

# 近红外光谱仪器概况与进展

## Survey and Development of Near Infrared Spectroscopy Instruments

徐广通 袁洪福 陆婉珍

(石油化工科学研究院 北京 100083)

**【摘要】** 本文就近红外光谱仪器的发展概况以及各类近红外光谱仪器的工作原理、特点作了评述,指出了近红外光谱技术作为定性和定量分析工具时应注意的问题。

**【Abstract】** The development and survey of Near Infrared Spectroscopy (NIRS) instruments are described. The principle and characteristics for several kinds of NIRS instrument are discussed. The problems are pointed out when NIRS is used as an analytical tool.

**关键词:**近红外光谱 仪器 **Key words:**Near Infrared Spectroscopy Instrument

### 1 近红外光谱仪器发展概况

近年来,近红外光谱(Near-Infrared Spectroscopy—NIRS)作为迅速崛起的光谱分析技术在分析测试领域中所起的作用越来越引起人们关注,特别是其在工业在线分析中的应用,使工业控制能以产品性能为参数进行优化,因而创造了可观的经济效益。由于在样品分析时基本不需处理,且不破坏和消耗样品,自身又无环境污染,NIRS 堪称是绿色分析仪器的典型代表。

NIRS 仪器的发展已走过近 50 年的历程,在这近 50 年时间里,尽管仪器基本原理没有大的变化,但其性能却得到了很大提高。在现代 NIRS 定量分析中,是依靠在多波长下吸光度的很小差别,因此,光谱的测量就要求仪器具有很好的信噪比和稳定性,现在,NIRS 仪器已基本适合分析的需求。硬件的设计已使仪器具有较高的信噪比、波长精度和分辨率,现在 NIRS 仪器的信噪比已接近 100 000 : 1,噪音水平降至 20 $\mu$ AU,波长精度达 0.2nm,重现性达 0.01nm,分辨率优于 0.2nm,各种仪器附件可以很方便地对不同环境下不同物态的样品进行分析。除此之外,随着化学计量学技术的发展,功能强大的光谱数据处理软件采用全谱校正已使用户可以方便地进行定性和定量分析。

由于 NIRS 的早期应用主要集中在

粮食和食品领域,用户有限,加之 NIRS 的光路系统与 UV/VIS 光谱的设计基本相同,出于商业利益的考虑,早期近红外测试都是在 UV/VIS 区域的延伸,再配一适当的近红外检测器,即形成 UV/VIS/NIR 分光光度计。这类仪器作近红外测试有两个问题:其一是由于仪器的光谱范围较宽,从光源到分光元件的配置,缺乏对 NIRS 区域分析的整体优化;其二是对专门从事 NIRS 分析用户,这种设计方式使仪器的造价大大提高。60 年代末,70 年代初,随着 NIRS 在农产品分析中应用的增多,于 1971 年 Dick-ey-John 公司推出了第一台专用于近红

外反射分析的商业化仪器。进入 80 年代中后期,NIRS 的研究和应用日趋活跃,各仪器厂家也开始争先研制专用的 NIRS 仪器,表 1 列出了部分 NIRS 仪器生产厂家及仪器的设计方式、类型。国内 NIRS 仪器的研制工作起步较晚,一些厂家和科研单位正在积极开展这方面的研究工作,并已取得初步的成果。石油化工科学研究院与北京第二仪器厂联合开发研制了付利叶变换近红外(FT-NIRS)辛烷值分析仪<sup>[1]</sup>,石科院还自行研制了电荷耦合器件(CCD)作检测器的多通道 NIRS 仪器<sup>[2]</sup>,并取得了较好的应用结果<sup>[3,4]</sup>。

表 1 NIRS 仪器的生产厂家及仪器特征

| No. | 厂家(manufacturers)                         | 仪器特征(charactristics)             |
|-----|-------------------------------------------|----------------------------------|
| 1   | AS Scientific Support GmbH(Germany)       | 在线                               |
| 2   | Bio-Rad(U. S)                             | FT-NIRS, 光纤                      |
| 3   | Bomem(Canada)                             | FT-NIRS, 光纤                      |
| 4   | Brau + Lueb(Germany)                      | 扫描型、固定滤光片、AOTF、FT-NIRS, 光纤附件, 在线 |
| 5   | BUHLER(Switzerland)                       | FT-NIRS, 光纤                      |
| 6   | Dikey-John(Auburn, IL, U. S)              | 固定滤光片、离线                         |
| 7   | Nicolet(U. S)                             | FT-NIRS, 光纤                      |
| 8   | NIR System, Inc (Silver Spring, MD, U. S) | 扫描型、在线                           |
| 9   | Oxford Analytical Instruments(U. K)       | 固定滤光片                            |
| 10  | Ocean Optics, Inc(U. S)                   | 扫描型、光纤                           |
| 11  | Perkin Elmer(U. S)                        | 扫描型、FT-NIRS                      |
| 12  | 北京第二光学仪器厂                                 | FT-NIRS                          |

2 近红外光谱的主要仪器类型及进展

NIRS 仪器一般由光源、分光系统、测样部件、检测器和数据处理五部分组成。根据光的分光方式 NIRS 仪可分为滤光片型、光栅扫描型、固定光路多通道检测、付利叶变换和声光调谐等几种类型。以下就各类仪器的特点及发展情况做一介绍。

2.1 滤光片型近红外光谱仪

滤光片型仪器可分为固定滤光片和可调滤光片两种形式。固定滤光片型光谱仪是光谱仪器的最早设计形式<sup>[5]</sup>。这种仪器首先要根据测定样品的光谱特征选择适当波长的滤光片。测量过程是由光源发出的光经滤光片得到一定带宽的单色光,通过测样器件与样品作用后由检测器检测。该类仪器的特点是设计简单、成本低、光通量大、信号记录快、坚固耐用;但这类仪器只能在单一波长下测定,灵活性较差,如样品基体变换,往往会引起较大的测量误差,所选滤光片的波长也需通过对样品的全谱扫描确定。为能在多波长下测定,获得更多的样品信息,提高分析结果的准确性,Kano 等<sup>[6]</sup>设计了有两个固定滤光片、双通道检测器检测的仪器,用于土壤中水分的测定。McClure 曾将 8 个滤光片装在一个轮子上构成一个滤光轮,用于糖及烟草中尼古丁的分析<sup>[7]</sup>,这种仪器可以根据需要比较方便地在一个或多个波长下进行测定<sup>[8]</sup>。滤光片型的 NIRS 仪器其检测波长一般在长波近红外区域,因而多用 PbS 光敏元件作检测器。定量方法多用一元或多元线性回归分析。

2.2 扫描型近红外光谱仪

扫描型仪器在目前使用的近红外仪器中占多数。分光的元件可以是棱镜或光栅。为获得较高的分辨率,现代扫描型仪器中多使用全息光栅作为光元件,通过光栅的转动,使单色光按波长高低依次通过测样器件,进入检测器检测。根据测样物态不同可选择不同的测样器件进行透射或反射分析。检测器根据扫描的光谱范围,一般在长波近红外区域采用 PbS 光敏元件,短波近红外采用硅基光敏元件。图 1 给出了这类仪器的构造示意图。这类仪器的特点是可进行全谱扫描,分辨率较高,仪器价位适中,便于维护;其最大的弱点是光栅的机械轴长时

间使用容易磨损,影响波长的精度和重现性,一般抗振性较差,特别不适于作为在线仪器使用。

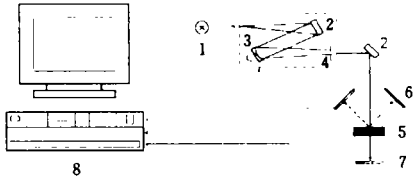


图 1 扫描型 NIRS 仪器构造示意图

1. 光源;2. 反光镜;3. 扫描光栅;4. 狭缝;5. 样品池;6. 反射检测器;7. 透射检测器;8. 计算机(仪器控制及数据处理)

与滤光片型仪器只能获得几个确定波长下的光谱数据不同,扫描型仪器可以获得一定波长范围内的光谱图,使得全谱校正技术得以实现。化学计量学技术在 NIRS 中的应用正是现代 NIRS 的特征之一。通过全谱校正,可以从 NIRS 谱图中提取大量的样品结构信息,通过合理的计量学方法将光谱数据与校正集样品的组成或性质数据关联得到一数学模型。对未知样品分析时,根据测定的未知样的谱图和已建立的数学模型即可预测未知样的组成或性质。从各仪器厂家推出的数据处理软件看,定性分析常用的有主因子分析(PCA)、聚类分析、马氏距离(Mahalanobis Distance)等算法。在定量分析中有逐步多元线性回归(SMLR)、主因子回归(PCR)、偏最小二乘(PLS)等算法,其中最常用的是 PLS 方法。除此之外,为进一步提高光谱的信噪比和结果准确性在谱图的平滑、谱图的基线处理与校正、仪器的标准化处理等方面都作了大量的工作<sup>[9,10]</sup>。

2.3 付利叶变换近红外光谱仪

70 年代付利叶变换技术在中红外光谱仪器上的应用使红外光谱仪器的性能得到革命性的变化,进入 80 年代付利叶变换红外光谱已成为红外光谱仪器的主导产品。借助于研制中红外光谱仪器的基础,通过调整光源和检测器,FT-NIRS 仪器应运而生,FT-NIRS 仪器的主要光学元件是 Michelson 干涉仪,其作用是使光源发出的光分成两束后造成一定的光程差再使之复合以产生干涉,所得的干涉图函数包含了光源的全部频率和强度信息,用计算机将干涉图函数进行付利叶变换计算出原来光源的强度按频率的分布,样品干涉图函数经付利叶变换后与空白时光源的强度按频率分布的比值得到样品的近红外谱图。与扫

描型仪器相比,FT-NIRS 仪器的扫描速度快、波长精度高、分辨率好,由于短时间内即可进行多次扫描,使信号作累加处理,加之光能利用率高、输出能量大,因而仪器的信噪比和测定灵敏度较高,可对样品中的微量成分进行分析;这类仪器的弱点是干涉仪中有移动性部件,需要较稳定的工作环境。最近推出的 FT-NIRS 仪器对干涉仪作了改进<sup>[11,12]</sup>,近似地消除了移动部件的需要,与普通的 FT-NIRS 仪器相比,减少了对振动、温度和湿度的敏感性,提高了仪器的使用性能。该类仪器中所使用的检测器与扫描型仪器类似,由于多在长波近红外区域使用,一般采用 PbS 类检测器。定性和定量分析采用全谱校正技术。从近期的几次国内外仪器展鉴会看,FT-NIRS 也将成 NIRS 仪器的主导产品。

2.4 固定光路多通道检测近红外光谱仪

固定光路多通道检测 NIRS 仪器是 90 年代发展起来的一类 NIRS 仪器,仪器构造示意图见图 2。其原理是光源发

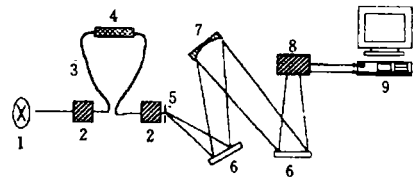


图 2 固定光路多通道检测 NIRS 仪器构造示意图

1. 光源;2. 光纤接口;3. 光纤;4. 样品池;5. 狭缝;6. 反光镜;7. 固定光栅;8. 多通道检测器;9. 计算机

出的光先经过样品池,再由光栅分光,光栅不需转动,经光栅色散的光聚焦在多通道检测器的焦面上,同时被检测。在短波近红外区域使用的多通道检测器有两种,一种是二极管阵列(PDA)检测器<sup>[13]</sup>,另一种是采用电荷耦合器件(CCD)作检测器<sup>[2]</sup>。这类仪器采用全息光栅分光,加之检测器的通道数达 1024 或 2048 个,可获得很好的分辨率。由于检测器对所有波长的单色光同时检测,可在瞬间完成几十次或上百次的扫描累加,可得到较高的信噪比和灵敏度。采用全谱校正,可以方便地进行定性和定量分析。仪器光路固定,波长精度和重现性得到保证。整个仪器内无移动性部件,仪器使用的耐久性和可靠性都得到提高。因此,这类仪器适合作为现场分析仪器

和在线分析仪器使用。表 2 列出了可以在近红外区域作用的多通道检测器。

表 2 近红外区域多通道检测器

| 类型     | 光谱范围(μm) | 象元数    | 文献 |
|--------|----------|--------|----|
| Si     | 0.7-1.1  | 2048×1 | 2  |
| Ge     | 0.8-1.6  | 256×1  | 14 |
| InGaAs | 0.8-1.6  | 256×1  | 15 |
| PtSi   | 1-5      | 1024×1 | 16 |
| InSb   | 1.0-5.5  | 64×64  | 17 |

2.5 声光近红外光谱

声光 NIRS 仪器被认为是 90 年代 NIRS 最突出的进展。有声光调谐滤波器 (Acoustooptical Tunable Filter-AOTF)<sup>[18]</sup>和声光调谐扫描(Acoustooptical Tunable Scanning-AOTS)<sup>[19]</sup>两种形式。声光光谱的工作的原理是根据各向异性双折射晶体的声光衍射原理,采用具有较高的声光品质因素和较低的声衰减的双折射晶体制成分光器件。由于对一固定的超声频率,仅有很窄的光谱带被衍射,因而连续改变超声频率就能实现衍射光波长的快速扫描。声光器件中的双折射晶体常用 TeO<sub>2</sub>,该晶体特定的晶格结构使声光作用有极高的声光优值,提高了声光了器件的性能。德国 BRAN + LUEBBE 公司最近推出的 AOTS - NIRS 仪器成功地用于在线分析,其波长范围为 900 -1700nm。由于采用声光器件分光,该仪器的最大特点是无机械移动部件,测量速度快、精度高、准确性好,提高工作的可靠性和维修费用,可以稳定地长时间工作。

3 现代近红外光谱仪器的数据处理及附件

除 NIRS 的仪器性能、软件的数据处理能力不断地得到改善以外,根据使用的需要,相关的附件也得到了很大的发展。光纤技术已广泛地用于各类近红外光谱仪器,光纤技术的应用大大拓宽了 NIRS 的应用范围,各种光纤探头可以方便地对液体或固体样品进行离线、现场或在线分析,由于光纤的传输距离长,通过光纤还可对各种复杂、危险环境中的样品进行分析。研制了许多适合于不同物态样品的测样器件,如 Lodder 等<sup>[20]</sup>研制的双反射样品池架可直接对药品的片剂进行分析,而不需经过粉磨处理。

4 近红外光谱应用中应注意的问题

近红外光谱为分子振动光谱的倍频及合频吸收,谱带宽,谱带间重叠严重,消光系数低,因此,现代 NIRS 分析中很少将其作为直接分析手段。作为间接分析仪器,首先要选择校正样品集,然后根据标准方法测定校正样品集的组成、性质,并测定其 NIRS 光谱;第二步是通过计量学方法建立组成、性质与光谱间的相关关系——建立预测模型;最后再测定未知样品的 NIR 光谱,通过预测模型获得其组成性质结果。由此看来,校正样品中组成、性质的数据分布范围,基础数据测量的准确与否都将直接影响最后分析结果的准确性,这一点在建立 NIRS 分析方法时要特别注意。另外,各种因素的变化将影响待测样品谱图的测量,在预测分析结果前,要作好谱图的校正,这样才能获得准确的分析结果。

5 近红外光谱发展展望

近红外光谱作为一种环境友好的快速分析测试仪器正在被越来越多的分析工作者认识和使用,由于其适合作为在线分析仪器,同样也受到工业控制领域的关注。进入 90 年代以来,NIRS 作为一门现代测试技术已基本成熟,其应用领域迅速扩大,特别在石油化工领域,在 NIRS 在油品调和、工艺控制、产品质量检测等方面都发挥了突出作用,并创造了巨大的经济效益。NIRS 作为在线测试仪器使用,为进一步提高仪器的可靠性和抗环境的干扰能力,适合各种不同类型、物态样品的测量,对仪器的软硬件研究仍需作大量的工作。尽管我国 NIRS 仪器的研制、基础研究及应用研究工作起步较晚,但已取得了初步的成果。可以相信,随着人们对 NIRS 技术认识的深入,将会有越来越多的分析工作者加入 NIRS 的研究行列,以推动我国 NIRS 技术的发展。

6 参考文献

1 王宗明等,石油炼制与化工,1997,28(1):22  
2 袁洪福,龙义成,陆婉珍,近红外石油组成分析仪,专利申请号:96218361.X  
3 袁洪福,陆婉珍,“近红外光谱分析技术正在快速进入石油化工领域”,石油炼制与化工,待发表

4 岳俊厅,袁洪福,陆婉珍,“近红外光谱快速测定喷气燃料的冰点”,中石化总公司分析技术研讨会资料,1997.6,北京  
5 A. H. Taylor, J. Opt. Soc. Am. 1919,4:9  
6 Y. Kano, W. F. McClure and R. W. Skaggs, Trans. ASAE, 1985, 28: 1852  
7 W. F. McClure, Anal. Chem., 1994, 66(1): 43A  
8 B. Muller, Near-Infrared News, 1987, 3: 3  
9 Z. Wang, T. Dean and B. R. Kowalski, Anal. Chem., 1995, 67: 2379  
10 E. Bouveresse, C. Hartmann and D. L. Massart, Anal. Chem., 1996, 68: 92  
11 德国 BRAN + LUEBBE 公司 INFRAPROVER I 仪器资料, 1997  
12 瑞士 BUHLER 公司 The ExamNIR™ 仪器资料, 1997  
13 M. J. Lysaght, J. A. Van Zee and J. B. Callis, Rev. Sci. Instrum., 1991, 62(2): 507  
14 B. Chase, Y. Talmi, Appl. Spectrosc., 1991, 45: 929.  
15 G. H. Olsen, A. M. Joshi, V. S. Ban, Proc. SPIE 1991, 1540: 596.  
16 P. J. Cizdziel, Proc. SPIE 1991 1488: 6  
17 M. A. Blessinger, et al, Proc. SPIE 1990, 1308: 194  
18 “AOTF Spectroscopy” Catalog by Brimrose, 5020 Campbell Blvd, Baltimore, MD 21236, 1993  
19 德国 BRAN + LUEBBE 公司 InfraPrime Systyem NIR 分析仪介绍, 1997  
20 R. A. Lodder, G. M. Hieftje, Appl. Spectrosc., 1988, 42: 556

广告索引

- 封面:香港徕卡仪器有限公司  
封底:英国五金技术有限公司  
封二:热电集团(中国)  
封三:东京理化器械株式会社  
现代科学仪器  
前内页一:美国瓦里安中国有限公司  
前内页二  
三:法国塞塔拉姆公司  
前内页四:美国热电集团-贝尔德公司  
后内页一:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司  
后内页二:飞利浦电子中国集团  
后内页三:中国库尔特公司  
后内页四:美国飞世尔科学世界公司