

现代近红外光谱技术及应用进展

徐广通 袁洪福 陆婉珍

石油化工科学研究院, 100083 北京

摘要 简要介绍了现代近红外光谱的发展、技术特点和测量原理, 对近年来近红外光谱仪器、化学计量学方法及软件和应用的进展情况及我们在这几个方面开展的工作进行了简要介绍。

关键词 近红外光谱, 仪器, 化学计量学, 应用

1 引言

近红外光是指波长在 780~2 526 nm 范围内的电磁波, 是人们认识最早的非可见光区域。习惯上又将近红外光划分为近红外短波(780~1 100 nm)和长波(1 100~2 526 nm)两个区域。现代近红外光谱是 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学科的有机结合, 被誉为分析的巨人^[1]。量测信号的数字化和分析过程的绿色化又使该技术具有典型的时代特征。

1.1 近红外光谱技术的发展历程

近红外光谱的发展大致可以分为 5 个阶段, 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^[2~4]; 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, 使人们淡漠了该技术在分析测试中的应用, 由此近红外光谱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, Wetzel 称之为光谱技术中的沉睡者^[5]; 80 年代以后, 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学科的发展, 通过化学计量学方法在解决光谱信息的提取及背景干扰方面取得良好效果, 加之近红外光谱在测样技术上所独有的特点, 使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。进入 90 年代, 近红外光谱在工业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领域得到很好应用, 并取得极好的社会 and 经济效益, 从此近红外光谱步入一个快速发展的时期。

1.2 近红外光谱的产生及测定过程

近红外光谱的产生, 主要是由于分子振动的非谐性, 使分子振动从基态向高能级的跃迁成为可能。在近红外光谱范围内, 测量的主要是含氢基团 X—H (X=C、N、O、S 等) 振动的倍频及合频吸收。

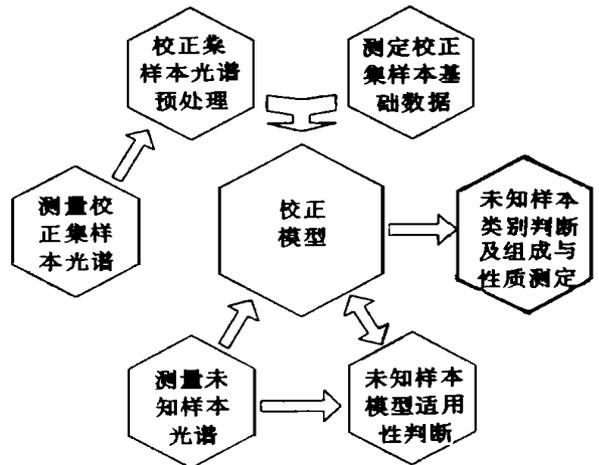


图 1 近红外光谱模型建立及应用框图

与其他常规分析技术不同, 现代近红外光谱是一种间接分析技术, 是通过校正模型的建立实现对未知样本的定性或定量分析。图 1 给出了近红外光谱分析模型建立及应用的框图, 其分析方法的建立主要通过以下几个步骤完成。一是选择有代表性的校正集样本并测量其近红外光谱; 二是采用标准或认可的参考方法测定所关心的组成或性质数据; 三是根据测量的光谱和基础数据通过合理的化学计量学方法建立校正模型, 在光谱与基础数据关联前, 为减轻以至于消除各种因素对光谱的干扰, 需要采用合适的方法对光谱进行预处理; 四是未知样本组成性质的测定, 在对未知样本测定时, 根据测定的光谱和校正模型适用性判据, 要确定建立的校正模型是否适合对未知样本进行测定, 如适合, 则测定的结果符合模型允许的误差要求, 否则只能提供参考性数据。

1.3 现代近红外光谱技术的特点

近红外光谱技术之所以成为一种快速、高效适合过程在

线分析的有利工具, 是由其技术特点决定的, 近红外光谱分析的主要技术特点如下:

(1) 分析速度快。由于光谱的测量过程一般可在 1 min 内完成 (多通道仪器可在 1Sec 之内完成), 通过建立的校正模型可迅速测定出样品的组成或性质。

(2) 分析效率高。通过一次光谱的测量和已建立的相应的校正模型, 可同时对样品的多个组成或性质进行测定。在工业分析中, 可实现由单项目操作向车间化多指标同时分析的飞跃, 这一点对多指标监控的生产过程分析非常重要, 在不增加分析人员的情况下可以保证分析频次和分析质量, 从而保证生产装置的平稳运行。

(3) 分析成本低。近红外光谱在分析过程中不消耗样品, 自身除消耗一点电外几乎无其他消耗, 与常用的标准或参考方法相比, 测试费用可大幅度降低。

(4) 测试重现性好。由于光谱测量的稳定性, 测试结果很少受人因因素的影响, 与标准或参考方法相比, 近红外光谱一般显示出更好的重现性。

(5) 样品测量一般勿需预处理, 光谱测量方便。由于近红外光较强的穿透能力和散射效应, 根据样品物态和透光能力的强弱可选用透射或漫反射测谱方式。通过相应的测样器件可以直接测量液体、固体、半固体和胶状类等不同物态的样品。

(6) 便于实现在线分析。由于近红外光在光纤中良好的传输特性, 通过光纤可以使仪器远离采样现场, 将测量的光谱信号实时地传输给仪器, 调用建立的校正模型计算后可直接显示出生产装置中样品的组成或性质结果。另外通过光纤也可测量恶劣环境中的样品。

(7) 典型的无损分析技术。光谱测量过程中不消耗样品, 从外观到内在都不会对样品产生影响。鉴于这一特点, 该技术在活体分析和医药临床领域正得到越来越多的应用。

(8) 现代近红外光谱分析也有其固有的弱点。一是测试灵敏度相对较低, 这主要是因为近红外光谱作为分子振动的非谐振吸收跃迁几率较低, 一般近红外倍频和合频的谱带强度是其基频吸收的 10 到 10 000 分之一, 就对组分的分析而言, 其含量一般应大于 0.1%; 二是一种间接分析技术, 方法所依赖的模型必须先利用标准方法或参考方法对一定范围内的样品测定出组成或性质数据, 因此模型的建立需要一定的化学计量学知识、费用和时间, 另外分析结果的准确性与

模型建立的质量和模型的合理使用有很大的关系。

2 近红外光谱仪器发展概况

现代近红外光谱仪器从分光系统可分为固定波长长滤光片、光栅色散、快速傅立叶变换和声光可调滤光器 (AOTF) 四种类型。光栅色散型仪器根据使用检测器的差异又分为扫描式和固定光路两种。在各种类型仪器中, 滤光片型主要作专用分析仪器, 如粮食水分测定仪、油品专用分析仪等。为提高测定结果的准确性, 现在的滤光片型仪器往往装有多个滤光片供用户选择。光栅扫描式是最常用的仪器类型, 采用全息光栅分光、PbS 或其他光敏元件作检测器, 具有较高的信噪比。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是目前近红外光谱仪器的主导产品, 具有较高的分辨率和扫描速度, 这类仪器的弱点同样是干涉仪中存在移动性部件, 且需要较严格的工作环境。最近推出的 FT-NIR 仪器对干涉仪部分作了改进, 采用两个双折射棱镜使两束光出现相差, 实现光的干涉, 近似地消除了对移动部件的需要。与普通的 FT-NIR 仪器相比, 减少了对振动、温度和湿度的敏感性。AOTF 是 90 年代初出现的一类新型分光器件, 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, 扫描速度快, 具有较好的仪器稳定性, 特别适合用于在线分析^[6-8]。但目前这类仪器的分辨率相对较低, AOTF 的价格也较高。随着多通道检测器件生产技术的日趋成熟, 采用固定光路、光栅分光、多通道检测器构成的 NIR 仪器, 以其性能稳定、扫描速度快、分辨率高、性能价格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多通道检测器中, 常用的有二极管阵列 (Photodiode-array 简称 PDA) 和电荷耦合器件 (Charge Coupled Devices 简称 CCD) 两种类型, Lysaght 采用 PDA 作检测器成功地研制了用于近红外短波区域的光谱仪^[9]。CCD 作为一种多通道、高灵敏度的光敏器件以其良好的性能价格比已在许多领域得到应用。用于近红外短波区域的 CCD 芯片制造技术已比较成熟, 近红外长波区域用 CCD 器件的产品也已出现, 研制 CCD 近红外光谱仪器的技术基础已经具备。

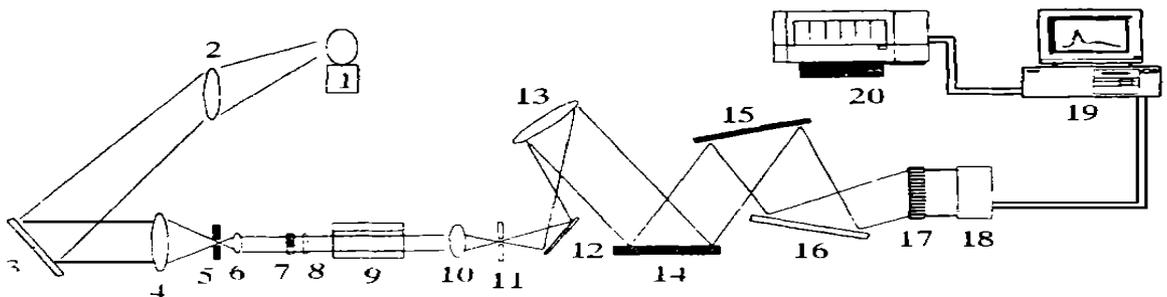


图 2 CCD 近红外光谱结构示意图

1-光源; 2, 4, 6, 10, 13-透镜; 3, 12, 16-反射镜; 5-光阑; 7-光阑; 8-滤光片;
9-样品池; 11-狭缝; 14-光栅; 15-球面镜; 17-CCD; 18-A/D 板; 19-计算机; 20-打印机

我国 NIR 仪器的研制起步较晚, 90 年代中期, 有的厂家在生产傅立叶变换红外光谱仪器的基础上, 开发生产了傅立叶变换近红外光谱仪器, 但由于缺乏相匹配的光谱定量分析软件, 仪器的使用和推广受到很大限制。石油化工科学研究院在充分调研的基础上提出了采用固定光路、CCD 器件作检测器的技术路线, 研制出样机并形成自己的专利技术^[10, 11]。鉴于固定光路、多通道检测器仪器的特点, 在光路结构设计、材料选择和波长定标校正方面做了大量工作, 目前该仪器已实现商品化。图 2 为仪器的结构示意图。仪器的主要性能指标如下:

测谱范围: 700 ~ 1 100 nm

光谱分辨率: 优于 1.5 nm

杂散光: 小于 0.1% T

波长准确性: 0.2 nm

波长重复性: 0.05 nm (10 次测量)

光谱重复性: 优于 0.000 6 AU (10 次测量)

在研制新型近红外光谱仪器, 提高仪器性能的同时, 为适合各类样品的分析, 近红外光谱测样器件的研制也越来越引起人们的重视。在各类测样器件中, 最引人注目的是各种光纤测样器件的开发。通过光纤测样器件, 一方面可以方便测样过程, 另一方面可以利用光纤的远距离传输特性, 将近红外光谱技术用于在线分析。

3 近红外光谱中的化学计量学方法

光谱化学计量学软件是现代近红外光谱分析技术的一个重要组成部分, 将稳定、可靠的近红外光谱分析仪器与功能全面的化学计量学软件相结合也是现代近红外光谱技术的一个明显标志。因此, 光谱化学计量学方法研究在现代近红外光谱技术的发展中占有非常重要的地位。从另外一个方面讲, 现代近红外光谱技术的发展也带动和促进了化学计量学学科的发展。

近红外光谱中化学计量学方法的研究主要涉及 3 个方面的内容: 一是光谱预处理方法的研究, 目的是针对特定的样品体系, 通过对光谱的适当处理, 减弱以至于消除各种非目标因素对光谱的影响, 净化谱图信息, 为校正模型的建立和未知样品组成或性质的预测奠定基础; 二是近红外光谱定性和定量校正方法的研究, 目的在于建立稳定、可靠的定性或定量分析模型; 三是校正模型传递技术的研究, 也称近红外光谱仪器的标准化, 目的是将在一台仪器上建立的定性或定量校正模型可靠地移植到其他相同或类似的仪器上使用, 从而减少建模所需的时间和费用。

3.1 近红外光谱中谱图预处理的方法研究

仪器采集的原始光谱中除包含与样品组成有关的信息外, 同时也包含来自各方面因素所产生的噪音信号。这些噪音信号会对谱图信息产生干扰, 有些情况下还非常严重, 从而影响校正模型的建立和对未知样品组成或性质的预测。因此, 谱图的预处理主要解决光谱噪音的滤除、数据的筛选、光谱范围的优化及消除其他因素对谱图信息的影响, 为下一步校正模型的建立和未知样品的准确预测打下基础。

谱图的预处理研究包括两个方面的内容: 一是噪音和其他谱图不规则影响因素的滤除, 如消除随机噪音、样品背景干扰、测样器件引起光谱差异等因素对校正结果产生的影响; 二是谱图信息的优化, 即在上述基础上对反映样品信息突出的光谱区域进行选择, 筛选出最有效的光谱区域, 提高运算效率。

3.1.1 噪音及其他干扰因素的消除

平滑处理: 在光谱信号处理中, 平滑是滤除噪音最常用的方法。关于随机噪音大小对近红外光谱校正模型的影响, McClure 等做了较细致的研究, 认为随光谱信号中叠加噪音水平的提高, 模型精度变差^[12], 因此, 要获得良好的模型精度, 滤除光谱信号中的噪音是非常必要的。有关平滑处理的数学方法很多, 如傅立叶变换、奇异值分解及一些其他方法。这些方法在解决不同类型的噪音、改善信噪比方面都各有特点, 但最常用和有效的方法还当属卷积平滑方法^[13]。平滑处理一般涉及处理窗口的大小, 窗口的尺寸应根据光谱数据采集密度的具体情况确定, 窗口数据点过少, 达不到理想的滤噪效果, 窗口过大, 则可能丢失有用的光谱信息。因此, 合理的平滑方式必须根据仪器和光谱数据采集的具体情况确定。如图 3 为我们研制的 NIR-2000 型光谱仪选择的平滑点数对信噪比的影响。

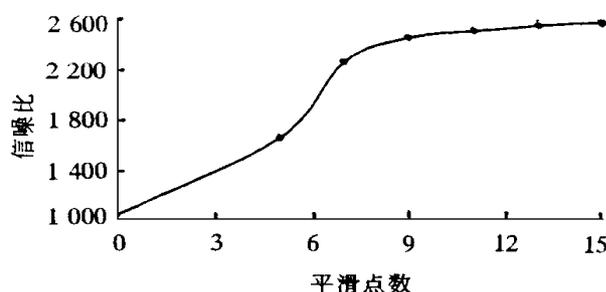


图 3 平滑点数对光谱信噪比的影响

仪器为 NIR-2000 近红外光谱仪, 700~1 100 nm 区间光谱数据点数为 2 022

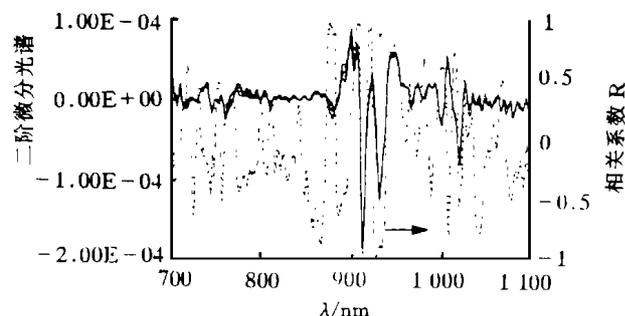
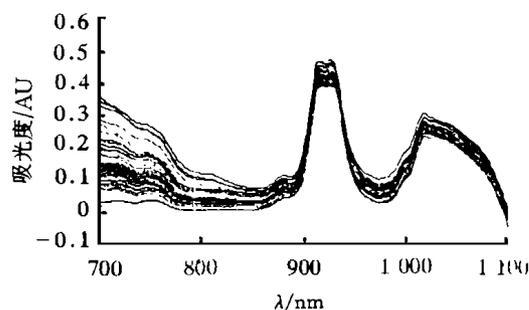


图 4 a、b 柴油原始光谱

基线校正: 由于仪器、样品背景或其他因素影响, 近红外光谱分析中经常出现谱图的偏移或漂移现象, 如不加处理, 同样会影响校正模型建立的质量和未知样品预测结果的准确性。基线校正最常用的解决办法是对光谱进行一阶微分或二阶微分处理, 前者主要解决基线的偏移, 后者则解决基线的漂移^[14]。另外, Barnes 还提出“消除趋势”法解决漫反射分析中出现的基线漂移问题^[15]。在近红外光谱分析时, 样品的均匀性、粒径大小和光程长短也经常影响光谱的形状; 光谱的标准归一化处理 (SNV) 是解决测量光程变化较理想的方法, 而多元散射校正技术 (MSC) 则在解决样品的粒径不均匀或测样容器不一致对光谱的影响上有良好的效果^[16, 17]。在实际工作中, 基线校正方法的选择要根据样品的具体情况确定。图 4a 和图 4b 分别为柴油在近红外短波区域的近红外光谱和二阶微分后的光谱, 可以看出二阶微分后, 由样品颜色引起的光谱漂移基本消除。

3.1.2 谱图信息的选择

一般认为, 除在多元线性回归中需对样品吸收的峰位进行认真选择外, 采用主成分回归 (PCR) 和偏最小二乘 (PLS) 等适合全谱解析的因子分析技术无需对波长范围进行选择。但实验结果证明, 在建模之前, 对建模的光谱信息进行选择, 对减少噪音信号的影响, 提高运算效率和模型的稳定性都是有益的。表 1 为不同波长范围内柴油十六烷值和折光指数建立校正模型结果的比较, 可以看出, 当选择与性质相关性较强的光谱区域建模时, 模型质量最好。

表 1 不同波长范围校正结果比较^{*}

光谱范围/nm	十六烷值		折光指数	
	R ²	SEC	R ²	SEC($\times 10^{-4}$)
700~1 100	0.941 0	0.353 7	0.948 5	4.309
730~780	0.454 1	1.390 6	0.458 9	28.76
850~960	0.975 6	0.327 1	0.989 4	4.165
730~960	0.965 4	0.344 2	0.955 7	4.197
730~1 050	0.949 0	0.343 5	0.948 1	4.179
850~1 050	0.949 7	0.335 2	0.972 6	4.168
全谱优选 ^{**}	0.976 5	0.324 3	0.989 9	3.908

*: 校正集样品数为 54, 相关系数 (R²) 和校正集样本的标准偏差 (SEC) 均为交互验证结果, 校正模型的主因子数为 4。

** *: 通过优选程序, 选择十六烷值和折光指数与光谱相关系数大于 0.5 的光谱区域。

3.2 近红外光谱定性和定量校正方法研究

可靠的定性和定量校正模型的建立是对未知样品的类别、组成或性质作出准确预测的前提。因此, 定性和定量校正方法的研究一直是近红外光谱计量学方法研究中的一个核心问题。

3.2.1 定性判别

由于近红外光谱是含氢基团伸缩振动的倍频及合频吸收, 谱带较宽, 特征性不强。因此, 近红外光谱很少象 (中) 红外光谱那样用于化合物基团的识别及结构鉴定。近红外光谱中所言的定性分析一般是用于确定分析样品在已知类别中的归宿。通过定性分析也可以将样品集划为子集, 提

高定量校正模型的预测精度。

判别分析是最常用的定性识别方法, 其基本思路是同类样品在不同的波长下具有相近的光谱吸收, 这种光谱间的比较可以是原始光谱, 也可以是经处理后的光谱。主成分分析 (PCA) 是常用的判别分析方法^[18~19]。通过主成分分析将多波长下的光谱数据压缩到有限的几个因子空间内, 再通过样品在各因子空间的得分确定所属的类别。但 PCA 对样本与校正集间的确切位置缺乏定量的解释。近红外光谱定性分析中另一种常用的方法是用 Mahalanobis 距离^[20~22] 或 Normalized 距离^[23], 其核心是通过多波长下的光谱数据, 定量描述出测量样本离校正集样本的位置, 因而在光谱匹配、异常点检测和模型外推方面都很有用。但应用该方法时, 波长位置的选择非常重要, 波长点过少, 光谱得不到合理描述, 波长点过多, 计算量很大。为此, 我们提出将先对样品集通过主成分分析进行降维处理, 然后再用得到的光谱因子得分计算 Mahalanobis 距离的方法, 这样既利用了 PCA 降维处理不丢失信息的特点又可利用 Mahalanobis 距离便于建立定量域值的优点。除以上方法外, 模式识别和神经网络在光谱的定性判别中正得到越来越多的应用, 如金同铭等^[24] 利用近红外光谱通过模式识别判别蚕茧的性别, Feldhoff 则采用神经网络进行回收垃圾的分拣识别^[25]。

3.2.2 定量校正方法

近红外光谱测量时一般不需对样品进行预处理, 但测定的光谱可能受到各方面因素影响。利用单一波长下获得的光谱数据很难获得准确的定量分析结果。因此, 现代近红外光谱数据的量测都是在多波长下进行。各种多元校正技术的采用, 正是现代近红外光谱分析与经典近红外光谱分析的本质区别之一。早在 1968 年, Norris 等就利用 3 个波长下的光谱数据, 采用多元线性回归建立校正曲线, 测量肉中的脂肪和水分^[26], 在一定程度上减少了背景干扰问题。80 年代中后期, 随着计算机技术的迅速发展, 分析仪器进入信号数字化的新时代, 如何利用全谱信息, 提高分析结果的准确性, 成为光谱化学计量学研究的新热点。各种多元校正技术如逐步多元线性回归 (SMLR)、主成分回归 (PCR)、偏最小二乘回归 (PLS)、人工神经网络 (ANN) 和拓扑 (TP) 等方法陆续在近红外光谱分析中得到应用^[27~41], 并取得良好的应用效果。在采用的各种计量学方法中, MLR、SMLR、PCR 和 PLS 在处理线性相关问题上可以得到较好的结果, 而 ANN 和 TP 在处理定量模型的非线性问题上具有一定的优势, 特别是 TP 方法, 已成为一些仪器公司计量学软件中的基本算法, 并在工业领域得到应用^[41]。表 2 为几种线性多元校正方法测定催化裂化汽油辛烷值的结果比较, 相对而言, PLS 得到的校正结果最好。在化学计量学研究中, 我们提出了稳健偏最小二乘回归 (RPLS) 和新的 ANN 方法用于近红外光谱分析, 前者在解决特异点干扰中取得良好效果, 后者则在解决一些非线性校正问题时取得良好效果。在涉及具体的应用对象时, 最好对定量校正方法进行比较, 以确定合理的方法。

3.3 近红外光谱中的模型传递技术

所谓模型传递就是将在一台仪器上建立的校正模型通过

适当的光谱处理在其他类似的仪器上也可以使用。近红外光谱作为一种通过建立校正模型对未知样品进行分析的技术,多用于大批量的样品分析及各种工业过程的控制分析或在线分析。一个较完整的、适用性强的校正模型的建立往往要花费大量的人力、物力和财力,如果一个含 100 个样本辛烷值模型的建立,仅基础数据的测试费用就 10 万元左右,如每个单位都重新测定基础数据和光谱,这显然是一笔巨大的开支,也要耗费大量的时间。为节省建模费用,在行业分析中,实现模型库共享,进而实现校正模型的可移植转换就非常有意义。

表 2 不同校正模式测定催化裂化汽油研究法辛烷值比较 *

定量校正模式	主因子数或波长数	RON 范围	相关系数 R ²	SEC	SEP
MLR	4	86.2~95	0.929 1	0.69	0.71
PCR	4		0.962 5	0.50	0.54
PLS	4		0.971 2	0.43	0.49

*: 光谱采集范围 700~1 100 nm, 校正集样本数为 32, 验证集

样本数为 13, SEC 为校正集样本的标准偏差, SEP 为验证集样本的标准偏差, 校正集交互验证结果

近红外光谱分析中的模型传递技术可分为有标传递和无标传递两种方式。在有标传递中, Wang 等对经典校正模型传递、逆校正模型传递、直接传递、光谱投影、分段直接传递(PDS)等五种有标方法做了较系统的研究比较,讨论了标准子集和分段窗口对传递性能的影响,认为 PDS 的传递效果最好,并在其以后的工作里对 PDS 方法进行了改进和完善^[42~44]。Bouveresse 等也研究了各种模型传递方法的效果,并详细讨论了有标传递中标准样本子集选择对传递效果的影响,指出标准样本子集与校正模型和预测样本有类似的光谱特征时传递效果最好^[45~47]。Chin 等则采用 PDS 方法实现了样品池和光纤测样器件间的模型传递^[48]。Blank 等采用有限脉冲响应(FIR)对校正模型进行无标传递^[49],并同时也指出方法中可能存在的一些问题。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。

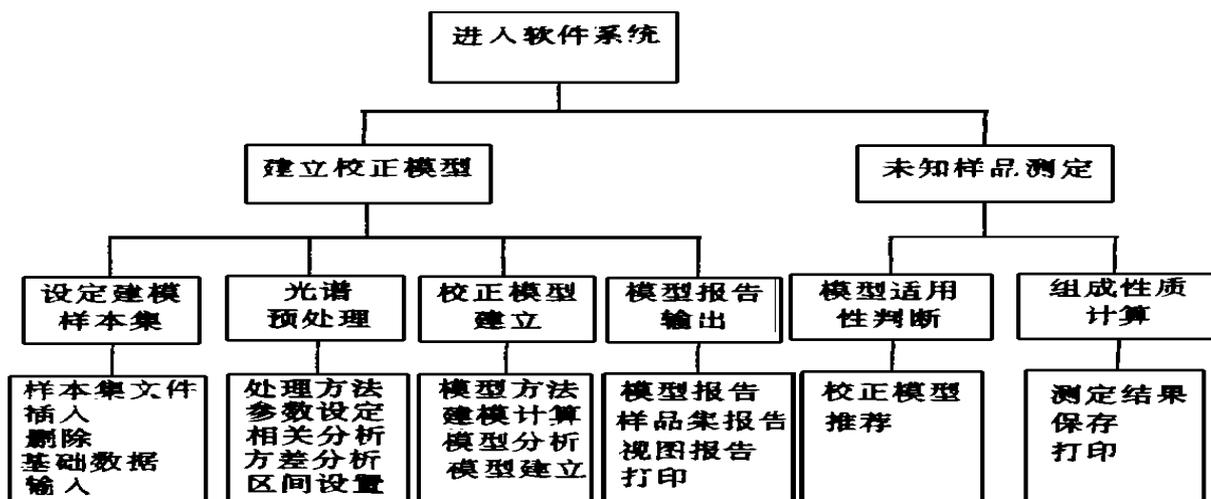


图 5 软件设计模块框图

在进行大量化学计量学基础研究的基础上,石油化学科学院研制了“光谱分析化学计量学软件”,该软件采用中文界面,在中文 Windows 95/98 系统中运行,采用开放式平台设计,软件由校正建模、常规分析和实时分析三部分构成。图 5 为软件校正部分和常规分析构成的基本模块。与国外同类软件相比,该软件在光谱优选、模型的适用性判断、模型智能化选择和产品捆绑技术上具有独到的特色。

4 近红外光谱技术的应用

现代近红外光谱技术的应用除传统的农副产品的分析外已扩展到众多的其他领域,主要有石油化工和基本有机化工、高分子化工、制药与临床医学、生物化工、环境科学、纺织工业和食品工业等领域。

在农业领域,近红外光谱可通过漫反射方法,将测定探头直接安装在粮食的谷物传送带上,检验种子或作物的质量,如水分、蛋白含量及小麦硬度的测定^[50,51]。还用于作

物及饲料中的油脂、氨基酸、糖分、灰粉等含量的测定以及谷物中污染物的测定^[52];近红外光谱还被用于烟草的分类、棉花纤维、饲料中蛋白及纤维素的测定,并用于监测可耕土壤中的物理和化学变化^[53]。

在食品分析中,近红外光谱用于分析肉、鱼、蛋、奶及奶制品等食品中脂肪酸、蛋白、氨基酸等的含量,以评定其品质^[54];近红外光谱还用于水果及蔬菜如苹果、梨中糖的分析^[55];在啤酒生产中,近红外光谱被用于在线监测发酵过程中的酒精及糖分含量^[56]。

近红外光谱在药物分析中的应用始于 60 年代后期,在当时药物成分一般通过萃取以溶液形式测定。随着漫反射测试技术的出现,无损药物分析在近红外光谱分析中占有非常重要的位置。现在近红外光谱已广泛用于药物的生产过程控制^[57~60]。近红外光谱在医药分析中的应用包括:药物中活性成分的分析,如药剂中非那西丁、咖啡因的分析。近红外光谱在活性成分分析时缺陷是难以满足低含量成分分析的要求,一般认为检测限为 0.1%。药物固态剂量分析,近红外

光谱技术的这一应用被认为是药物分析的重大进步, 它使近红外光谱技术不在仅局限在实验室当中, 而是进入过程分析, 聚合物光谱技术已用于制药过程的混合、造粒、封装、粉磨压片等过程。无损形态剂量分析, 这在成品药物的质量检验中非常重要, 由于容易实现在线和现场分析, 从而避免出现批次药物不合格的损失。

在生命科学领域, 近红外光谱用于生物组织的表征, 研究皮肤组织的水分、蛋白和脂肪^[61, 62]; Tong^[63]等将近红外光谱用于乳腺癌的检查; 除此之外, 近红外光谱还用于血液中血红蛋白、血糖及其他成分的测定及临床研究^[64, 65], 均取得较好的结果。

近红外光谱在石油炼制中的应用已涉及石油加工的各个环节, 并为石化工业带来巨大的经济效益。测定汽油的辛烷值是近红外光谱在油品分析中最早也是最成功的应用^[66]。在其后续工作中, 又尝试了近红外光谱在测定汽油族组成中的应用^[67]。Swarin 和 Bohacs 采用近红外光谱对汽油的物性如蒸气压、密度、馏程、干点及苯含量、硫含量等进行了研究^[68, 69]。Steven 和 Cooper 分别研究了用近红外光谱测定汽油中含氧化物如 MTBE 的含量^[70, 71]。Asker 应用近红外光谱测定了重整汽油的性质^[72]。Rest 用近红外光谱测定轻液

态烃的组成^[73]。在喷气燃料的分析中, Lysaght 在近红外长波和短波区域评价了近红外光谱测定芳烃含量和冰点的可行性^[74]。鉴于近红外光谱技术在油品分析中所创造的巨大效益, 许多油品的分析方法都以专利形式公开^[75~78], 如 Michael 采用 ANN 预测油品性质, Lambert 等则采用拓扑方法预测润滑油、催化裂化原料的组成及性质。除此之外, Ralston 还将近红外光谱用于原油收率的评价^[79]。

除实验室中应用外, 由于近红外光谱具有极快的分析速度和近红外光在光纤中的良好传输性能, 该技术已广泛用于在线分析^[80]。在炼油工业, 应用最多的是汽油的调合过程^[81~84]。此外, 还用于蒸汽裂解制乙烯的控制^[85], 原油的蒸馏装置和催化裂化优化控制中也得到应用^[86]。

针对我国原油组成和炼油工艺的特点, 我们对近红外光谱技术在汽油、航煤和柴油中组成及性质的测定进行了系统研究^[87~90]。表 3 为研制的 NIR2000 型近红外光谱仪用于某炼厂柴油加氢精制控制分析的结果。表列指标如果单人按传统方法操作一般需要 10 小时以上, 费用也要上千元。而采用近红外光谱分析则只需几分钟的时间, 费用也不过几元钱, 且不破坏和消耗样品。

表 3 催化裂化加氢精制柴油校正模型及预测结果

柴油性质	十六烷值	密度 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	凝点/ $^{\circ}\text{C}$	闪点/ $^{\circ}\text{C}$	初馏点/ $^{\circ}\text{C}$
校正集样本数	38	72	68	69	69
性质范围	39.2~56.5	869.1~900.5	1~-14	71~97	173~213
SEC	0.86	0.9	1.5	2.5	4.6
重现性	0.1	0.2	0.3	0.9	0.7
重现性要求	0.6	0.5	2	2	3.3
预测样本数	6	94	92	92	89
SEP	0.9	1.1	2.1	2.7	5.1
再现性要求	2.5		4	4	5.6
柴油性质	10% 馏出点/ $^{\circ}\text{C}$	50% 馏出点/ $^{\circ}\text{C}$	90% 馏出点/ $^{\circ}\text{C}$	90% 馏出点/ $^{\circ}\text{C}$	
校正集样本数	69	69	69	69	
性质范围	202~238	250~278	323~341	336~352	
SEC	2.2	2.1	2.3	2.6	
重现性	0.4	0.3	0.5	0.5	
重现性要求	2	2	2.5	3	
预测样本数	89	89	89	89	
SEP	2.3	1.9	2.5	2.8	
再现性要求	3.5	3.5	4.0	5.0	

由于近红外光谱在样品处理上所独有的优越性, 使其在 高分子合成和加工过程中得到广泛的应用^[91]。如采用近红外光谱可以测定单体的纯度、聚合物中残留单体的量、聚合度、相对分子质量、交联度、密度、熔融指数等许多指标。近红外光谱在聚合物工业中的应用主要在以下几个方面: (1) 聚合过程的监测; (2) 聚合物化学组成的测定; (3) 聚

合物结构的测定; (4) 聚合物物性指标的测定; (5) 聚合物类型的判别分析。具体应用如: Michalski 采用近红外光谱控制纤维的合成过程^[92]; Shimoyama 用近红外光谱漫反射多元散射校正 PLS 回归测量线性低密度聚乙烯的密度^[93]。Lachenal 用近红外光谱技术测定聚合物的塑化度、聚合反应的机理、结晶度、定向性、含水量及氢键形成状况^[94]。Ro-

he 在挤塑过程中用近红外光谱在线测定聚合物的熔融指数⁹⁵。DeJesus 利用近红外光谱技术建立了合成纤维识别系统⁹⁶。

农副产品及石化领域的研究应用已取得很大的进展。随着仪器和光谱处理化学计量学软件的国产化及各类应用模型的开发,近红外光谱作为一种绿色、快速、高效、适合在线的分析技术将会在更多的领域得到开发和应用。

5 结 语

现代近红外光谱的研究与应用尽管在我国起步较晚,在

参 考 文 献

- 1 W F McClure. *Anal Chem.*, 1994, **66**(1): 43A
- 2 K H Norris and J D Rowan. *Agric Eng.*, 1962., **43**: 154
- 3 G S Birth and K H Norris. *Food Technol[J]*. 1958, **12**: 592
- 4 J R Hart, K H Norris and Golumbic. *Cereal Chem.*, 1962, **39**(2): 94
- 5 D L Wetzel. *Anal Chem.*, 1983, **55**: 1165A
- 6 K I Hildrum, Isaksson, T Naes, A Tandberg. *Near Infrared Spectroscopy; Bridging the Gap between Data Analysis and NIR Applications* New York; Ellis Horwood, 1992 153
- 7 I Murray, I A Cowe. *Making Light Work; Advance in Near Infrared Spectroscopy*, Weinheim; Ian Michael Publications, 1992, 14
- 8 C D Trans and G H Gao. *Anal Chem.*, 1997, **69**(7): 1461
- 9 M J Lysaght, J A Vanzee and J B Callis. *A. A. Rev Sci Instrum.*, 1991, **62**(2): 507
- 10 袁洪福, 龙义成, 陆婉珍. ZL96 2 18361. X, 1997
- 11 袁洪福, 龙义成, 徐广通, 陆婉珍. *分析化学*, 1999, **27**(5): 608
- 12 J Lu, W F McClure, F E Barton, D S Himmelsbach. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1998, **6**: 77
- 13 A Savitzky, M J E Golay. *Anal Chem.*, 1964, **36**: 1627
- 14 P A Gorry. *Anal Chem.*, 1990, **62**: 570
- 15 R J Barnes, Dhanoa, S J Lister. *Appl Spectrosc.*, 1989, **43**(5): 772
- 16 T Isaksson, B R Kowalski. *Appl Spectrosc.*, 1993, **47**: 702
- 17 I S Helland, T Naes, T Isaksson. *Chemo Lab.*, 1995, **29**: 233
- 18 P J Gemperline, L D Welber and F O Cox. *Anal Chem.*, 1989, **61**: 138
- 19 T Naes and Isaksson. *J. Chemometrics*, 1991, **5**(1): 49
- 20 H L Mark and S Tunnell. *Anal Chem.*, 1985, **57**: 1449
- 21 H L Mark. *Anal Chem.*, 1987, **59**: 790
- 22 R G Whitfield, M E Gerber and R L Sharp. *Anal Chem.*, 1987, **41**: 1204
- 23 H L Mark. *Anal. Chem.*, 1986, **58**: 379
- 24 金同铭, 刘 铃, 唐晓伟, 潘沈云. *分析测试学报*, 1997, **16**(1): 32
- 25 R Feldhoff, T Huth-Fehre, T Kantimm et al. *Near Infrared Spectroscopy, The Future Waves*, 7th Proc. Int. Conf. Near Infrared Spectroscopy, Davies A M C and Williams Phil, 1996, 389 ~ 392
- 26 I Bear-Gera and K H Norris. *Isr. J. Agric. Res.*, 1968, **18**: 125
- 27 G Downey, P Robert, D Bertrand and M F Devaux. *J. Chemometrics*, 1989, **3**: 397
- 28 J Sun. *Chemometrics*, 1995, **9**: 21
- 29 P J Brown. *J. Chemometrics*, 1993, **7**: 255
- 30 J Lin and C W Brown. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1993, **1**: 109
- 31 P Geladi and B R Kowalski. *Anal. Chim. Acta*, 1986, **185**: 1
- 32 H Mark. *Anal. Chim. Acta*, 1989, **205**: 75
- 33 H Mark. *Anal. Chem.*, 1986, **58**: 2814
- 34 D Haland and E Thomas. *Anal. Chem.*, 1988, **60**: 1193
- 35 I A Cowe and J W McNicol. *Appl. Spectrosc.*, 1985, **39**: 257
- 36 M Forina, G Drava, Roggia S Lanteri and P Conti. *Anal. Chim. Acta.*, 1994, **295**: 109
- 37 S D Oman, T Naes and A Zube. *J. Chemometrics*, 1993, **7**: 195
- 38 I Murray and I A Cowe. *Making Light Work; Advance in Near Infrared Spectroscopy*, Weinheim; Ian Michael Publications, 1992: 200
- 39 K I Hildrum, Isaksson, T Naes and A Tandberg. *Near Infrared Spectroscopy; Bridging the Gap between Data Analysis and NIR Applications*, New York; Ellis Horwood, 1992, 73 ~ 79
- 40 A Martens. EP0 706 041A 1

- 41 B Lambert and S Bages. EP 0 706 041A 1
- 42 Y D Wang, D J Veltkamp and R B Kowalski. *Anal. Chem.*, 1991, **63**; 2750
- 43 Y D Wang, M J Lysaght and R B Kowalski. *Anal. Chem.*, 1992, **64**; 562
- 44 Y D Wang and R B Kowalski. *Anal. Chem.*, 1993, **65**; 1301
- 45 E Bouveresse, D L Massart and P Darlenne. *Anal. Chim. Acta*, 1994, **297**; 405
- 46 E Bouveresse, D L Massart and P Darlenne. *Anal. Chem.*, 1995, **67**; 1381
- 47 E Bouveresse, C Hartmann and D L Massart. *Anal. Chem.*, 1996, **68**; 982
- 48 C S Chin, C W Brown and S C Lo. *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**(5); 744
- 49 T B Blank, S T Sum and S D Brown. *Anal. Chem.*, 1996, **68**; 2987
- 50 O Marvik. *Process Control Qual.*, 1997, **9**(4); 127
- 51 Takahashi, Masakazu, Hajika et al. Near Infrared Spectroscopy, The Future Waves, 7th Proc. Int. Conf. Near Infrared Spectroscopy, Davies A M C and Williams Phil, 1996, 494 ~ 497
- 52 E Johnsen. *Process Control Qual.*, 1997, **9**(4); 205
- 53 L S Chin. Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves, 7th Proc. Int. Conf. Near Infrared Spectroscopy, Davies A M C and Williams Phil, 1996, 441 ~ 447
- 54 J J Pascual, P Molina and R Puchades. Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves, 7th Proc. Int. Conf. Near Infrared Spectroscopy, Davies A M C and Williams Phil, 1996, 559 ~ 564
- 55 M Meurens, W J Li, M Foulon et al. *Cerevisia*, 1995, **20**(3); 33
- 56 T Zahn. Near Infrared Transmittance Spectroscopy, A Powerful Tool for Fast Process and Product Control in Breweries and Malhouses. Monogr. Eur. Brew. Conv. 1993(E. B. C. Symposium Instrumentation and Measurement, 1992); 23 ~ 31
- 57 S S Sekulic, H W H Ward, D R Brannegan et al. *Anal. Chem.*, 1996, **6**(3); 509
- 58 W Plugge, V C Van der. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1996, **14**; 891
- 59 H Wilson, T Byron and J Sellors. *Am. Lab.*, 1997, **29**(20); 17
- 60 E Dreassi, G Ceremelli, P Corti et al. *Analyst*, 1995, **120**(9); 2361
- 61 G Abraham, P Gabor and A C Sidney. Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves, 7th Proc. Int. Conf. Near Infrared Spectroscopy, Davies A M C and Williams Phil, 1996, 323 ~ 327
- 62 M Kathleen. Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves, 7th Proc. Int. Conf. Near Infrared Spectroscopy, Davies A M C and Williams Phil, 1996, 328 ~ 333
- 63 J S Tong, M Meurens and H Noel. Near Infrared Spectroscopy, The Future Waves, 7th Proc. Int. Conf. Near Infrared Spectroscopy, Davies A M C and Williams Phil, 1996, 334 ~ 336
- 64 D Gyul, J Janos and V N Istvan. Near Infrared Spectroscopy, The Future Waves, 7th Proc. Int. Conf. Near Infrared Spectroscopy, Davies A M C and Williams Phil, 1996; 353 ~ 356
- 65 M R Gatin, J R Long, P W Schmitt. Near Infrared Spectroscopy, The Future Waves, 7th Proc. Int. Conf. Near Infrared Spectroscopy, Davies A M C and Williams Phil, 1996, 347 ~ 352
- 66 J J Kelly, C H Barlow, T M Jinguji, J B Callis. *Anal. Chem.*, 1989, **61**; 313
- 67 J J Kelly, J B Callis. *Anal. Chem.*, 1990, **62**; 1444
- 68 S J Swarin and C A Drumm. *Spectroscopy*, 1992, **7**(7); 42
- 69 G Bohacs and Z Ovadi. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1998, **6**; 341
- 70 J C Steven. *Anal. Chem.*, 1996, **68**(20); 3525
- 71 J B Cooper, K L Wise, W T Welch, R R Bledsoe and Sumner M S. *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**(7); 917
- 72 N Asker and S Kokot. *Appl. Spectrosc.*, 1991, **45**(7); 1153
- 73 A J Rest, R Warren and S C Murray. *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**(4); 517
- 74 M L Lysaght. *Fuel*, 1993, **72**(5); 623
- 75 R C Murray and M S Zetter. USP 2, 512, 751
- 76 A Espinosa, D C Lambert and A M Martens. USP 5, 475, 612
- 77 J Michael and Boyd. WO94/ 17391
- 78 D C Lambert and B Sylvie. EP 0 706 050 A 1
- 79 C Ralston, X Wu and O C Mullins. *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**(12); 1563
- 80 R Classon. *Chemical Engineering*, 1993, (3); 102
- 81 O A Lang. *Hydrocarbon Processing*, 1994, Feb.; 69
- 82 A Espinosa, D C Lambert and M Valeur. *Hydrocarbon Processing*, 1995, Feb.; 86
- 83 C H Twu and J E Coon. *Hydrocarbon Processing*, 1996, Feb.; 51
- 84 I Zilberman, J Bigman and I Seka. *Hydrocarbon Processing*, 1996, May; 91
- 85 D Lambert, B Descales, S Bages, S Bages et al. *Hydrocarbon Processing*, 1995, Dec.; 103

- 86 A Kania. *CDU and FCCU Optimization using NIR Technology*, 1997 NPRA, Mar. 16
- 87 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍. 分析化学, 1999, 27(1):34
- 88 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍, 张新建. 石油学报, 1999, 15(5): 63
- 89 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍. 石油学报, 1999, 15(4):63
- 90 徐广通, 陆婉珍, 袁洪福, 范雨润, 吴艳萍, 陶敬华. 石油炼制与化工, 1999, 30(9): 57
- 91 D A Burns and E W Ciurczak. *Handbook of Near-Infrared Analysis*, Marcel Dekker INC., 1992, 565
- 92 K Michalski and M rozcyk. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1998, 6: A247
- 93 M Shimoyama and T Ninomiya. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1998, 6: 317
- 94 G Lachenal. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1998, 6: 299
- 95 T Rohe, W Becker, A Krey et al. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1998, 6: 325
- 96 S T DeJesus and Q Wang. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1998, 6: 259A

Development of Modern Near Infrared Spectroscopic Techniques and Its Applications

Guangtong XU, Hongfu YUAN and Wanzhen LU
Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083

Abstract The historical progresses, characteristics and determined principle of near infrared spectroscopy are presented briefly. The development of modern near infrared spectroscopic instruments, chemometrics problems and applications are reviewed. Some results developed on instrument, chemometrics methods and applications of petroleum industries in our laboratory are presented briefly.

Keywords Near infrared spectroscopy, Institute, Chemometrics Application

(Received Feb. 11, 1999; accepted Nov. 13, 1999)