

分子光谱及 光谱成像技术

基于农作物种子质量检测与应用

吴静珠 毛文华 刘翠玲 著

 中国工信出版集团

 电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

分子光谱及光谱成像技术

基于农作物种子质量检测与应用

吴静珠 毛文华 刘翠玲 著

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

本书简要介绍以近红外、拉曼、太赫兹为代表的分子光谱技术及光谱成像技术的基础理论、发展概况及相关的化学计量学方法，重点围绕小麦、玉米、花生等农作物种子质量快速检测，详细介绍分子光谱及光谱成像技术在种子发芽特性指标量化检测、种子活力水平定性鉴别、种子理化指标量化测定、种子不完善粒定性识别、种子切片化学成像精细分析，以及品种鉴别、霉变程度判别等领域的应用研究和可行性探索。为便于读者理解和应用，附录提供了本书作者所开发的种子光谱信息资源库和相关分析软件的部分源代码。

本书可供从事农业、食品品质检测领域光谱分析技术研究的科技工作者、分析测试工作者，以及相关专业大专院校学生阅读参考。

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。
版权所有，侵权必究。

图书在版编目（CIP）数据

分子光谱及光谱成像技术：基于农作物种子质量检测与应用/吴静珠，毛文华，刘翠玲著. —北京：电子工业出版社，2020.2

ISBN 978-7-121-34990-4

I. ①分… II. ①吴… ②毛… ③刘… III. ①作物—种子—质量检验—光电检测 IV. ①S339.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2018）第 205873 号

策划编辑：米俊萍

责任编辑：米俊萍 特约编辑：武瑞敏

印 刷：北京盛通商印快线网络科技有限公司

装 订：北京盛通商印快线网络科技有限公司

出版发行：电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编：100036

开 本：787×1092 1/16 印张：16 字数：389 千字

版 次：2020 年 2 月第 1 版

印 次：2020 年 2 月第 1 次印刷

定 价：88.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题，请向购买书店调换。若书店售缺，请与本社发行部联系，联系及邮购电话：（010）88254888，88258888。

质量投诉请发邮件至 zltz@phei.com.cn，盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式：mijp@phei.com.cn。

Preface



前 言

以近红外、拉曼和太赫兹为代表的分子光谱及光谱成像技术是一项极具应用潜力和应用前景的现代检测技术，它作为一种便捷、高效的品质分析技术在我国日益受到重视，并且在现代农业、食品等领域得到越来越广泛的关注与应用。

小麦、玉米等是我国的主要粮食作物，其生产能力及供需状况直接关系到国家粮食安全、国民经济发展、社会稳定和人民生活改善等重大战略问题。农作物种子质量正是决定农业生产能力和水平的最根本因素。近年来，我国种子产业的快速发展对种子质量检测技术提出了快速、准确、便捷等要求，新兴技术不断被应用到该领域。本书详细介绍作者应用以分子光谱及光谱成像技术为代表的新兴技术在非破坏性、快速检测农作物种子质量领域中的研究工作及可行性探索，旨在对传统种子质量测定方法进行有效补充，以期能更好地满足现代农业发展所提出的快速、高通量、无损、单粒检测等新需求。

本书包括 10 章和两个附录，简要介绍近红外、拉曼、太赫兹及光谱成像技术的基础理论和分析方法，重点介绍分子光谱及光谱成像技术在种子发芽特性指标、种子活力水平、种子理化指标、种子不完善粒定性识别、种子切片成分空间分布、品种鉴别等领域的应用研究与可行性探索。为便于读者理解和应用，附录介绍了作者开发的种子光谱信息资源库和相关分析软件的部分源代码。

本书的编写得到了多项国家与省部级科研课题的支持，书中部分内容取自这些科研项目研究成果。感谢北京工商大学刘倩、董文菲、董晶晶、李慧、邢瑞芯、申舒、石瑞杰、张宇靖等研究生在校期间的辛勤工作与协助。

本书由吴静珠（北京工商大学）、毛文华（中国农业机械化科学研究院）、刘翠玲（北

京工商大学) 共同完成, 其中第 1 章和第 2 章由 3 位作者共同完成, 第 3~10 章及附录由吴静珠完成。吴静珠携高彤、李晓琪、张乐等研究生对全书进行了统稿和校对。

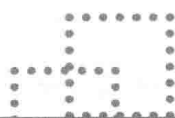
本书的出版得到了北京工商大学学术专著出版资助项目的资助, 以及电子工业出版社的精心编辑, 诚挚感谢帮助本书出版的相关单位和个人! 特别感谢中国农业机械化科学研究院张小超研究员多年的指导和帮助! 感谢中国仪器仪表学会近红外光谱分会各位同人的指导和帮助!

鉴于分子光谱及光谱成像分析技术的快速发展和作者知识的局限, 本书内容难免存在疏漏之处, 敬请读者指正。

吴静珠

2019 年 1 月于北京

Contents



目 录

| | |
|-----------------------|----|
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 1.1 近红外光谱技术发展概述 | 1 |
| 1.1.1 近红外光谱产生机理简介 | 3 |
| 1.1.2 近红外光谱仪器的发展 | 4 |
| 1.1.3 近红外光谱应用领域的发展 | 7 |
| 1.2 拉曼光谱技术发展概述 | 10 |
| 1.2.1 拉曼光谱产生机理简介 | 10 |
| 1.2.2 拉曼光谱仪器的发展 | 11 |
| 1.2.3 拉曼光谱应用领域的发展 | 12 |
| 1.3 太赫兹时域光谱技术发展概述 | 13 |
| 1.3.1 太赫兹时域光谱产生机理简介 | 14 |
| 1.3.2 太赫兹时域光谱仪的发展 | 15 |
| 1.3.3 太赫兹时域光谱应用领域的发展 | 15 |
| 1.4 光谱成像技术发展概述 | 16 |
| 1.4.1 近红外光谱成像技术发展概述 | 17 |
| 1.4.2 拉曼光谱成像技术发展概述 | 18 |
| 1.4.3 太赫兹时域光谱成像技术发展概述 | 19 |

| | | |
|------------|----------------------------|-----------|
| 1.5 | 农作物种子质量检测方法概述 | 21 |
| 1.5.1 | 传统检测方法概述 | 21 |
| 1.5.2 | 新兴检测方法概述 | 22 |
| 1.6 | 本书主要内容概述 | 24 |
| | 参考文献 | 25 |
| 第2章 | 分子光谱及光谱成像技术基础 | 29 |
| 2.1 | 近红外光谱及光谱成像技术概述 | 29 |
| 2.1.1 | 近红外光谱分析理论基础 | 29 |
| 2.1.2 | 近红外光谱常规分析技术 | 31 |
| 2.1.3 | 近红外光谱分析流程 | 32 |
| 2.1.4 | 近红外定标模型的评价指标 | 33 |
| 2.1.5 | 近红外光谱成像技术 | 34 |
| 2.2 | 拉曼光谱及光谱成像技术概述 | 36 |
| 2.2.1 | 拉曼常规分析技术 | 36 |
| 2.2.2 | 拉曼光谱分析流程和方法 | 37 |
| 2.2.3 | 拉曼光谱成像技术介绍 | 37 |
| 2.3 | 太赫兹时域光谱及光谱成像技术概述 | 38 |
| 2.3.1 | 太赫兹时域光谱光学参数提取 | 38 |
| 2.3.2 | 太赫兹时域光谱成像技术介绍 | 40 |
| 2.4 | 化学计量学方法概述 | 41 |
| 2.4.1 | 预处理 | 41 |
| 2.4.2 | 光谱预处理 | 43 |
| 2.4.3 | 定量校正 | 51 |
| 2.4.4 | 模式识别 | 58 |
| | 参考文献 | 60 |
| 第3章 | 种子发芽率近红外光谱检测 | 65 |
| 3.1 | 引言 | 65 |
| 3.2 | 基于近红外全谱的种子发芽率 PLS 模型的建立 | 66 |
| 3.2.1 | 样本制备 | 66 |
| 3.2.2 | 光谱采集 | 68 |
| 3.2.3 | PLS 模型建立与评价 | 69 |
| 3.3 | 基于特征谱区的种子发芽率 PLS 模型优化方法 | 70 |
| 3.3.1 | 样本制备 | 71 |
| 3.3.2 | 光谱采集 | 71 |
| 3.3.3 | 基于 SiPLS 的种子发芽率 PLS 模型优化方法 | 71 |

| | | |
|--------------|-------------------------------------|------------|
| 3.3.4 | 基于 BiPLS 的种子发芽率 PLS 模型优化方法 | 72 |
| 3.3.5 | 两类模型性能比较 | 73 |
| 3.3.6 | 种子发芽率特征光谱解析 | 73 |
| 3.4 | 基于多模型共识的种子发芽率 NIR 模型优化方法 | 74 |
| 3.4.1 | 样本制备 | 75 |
| 3.4.2 | 光谱采集 | 75 |
| 3.4.3 | 基于多模型共识的小麦种子发芽率 NIR 模型优化 | 75 |
| 3.4.4 | 基于 Boosting 和多模型共识的小麦种子发芽率 NIR 模型优化 | 77 |
| 3.4.5 | 基于特征谱区和多模型共识的小麦种子发芽率 NIR 模型优化 | 79 |
| 3.5 | 本章小结 | 80 |
| | 参考文献 | 80 |
| 第 4 章 | 种子活力近红外光谱判别 | 85 |
| 4.1 | 引言 | 85 |
| 4.2 | 基于 NIR 和发芽指标的种子活力综合评价探索 | 87 |
| 4.2.1 | 样本制备 | 87 |
| 4.2.2 | 光谱采集 | 87 |
| 4.2.3 | 种子发芽指标 NIR 量化模型建立 | 88 |
| 4.2.4 | 基于发芽指标的小麦种子活力综合评价探索 | 89 |
| 4.3 | 自然老化种子活力的近红外光谱无损识别 | 93 |
| 4.3.1 | 样本制备 | 94 |
| 4.3.2 | 光谱采集 | 94 |
| 4.3.3 | 光谱数据预处理 | 94 |
| 4.3.4 | 自然老化种子光谱定性解析 | 95 |
| 4.3.5 | 种子自然老化程度近红外光谱无损识别 | 96 |
| 4.4 | 本章小结 | 99 |
| | 参考文献 | 99 |
| 第 5 章 | 种子理化品质近红外高光谱成像分析 | 102 |
| 5.1 | 引言 | 102 |
| 5.2 | 多籽粒种子理化品质的近红外高光谱成像快速无损分析 | 103 |
| 5.2.1 | 样本制备 | 103 |
| 5.2.2 | 近红外光谱采集与处理 | 104 |
| 5.2.3 | 高光谱图像采集与处理 | 106 |
| 5.2.4 | 结果与分析 | 108 |
| 5.3 | 单粒种子理化品质近红外高光谱成像快速无损分析 | 110 |
| 5.3.1 | 样本制备 | 110 |

| | | |
|--------------|----------------------------------|------------|
| 5.3.2 | 高光谱图像采集与处理 | 110 |
| 5.3.3 | 结果与分析 | 110 |
| 5.4 | 本章小结 | 112 |
| | 参考文献 | 112 |
| 第 6 章 | 小麦不完善粒近红外高光谱图像检测 | 115 |
| 6.1 | 引言 | 115 |
| 6.2 | 样本制备 | 116 |
| 6.3 | 高光谱图像采集与特征提取 | 116 |
| 6.3.1 | 高光谱图像采集与标定 | 116 |
| 6.3.2 | 高光谱特征提取 | 117 |
| 6.4 | 基于多分类支持向量机的小麦不完善粒高光谱图像检测 | 119 |
| 6.4.1 | 多分类支持向量机简介 | 119 |
| 6.4.2 | 样本集划分与模型参数设置 | 121 |
| 6.4.3 | 基于光谱特征的小麦不完善粒检测 | 121 |
| 6.4.4 | 基于图像特征的小麦不完善粒检测 | 122 |
| 6.4.5 | 基于光谱与图像特征的小麦不完善粒检测 | 123 |
| 6.5 | 基于 CNN 的小麦不完善粒高光谱图像检测 | 124 |
| 6.5.1 | CNN 简介 | 124 |
| 6.5.2 | 数据预处理 | 125 |
| 6.5.3 | CNN 训练 | 125 |
| 6.5.4 | CNN 模型建立 | 126 |
| 6.6 | 本章小结 | 126 |
| | 参考文献 | 127 |
| 第 7 章 | 基于拉曼显微成像技术的种子切片精细分析 | 130 |
| 7.1 | 引言 | 130 |
| 7.2 | 材料与方法 | 131 |
| 7.2.1 | 样本制备 | 131 |
| 7.2.2 | 拉曼显微图像采集 | 131 |
| 7.2.3 | 光谱剥离方法 | 132 |
| 7.3 | 基于拉曼显微图像的种皮厚度测量方法 | 132 |
| 7.3.1 | 种皮目标提取 | 133 |
| 7.3.2 | 种皮厚度像素数计算 | 134 |
| 7.3.3 | 图像比例尺标定 | 134 |
| 7.3.4 | 种皮厚度计算 | 135 |
| 7.4 | 基于拉曼显微图像的种子内部成分分布解析 | 135 |

| | | |
|--------------|------------------------------------|------------|
| 7.4.1 | 采集纯物质拉曼光谱 | 136 |
| 7.4.2 | 淀粉、纤维素分布解析 | 136 |
| 7.4.3 | 蛋白质分布解析 | 137 |
| 7.5 | 本章小结 | 138 |
| | 参考文献 | 138 |
| 第 8 章 | 基于太赫兹光谱及成像技术的种子品质检测方法 | 140 |
| 8.1 | 引言 | 140 |
| 8.2 | 基于 LVQ 和太赫兹时域光谱的玉米品种鉴别方法 | 142 |
| 8.2.1 | 样本制备 | 142 |
| 8.2.2 | 光谱采集 | 142 |
| 8.2.3 | 结果与分析 | 144 |
| 8.3 | 基于距离匹配法和太赫兹时域光谱的花生品种鉴别方法 | 145 |
| 8.3.1 | 样本制备 | 146 |
| 8.3.2 | 光谱采集 | 146 |
| 8.3.3 | 数据预处理 | 147 |
| 8.3.4 | 结果与分析 | 148 |
| 8.4 | 基于 SVM 和太赫兹时域光谱的花生霉变程度鉴别方法 | 150 |
| 8.4.1 | 样本制备 | 150 |
| 8.4.2 | ATR 光谱采集 | 152 |
| 8.4.3 | 透射光谱采集 | 152 |
| 8.4.4 | 数据预处理 | 153 |
| 8.4.5 | 结果与分析 | 154 |
| 8.5 | 玉米种子太赫兹时域光谱图像预处理方法 | 156 |
| 8.5.1 | 样本制备 | 157 |
| 8.5.2 | 光谱图像采集 | 157 |
| 8.5.3 | 消噪预处理 | 157 |
| 8.5.4 | 图像增强 | 158 |
| 8.5.5 | 结果与分析 | 158 |
| 8.6 | 本章小结 | 161 |
| | 参考文献 | 162 |
| 第 9 章 | 种子光谱资源管理系统及化学计量学软件开发 | 165 |
| 9.1 | 种子光谱资源管理系统开发 | 165 |
| 9.1.1 | 系统框架 | 165 |
| 9.1.2 | 系统数据库设计 | 165 |
| 9.1.3 | 系统功能 | 167 |

| | | |
|---------------|-----------------------------------|------------|
| 9.1.4 | 系统模块设计与实现 | 167 |
| 9.2 | 光谱化学计量学分析软件开发 | 171 |
| 9.2.1 | 软件结构框架 | 171 |
| 9.2.2 | 软件功能 | 172 |
| 9.2.3 | 软件界面设计 | 175 |
| 9.3 | 本章小结 | 180 |
| | 参考文献 | 181 |
| 第 10 章 | 谷物联合收割机车载式近红外光谱仪应用探索 | 183 |
| 10.1 | 引言 | 183 |
| 10.2 | 车载式近红外光谱仪的应用可行性研究 | 184 |
| 10.2.1 | 样本制备 | 185 |
| 10.2.2 | 光谱采集仪器 | 185 |
| 10.2.3 | 数据采集及处理 | 186 |
| 10.2.4 | 小麦粗蛋白含量近红外 PLS 模型的建立 | 187 |
| 10.3 | 样本温度对车载式近红外光谱仪分析模型的影响 | 190 |
| 10.3.1 | 实验设计 | 190 |
| 10.3.2 | 温度对近红外光谱吸收的影响 | 192 |
| 10.3.3 | 近红外温度稳健分析模型的建立 | 193 |
| 10.4 | 样本水分对车载式近红外光谱仪分析模型的影响 | 199 |
| 10.4.1 | 实验设计 | 199 |
| 10.4.2 | 水分含量对近红外光谱吸收的影响分析 | 200 |
| 10.4.3 | 基于遗传算法的支持向量机参数优选 | 202 |
| 10.4.4 | 基于不同水分区间的小麦粗蛋白综合分析模型的建立 | 202 |
| 10.4.5 | 基于不同水分区间的小麦粗蛋白专用分析模型的建立 | 205 |
| 10.5 | 本章小结 | 210 |
| | 参考文献 | 211 |
| 附录 A | 小麦种子 NIR 光谱资源管理系统部分代码 | 213 |
| 附录 B | 光谱化学计量学分析软件部分源代码 | 226 |



第 1 章

绪 论

1.1 近红外光谱技术发展概述

近红外 (Near Infrared, NIR) 光是指波长介于可见光与中红外光之间的电磁波, 美国材料与试验协会 (American Society for Testing and Materials, ASTM) 将近红外光谱区定义为波长范围为 780~2526nm (波数范围为 12800~3960 cm^{-1}) 的区域, 习惯上又将近红外光谱区分为近红外短波 (780~1100nm) 和近红外长波 (1100~2526nm) 两个区域, 如图 1-1 所示。

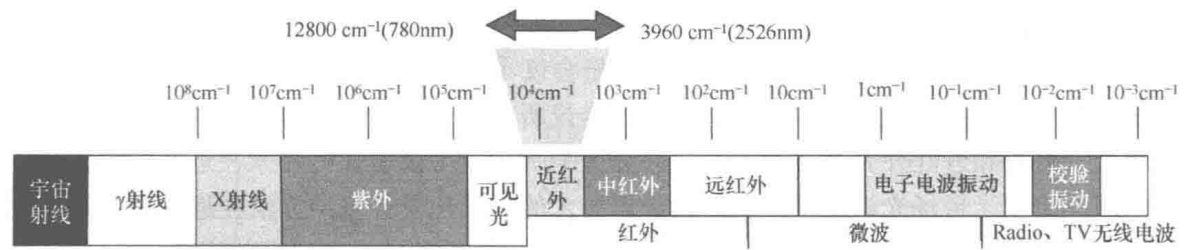


图 1-1 近红外光谱波数范围

近红外光谱技术的发展历程, 大概可以分为以下 5 个历史阶段。

第一阶段 (19 世纪 80 年代至 20 世纪 50 年代初期): 德国天文学家 William Herschel 于 1800 年在一次实验中偶然发现了红外光。Herschel 将这一发现称为辐射热或温度谱。1881

年，英国天文学家 Abney 和 Festing 用 Hilger 光谱仪拍下 48 个有机液体的近红外吸收光谱 (700~1100nm)，发现近红外光谱区的吸谱带均与含氢基团有关。从 200 多年前发现近红外光，到商品化近红外光谱仪出现之前，近红外光谱分析仪局限于几个实验室的研究，远未得到实际应用。

第二阶段 (20 世纪 50 年代至 20 世纪 60 年代中期)：20 世纪 50 年代，美国的 Karl Norris 等人开始研究使用可见光透射与反射技术测定鸡蛋、蔬菜和水果的品质，但因可见光区的信息量小，研究受到限制。由于近红外光谱区包含的信息比紫外、可见光光谱区丰富得多，因此他们从农业分析领域开始了用近红外光谱区分析农产品的研究工作。Karl Norris 等注意到水分对近红外光的强烈吸收，因此应用近红外光谱区测定农产品中的水分含量。基于 Karl Norris 的工作，1970 年，美国的一家公司首先研制出了近红外品质分析仪器。该仪器使用了 6 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 月登记注册了美国专利 (3776642 号) Grain Analysis Computer (谷物分析计算机)。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、储藏的单位和公司都采用了此项技术。随着商品化仪器的出现及 Karl Norris 等所做的杰出贡献，近红外光谱技术在农副产品分析中得到广泛应用，使近红外光谱技术达到第一个高潮期。

第三阶段 (20 世纪 60 年代中期至 20 世纪 70 年代末期)：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单次测量噪声大、灵敏度低、分辨率低、抗干扰性差、杂散光及尖峰测量困难、谱带重叠等弱点，NIR 分析技术的研究曾经一度陷入低谷甚至处于停滞阶段，除了农副产品分析中开展一些研究工作，几乎没有拓展新的应用领域。

第四阶段 (20 世纪 80 年代至 20 世纪 90 年代初期)：1974 年由瑞典化学家 S. Wold 和美国华盛顿大学的 B. R. Kowalski 共同倡议成立了化学计量学学会。计算机技术及数学手段 (快速傅里叶变换、数理统计等) 的快速发展，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光谱信息的提取及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，人们开始重新认识近红外光谱的价值，近红外光谱在各领域中的应用研究陆续开展，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，这个阶段堪称是一个分析巨人由苏醒到成长的时期。

第五阶段 (20 世纪 90 年代至今)：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，近红外光谱分析一直是匹兹堡会议 (PITTCON) 的热点。在 2000 年的匹兹堡会议上，近红外光谱技术被认为是该次会议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有 11 个之多。随着光纤技术在近红外光谱仪上的应用，出现了现场光谱技术，同时软计算技术的现代化学计量学方法在近红外光谱数据处理上的应用，使近红外光谱技术在工业、农业在线分析领域得到很好的应用。实践证明，以近红外光谱为主力军的过程分析技术对发达国家的工业信息化与自动化的深度融合起到了决定性的作用，它所提供的快速、实时测量信息可使工农业生产过程保持最优化的控制，在显著提高产品质量的同时，降低生产成本和资源消耗，从而优化资源配置，给企业和社会带来了丰厚的经济回报。近红外光谱技术进入了一个快速发展和应用的时期。

我国从 20 世纪 80 年代开始进行近红外光谱的研究和应用工作，20 世纪 90 年代后期

以产业链的方式逐渐将其应用于农业、石化、制药和食品等多个领域，使其在工业、农业生产和科研中逐渐发挥着越来越重要的作用。2006年10月28日至30日，“全国第一届近红外光谱学术会议”在北京西郊宾馆会议中心成功召开，这次会议增进了我国近红外光谱科技工作者之间的交流与合作，是我国近红外光谱技术发展过程中的一个重要里程碑。该会议至今已先后在长沙（2008年）、上海（2010年）、桂林（2012年）、北京（2014年）、武汉（2016年）和昆明（2018年）举办了7届，对促进我国近红外光谱技术的研发和应用起到了积极的推动作用。2010年和2018年，我国还成功举办了第三届和第六届亚洲近红外光谱学术会议。2009年6月6日，我国成立了近红外光谱专业委员会（China Council of NIRS），并于2012年11月27日至29日成功组织召开了主题为“我国近红外光谱分析关键技术问题、应用与发展战略”的第446次香山科学会议。这次会议总结了当前我国近红外光谱技术需要优先发展的科学问题和工程技术问题，为制定我国科技发展规划提供了科学依据。近年来，我国已经出版了几十本近红外光谱专著，涉及方法学、仪器、药物、农产品和食品等多个领域。另外，我国颁布了越来越多的近红外光谱标准方法，如《分子光谱多元校正定量分析通则》（GB/T 29858—2013）、《粮油检验 近红外分析定标模型验证和网络管理与维护通用规则》（GB/T 24895—2010）、《鱼粉和反刍动物精料补充料中肉骨粉快速定性检测近红外反射光谱法》（NY/T 1423—2007）、《苹果中可溶性固形物、可滴定酸无损伤快速测定近红外光谱法》（NY/T 1841—2010）、《木材的近红外光谱定性分析方法》（LY/T 2053—2012）、《木材综纤维素和酸不溶木质素含量测定近红外光谱法》（LY/T 2151—2013）、《烟草及烟草制品主要化学成分指标的测定近红外漫反射光谱法》（DB53/T 498—2013）等。纵观近些年我国近红外技术的发展，其逐渐从以实验室理论研究和发表文章为主，转向以解决实际问题为主，进入了稳步发展的阶段。

1.1.1 近红外光谱产生机理简介

红外光区在可见光区和微波光区之间，波长范围为 $0.76\sim 1000\mu\text{m}$ ，根据仪器技术和应用，习惯上又将红外光区分为3个区（见表1-1）：近红外光区（ $0.76\sim 2.5\mu\text{m}$ ）、中红外光区（ $2.5\sim 25\mu\text{m}$ ）、远红外光区（ $25\sim 1000\mu\text{m}$ ）。红外光可以引起分子振动能级之间的跃迁，产生红外光的吸收，形成光谱，在引起分子振动能级跃迁的同时不可避免地要引起分子转动能级之间的跃迁，故红外光谱又称振-转光谱。

表 1-1 红外光谱区域划分

| 区域 | 波长/ μm | 波数/ cm^{-1} | 能级跃迁 |
|-------|-------------------|----------------------|-----------------|
| 近红外光区 | 0.76~2.5 | 13158~4000 | N—H、O—H、C—H 倍频区 |
| 中红外光区 | 2.5~25 | 4000~400 | 振动转动 |
| 远红外光区 | 25~1000 | 400~10 | 转动 |

近红外光区：该光区的吸收带主要是由低能电子跃迁、含氢原子团（如N—H、O—H、C—H）的伸缩振动的倍频及组合频吸收产生的；该光区最重要的用途是可以对某些物质进行定量分析，广泛应用于农产品、石油等领域内对有机物质的检测。

中红外光区：绝大多数有机化合物和无机离子的基频吸收带都出现在中红外光区。由于基频振动是红外光谱中吸收最强的振动，因此该区最适于进行定性分析。目前，由于在中红外吸收光谱区内积累了大量的数据资料，因此它是红外光区内应用最为广泛的光谱方法。

远红外光区：金属-有机键的吸收频率主要取决于金属原子和有机基团的类型，该区特别适合研究无机化合物。但是由于该区域能量弱，因此在使用上受到限制。然而分析仪器的不断更新升级，在很大程度上缓解了这个问题，使得该区域的应用研究开始逐渐受到关注。

近红外光谱属于红外光谱，该谱区内的信息主要是若干不同基频的倍频和合频谱带的组合。近红外光谱具有以下几个特征。

(1) 信息范围。近红外光区的吸收主要是分子或原子振动基频在 2000cm^{-1} 以上，即波长在 2500nm 以下的倍频或合频吸收，因此有机物近红外光谱主要包括 C—H、N—H 和 O—H 等含氢基团的倍频与合频吸收带。

(2) 信息量大。近红外光区除有不同级别的倍频吸收之外，还包括许多不同组合形式的合频吸收，因此谱带复杂，信息丰富。

(3) 信息强度弱。倍频与合频跃迁的概率比基频跃迁小得多，有机物在近红外光区的摩尔吸光系数比中红外光区小 1~2 个数量级，比紫外光区小 2~4 个数量级。近红外光区吸收强度低，一方面影响近红外光谱分析的检测限，另一方面可使样品不经过稀释或处理即可直接进行分析。

(4) 谱峰重叠。由于分子的倍频尤其是合频吸收的组合方式很多，在同一谱区中各种不同分子或同一分子的多种基团都会产生吸收，再加上近红外光区比中红外光区范围小得多、谱带宽而复杂，因此近红外光区的谱带严重重叠，难以用常规方法解析图谱。

通常红外吸收带的波长位置反映了分子结构上的特点，可以用来鉴定未知物的结构组成或确定其化学基团；而吸收谱带的吸收强度与分子组成或化学基团的含量有关，可用于进行定量分析和纯度鉴定。但是近红外光谱有其自身的特点：光谱谱峰重叠严重，信号强度弱，且主要以含氢基团信息为主。而在应用近红外光谱法检测时，检测对象主要是含氢基团的有机物，如进行农产品、食品、石油等的定性和定量分析检测，进行光谱分析时必须采用化学计量学方法进行信息提取和挖掘。但是由于红外光谱分析特征性强，液体、固体样品都可测定，并具有用量少、分析速度快、不破坏样品的特点，因此红外光谱法与其他许多分析方法一样，能进行定性和定量分析，而无损、快速、可多组分和绿色的检测特点才是近红外光谱分析法的最大特色。

1.1.2 近红外光谱仪器的发展

近红外光谱仪器在过程分析技术的整个链条中都能发挥重要作用，近红外光谱仪器也因此成为分析仪器的热点研究领域之一。近红外光谱仪器是一种测量物质对近红外辐射的吸收率（或透过率）的分析仪器，由于每种物质都有一定的特征吸收谱，因此可利用特征吸收谱进行定性分析。同时，由于物质的总量与吸收总量呈线性关系，因此利用吸收谱还可以进行物质成分的定量分析。近红外光谱仪器的基本结构都是由光源系统、分光系统、

样品室、检测器、控制和数据处理系统及记录显示系统组成的。

最早的近红外光谱仪器是一台摄谱仪,大约在 20 世纪初,人们采用摄谱的方法首先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析,这预示了近红外光谱可能作为一种新的分析技术得到应用。随着检测器制造技术的发展(尤其是出现了以 PbS 为光敏材料的检测器之后)和高性能计算机的问世,近红外光谱技术越来越多地吸引了学者们的兴趣。

20 世纪 50 年代中期, Kaye 首先研制出透射式近红外光谱仪器,一些厂家也相继开始研发近红外光谱仪器,但出于商品利益的考虑,早期近红外光谱仪器都是采用紫外/可见光(UV/Vis)光谱仪,再配上适当的近红外检测器扩展而成的。这类仪器噪声高、数据处理系统不完善,很难满足近红外光谱的分析要求。

20 世纪 60 年代, Norris 的研究工作极大地推动了近红外光谱仪器的发展。1970 年,美国伊利诺伊州农业部在全美招标制造用于测定大豆中水分、蛋白和脂肪含量的近红外光谱仪器,这些仪器的设计原理都由 Norris 提供。1971 年,作为中标公司之一的 Dickey-John 公司生产了第一台商用近红外光谱仪器。随后,另一个中标公司 Neotec 也生产出了具有 3 个滤光片的近红外谷物分析仪。1975 年, Dickey-John 公司和 Technicon 公司合作生产了一台近红外光谱分析仪 Infra Analyzer 2.5 型, Neotec 公司也开发了 Neotec 31EL 型近红外光谱分析仪。这时的仪器具有温度补偿功能,同时密封的光学部件增加了仪器的稳定性。

20 世纪 70 年代末至 80 年代初,由于应用了微处理器,近红外光谱仪器在性能上有了很大的提高,仪器的稳定性和测量的精确度大为改善,功能也加强了,仪器有自诊断系统、偏差自动校正系统,并用微处理器实现数据处理、存储、打印,使用非常方便。当时的代表产品型号有 Dickey-John 公司的 GAC III 型、Technicon 公司的 Infra Analyzer 400 型和 Neotec 公司的 Neotec 101 型。

20 世纪 80 年代中后期,近红外光谱技术的研究和应用日趋活跃,各厂家也竞相研制专用的近红外光谱仪,出现了高分辨率的傅里叶变换近红外光谱仪器(FTIR)。同时,光栅型近红外光谱仪器的性能也有了很大的提高。竞争使各种新技术不断涌现,也使仪器的性能不断完善,这时近红外光谱仪器已经完全成熟,近红外光谱技术迅速得到推广应用。

进入 20 世纪 90 年代,声光可调滤光型近红外光谱仪器出现,多通道检测器的性能得以提高,仪器价格降了下来。这些都促使了多通道型近红外光谱仪器的大量研制开发,使之成为近红外光谱仪器家族的新成员。同时,随着光纤技术的发展,光纤探头在近红外检测技术中得到了广泛应用,它使近红外光谱采集更加便利,光纤的远距离传输使近红外光谱仪器广泛地用于在线过程分析中。

近年来随着应用需求的发展,农业、制药、石化及日常消费领域需要体积较小、方便移动的仪器用于现场分析。因此,微型化和专用型的便携式仪器研制已成为目前近红外光谱仪发展的主要趋势。便携式近红外光谱仪器的种类很多,采用了多种不同的原理,并且不断有新的技术出现。依据光路结构的不同,可将这些仪器大致分为滤光片型、光栅型、傅里叶变换型、声光可调滤波器型的光谱仪,以及使用 MEMS 技术的新型光谱仪。这里重点介绍滤光片型便携式光谱仪和使用 MEMS 技术的新型光谱仪。

1. 滤光片型便携式光谱仪

(1) 使用 LED 阵列的滤光片型光谱仪。美国 Zeltex 公司的 ZX-50 系列手持式近红外粮食分析仪是这类光谱仪的典型代表。该仪器采用 12 个 LED 作为光源，对应 12 个波长的窄带滤光片，波长范围为 893~1045nm。LED 的功耗比卤钨灯光源的功耗要低得多，适合用在以电池供电的便携式仪器上。该仪器结构简单、稳定性高，成本也比较低，适合在粮食检测等专用领域大规模使用。

(2) 使用线性渐变滤光片的光谱仪。线性渐变滤光片 (Linear Variable Filter, LVF) 是一种光谱特性随滤光片位置线性变化的光学薄膜器件，其各膜层的厚度沿基片长度方向呈线性变化，不同的空间位置对应于不同的通带中心波长，具有体积小、质量轻、稳定性好等优点。线性渐变滤光片与阵列探测器相结合，即可组成一个中分辨率的光谱仪。JDSU 的 MicroNIR 系列使用了这种滤光片分光。使用线性渐变滤光片和线阵列探测器，可以简化仪器的光路结构，使仪器更加紧凑、轻便，MicroNIR 系列的仪器质量不到 60g，可置于掌心。其全静态结构也有很高的稳定性，适合手持使用。

2. 使用 MEMS 技术的新型光谱仪

微机电系统 (Micro Electro Mechanical System, MEMS) 技术的发展显著提高了新型近红外光谱仪的一些关键技术指标。基于 MEMS 技术的光谱仪体积小、质量轻、性能稳定且速度快、功耗低，非常适合做成便携式仪器。因此，国内外出现了多款基于 MEMS 原理和技术的商品化微型光谱仪。

(1) MEMS 微型扫描光栅。德国 Fraunhofer 实验室将光栅、扫描旋转装置集成在一个芯片上，代替传统光栅扫描式光谱仪中的扫描光栅。微型扫描光栅扫描速度快、体积小、抗干扰，不但保持了传统光栅扫描型光谱仪的优点，而且去除了不利于便携化的因素。HiperScan 公司采用 Fraunhofer 实验室的技术生产了 SGS 系列产品，SGS1900 的质量仅 800g，适合随身携带。该仪器的分辨率约为 10nm，波长稳定度小于 0.5nm。

(2) MEMS 微镜阵列。微镜阵列 (Digital Micromirror Device, DMD) 芯片上可以集成多达上百万个微小反射镜片。很多研究机构尝试使用微镜阵列实现光谱选通，这类仪器使用固定光栅分光，光栅射出的光照射到 DMD 芯片上，当微镜转向正 12° 时，会将光反射到探测器上，依次控制每列微镜转动，可使各单色光依次照射探测器。使用 DMD 进行光谱选择的仪器，以低成本的 DMD 芯片和单点探测器代替光栅阵列型光谱仪中的线阵列探测器，成本大大降低。这类仪器的光路结构比较简单，容易制作，典型的有华夏科创的 HT100 型便携式阿达玛变换光谱仪。

(3) Fabry-Perot 滤波器。Fabry-Perot 滤波器利用多光束干涉原理，使特定波长的光能够以极大值透过率通过，其他波长的光则被阻隔。其通过改变共振腔的腔长，从而改变所选定光的波长。Axsun 的 IntegraSpec 系列便携式近红外光谱仪使用了高精度的 Fabry-Perot 滤波器。

(4) 可编程光栅。MEMS 技术可以使光栅结构单元根据程序控制产生预期的形变，实现对光栅常数、闪耀角、槽深等参数的调节，改变衍射光的能量分布。多种可编程光栅已经被应用在便携式近红外光谱仪中。Polychromix 的 microPHAZIR 系列仪器使用了一种可编程光栅进行光谱选择。