

近红外光谱分析的应用*

俞建成 周德成 刘木清

(复旦大学光源与照明工程系光电测试技术研究室, 上海, 200433)

随着计算机技术的发展和化学计量学研究的深入, 加之近红外光谱仪器制造技术的日趋完善, 近红外光谱分析技术发展比较迅速, 其应用已由传统的农副产品分析扩展到石油化工、医药临床、纺织工业等领域中。另外光纤技术的发展, 使得近红外分析技术实现了远程测试。目前近红外光谱分析技术在工业生产过程和在线分析中显示了强大的生命力, 并取得了可观的经济效益。

近红外谱区辐射是介于可见光谱区和中红外谱区之间的电磁波, 其波长范围为 $0.75\mu\text{m} \sim 2.5\mu\text{m}$ (波数为 $13000\text{cm}^{-1} \sim 4000\text{cm}^{-1}$), 光子能量为 $1.65\text{eV} \sim 0.5\text{eV}$ 。分子在这一谱区的吸收产生于分子振动跃迁的非谐振效应, 主要为化合物中的含氢基团 (如 C-H, O-H, N-H, S-H) 振动光谱的倍频 (泛频 overtone) 吸收 (通常是一级和二级倍频) 与合频吸收 (combination)。由于这些倍频和合频吸收的强度通常为基频 (处于中红外谱区) 吸收强度的 $1/10 \sim 1/1000$, 因而近红外光谱分析技术在光程的要求方面没有像中红外 (通常为 1mm) 那样苛刻, 一般为 1cm , 而且样品不需要预处理如稀释等。

近红外光谱有其自身的弱点, 如谱带较宽, 重叠严重, 样品中不同成分迭加的非线性等等。鉴于以上特点, 在定量和定性分析时, 必须对样品进行全谱扫描或者宽波段扫描, 其结果是计算工作量倍增, 但借助现代的计算机技术和化学计量学 (多元线性回归 MLR, 逐步回归分析 SL, 主成分分析 PCA, 主成分回归 PCR, 偏最小二乘法 PLS 等线性校正方法及人工神经

网络 ANN 和拓扑 TP 等非线性校正方法) 的合理选择, 可以很好地识别样品。其次在分析测量以前, 必须投入大量的人力、物力和财力才能建立一个准确的校正模型, 因而对于经常的质量控制是非常有效的, 而对于只做一两次分析或分散性样品则不太适用, 并且不易对总量为几 mg 的样品以及样品中含量只占 10^{-6} 或者更小的成分进行分析。鉴于以上几个方面的原因, 又纵览国内外同行在近红外分析的经验以及我国目前的实际情况, 对以下几个样品的近红外光谱分析进行初步的探讨。

1 人参等名贵药材的定性分析

种植地的不同使得人参在成分和功效方面有很大的差异, 因此我们有必要对人参进行产地鉴定。传统的方法一般是通过经验式地观察人参的成色和形状来判断人参的产地的, 而近红外光谱分析技术则为人参的分类和产地鉴定提供了一个近乎定量的鉴定方法, 它将规范鉴定人参的标准。图 1 和图 2 所示为高丽人参和中国人参的近红外反射光谱图和二阶微分图。

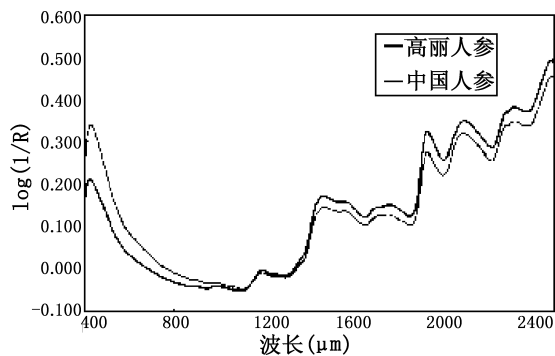


图 1 高丽人参与中国人参的近红外反射光谱图

* 本文系上海市教委科技攻关项目

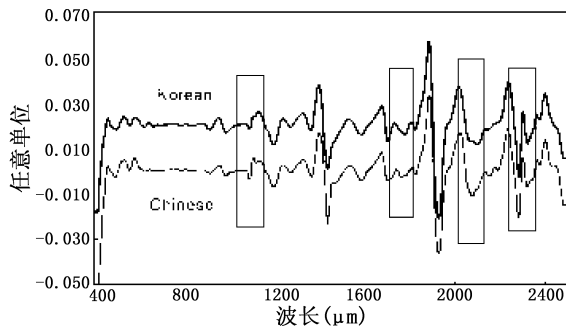


图 2 图 1 的二阶微分图：高丽人参 (Korean)；中国人参 (Chinese)

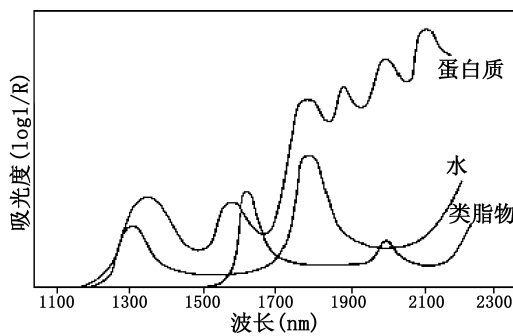


图 3 蛋白质、水和类脂物的近红外反射光谱图

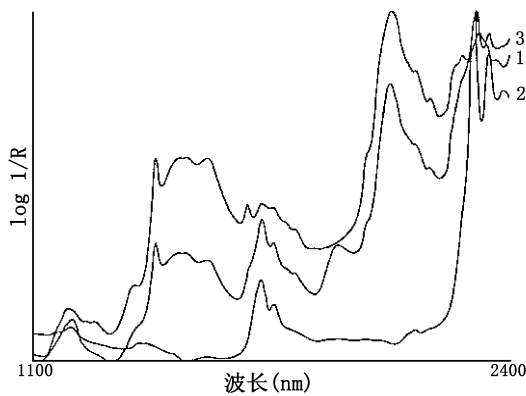


图 4 蔗糖 (1)、脂肪 (2) 和巧克力 (3) 的近红外反射光谱图

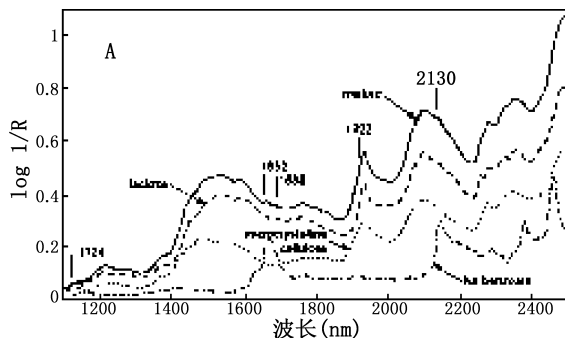
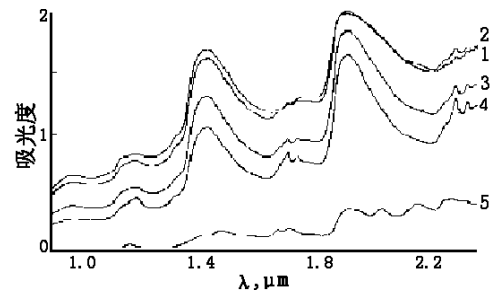


图 5 含以下成分的近红外反射光谱图 (乳糖 50%，微晶纤维 39%，安息香酸钠 10%，硬脂酸镁 1%)

2 在奶制品行业中的应用

国内的奶制品在市场上一直是个弱项，比如奶粉，与国外品牌相比有非常大的差距。究其原因，主要是原料品质和生产监控上出了问题。用近红外分析技术就可以直接测量奶酪(粉)中的脂肪、蛋白质、水分、乳糖等含量。通过在线分析和在线监控，可达到快速测量与反馈的要求，对产品质量的提高有很大的意义。图 3~图 5 是各组分的近红外光谱图，图 6 是牛奶和奶制品的光谱图。



1- 煮熟的牛奶； 2-20% 软型干酪； 3-45% 软型干酪； 4-60% 软型干酪； 5- 含磷蛋白的奶油苏打

图 6 牛奶和奶制品样品的近红外光谱图

3 近红外在医药方面的应用

在医药方面，近红外光谱分析技术也有很广泛的应用。不但可以精确得到药物成分的含量，而且可以鉴定某些药物如光学异构体和具有光学活性物质的纯度。图 7~图 10 是部分常见药品的近红外光谱分析图。

4 近红外在中药方面的定性分析

传统的中药组分比较复杂，近红外无损检验技术主要对其进行判别分析，即进行分类或者产地鉴定。由于用近红外分析技术对中药样品进行分析的结果和置信度比传统方法要好得多，可以预测采用近红外分析技术将会使中药在标准化方面有质的提高。如图 11 所示。

5 近红外在谷物方面的应用

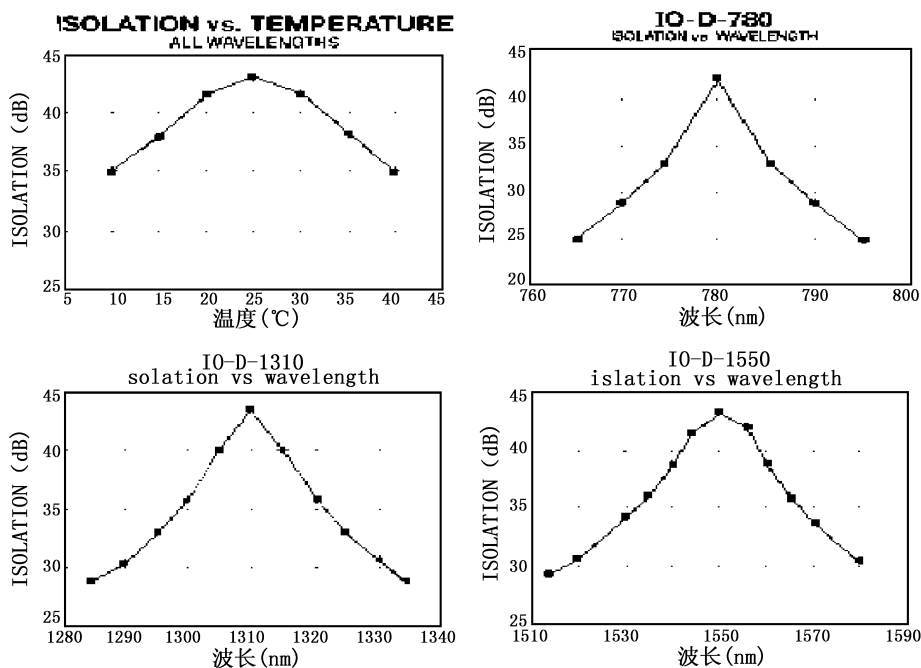


图 7 阿司匹林的近红外光谱图

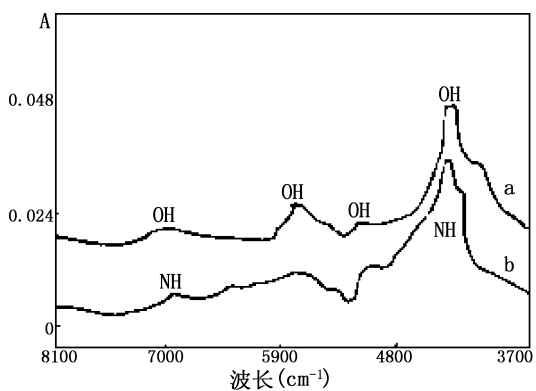


图 8 维生素 E(a) 和维生素 B1(b) 的近红外光谱分析 (波数 = 10000/λ)

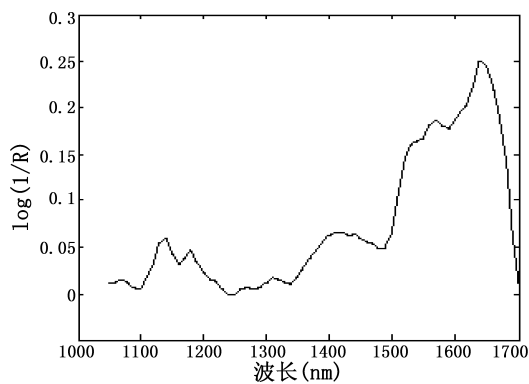


图 9 退热净 (一种替代阿司匹林的解热镇痛药) 的单像素近红外光谱图

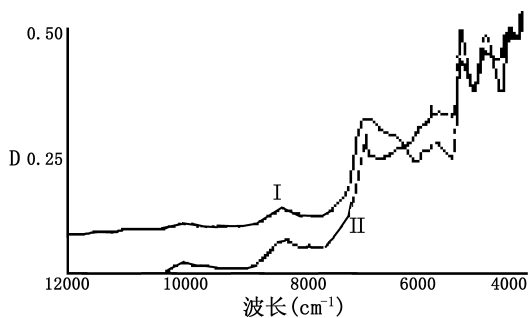


图 10 近红外漫反射光谱图 (I- 维生素 C ; II- 辅料)

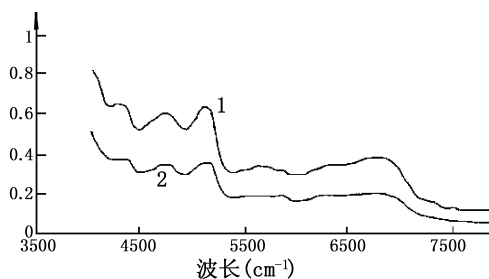


图 11 元胡和白芷的近红外光谱图 (1- 元胡, 2- 白芷)

近红外分析在分析速度、分析精度、分析费用等方面都明显优于经典分析。现在许多国家如美国、加拿大等谷物出口国都已经把近红外分析作为谷物分析的公认方法。在相关谷物品质研究、贸易、加工生产、运输贮藏等方面都得到了广泛的应用。其测定的内容主要有：蛋白质、脂肪、淀粉、糖和纤维素等。图 12 和图 13 是各类样品的近红外光谱图。

除了以上这些，还有许多相关的如玉米，高粱，大米等实例，这里不再一一列举。

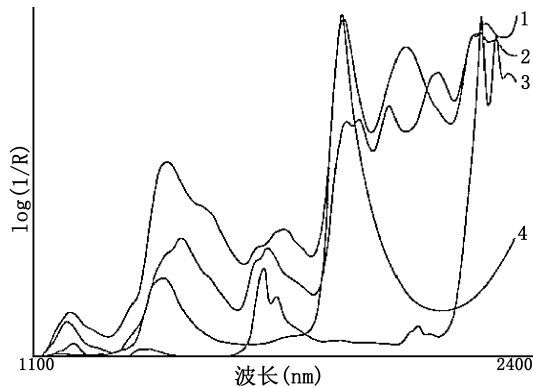


图 12 小麦中主要成分的近红外光谱分析图 (1- 淀粉, 2- 蛋白质, 3- 油和 4- 水分)

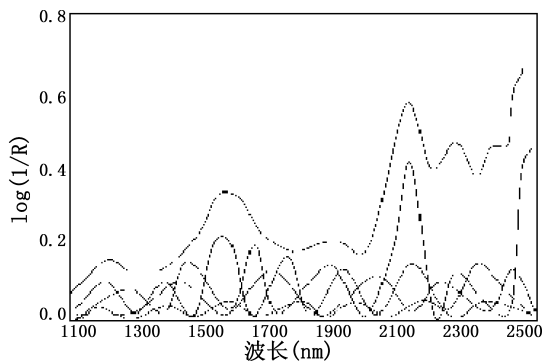


图 13 谷类粉末样品的典型近红外光谱 (最上面的那条曲线) 和其中一些成分的吸收情况

6 近红外技术在饮料行业的应用

近红外对有机物的分析可以达到很高的精度，因而在饮料行业中可以用来测定样品中各个组分的物化性质，如葡萄酒中的乙醇、含糖量、有机酸、pH 值、含氮量。图 14 是乙醇和葡萄酒的近红外光谱图。

7 近红外光谱分析在食用油方面的应用

对于油类的定量分析，主要是对于油类的碘价(不饱和度)、游离脂肪酸、水分等的分析。图 15 是向日葵油、菜油、橄榄油、花生油和豆油的近红外光谱图。

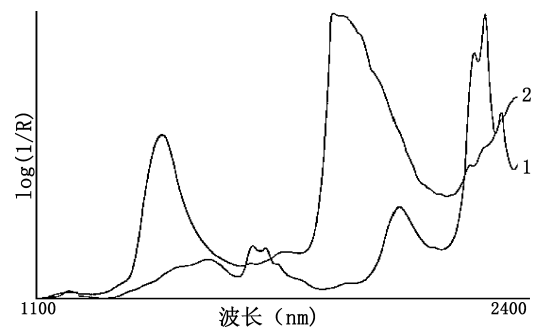


图 14 乙醇和葡萄酒的近红外光谱图 (1- 乙醇, 2- 葡萄酒)

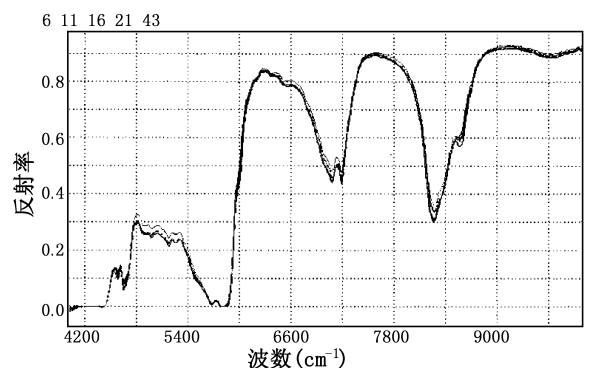


图 15 6- 向日葵油, 11- 菜油, 16- 橄榄油, 21- 花生油和 43- 豆油的近红外光谱图

总的来说,近红外分析的领域已大大扩展。在石油工业中,它已被用来确定馏分,鉴定光学异构体和同分异构体;在化工领域,它已被用于高聚物材料的分析(如食品包装材料的鉴定);在制药业被用于对药物剂型以及药物进行定性分析,另外,它在造纸工业等生产和科研中也得到了广泛的应用。

参考文献

- [1] 陆婉珍. 现代近红外分析技术, 石油工业出版社.
(下转第 47 页)