



傅立叶变换近红外光谱分析技术 基础介绍



内容



- 什么是近红外?
- 近红外能够干什么?
- 怎样用好近红外?



什么是近红外？



近红外光谱范围

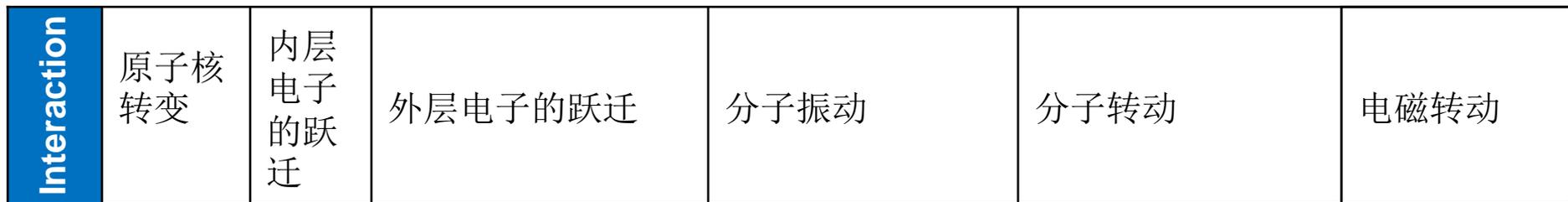
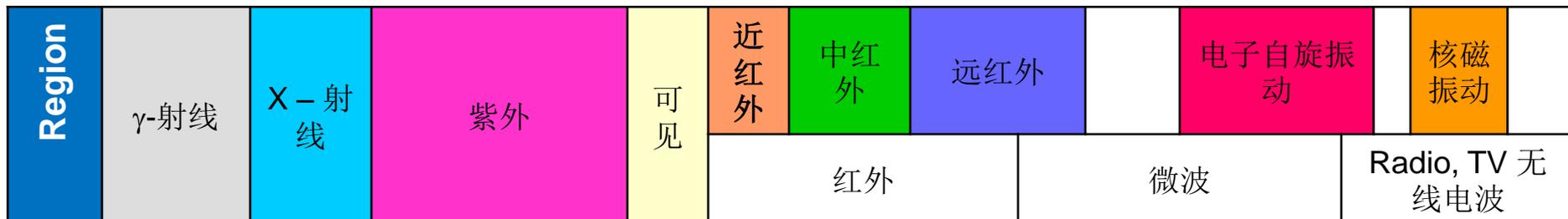


12,800 cm^{-1} (780 nm)



3,960 cm^{-1} (2,526 nm)

Wavelength
(cm^{-1})



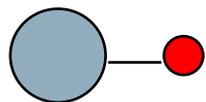
Wavelength
(m)



振动吸收光谱的理论

$$E = E_t + E_v + E_r + E_e$$

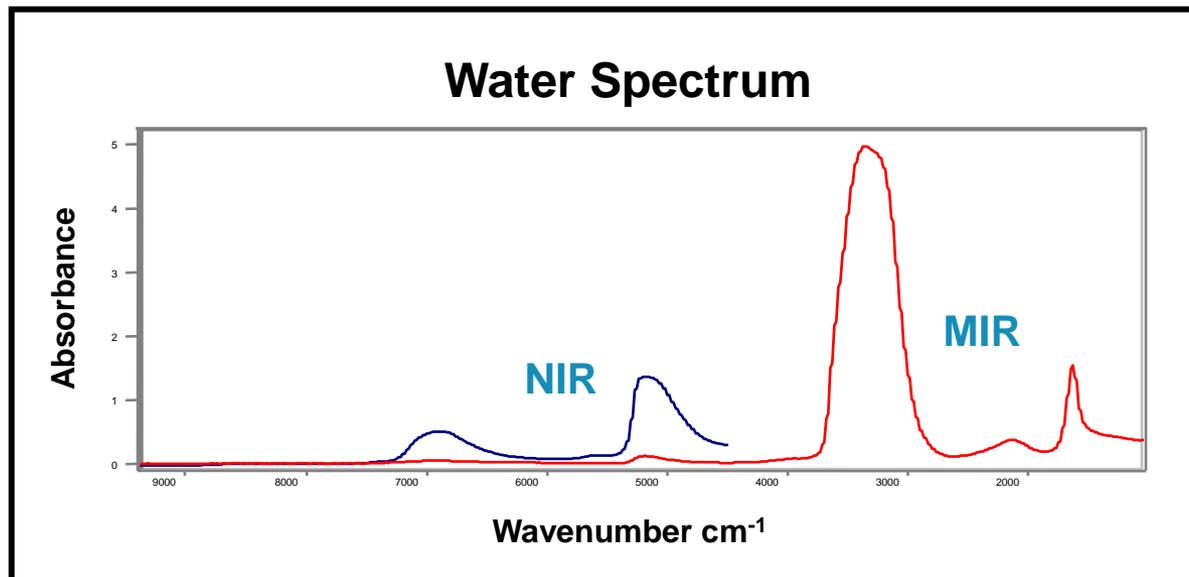
分子能量 平动 振动 转动 电子运动



- 物质内分子有其固定的振动频率
- 当辐射光的能量与跃迁需要的能量不匹配时，物质不吸收此能量。
- 辐射光的能量与振动跃迁能量相同时，辐射光被物质分子吸收。
- 能量接近 E_v 近红外光能量引起分子振动能级的变化，又称振动光谱。

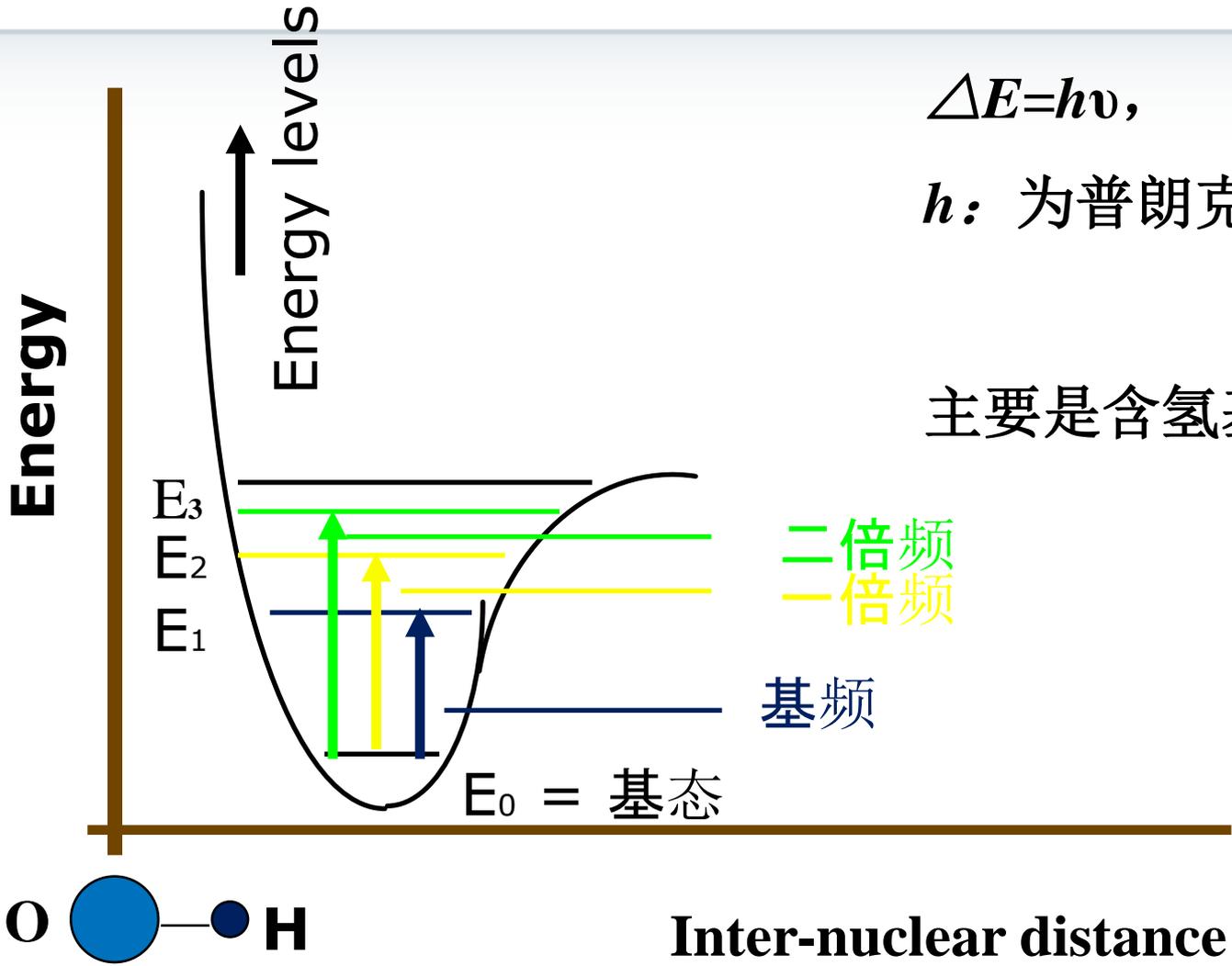
近红外吸收光谱特征

- 物质在近红外谱区的吸收主要包括以下基团基频振动的合频和倍频振动吸收 C-H, N-H, O-H, S-H, C=O, C=C
- 分子振动的基频吸收发生在中红外区, 近红外的合频吸和倍频吸收比中红外弱 1-2个数量级.





近红外光谱产生原理



$$\Delta E = h\nu,$$

h : 为普朗克常数

主要是含氢基团的信息

二倍频
一倍频

基频

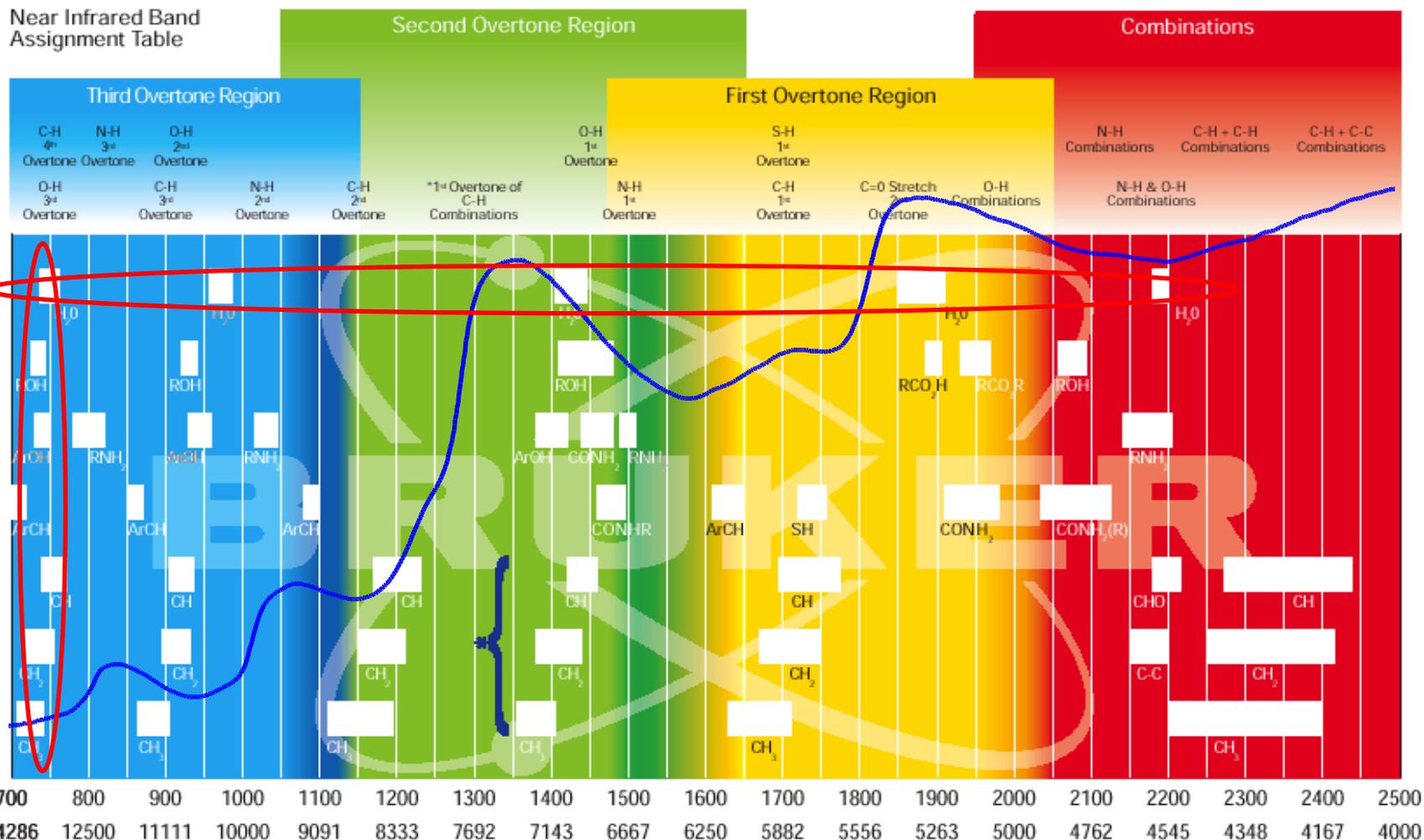
$E_0 =$ 基态

Inter-nuclear distance

不同化合物基团在近红外区的吸收谱带



Near Infrared Band Assignment Table



近红外吸收光谱的特点-复杂、变动、重叠、弱



- 随着基频振动合频和倍频的增加，吸收峰**重叠**的越严重，吸收越来越弱。
- 消光系数**弱**，穿透样品的能力强(最深可达5cm)，所以样品无需预处理，但同时造成背景**复杂**。
- 测定不经过预处理的样品光谱易受样品状态、测量条件等影响，造成光谱的不确定性 (**变动**)。



优点:

- 分析速度快(1分钟内)
- 一次测试可以测定多种成分和指标,同时出结果
- 样品不需预处理、操作简单
- 无浪费、无污染
- 具有很高的精密度
- 分析结果的统计准确度逼近标准方法
- 工业上可以做到实时监控

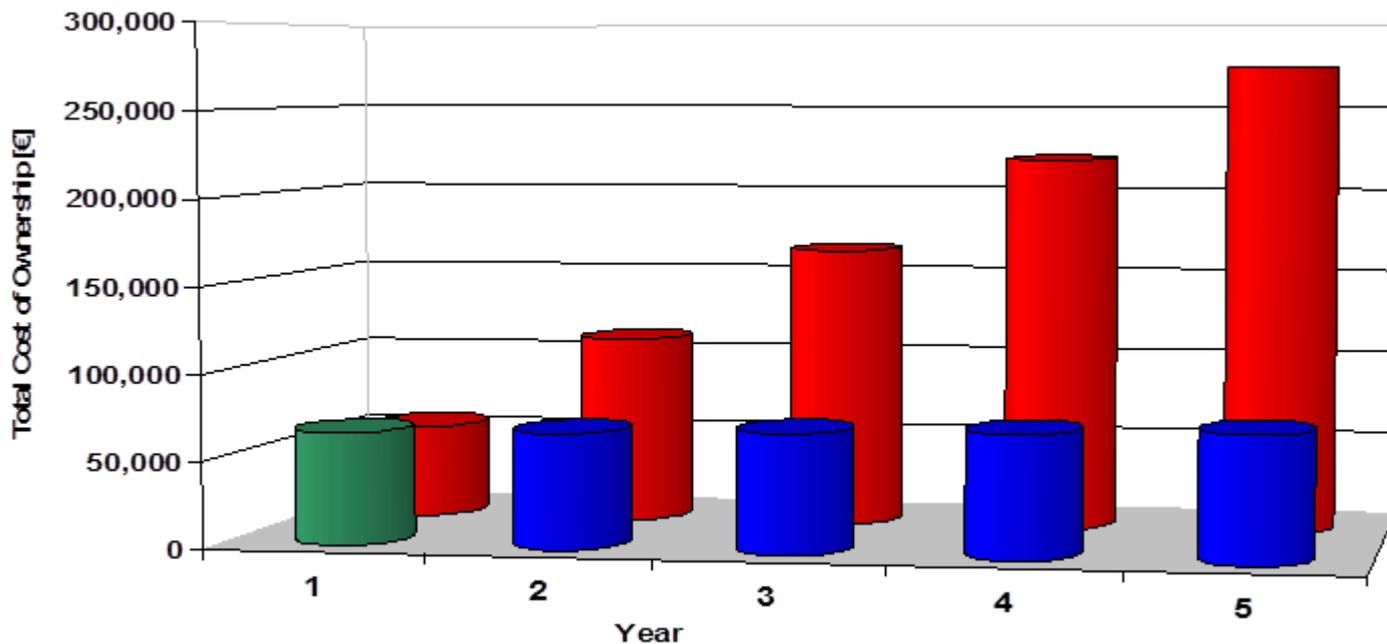
缺点:

- 不是“原始方法”
- 需要大量代表性样品进行化学分析建模
- 检测限较低

“多快好省”

绿色分析技术

实验室分析与近红外分析花费比较

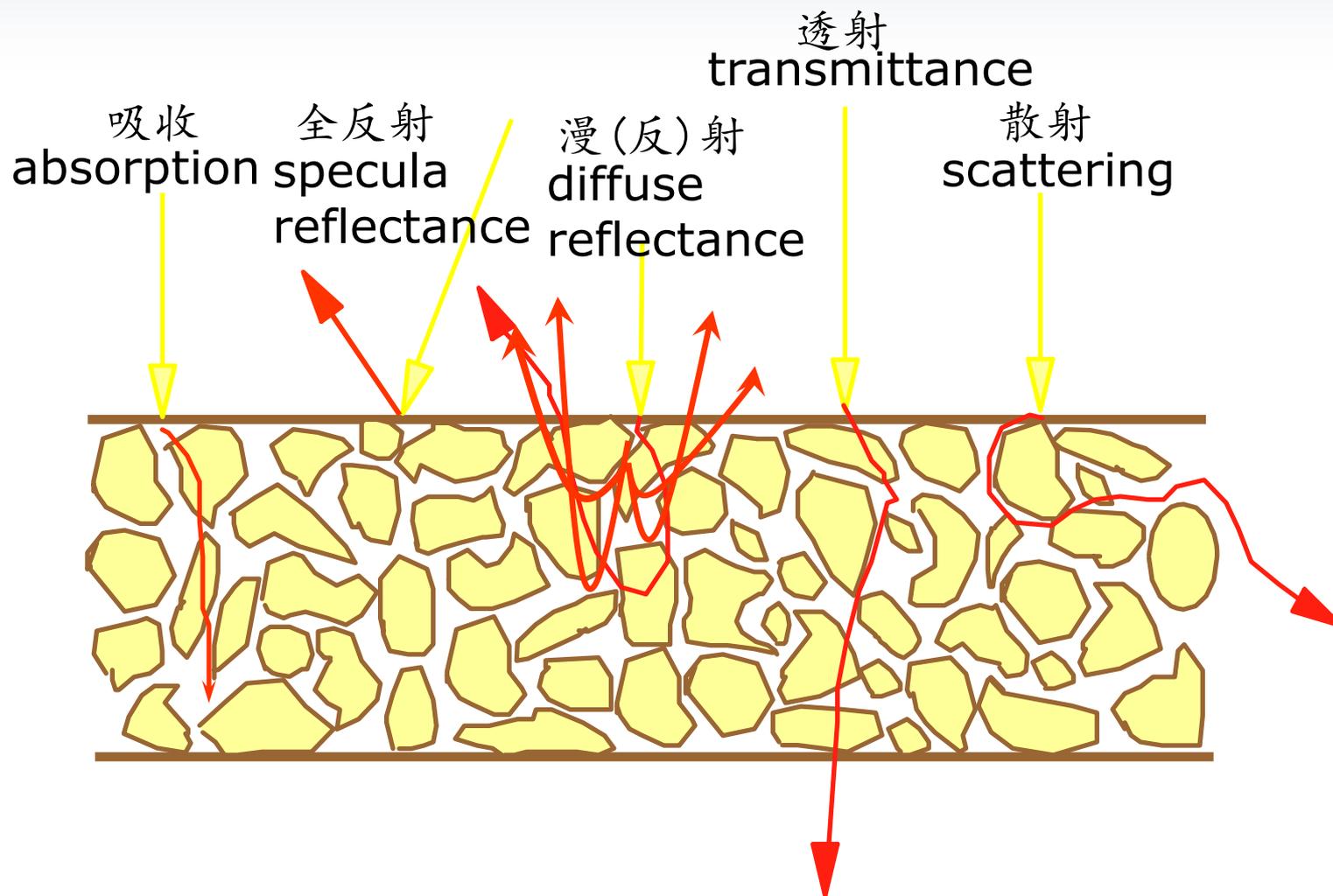


结论：NIR 给出更快的分析结果，更少的化学试剂和其他花费，分析成本大大降低

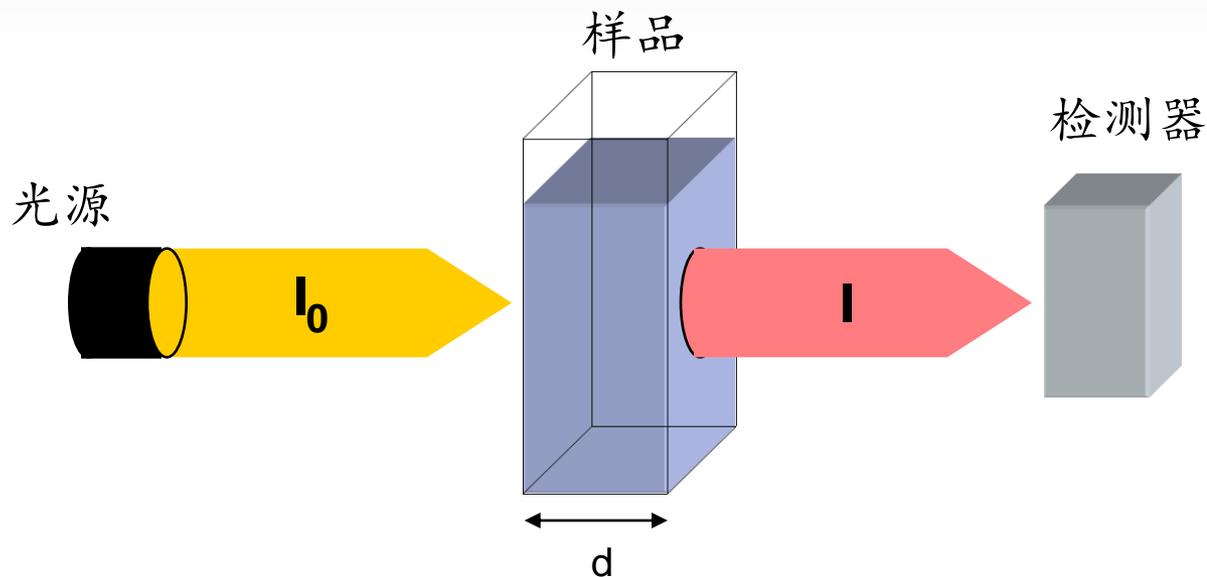
近红外能够干什么？



近红外定量的物理基础-光与物质的相互作用



近红外定量化学基础-朗伯比尔定律



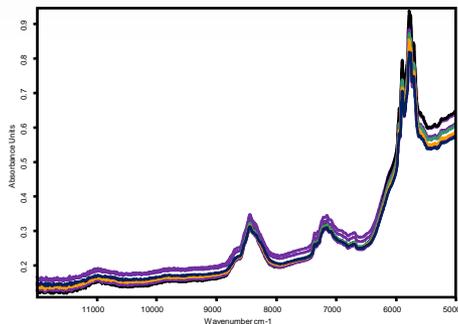
透过率 $T = \frac{I}{I_0}$

吸光度 $A = \log \frac{1}{T} = \varepsilon \cdot c \cdot d$

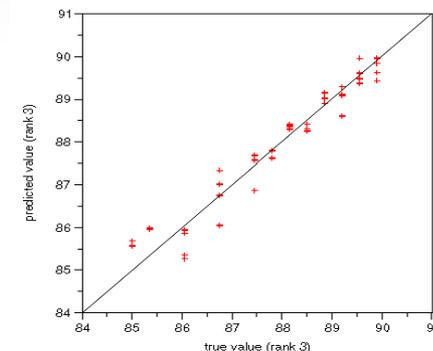
模型建立和样品预测过程



• 建立模型



Component	A	B	C
Units	%	%	%
spectrum1	71.30	7.03	21.67
spectrum2	79.30	3.06	17.64
spectrum3	78.40	8.34	13.26
spectrum4	84.03	4.32	11.65
...
spectrum11	85.02	1.34	13.64
spectrum12	78.34	3.85	17.81



1. 采集光谱

2. 标准方法分析样品

3. 优化、检验和建立模型

• 分析样品



Report	
Sample #081897-049	
Component A	81.55%
Component B	5.38%
Component C	13.06%

1. 测定未知样品光谱

2. 调用模型

3. 预测结果



偏最小二乘法 PLS

◆偏最小二乘法：分别求出样品集光谱矩阵和样品组分矩阵的主成分矩阵，将这两个矩阵相关联，求其线形关系，用所建立的线形函来预测未知样品。（其中的最佳主成分矩阵的维数采用内部交叉检验来得出）

第一步，矩阵分解，其模型为：

$$X=TP+E$$

$$Y=UQ+F$$

第二步，将T和U作线性回归

$$U=TB$$

预测时，先求出未知样品X矩阵的T未知，再按下式计算浓度

$$Y_{\text{未知}} = T_{\text{未知}} BQ$$



偏最小二乘法 PLS

优点:

- ◆ 充分提取样品光谱的有效信息
- ◆ 消除了线性相关的问题
- ◆ 考虑了光谱矩阵与样品成分矩阵之间的内在联系，模型更稳健
- ◆ 适合于复杂分析体系。

世界上近红外定量分析商品化软件中最流行的算法

缺点:

- ◆ 计算速度较慢，计算过程较繁琐，需要多次迭代
- ◆ 模型建立过程复杂，较抽象，较难理解

应用领域



食品领域

酒制品
葡萄酒、白酒、啤酒
饮料（可乐、果汁等）
调味品（酱油、醋等）
烘焙食品（饼干、面包等）
乳制品
蜂蜜
食用油
肉类、香肠等



农牧领域

饲料
水稻、小麦等各类谷物
水果、蔬菜
咖啡
茶叶
土壤



石化领域

调和、重整等工艺过程
石脑油
汽油
柴油
航煤
润滑油
重油



化工领域

聚合物
多羟基化合物



制药领域

原料检测
混合
浓缩
提取
成品检测



其它领域

制糖
烟草
纺织
造纸
煤炭
生物化工

开展行业：药品行业，石油化工，烟草行业，食品行业，饲料行业等，车载应用，在线应用，离线应用。

分析样品的形状



- 液体
- 乳浊液
- 糊状物
- 树脂



- 颗粒
- 种子



- 粉末
- 结晶



- 药片
- 管型瓶



- 纸张
- 薄片
- 涂层

Bruker近红外光谱仪



- MPA 多任务近红外光谱仪
- MATRIX 工业现场近红外光谱仪
- Tango 新一代近红外光谱仪



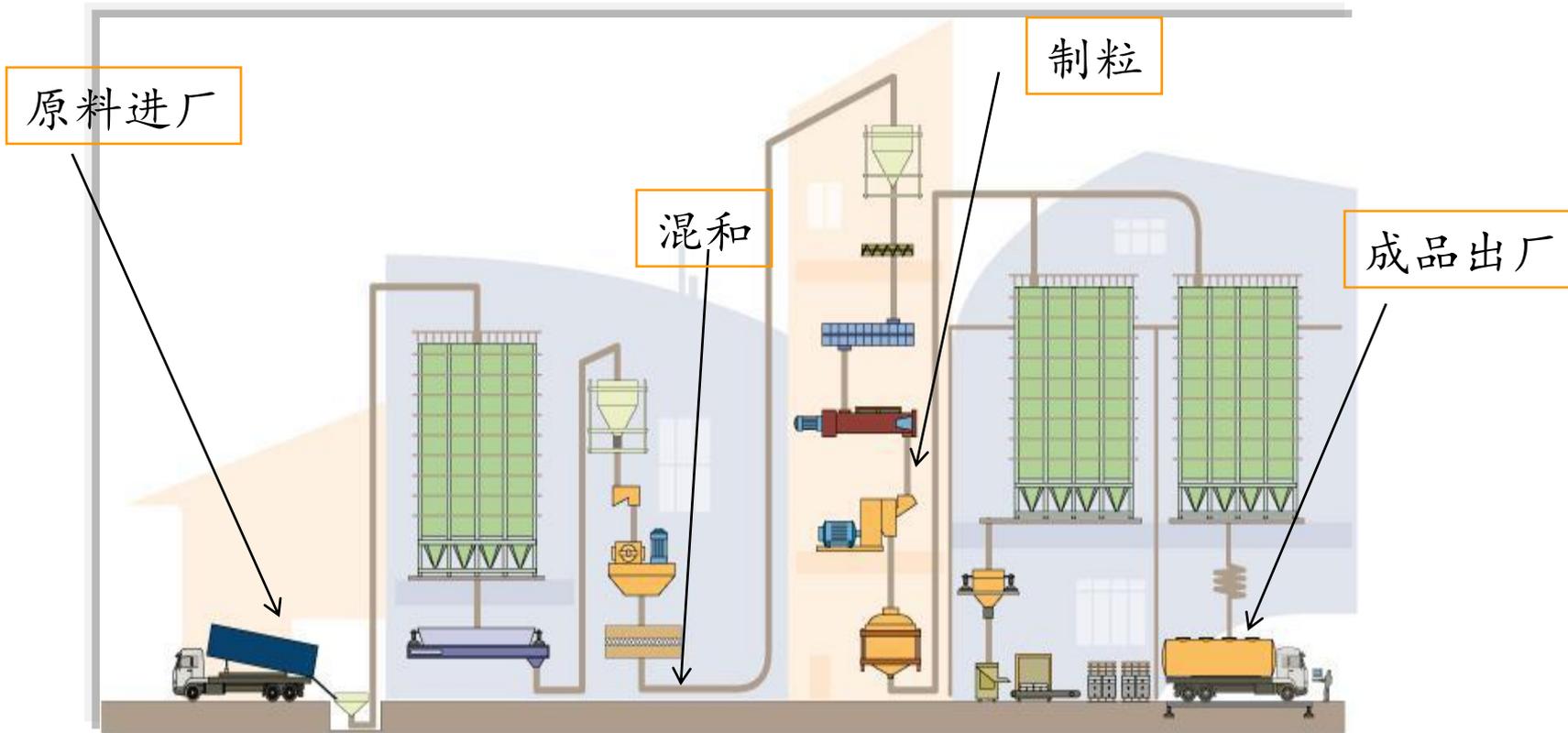
R&D 100 金奖产品组合

在饲料领域的检测对象



- 原料及成品的营养成分：水分、蛋白、脂肪、纤维、灰分、Ca、P、盐分等；
- 氨基酸、可消化氨基酸、代谢能等。

近红外在饲料工业中的应用



NIR技术目前在饲料工业上的应用



检查所有进厂的原料：

- 创造更好的使用原料机会，如根据蛋白含量，原料装入不同储存塔
 - 准确配方，减小安全系数范围，降低成本，避免污染，减小风险
 - 给供应商家压力…
 - 拒绝货源如果与其提供的指标不符
 - 要求降价如果与其提供的指标不符
- ⇒确保得到货真价实的原料！

NIR帮助实现了对供货样品迅速的分析，在到货卸载前就得到结果，消除不可靠的供货商，与可靠供货商建立紧密的联系

NIR技术目前在饲料工业上的应用



检查所有出厂的成品:

- 在原料来源中可能出现的问题均可出现在成品，因此：
 - 实现每一批成品验货出厂
 - 确保每一批成品符合预算的营养水平
 - 确保发出的每一批成品货真价值，无客户抱怨
 - 改进畜群生产性能一致性
- NIR快速的分析帮助实现了成品装车出厂前的对货验证，质量保证…

在线分析案例



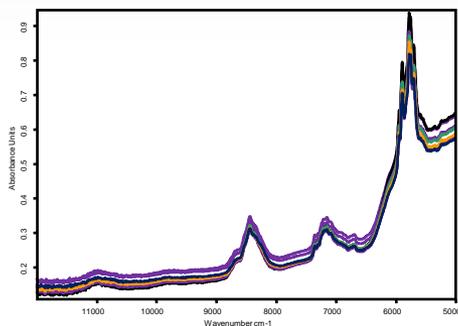
怎样用好近红外？



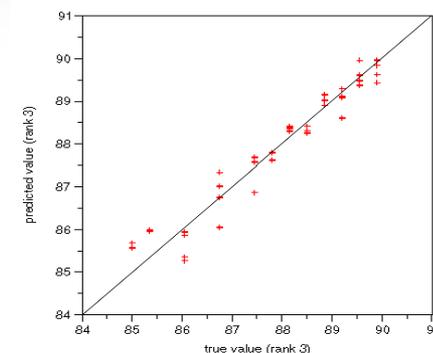
模型建立和样品预测过程



• 建立模型



Component	A	B	C
Units	%	%	%
spectrum1	71.30	7.03	21.67
spectrum2	79.30	3.06	17.64
spectrum3	78.40	8.34	13.26
spectrum4	84.03	4.32	11.65
...
spectrum11	85.02	1.34	13.64
spectrum12	78.34	3.85	17.81



1. 采集光谱

2. 标准方法分析样品

3. 优化、检验和建立模型

• 分析样品



Report	
Sample #081897-049	
Component A	81.55%
Component B	5.38%
Component C	13.06%

1. 测定未知样品光谱

2. 调用模型

3. 预测结果

近红外分析技术的难点和技术策略



近红外分析是属于从**复杂、重叠、变动**的光谱中来提取**弱信息**的技术

应用化学计量学的方法来建立相应的**数学模型**来解决上述困难

建立**优秀**数学模型存在的一系列困难

可靠性、稳定性及动态适应性

- 好的仪器
- 规范的测量操作标准
- 优秀的分析软件
- 准确的化学值测定水平
- 优秀的操作人员

模型还要进行不断检验、修正、转移

选择一台性能可靠和先进的近红外



- **波长范围**：影响定标曲线的分析能力（如氨基酸含量）及与全球公司高级定标曲线（氨基酸，可消化氨基酸，代谢能）的兼用性
- **波长/波速的准确性**：影响定标曲线的稳定性，可靠性及维持定标曲线的费用
- **分辨率**：影响仪器本身和仪器之间的校正
- **仪器自身和仪器之间性能的稳定性，重复率和重现率**：影响定标曲线的推广应用，及仪器校正的准确性
- **仪器耐受外界环境变化的能力及抗震动/移动的能力**
- **仪器的维持/修理费用**

近红外仪器发展历程



滤光片

光栅

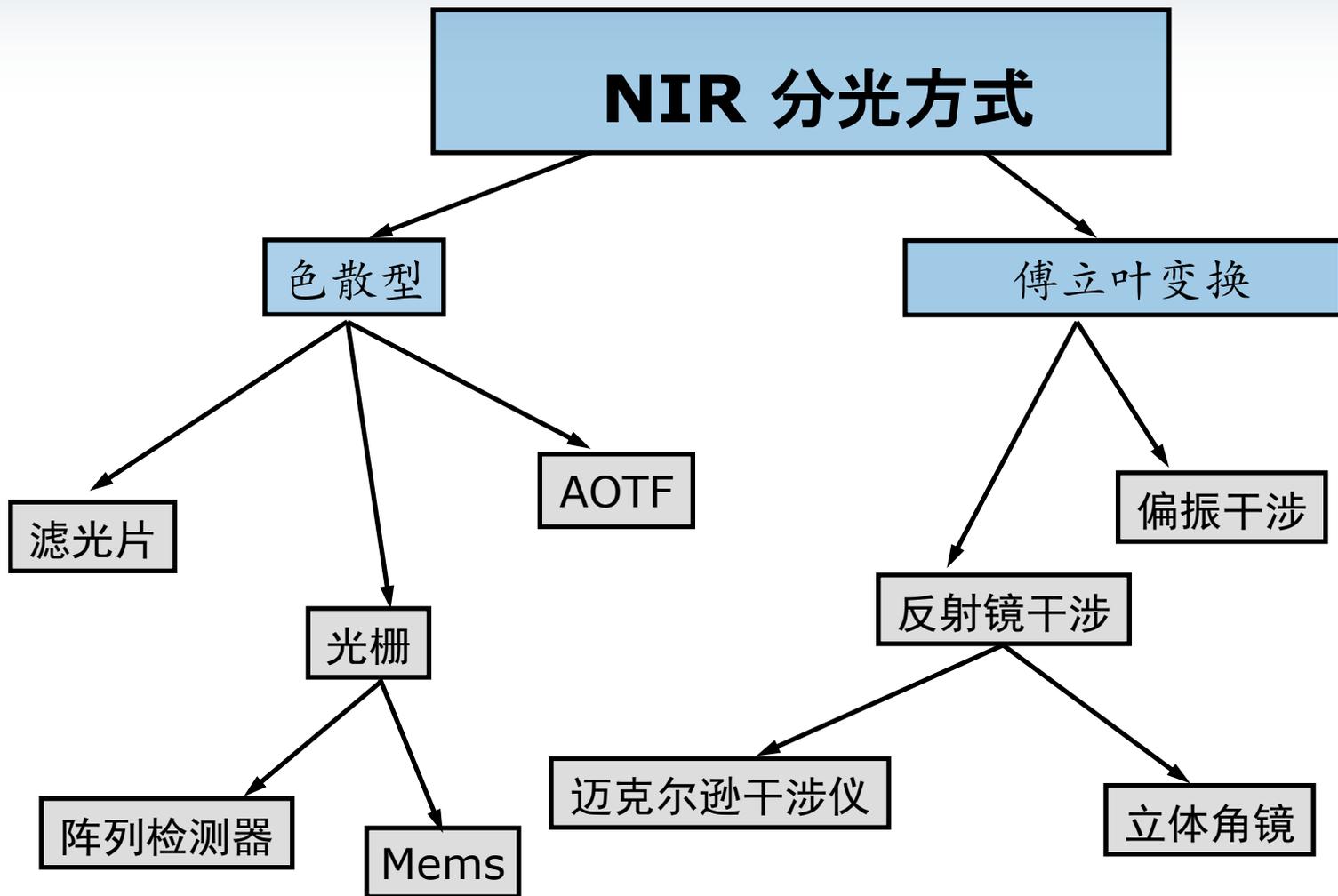
声光调制

二极管阵列

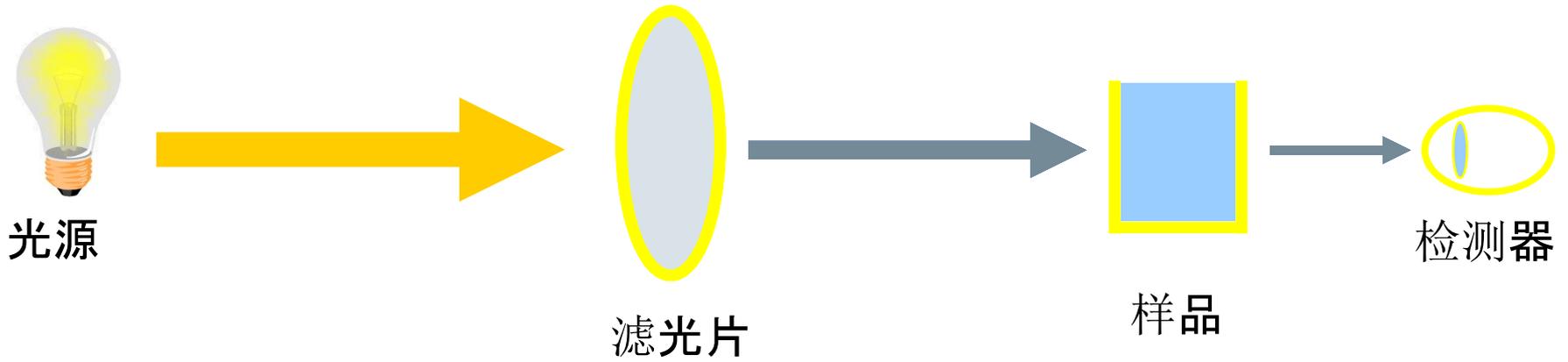
偏振干涉

傅立叶变换





滤光片型仪器





滤光片型仪器的优缺点

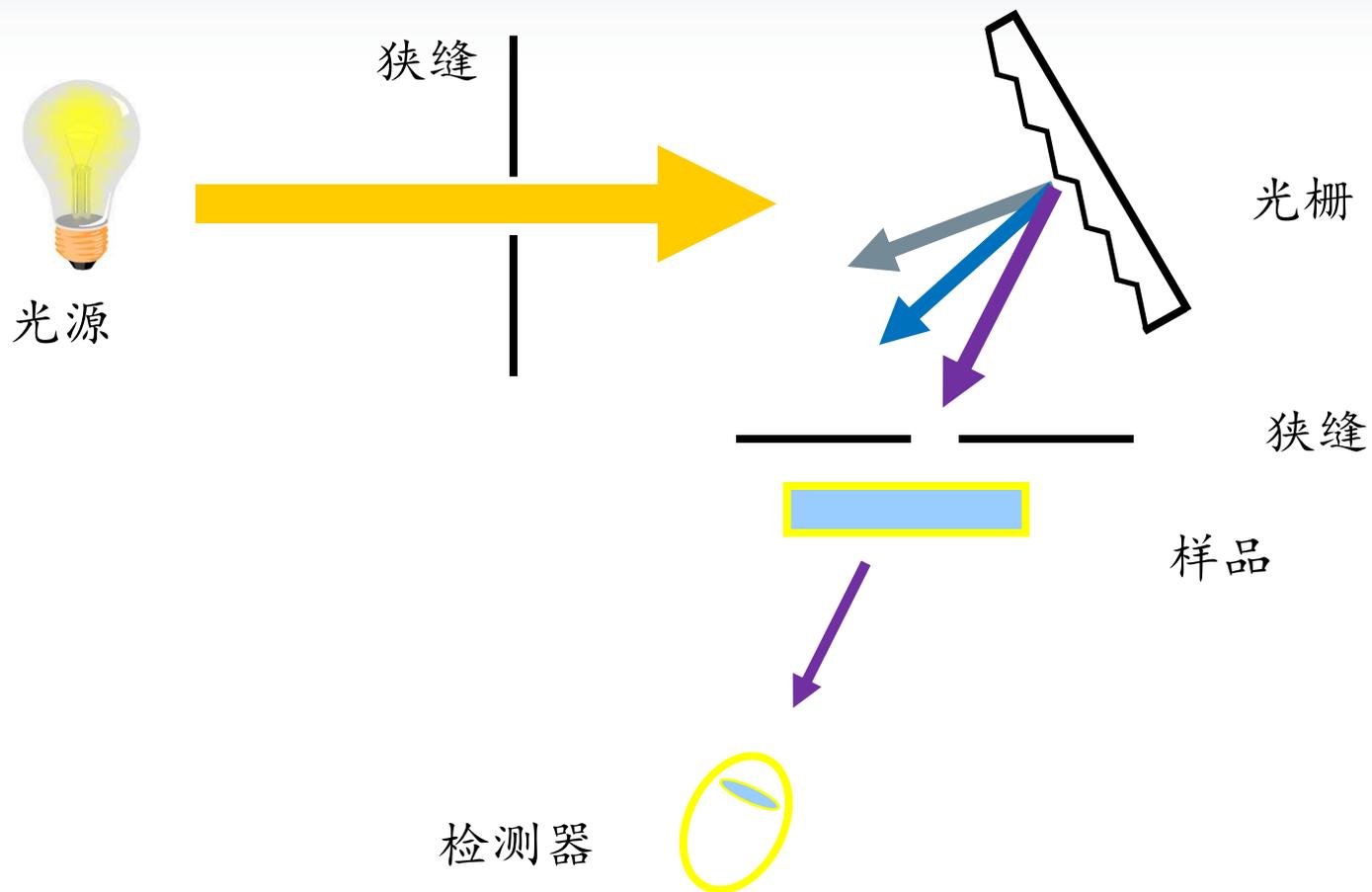
优点：

1. 制造成本低，推广面大；
2. 体积小，可以便携。

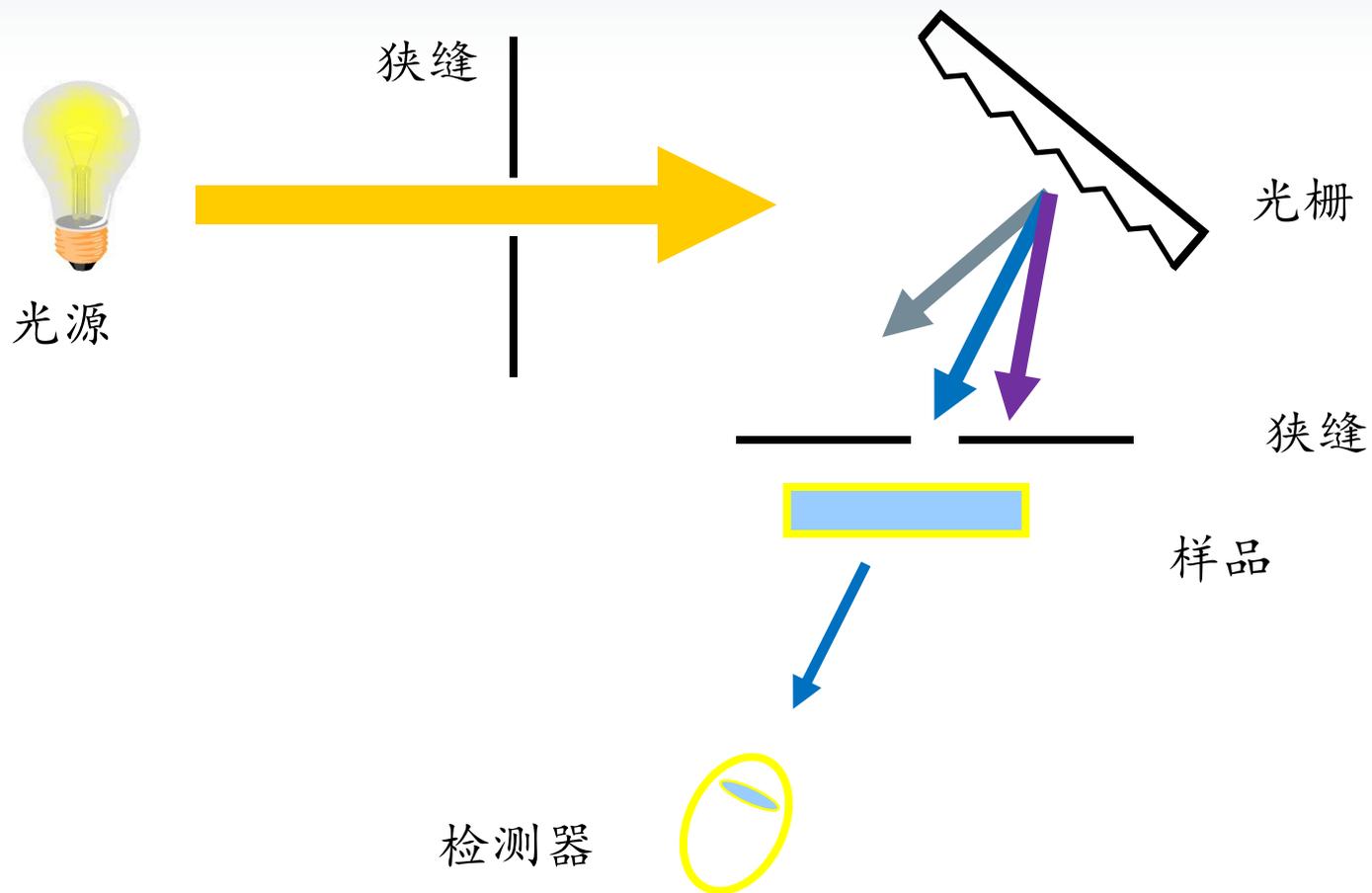
缺点：

1. 滤光片的带宽较宽（一般10nm）。
2. 滤光片透光的光谱中心点难以保证。
3. 同一波长滤光片的带宽和透过率难以保证一致。
4. 信息量少，只能作为专用仪器。
5. 得到的不是连续光谱，不能对光谱进行预处理（如平滑、求导等）。

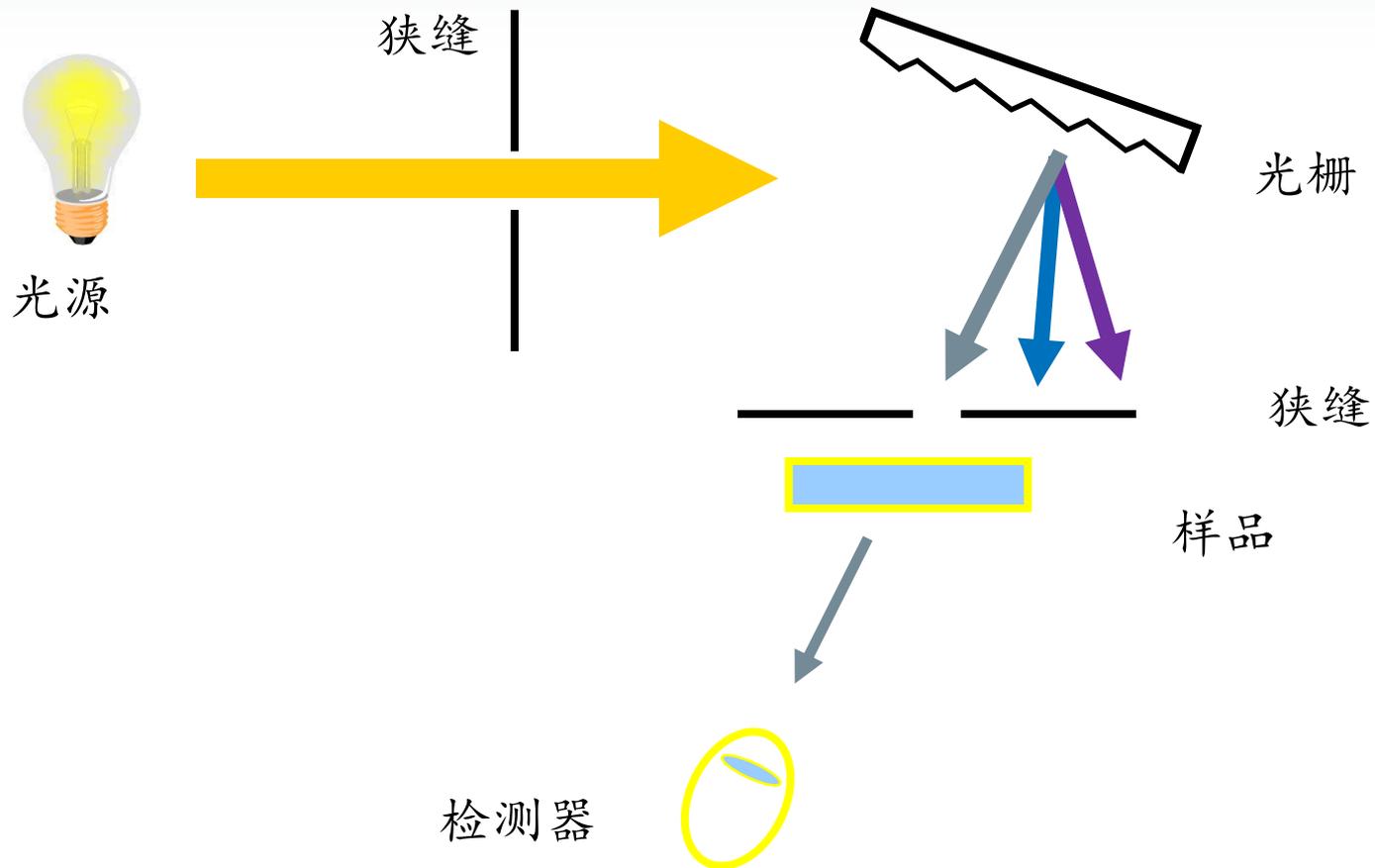
光栅扫描型



光栅扫描型



光栅扫描型





光栅型仪器的优缺点

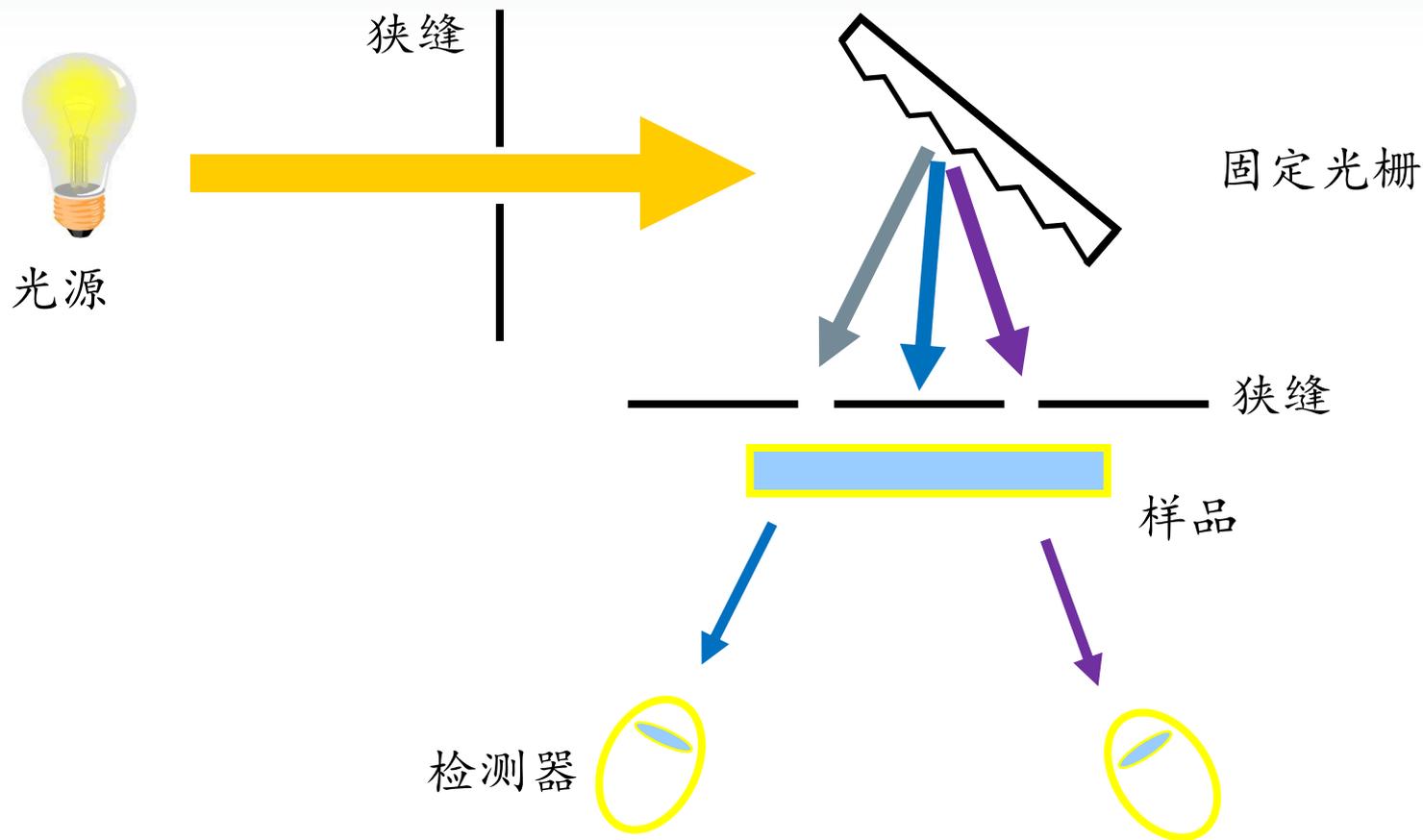
优点：

1. 结构不复杂，容易制造。
2. 连续光谱仪，可以作为研究级仪器。

缺点：

1. 使用单色器，狭缝的限制使其分辨率和灵敏度不够高。
2. 波长准确度使用外部校准，加之分辨率低，波长准确度差（最好为 $\pm 0.2\text{nm}$ ）。
3. 使用单色器对光路要求严格，仪器扩展能力受到很大的限制。
4. 自然界的杂散光会影响测试结果。
5. 由于分光需光栅转动，扫描速度慢。

固定光栅扫描型





阵列检测器型的优缺点

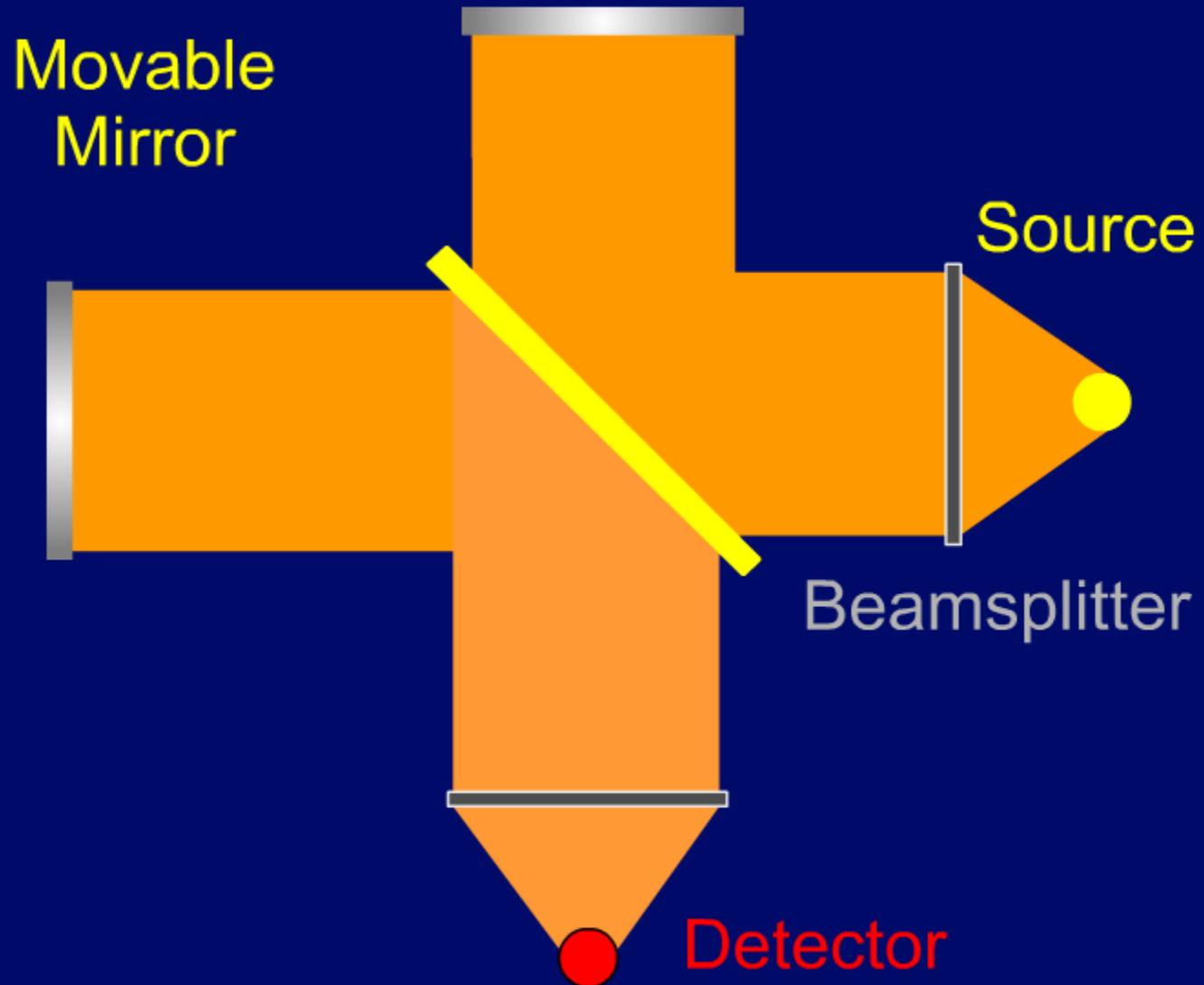
优点：

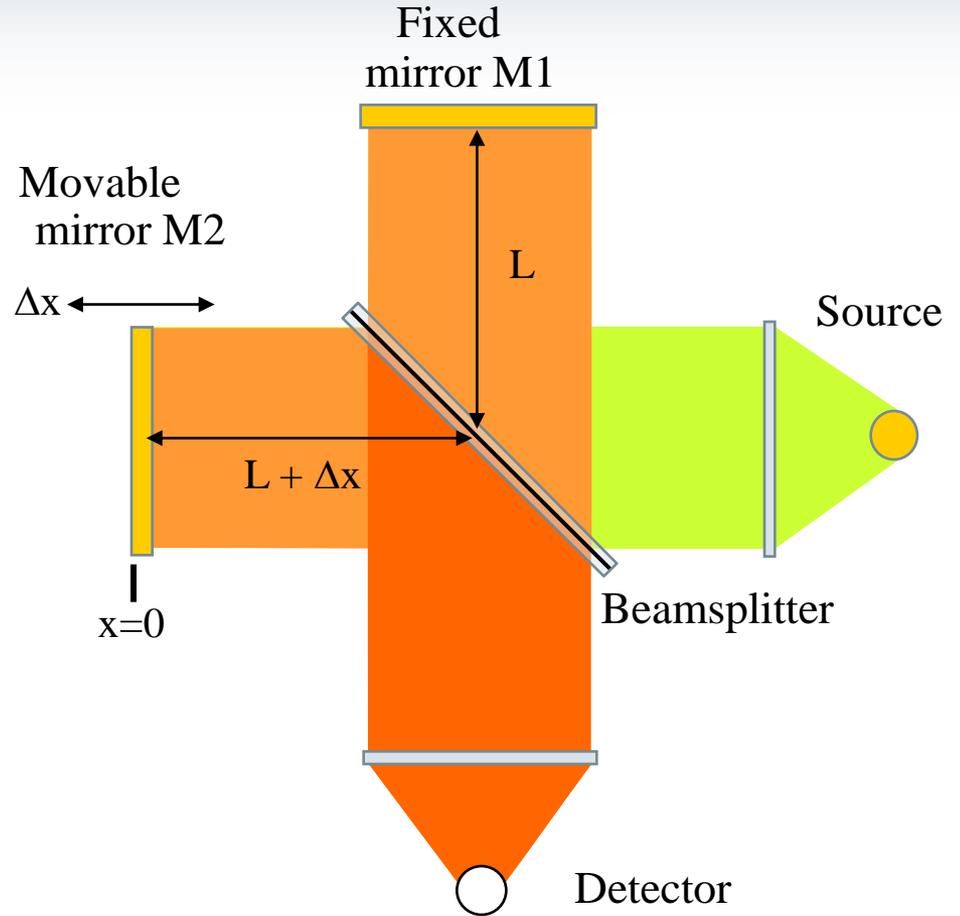
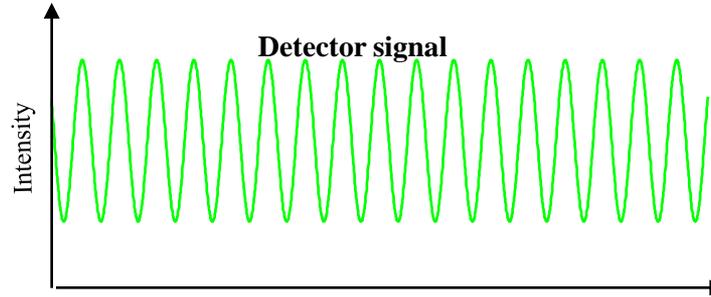
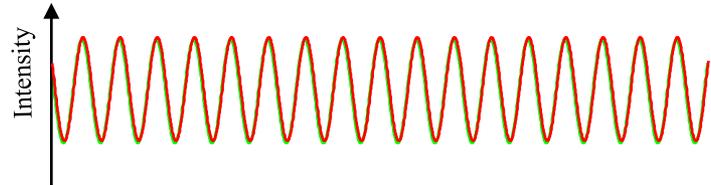
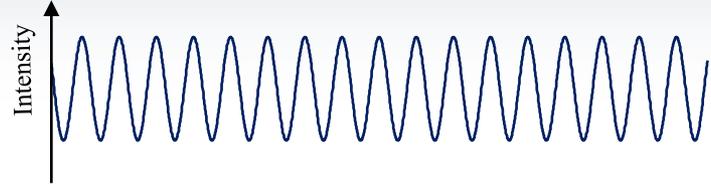
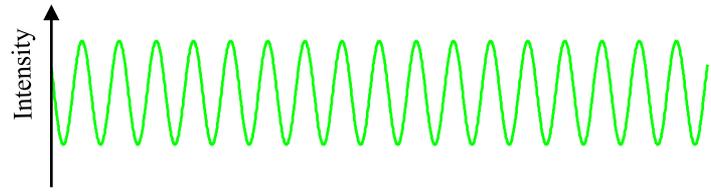
1. 无移动光学部件，易实现小型化。
2. 扫描速度快，适合现场分析。

缺点：

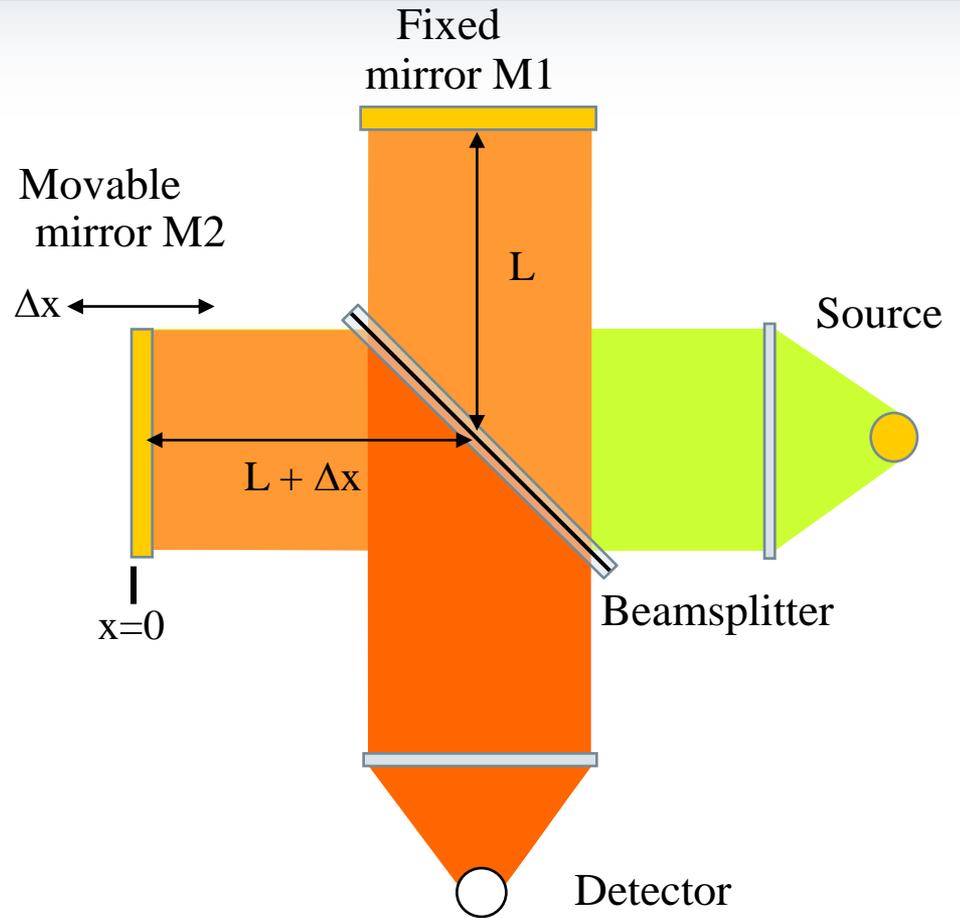
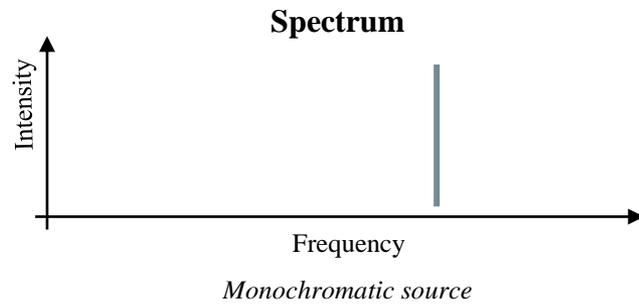
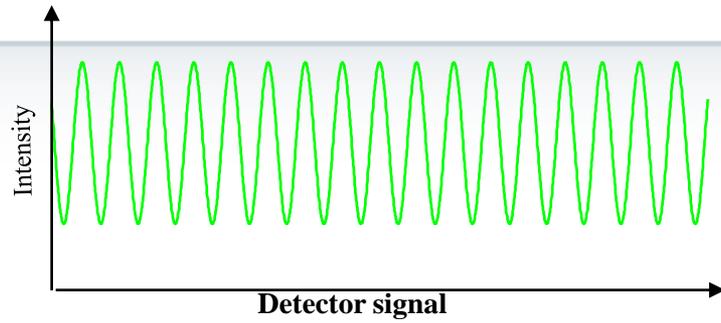
1. 分辨率较低。
2. 一致性比固定光栅更难保证。

Michelson Interferometer

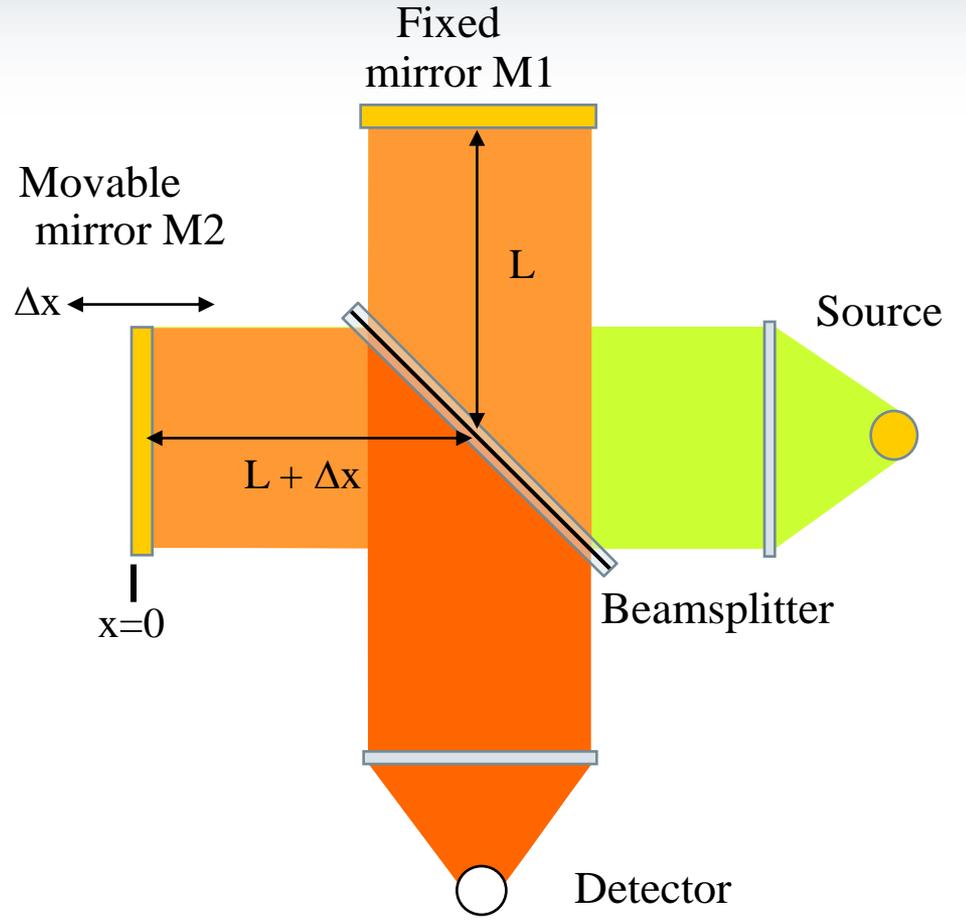
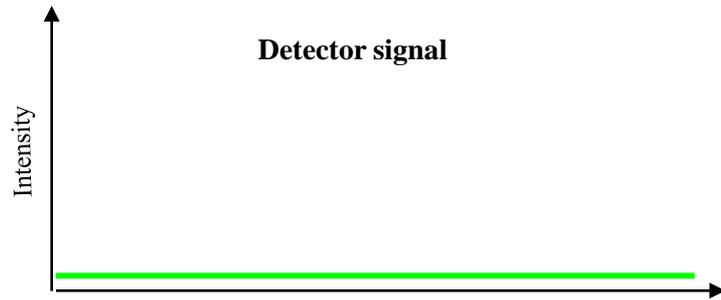
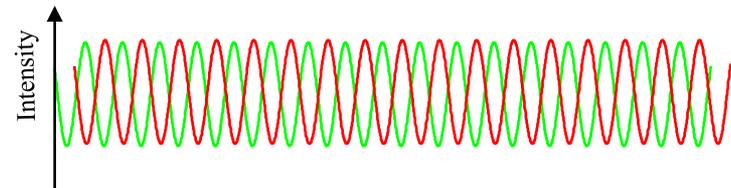
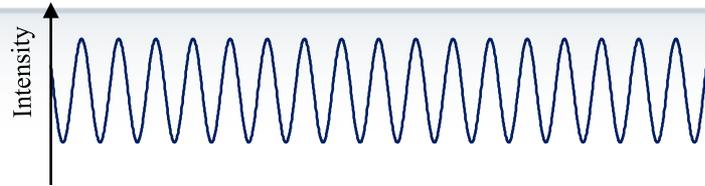
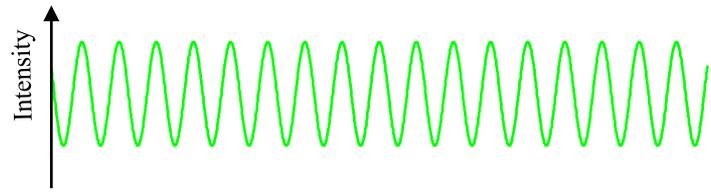




Michelson interferometer



Michelson interferometer

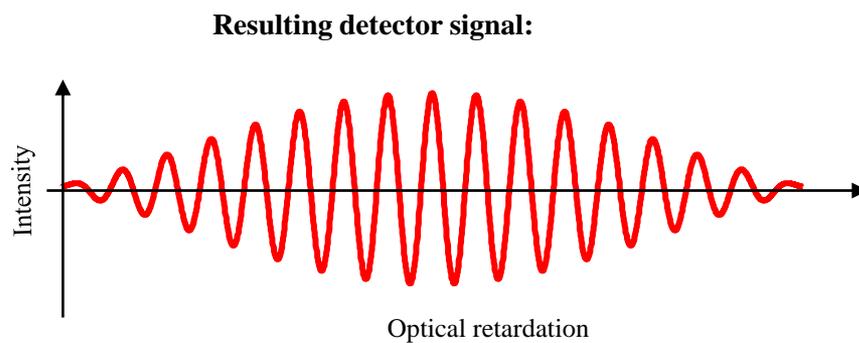
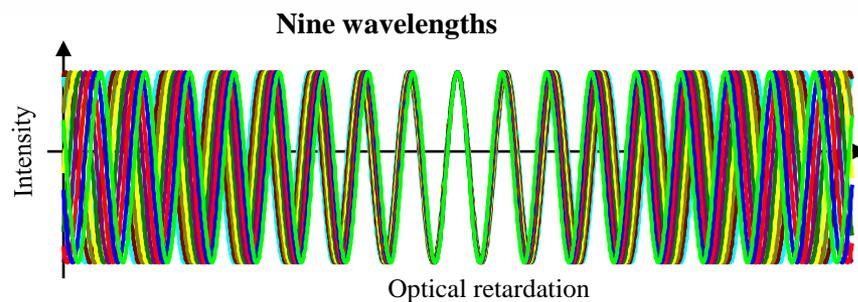
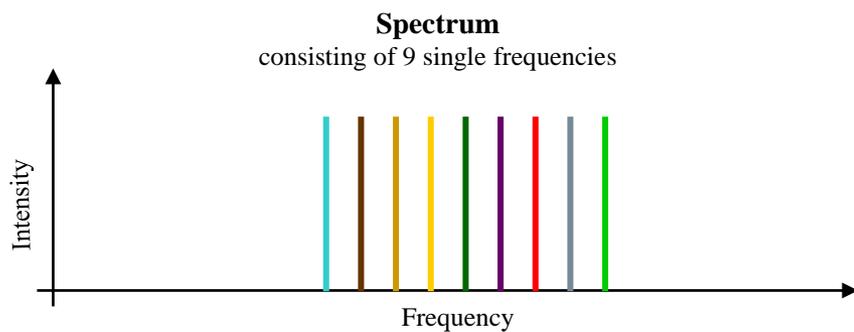


Michelson interferometer

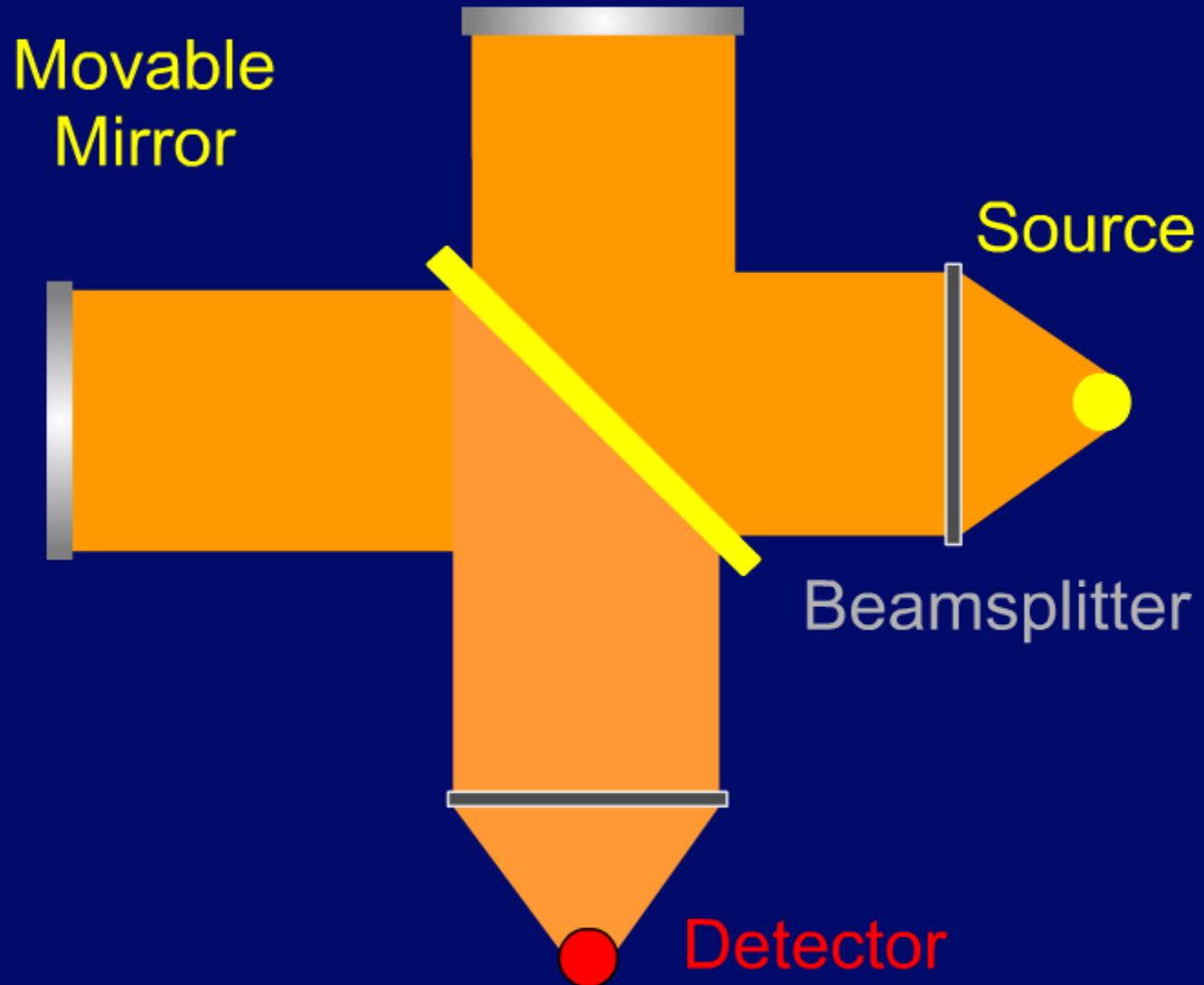
傅立叶变换原理



Origin of the interferogram



Michelson Interferometer



傅立叶变换近红外仪器（FT-NIR）的优缺点



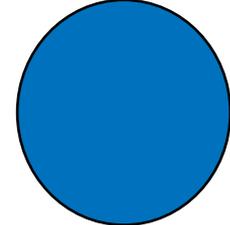
优点：

1. 光通量大，灵敏度高，高信噪比。
2. 高分辨率。
3. 高测量精度。
4. 测量速度快。
5. 。 。 。

狭缝



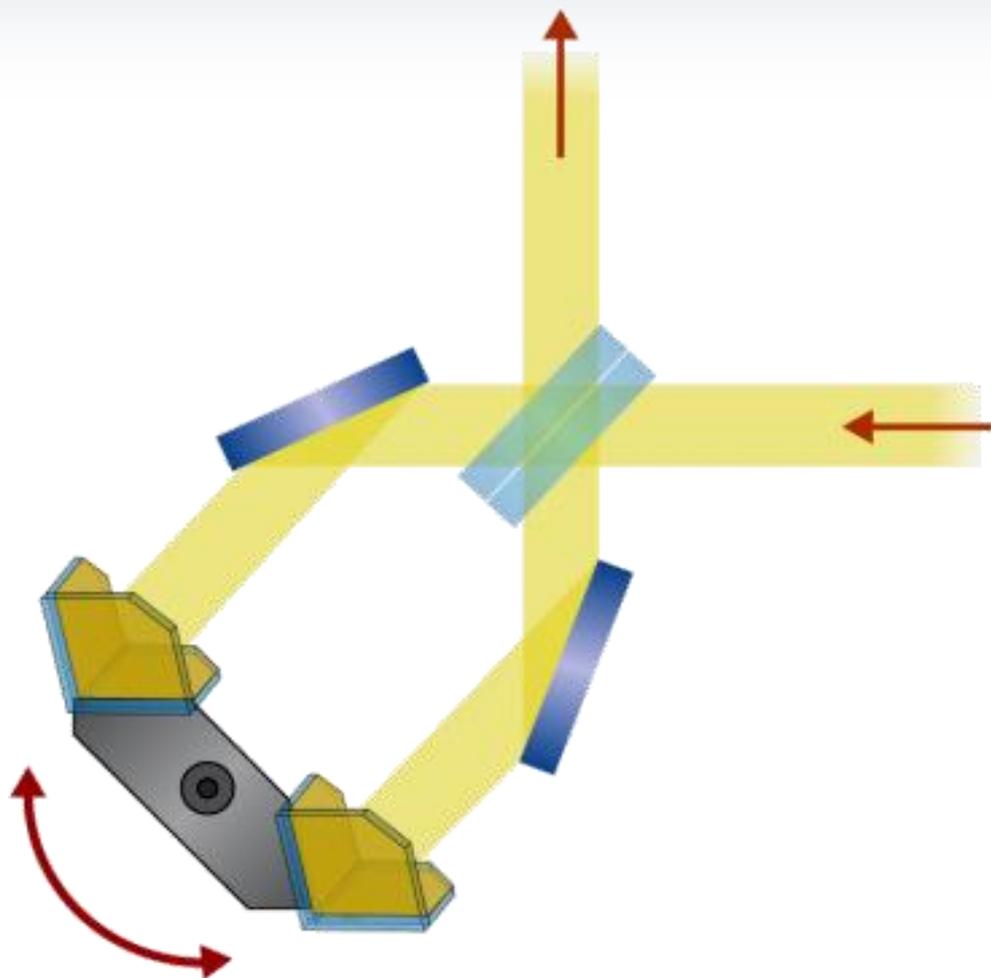
光阑



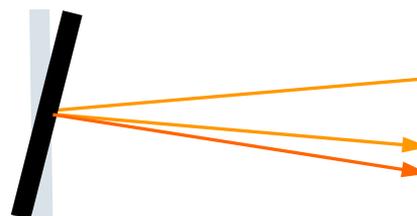
缺点：

1. 平面反射镜，如果在快速扫描过程中发生晃动和偏转，造成干涉信号降低，灵敏度下降。

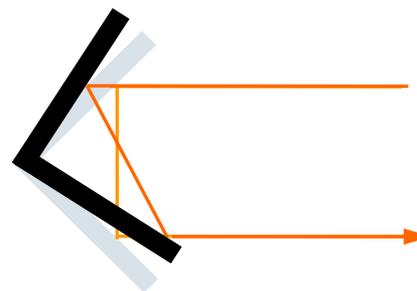
立体角镜



□ 平面镜偏转



□ 立体角镜偏转





为什么需要高分辨率?

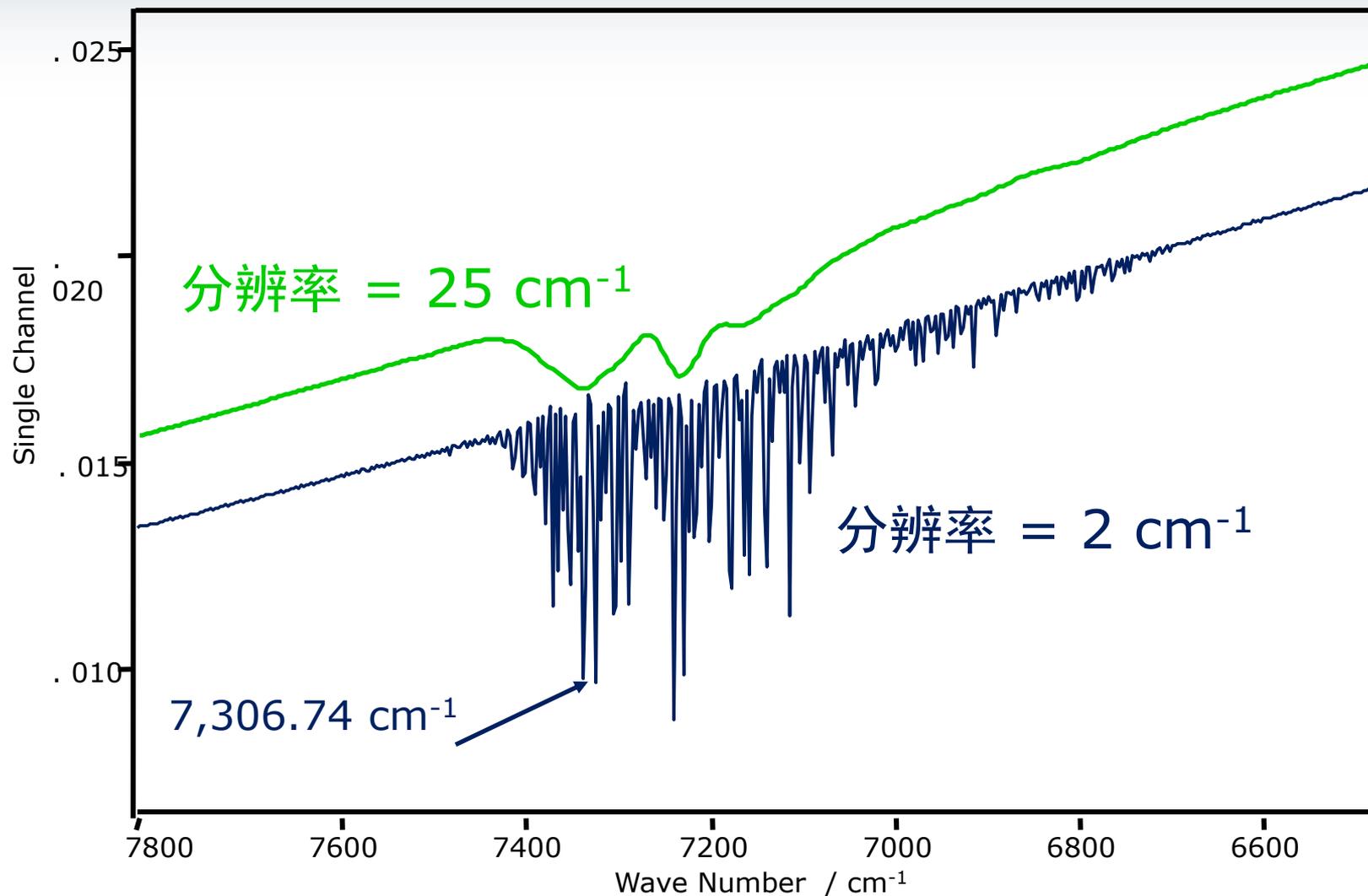
保证x-轴准确度

- 波长重现性: 0.04 cm^{-1}
- 波长准确度: 0.1 cm^{-1} (0.01nm)

X-轴稳定性的关键作用

- 保证模型永久稳定可靠
- 保证预测结果长久可靠
- 保证模型直接传递的关键

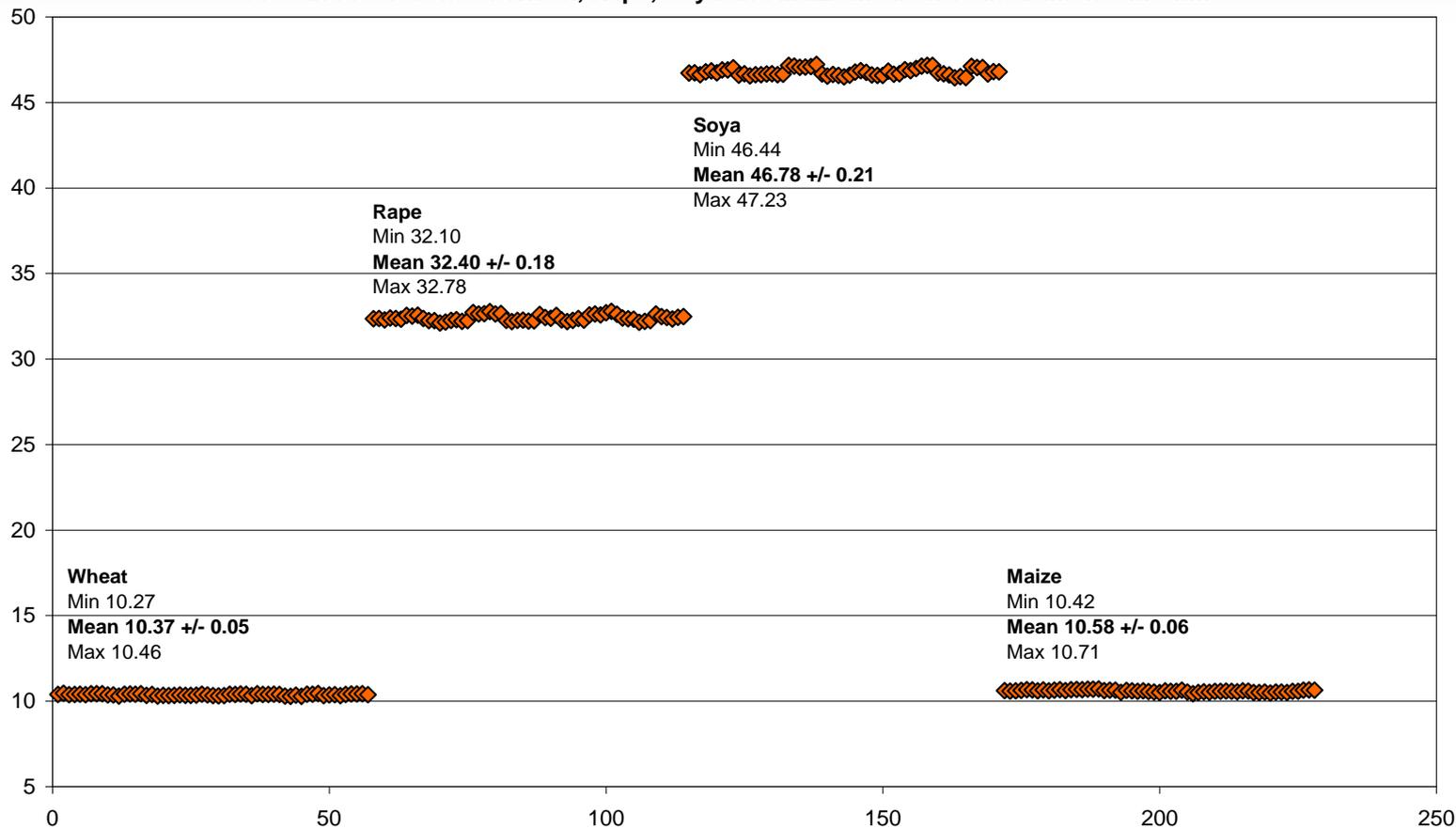
水蒸气的吸收 校正波长准确性 精确度



19台 MATRIX-I 上的结果



Protein Predictions of Wheat, Rape, Soya and Maize Meal on 19 instruments in China



仪器出厂前密封性能测试



打压到15个
大气压，10
分钟仪器内
部压力不能
低于5个大
气压。

扫描过程中进行摔打实验



1、选择分析样品的近红外附件

液体样品要选择不同光程的比色皿：

颜色深、吸收强的样品，光程短；颜色浅、吸收弱，光程长。

固体样品要根据粒径大小、均匀程度选择：

粒径大、不均匀的样品应选择扫描面积大的样品附件。

粒径小、均匀的样品应选择扫描面积小或大的样品附件。

2、光谱扫描的参数

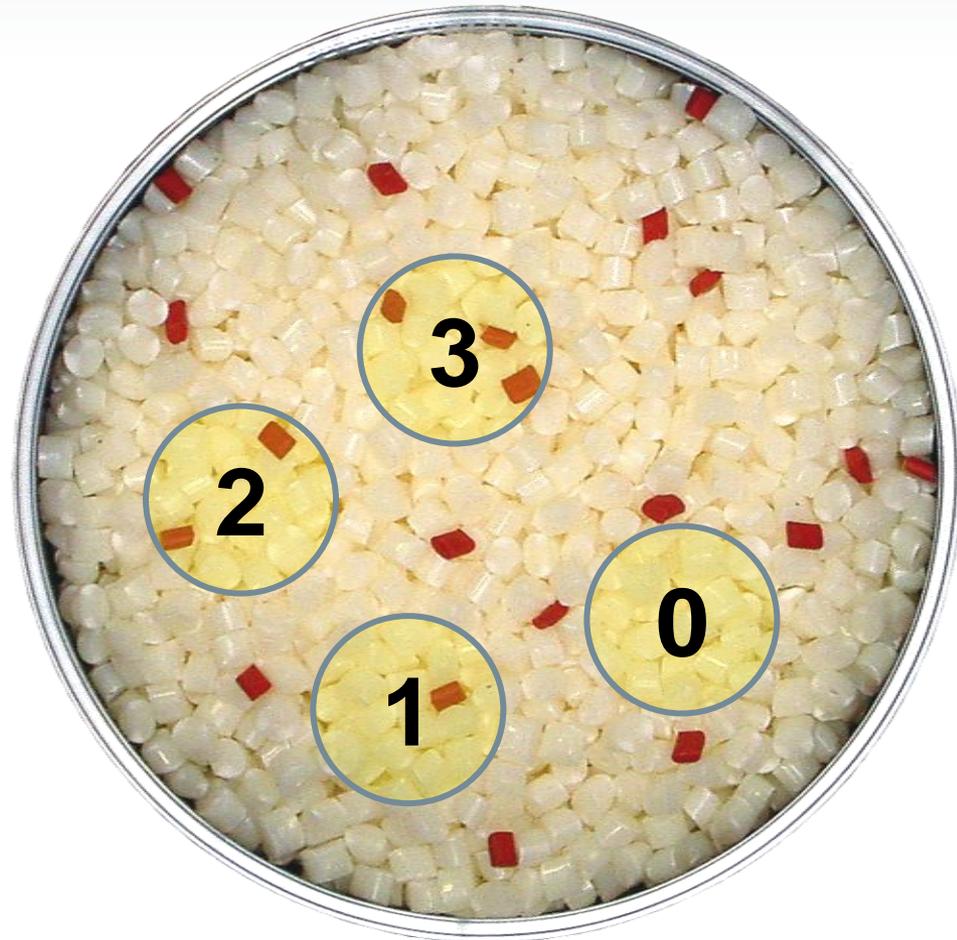
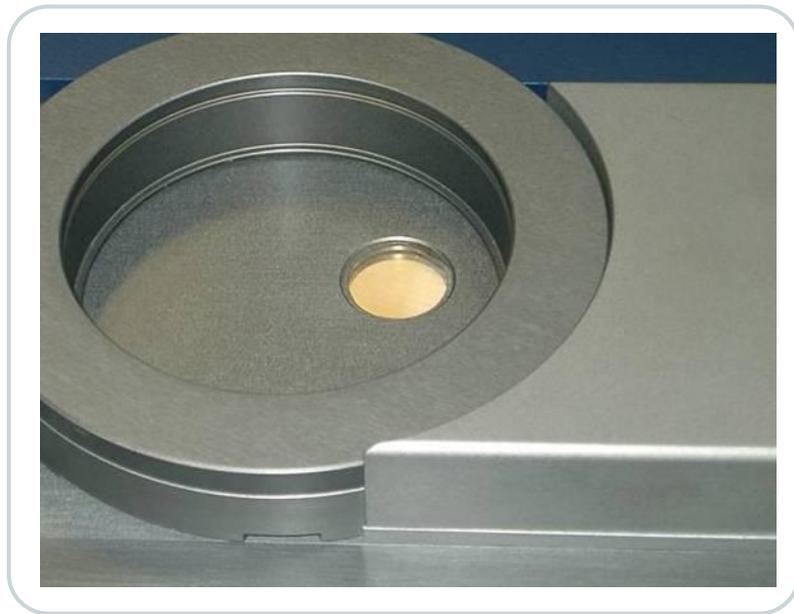
分辨率、扫描次数、光谱范围。

3、规范操作步骤

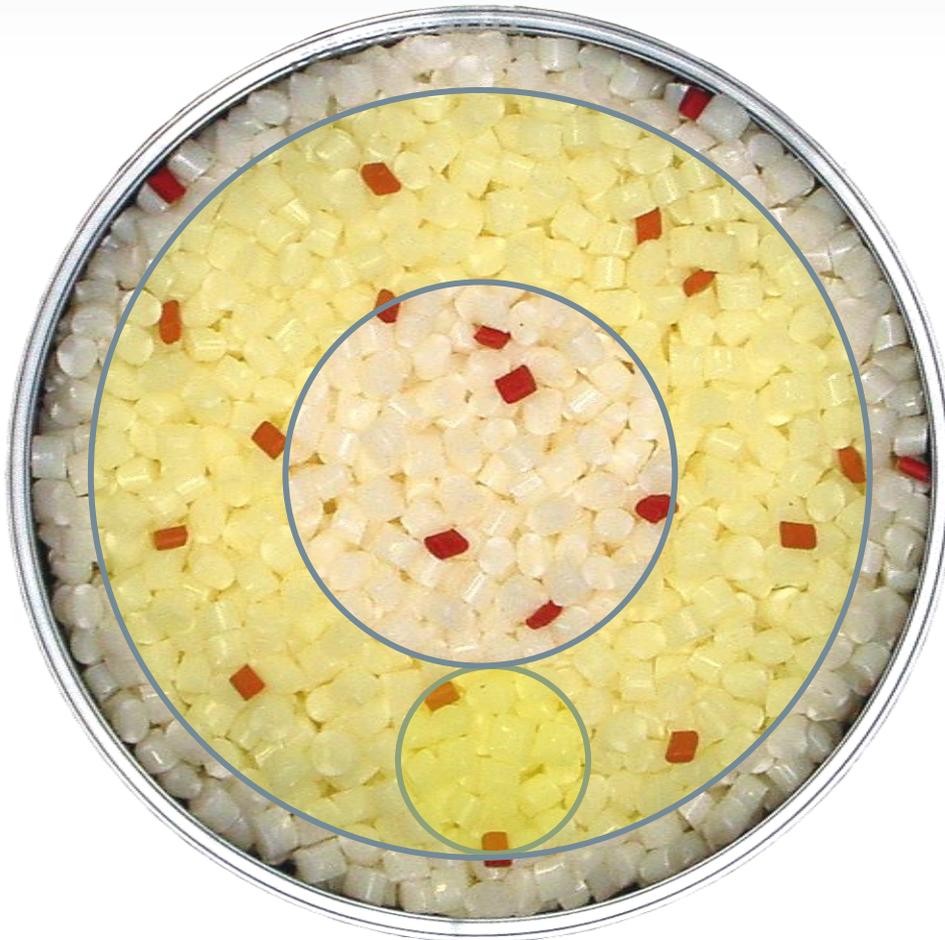
特别对固体样品要保证装样的一致性。

最终目的：得到稳定的高质量光谱

用样品旋转器和积分球测定不均匀样品

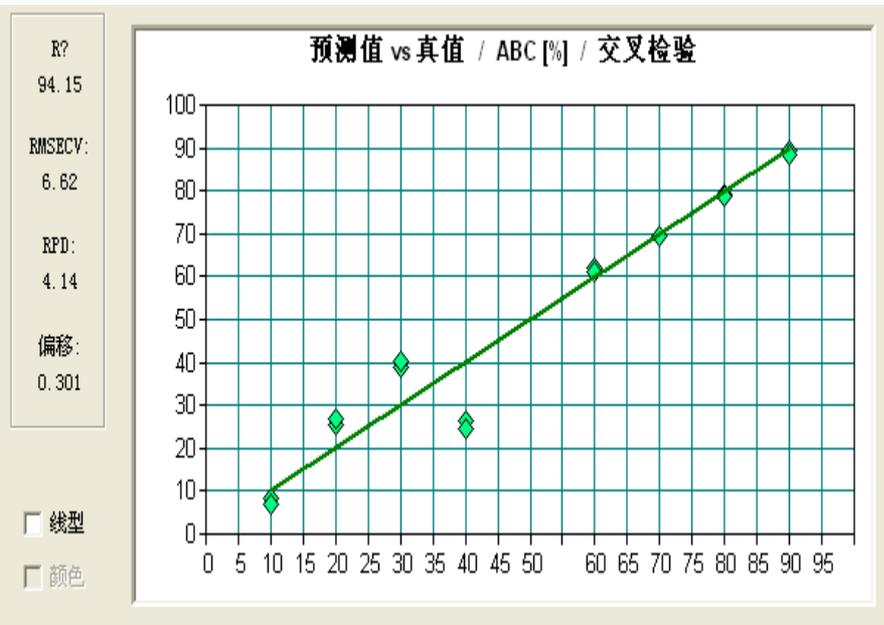


用样品旋转器和积分球测定不均匀样品

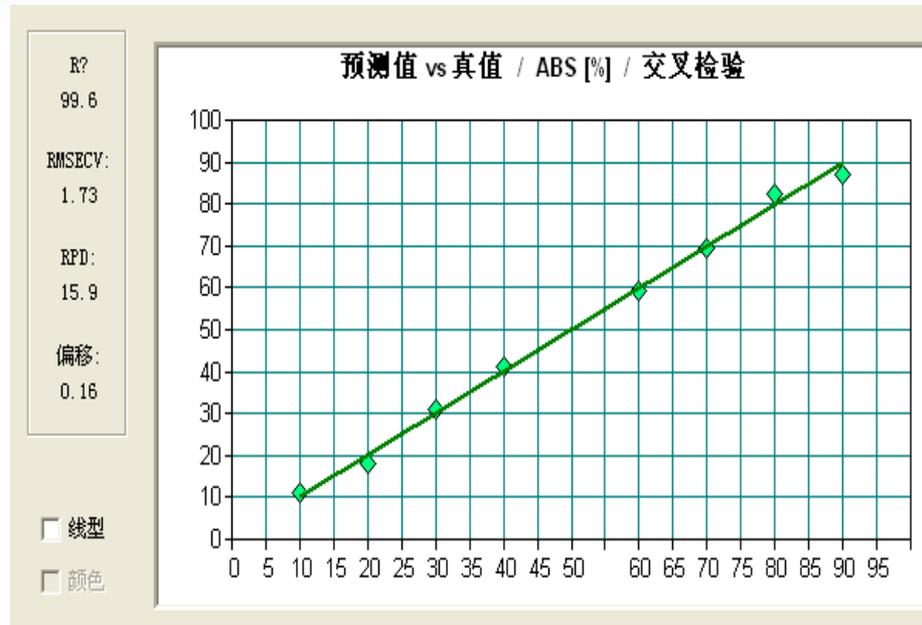


附件	面积	倍数
积分球	1.1 cm²	1
小样品杯	6.8 cm²	6
大样品杯	19.6 cm²	18

不均匀样品测试结果差异

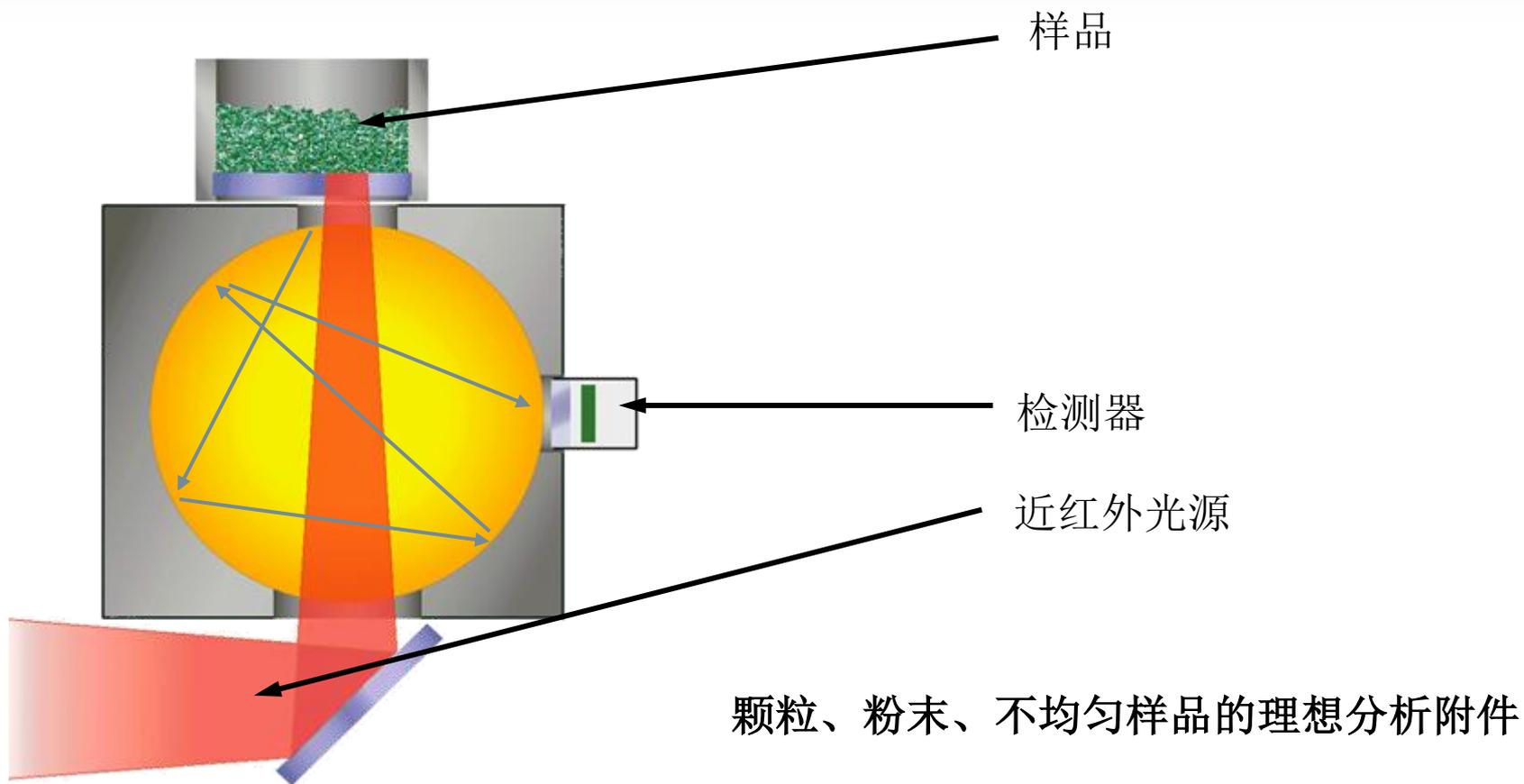


测试光斑直径6mm,
样品旋转杯直径47mm

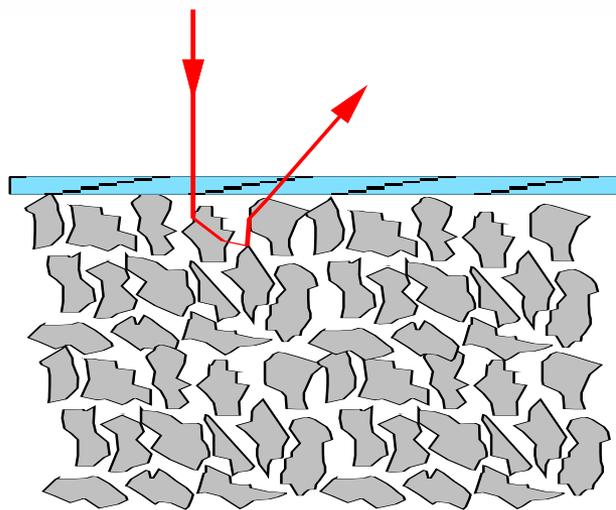
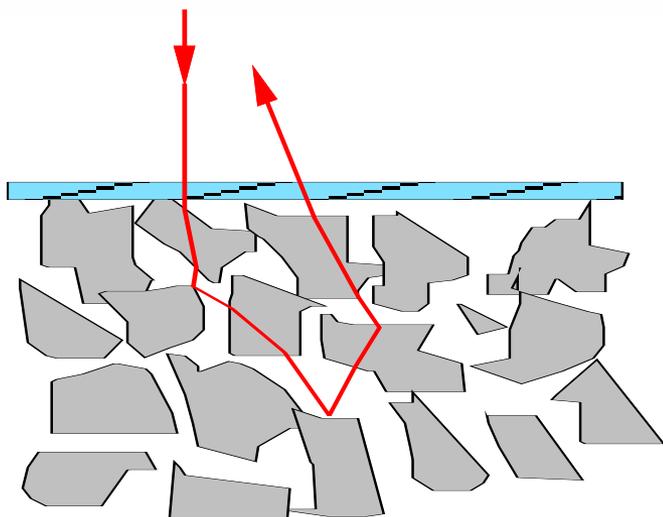


测试光斑直径15mm,
样品旋转杯直径90mm

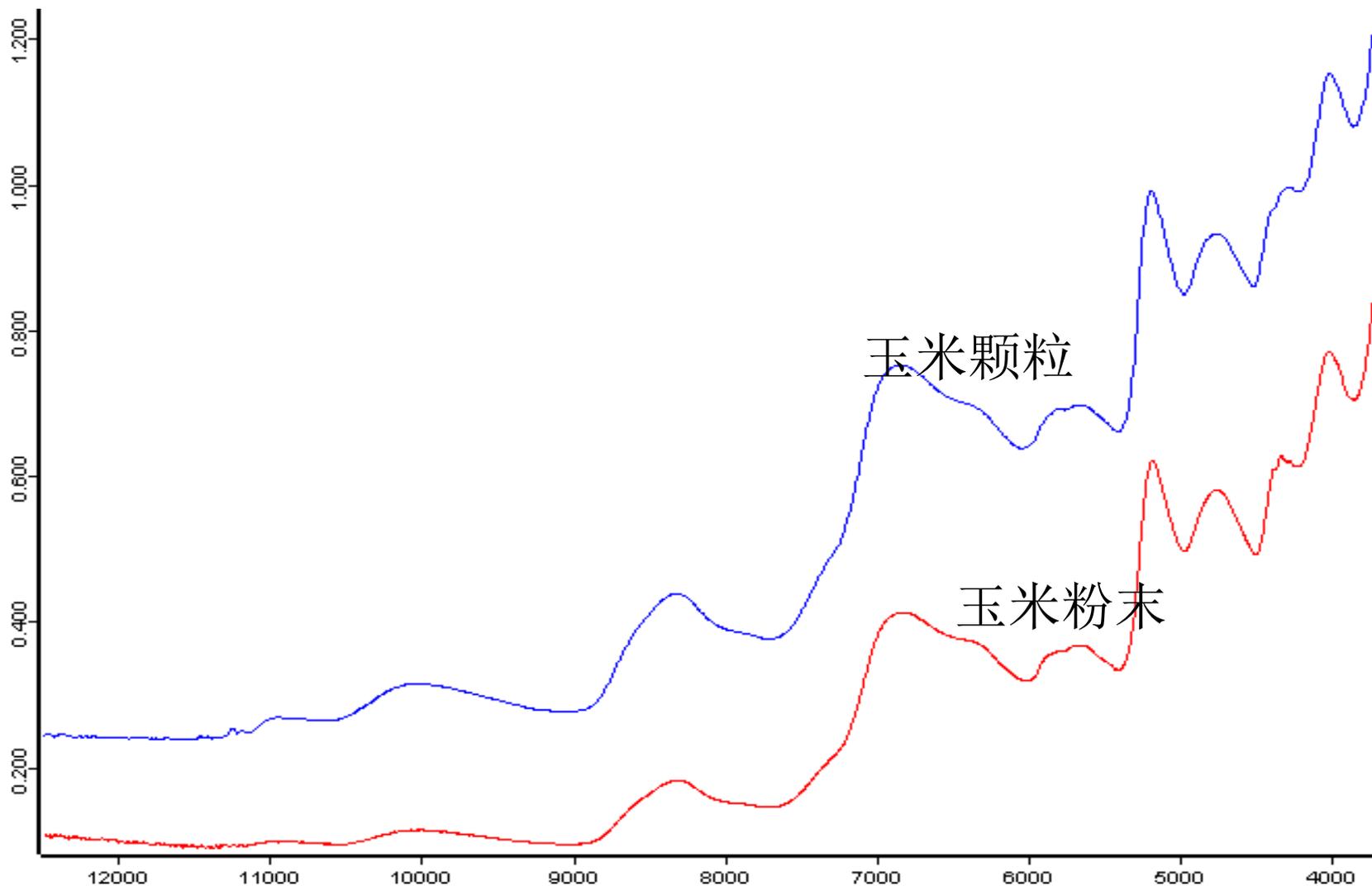
积分球漫反射附件



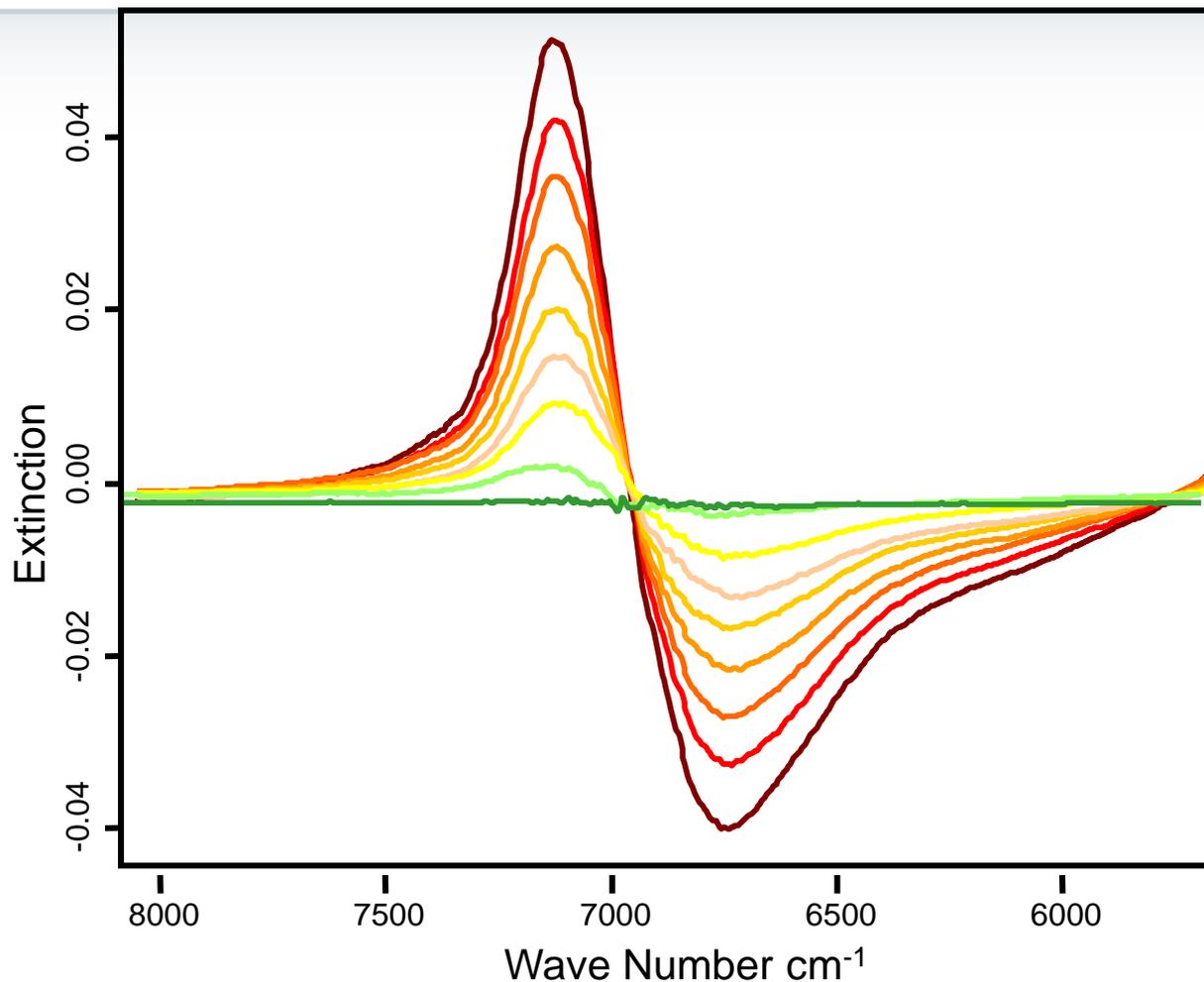
固体近红外光谱中的粒径影响



玉米颗粒和玉米粉末的近红外光谱



温度对样品光谱的影响



- $\Delta T = 6.6 \text{ K}$
- $\Delta T = 5.4 \text{ K}$
- $\Delta T = 4.6 \text{ K}$
- $\Delta T = 3.6 \text{ K}$
- $\Delta T = 2.6 \text{ K}$
- $\Delta T = 2.0 \text{ K}$
- $\Delta T = 1.2 \text{ K}$
- $\Delta T = 0.5 \text{ K}$
- $\Delta T = 0 \text{ K}$

- 液体样品含氢集团的吸收

确定近红外定量分析的目标湿化学准确度



- 近红外定量分析方法是二级方法，利用化学计量学方法将近红外光谱与实验室分析数据进行关联，建立近红外模型对未知样品进行预测。
- 实验室分析数据的准确度非常重要，完全遵循“量子传递”的误差理论。实验室数据越准确，近红外模型的准确度也会越高。
- 目标准确度是评价近红外模型的首要条件。

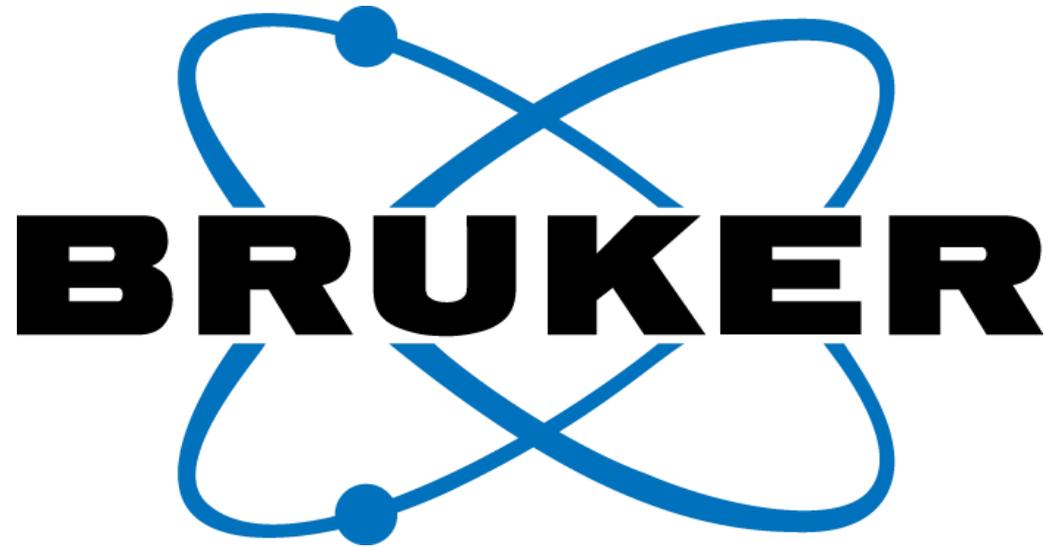


考察实验室数据：

- 方法的可靠性
- 方法的准确性
- 方法的重现性
- 方法的误差范围
- 测试中偶然误差、系统误差



细心、耐心、有责任心的操作管理人员！



www.bruker.com