

近红外光谱分析及发展前景

陈丽菊 刘 巍

近红外光 (near infrared, NIR) 是介于可见光 (VLS) 和中红外光 (MIR) 之间的电磁波, 美国材料检测协会 (ASTM) 将波长 780 ~ 2526 nm 的光谱区定义为近红外光谱区。近红外光谱主要应用两种技术获得: 透射光谱技术和反射光谱技术。透射光谱波长一般在 780 ~ 1100 nm 范围内; 反射光谱波长在 1100 ~ 2526 nm 范围内。近红外光谱区 (NIR) 是由赫歇尔 (Herschel) 在 1800 年发现的。卡尔·诺里斯 (Karl Norris) 等人首先用近红外光谱区测定谷物中的水分、蛋白质。但是由于分子在该谱区倍频和合频吸收弱, 且谱带重叠严重, 难以分析和鉴定, 以致 NIR 分析技术的研究曾一度陷入低谷, 甚至处于停滞。20 世纪 80 年代, 随着计算机技术、仪器硬件的迅速发展, 以及化学计量学方法在解决光谱信息提取和消除背景干扰方面取得的良好效果, 使得近红外分析技术不仅用于农产品、食品和生物科学, 而且还应用到石油化工、烟草、纺织、环保等行业。

近红外光谱分析的原理

近红外光谱是由于分子振动能级的跃迁 (同时伴随转动能级跃迁) 而产生的。近红外分析技术是依据被检测样品中某一化学成分对近红外光谱区的吸收特性而进行定量检测的一种方法。它记录的是分子中单个化学键的基频振动的倍频和合频信息, 它的光谱是在 700 ~ 2500 nm 范围内分子的吸收辐射。这个事实与常规的中红外光谱定义一样, 吸收辐射导致原子之间的共价键发生膨胀、伸展和振动。中红外吸收光谱中包括有 C-H 键、C-C 键以及分子官能团的吸收带。然而在 NIR 测量中显示的是综合波带与谐波带, 它是 R-H 分子团 (R 是 O、C、N 和 S) 产生的吸收频率谐波, 并常常受含氢基团 X-H (C-H、N-H、O-H) 的倍频和合频的重叠主导, 所以在近红外光谱范围内, 测量的主要是含氢基团 X-H 振动的倍频和合频吸收。使用 NIR 技术

是因为它与样品相互作用时输出的能量效率比中红外光更为实用。NIR 的辐射源 (仪器上的灯) 要比用在中红外的能量高得多, 而且它的检测器也具有更高检测效率。这些因素意味着 NIR 仪器的信噪比值远高于中红外仪器。较高的信噪比意味着样品的观测时间可比中红外仪器短得多。近红外辐射对于样品的穿透性也较高, 因此样品的前处理常较中红外简单。近红外光谱根据其检测对象的不同分成近红外透射光谱 (NIT) 和近红外反射光谱 (NIR) 两种。NIT 是根据透射光与入射光强的比例关系来获得在近红外区的吸收光谱。NIR 根据反射光与入射光强的比例获得在近红外光谱区的吸收光谱。近红外分析技术是综合多学科 (光谱学、化学计量学和计算机等) 知识的现代分析技术, 使用包括 NIR 分析仪、化学计量学光谱软件和被测物质的各种性质或浓度分析模型成套近红外分析技术等。经过对这种模型的校正, 就可以根据被测样品的近红外光谱, 快速计算出各种数据。建立被测样品成分的模型时, 主要用到的校正方法有多元线性回归法 (MLR)、主成分分析法 (PCA)、偏最小二乘法 (PLS)、人工神经网络法 (ANN)。

近红外光谱分析方法的特点

近红外光谱分析方法有下列特点。

可采用光学方法进行。鉴于近红外具有较大的散射效应和较强的穿透性, 近红外光谱的分析方法比较独特, 可根据样品物态和透光能力的强弱采用透射、漫反射和散射等多种测谱技术进行物质检测。

近红外光子的能量比可见光低, 不会对人体造成伤害, 而且整个分析过程不会对环境造成任何污染, 属于绿色分析技术。

近红外分析技术可在数分钟内完成多项参数的测定, 分析速度可提高上百倍, 分析成本可降低数十倍。用于传输近红外辐射光的光纤可长达 200 m,

新结构的固态电子和光电子器件。半导体低维结构已成为推动整个半导体科学技术迅猛发展的主要动力。低维材料不同于自然界中的物质, 具有各种量子效应和独特的光、电、声、力、化学和生物性能, 在

未来的各种功能器件的应用中将发挥重要作用, 并随理论和技术的发展得到更加广泛的应用。

(上海市东华大学理学院应用物理系 200051)

近红外光谱分析的发展前景

从而实现有毒有害样品的远距离测试,安全程度较高,容易实现生产过程中的在线分析和远程监控。

测试重现性好,由于光谱测量的稳定性,测试结果较少受人为因素的影响,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。

操作方便。近红外光对物质的穿透能力较强,所以各种物理状态(液体、固体、半固体和胶状等不同物态)的样品,不需任何预处理就能直接进行测试。

无损检测。近红外光谱在测量过程中不损伤样品,容易保持样品活性。目前在医药生产过程中用于原料的鉴定、药物制剂的分析和药物加工过程药物活性组分的含量和质量的控制以及药物的颗粒大小、水分含量等物理性质的定量分析,农业产品的品质分析、病虫害抗性鉴定等方面均有应用。

影响近红外光谱分析的因素

影响近红外光谱分析的因素有以下几点。

近红外光谱分析技术虽具有快速、简便、经济实用等诸多优点,但分析结果的准确性受多种因素的影响,如样品的颗粒度、均匀度以及装填密度等,这些物理特性在各定标样品中的差异直接影响样品光谱信息与化学成分信息之间的线性关系,从而使定标分析的精度有较大幅度的降低。在实际工作中应该在标准的制样条件下制备定标和预测样品,使样品具有标准化的均匀粒度,保持相同的装样条件,减少由于颗粒度和装填密度所引起的样品制备误差。

此外,模型初建时样品选择、参与定标样品的数量、实验人员素质以及实验条件的差异及其设计,也直接影响定标模型预测的准确度。样品的选择要充分考虑样品成分的含量分布、梯度以及样品的物理和化学特性,以提高定标模型的稳定性,扩大模型的实际应用范围。若标样数量太少,不足以反映被测样品集的正常自然分布规律。而数量太多则增加了建立定标模型的工作量。对于成分含量相关性强的被测成分,可根据特定的筛选原则,以提高定标效果及检验的准确性。

温度亦是影响 NIRS 定标准确性的关键因素。研究认为,近红外对温度敏感,10~20℃就可引起吸光度的变化,且温度影响不呈规律性。

另外,仪器的价格、性能,及在检测方面缺少完整可靠的分析方法和质量控制技术标准,也是影响检测结果的因素。

虽然近红外光谱分析还有不足,但是由于近红外光谱法的快速、非破坏性、无试剂分析、安全、高效、低成本及同时测定多种组分等特点,使它成为农业、医药、石油生产等领域经济、有效且最具发展前景的分析技术之一。根据近红外分析技术的特点,应大力发展近红外在线检测及网络联用。在线检测是及时发现和解决生产中质量问题的最有效途径。光导纤维及传感技术的发展,使 NIRS 在线检测在企业的生产过程中获得广泛的应用。同时将近红外分析技术与网络技术相结合,不仅可以实现异地定标、异地检测及资料共享,同时也有利于模型传输和远程分析,提高分析结果的准确性。由此可见,近红外光谱分析技术的应用在我国有良好的发展前景,必将为农业、工业等各个领域带来较大的经济效益和社会效益。

(陈丽菊,西安通信学院基础部数理教研室 710161;刘巍,空军工程大学电讯工程学院五系 710061)

科苑快讯

科学家发现压入气体的水易受磁场影响

物理学家和化学家越是仔细观察,就越发现水真是一种非常神奇的物质。比如,磁场能够改变水壶中水垢形成的速度,虽然这一现象已有工业应用,但其原因还没有真正了解,而且在学术界仍有争议。简单的对象更易于研究,日本信州大学(Shinshu University)的 Ichiro Otsuka 和 Sumio Ozeki 正在利用简单系统研究这一现象。他们发现磁场不会改变纯水的物理性质,却能够改变溶解了氧气之后的水的振动谱和电解特性。

他们还发现用磁场处理过的压入气体的水能够影响方解石(CaCO_3)的形成,而同样用磁场处理过的真空蒸馏水,对 CaCO_3 晶体的结晶却没有影响。受暴露在空气或氧气中的水的影响而形成的晶体,其 X 射线衍射图像和扫描电子显微镜图像明显与普通晶体不同,这意味着一种特殊晶体——文石的形成。

他们得出结论,只有当水溶解了氧气,而不是离子化的物质时,才能通过改变其表面的磁通量使水磁化。但他们也承认,从现代科学的观点来看,这一现象仍是难以解释的。

(高凌云译自 *CERN Courier*, 2006 年第 1 期)