破坏性是近红外光谱技术一大优点,根据这一优点,近红外技术可以用于原料及成品的无损检测,试样经分析后,仍可回收利用。

(5) 在线检测。由于近红外光谱技术能够及时快捷地对样品进行检测,在生产中,可以在生产流水线上配置近红外装置,对原料和成品及半成品进行连续在线检测,有利于及时地发现原料及产品品质的变化,以便及时调控,维持产品质量的稳定。

(6) 投资及操作费用低。近红外光谱仪的光学材料为一般的石英或玻璃仪器,价格低操作空间小,样品大多数不需要预处理,投资及操作费用较低,而且仪器的高度自动化降低了操作者的技能要求。

当然,近红外光谱分析技术也存在一些局限性<sup>[7,8]</sup>:

(1) 测试灵敏度比较低,相对误差比较大。由于近红外光谱只适合于含氢基团的组分或与这些组分相关的属性进行测定,而且物质在近红外区吸收较弱,所以组分的含量一般应大于 0.1% 才能用近红外进行测定。

(2) 建模工作难度大,需要有经验的专业人员和来源丰富的有代表性的样品,并配备精确的化学分析手段。由于它是一种间接测量手段,需要用参考方法(一般是化学分析方法)获取一定数量的样品数据,因此测量精度永远不能达到该参考方法的测量精度,建立模型需要一定的化学计量学知识,以及费用和时间。

(3) 每一种模型只能在一定条件范围内使用,还需要不断对模型进行维护。此外,在一台仪器上建立的定性或定量校正模型如何可靠地移植到其他相同或类似的仪器上使用,即校正模型传递的问题(又称近红外光谱仪器的标准化)是目前制约近红外技术发展的因素之一。

## 1.5 近红外光谱分析技术的一般步骤

与常规分析技术不同,近红外光谱是一种间接分析技术,其分析的流程分成两大步骤:建立数学模型(分析方法、预测方程)并检验、优化模型的稳定性;应用数学模型,利用未知样品的近红外光谱,预测未知样品中有关组分的含量或性质。

具体的分析过程主要包括以下几个步骤:① 选择有代表性的样品并测量其近红外光谱;② 采用标准或认可的参考方法测定所关心的组分或性质数据;③ 将测量的光谱和基础数据,用适当的化学计量方法建立校正模型;④ 测定未知样品的组分或性质。

## 1.6 近红外光谱分析技术的应用前景

由于近红外谱区的信息主要是分子内部原子间振动的倍频与合频信息,几乎包括有机物中所有含氢基团( $C-H$ 、 $O-H$ 、 $N-H$ 等)的信息,信息量稳定且丰富。加之其独有的诸多优点,决定了它有着广阔的应用领域,使其在许多行业中都能发挥积极作用,并逐渐扮演了不可或缺的角色。其应用除农业和食品分析外,还涉及生物、高分子、制药、环境、石油化工、精细化学、医学等学科的分析研究,20世纪六七十年代,欧美国家已将近红外光谱技术应用在农业、食品、烟草、制药等方面。在我国,近红外光谱分析研究开始于20世纪80年代初期。目前已逐步涉及谷物等农产品分析以及饲料分析、石油化工、烟草分析、药物分析等,并有近红外光谱相关技术的专著出版和仪器制造。<sup>[8-9]</sup>

总体看来,近红外光谱分析技术在各行各业实际生产和分析领域中越来越受到重视,具有广阔的应用前景。近红外分析技术作为一种“绿色”分析技术,优势突出,能够有效地应用于大批量样品的快速检测,特别是对于日常的质量监控是十分经济且快速的。随着光纤导管和光纤探头的开发应用,远距离检测逐渐成为现实,远距离检测技术特别适用于污染严重,高压、高温等对人体和仪器有损害的环境,为近红外网络技术的发展奠定了基础。近红外光谱技术是一种“三位一体”的技术,即近红外光谱仪、化学计量学软件和应用模型三部分的有机结合体。随着近红外光谱仪硬件设备成本不断降低和化学计量学方法的进一步完善,从复杂、重叠和变化的近红外光谱中提取有效信息的效率和光谱的信噪比得到不断提高,使得近红外光谱分析技术的应用前景更加广阔。

## 参考文献

- [1] 林君,王智宏,占细雄,等.便携式近红外光谱仪器的研制[J].仪器仪表学报,2005,26(11):1135-1138
- [2] 袁洪福.迷人的近红外光谱分析技术发展思考[M].见:当代近红外光谱技术——全国第一届近红外光谱学术会议论文集,北京:中国石化出版社,2006
- [3] Burns D A,Ciurczak E W. Handbook of Near Infrared Analysis. New York:Marcel Dekker,Inc. ,2001
- [4] Williams P,Norris K. Near Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. 2nd ed. Minnesota; American Association of Cereal Chemists. Inc. ,2001:109
- [5] 齐晓,韩建国,李曼莉.近红外光谱分析仪器的发展概况[J].光谱学与光谱分析,2007,27(10):2022-2026
- [6] 田高友,刘慧颖,袁洪福,等.小波变换用于模型传递研究[J].见:当代近红外光谱技术——全国第一届近红外光谱学术会议论文集[M].北京:中国石化出版社,2006
- [7] 王多加,周向阳,金同铭,等.近红外光谱检测技术在农业和食品分析上的应用[J].光谱学与光谱分析,2004,24(4):447-450
- [8] 陆婉珍.现代近红外光谱分析技术[M].2版,北京:中国石化出版社,2007
- [9] 刘建学.实用近红外光谱分析技术[M].北京:科学出版社,2008



## 第2章 近红外光谱基础理论

近红外(NIR)光谱区是介于可见(VIS)光谱区和中红外(MIR)光谱区之间的电磁波,按美国材料与试验协会(American Society for Testing and Materials, ASTM)的定义,是指波长在780 nm~2 526 nm范围内的电磁波,因此,分子的近红外光谱在信息特征和信号特征方面与可见区的电子光谱及中红外区的振动光谱均有所类似。近红外光谱属于分子振动光谱的倍频和合频吸收光谱,主要是由于分子振动的非谐振动性使分子振动从基态向高能级跃迁时产生的。近红外分析的主要应用是利用分子的振动信息,但与中红外区的分子振动基频吸收不同,近红外区由于频率较高,因此分子对其吸收主要是分子振动的倍频吸收与合频吸收。

### 2.1 近红外光谱的机理及特征

分子在近红外区出现的谱带都是由于分子的振动能级变化而造成的。

按照经典力学,最简单的分子是两个原子组成的,假设为理想的谐振子时,其振动能量 $E$ 为:

$$E = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (2-1)$$

式中, $E$ 为 $v$ 能级的能量值, $h$ 为普朗克常数, $\nu$ 为电磁波的频率, $v=0,1,2,\dots$ ,称为振动量子数。分子的基频振动频率由下式决定:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (2-2)$$

式中, $k$ 为键力常数,其值取决于组成分子的两个原子间键能的大小(键的强度); $m_r$ 为双原子分子的折合质量。若组成分子的两个原子的质量分别为 $m_1, m_2$ ,则:

$$m_r = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad (2-3)$$

式中, $m_1$ 和 $m_2$ 分别为构成化学键的两个原子的质量。

若 $k$ 以 $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ 为单位, $m_r$ 为双原子分子的折合质量,则双原子分子机械振动相应的波数为:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k/m_r} = 1303 \sqrt{k/m_r} \quad (2-4)$$

若分子是极性分子,则分子在机械振动的同时产生电磁场的振动(即交变电场),其波数 $\nu_E$ 与机械振动的波数相同。若用 $\nu$ 表示分子电振动波数,则