

文章编号: 1672-8785(2012)07-0001-05

近红外光谱仪器的研究进展与发展趋向

丁 莹

(北京林业大学, 北京 100083)

摘 要: 近红外光谱技术正受到越来越多研究人员的青睐。作为这一技术的基础和前提, 近红外光谱仪推动着其快速发展。近年来, 随着近红外光谱技术的广泛应用, 已有的近红外光谱仪已经难以满足研究与生产的需要, 为此科研人员在现有光谱仪的基础上进行了很多研究, 以提高其使用性能。对近年来近红外光谱仪的研究进展包括仪器硬件的进展、光谱信号处理电路的改进、光谱信号处理方法的发展以及仪器软件的开发等进行了总结和归纳, 并对近红外光谱仪的发展趋势进行了展望。

关键词: 近红外光谱; 分析仪器; 发展

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2012.07.001

Research Progress and Development Trend of Near Infrared Spectroscopy Instruments

DING Ying

(Beijing Forest University, Beijing 100083, China)

Abstract: Near infrared spectroscopy is being in favor with more and more researchers. As the basis and premise of this technology, the near infrared spectrometer is driving it to develop quickly. In recent years, with the wide application of near infrared spectroscopy, the current near infrared spectrometers are difficult to meet the needs of research and production. Therefore, to improve the performance of near infrared spectrometers, more researchers have done a lot. The research progress of near infrared spectrometers in recent years, such as the progress of hardware, the modification of spectroscopic circuits, the improvement of spectral signal processing and the development of software, is discussed. The development trend of near infrared spectrometers is given.

Key words: near infrared spectroscopy; analytical instrument; development

0 引言

近红外光谱技术被人们喻为“分析的巨人”, 它是近年来发展最为迅速的一种高新分析技术, 目前已被广泛应用于农业、石油化工、制药、临床医学、环境科学和食品工业等各个领域。在近红外光谱技术的发展过程中, 近红外光谱仪的研究起到了很大的推动作用。

近红外光谱分析技术是近红外光谱仪、化

学计量学软件和应用模型三者的结合, 其中近红外光谱仪是其基础和前提。近年来, 科研人员对近红外光谱仪的研究越来越深入, 研究范围也在不断拓展, 在各方面的研究都取得了一定的成果。

1 发展历程

英国天文学家 William Herschel 于 1800 年发现了近红外光谱区, 但第一台实验用红外光谱

收稿日期: 2012-05-15

作者简介: 丁莹(1989-), 女, 陕西渭南人, 硕士研究生, 主要研究方向为木材加工过程与装备自动化。

E-mail: 467173069@qq.com

分析设备直至 20 世纪 30 年代才出现。第二次世界大战的爆发推动了红外分析技术的兴起。战争期间,人们利用这项技术分析橡胶和石油产品的品质。随着第一台商用红外光谱仪的诞生,红外光谱分析技术进入了快速发展时期。但在发展初期,大多数学者认为近红外谱区信息的可利用性不大,因此近红外谱区曾被称为“被遗忘的谱区”。直到 20 世纪初,研究人员利用摄谱的方法得到了有机化合物的近红外光谱,并对相关基因进行了光谱解析,说明近红外光谱有可能成为一种新的分析技术^[1]。此后,由于探测器的高速发展和计算机性能的提高,近红外技术得到了人们的广泛关注,从而迎来了发展高峰。

早期的近红外光谱仪器是在紫外或可见光光谱仪的基础上配以近红外检测器而制成的。这样做虽然降低了成本,但是这类仪器噪声高,没有完善的数据处理系统,不能满足近红外分析的要求。到了 20 世纪 70 年代,美国的一些公司(如 Dickey-John 公司等)以 Norris 的研究成果为基础,生产出了可以检测大豆中的水分和蛋白质等的近红外光谱仪。这些仪器具有温度补偿功能,同时密封的光学部件增加了仪器的稳定性。以后,微处理器的应用提高了近红外光谱仪器的性能。这些仪器具有自诊断系统,可使用微处理器来实现数据处理、存储和打印功能。20 世纪 80 年代中后期,傅里叶变换近红外光谱仪的出现和光栅型近红外光谱仪器性能的提高标志着近红外光谱仪器已经完全成熟。进入 20 世纪 90 年代后,国际分析界已逐步形成了近红外光谱分析技术的研究热潮。随着光纤技术应用于近红外光谱仪器,现场检测光谱技术得以出现。同时,现代计量学的发展使近红外光谱技术在工业和农业的在线分析领域得到了很好的应用。从此,近红外光谱仪进入了一个快速发展时期^[2]。

2 国内外发展现状

2.1 国外发展状况

近红外光谱仪器经过 50 年的发展,已经取得了很多成果,其应用领域也在不断扩展。尤其

是在发达国家,近红外光谱技术已被人们普遍接受。除了一般实验室通用的光谱仪之外,他们还有很多为满足不同需要而设计的专用近红外光谱测定仪和软件。与之相对应的是,国外发达国家有较多的近红外光谱仪器生产厂家,其竞争非常激烈。近红外分析技术在现场分析及在线分析中的应用越来越广泛,使得近红外光谱仪的发展趋向于专用化、小型化、固态化和快速实时化。澳大利亚 Integrated Spectronics 公司生产的 PIMA 型光谱仪是一种典型的用于研究野外岩石矿物的便携式近红外光谱分析仪。该仪器为光栅扫描型仪器,其光谱范围为 1300 ~ 2500 nm,重量为 2.5 kg(在野外可用电池供电,可以外接笔记本电脑)。

然而,现有的近红外光谱仪器仍然存在很多问题,比如近红外光谱仪在工作时容易受到温度和湿度等外部条件的影响,从而引起光谱的不确定性;近红外光谱仪光源发射的光的稳定性和光强会直接影响近红外光谱的稳定性和吸收峰的幅值大小;近红外光谱分析仪器对用户的要求较高。

2.2 国内发展状况

国内近红外光谱仪器的研制工作起步较晚。20 世纪 90 年代中期,一些厂家和科研单位在近红外光谱仪器的研制及软件开发方面取得了一定的成绩。但与国外近红外光谱技术的快速发展相比,国内这方面的发展速度显得较为缓慢。这主要是因为近红外光谱分析技术需要将光谱仪、数据关联、处理软件和样品模型紧密结合起来,所以任何一项应用都会影响到整个仪器的使用效果。而检测样品随产地而异,国内外样品通常差异较大,因此进口的应用预测模型一般不适合分析国内样品。目前,国内自主研发生产的近红外光谱仪的配套软件没有模型嵌入预测和光谱仪异常分析功能,也没有仪器工作状态监控装置。微型近红外光谱仪在使用性能等方面也存在很多问题。

3 研究进展

3.1 仪器硬件

硬件是提升仪器使用性能的基础。一直以来, 各大厂家始终致力于通过采用新的材料及元件等来提高硬件水平。

近红外光谱分析主要利用分子的倍频与合频吸收, 它是一种微弱信号和多元信息的处理过程^[3]。对复杂样品进行近红外光谱分析就是从复杂、重叠和变动的光谱中提取微弱信息, 其难度很大^[4]。针对近红外光谱分析中信号微弱及多元信息处理的特点, 向贤毅等人以全息凹面光栅理论为基础, 利用 CODE V 光学设计软件, 基于初始结构使用软件的全局优化功能, 设计出了一种可用于近红外光谱仪的平场全息凹面光栅(工作波长范围为 900 ~ 1700 nm, 直径为 25 mm, $F/\# = 1.5$)。在宽度为 50 μm 的缝光源再现情况下, 其理论分辨率优于 63 nm^[5]。

自然光的干扰会影响近红外光谱仪器的信号处理。占细雄等人用切光器对光源进行调制, 使自然光变为频率域的光。这样产生的电信号会相应地变为交流信号, 所以无需对微弱直流信号进行处理^[6]。

光源的稳定性对测试精度非常关键。很多研究领域对目标对象含量的精度要求都很高, 因此光源的细微变化都可能极大地影响测量精度, 尤其是对于低浓度的成分来说, 甚至会造成错误的结果。张银桥等人开发了一种用单片机控制的光源稳定系统。该系统通过 AD 采集反馈电压, 运用数字 PID 算法, 并通过控制 DA 输出来调整 NMOS 场效应管的导通情况, 因而可稳定卤素灯的工作电流。这种光源系统工作稳定可靠, 控制精度优于 0.02 %^[7]。目前, 该系统已经成了我国自主研发的近红外光谱分析仪专用光源。

3.2 光谱信号电路处理

随着新型光谱仪的大量出现和人们对高性能器件的不懈追求, 原有的传统电路已不能满足仪器发展的要求。对光谱信号电路进行改进与创新已是大势所趋。

施漫漫等人运用 Cary 原理对传统型 Czerny-Turner 结构单色器的光路布局进行了改进, 并

通过 TracePro 光学软件对系统进行了设计与仿真。他们分别对改进电路之前和引入 Cary 原理设计后的光路结构进行了模拟, 并通过 TracePro 软件对于 1200 nm 单波长入射和 800 ~ 1500 nm 以 10 nm 间隔入射两种情况追迹光线。可以发现, 改进结构后的杂散辐射比更小。运用 Cary 原理后, 系统的杂散光数量得到了有效控制^[8]。

为了降低近红外光谱仪的生产成本, 罗彪等人提出用 MOEMS 微镜阵列进行光路改进, 使用 ZEMAX 光学软件和针对特定像差的评价标准及算法对分光系统的结构及凹面光栅的参数进行优化设计。分析结果表明, 在宽度为 50 μm 的缝光源情况下, 分光系统的理论分辨率优于 6 nm, 像斑的可用尺寸约为 0.042 mm $\times$ 0.08 mm^[9], 满足像斑规则化的要求。因此, 可以使用 MOEMS 微镜进行光谱反射扫描, 验证了新型实用化 MOEMS 微镜阵列光谱仪模型的可行性。

3.3 光谱信号处理方法

光谱仪用于采集物质的近红外光谱信息, 而光谱信息处理技术则是光谱仪实用化的关键。光谱仪采集的近红外光谱除了包含物质的组成和结构信息之外, 还叠加了其他无关的信息, 如噪声、背景和杂散光等。为了提高近红外光谱分析的性能, 必须消除光谱数据中与物质组成及结构无关的信息和噪声, 并提取有用的光谱信息。因此, 近红外光谱信息处理技术已经成为研究人员关注的热点。

3.3.1 傅里叶变换技术

目前, 傅里叶变换技术已经比较成熟, 其使用领域也在逐渐拓展。由于受到动镜器件的限制, 采用傅里叶变换技术的近红外光谱仪对系统的稳定性要求较高, 而且光谱范围也受到限制, 因而基本上用于实验室环境中。

有很多研究者正致力于傅里叶型近红外光谱仪的微型化工作。Ataman C 等人^[10]提出了一种基于垂直静电梳执行器的微型傅里叶变换光谱仪系统。该系统采用共振式垂直静电梳执行器(其作用相当于一个纵深可调的衍射光栅), 并采用单个光探测器来监视零级衍射。垂直静电梳执行器的可动范围为 100 μm , 理论上在可见光波段的光谱分辨率可达 0.5 nm。Erik R D

等人^[11]提出了一种高分辨率微型近红外傅里叶变换光谱仪结构。该结构采用热致驱动,其分辨率可达 8 cm^{-1} ,动镜可移距离为 $600\text{ }\mu\text{m}$,每秒可完成一次往返扫描。

3.3.2 小波变换技术

小波变换在信号和图像处理中应用得非常广泛。与傅里叶变换相比,小波变换具有时域和频域的局部化特性^[12]。Boyong W 等人利用小波变换技术研究了近红外光谱模型传递的优化处理。通过对 3 种不同近红外光谱仪采集数据进行葡萄糖含量的建模前处理,去除了单光谱的背景信息和由于仪器不同带来的差别。与二阶导数处理的效果相比,其结果优于 30 %^[13]。张海波等人^[14]在极低信噪比条件下利用小波变换技术对信号进行了去噪处理,并在强背景中提取了微弱的信息特征信息。在阈值构造过程中充分考虑信噪比因素,并合理优化小波分解系数处理,使去噪效果得到了较大改善。

3.3.3 阿达玛变换技术

阿达玛变换是将光谱中各个波长的成分按照一定的规则组合之后进行测量,然后将测量结果经过逆变换之后得到复原曲线,从而提高信噪比的。华夏科创仪器有限公司运用阿达玛变换算法研制了 HT100 型阿达玛变换近红外光谱仪。该仪器采用的模板是由 100 个直线排列的微镜组成的 DMA 数字微镜阵列。仪器的波长范围为 $930\sim 1690\text{ nm}$,光谱分辨率为 7 nm 。光谱扫描速度 $< 10\text{ m/通道}$ 。这种仪器能够快速获得信噪比信号,同时没有运动部件,解决了傅里叶变换仪器存在的防潮抗震问题。

张智海设计了一种新的微型近红外光谱仪。该仪器采用微光机电系统闪耀光栅,可动态产生阿达玛变换模版。通过对 MOEMS 闪耀光栅进行编程,可以生成 63 阶的阿达玛模版。实验结果表明,其光谱波形与采用岛津光谱仪的结果相吻合。该仪器具有实时、便携的优点^[15]。

3.3.4 锁相放大技术

锁相放大技术基于相干检测技术,利用参考信号频率与输入信号频率相关而与噪声频率

不相关的原理,达到从噪声中提取有用信号的目的。当已知信号的频率和相位时,采用相干检测技术能够提高输出信号的信噪比^[16]。

徐晗等人设计了一种近红外光谱提取电路。该电路在提取信号时采用模拟和数字相结合的锁相放大技术。相敏检波器用模拟乘法器来实现。输出信号经过 AD 转换及串口通讯后传入电脑,然后由电脑进行后期数字信号处理。该电路无需使用高速 AD 转换芯片和微处理器,集成度高,其精度和稳定性明显高于传统的模拟锁相放大器。该电路在以 PbS 作为传感器材料的滤光片型近红外光谱仪中得到了应用。应用结果表明,与原有电路相比,该电路具有较高的精度和稳定性,而且算法简单,运算量小,可以成功应用于近红外光谱信号的提取(信噪比可达 73 dB)^[17]。

陈杜等人在研究用于空间目标探测的近红外光谱仪信号处理时,采用锁相放大技术进行微弱信号检测,对探测器的交流信号进行滤波处理及直流恢复,并对信号进行放大及幅度调整。系统的信噪比达到 60 dB,等效前放噪声小于 $3.5\text{ nV/Hz}^{1/2}$ ^[18]。朱虹对数字锁相放大器进行研究后,分析了光栅扫描型近红外光谱仪中由光谱信号频率波动引起的测量误差问题,并提出了一种同步整周期采样的正交 DPSD 方法。研究发现,采用数字锁相方法的输出信噪比比模拟锁相法提高了一倍多。通过增加 DPSD 的数据采样长度,延长测量时间,可以提高输出信噪比,从而更准确地测量信号。若每周期采样点数 N 为偶数,则数据采样长度应为 $N/2$ 的整数倍;若 N 为奇数,则数据采样长度应为 N 的整数倍^[19]。

3.4 仪器软件

现代近红外光谱信息处理技术是通过硬件与软件两方面来实现从复杂、重叠、变动的光谱中提取有用信息的。目前,国内外的研究机构或公司已经开发出了多款近红外光谱信息处理软件,主要包括荷兰 Avantes 公司的 AvaSoft、美国 Ocean Optic 公司的 SpectraSuite 光谱仪平台、挪威 CAMO 公司的 The Unscrambler、瑞士 BUCHI

实验室开发的 NIRCal 软件以及中国石油化工科学研究院的 RIPP 化学计量学光谱分析软件等。

国内外的光谱信息处理软件种类较多, 它们大多同时具有光谱数据预处理和光谱分析功能。但是, 国内自主研发生产的近红外仪器的配套软件没有模型嵌入预测和光谱仪异常分析功能, 也没有仪器工作状态监控装置。现在的光谱信息处理软件要求有专用的光谱仪硬件设备, 不能与一些微型近红外光谱仪配套使用, 无法实现光谱在线检测功能。

对于近红外光谱仪器, 环境参数的变化以及光学仪器和印刷电路板上元器件的老化或异常会导致光谱变异。所以要获得准确的检测结果, 就需要采用智能检测系统。朱锐设计和开发了一种可用于检测温度、光强和电压等的检测仪。该检测仪通过 USB 接口连接到计算机上, 并采取了抗干扰措施, 其测量软件还采用了滤波技术。测试结果表明, 该检测仪的测量温度相比高精度温度计的偏差小于 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在光强方面, 在暗室中连续 5 小时测量一个发光稳定且光强偏差小于 0.1% 的卤钨灯发光所引起的光强电压时, 偏差小于 0.23% 。在电压方面, 由于采用 12 位 A/D 转换器, 测量的电压变动范围又较窄, 电压值的测量可以精确到小数点后三位^[20]。

杨红岩基于 ARM-Linux 交叉编译环境, 利用 QT 用户图形库实现了便携式近红外光谱分析仪的用户应用界面的设计和编写。这样便可以使便携式近红外光谱仪脱离笔记本电脑和 PDA 进行数据采集与处理, 实现真正意义上的便携化。利用 QT 用户图形库的类函数以及信号和槽的机制, 实现按钮、对话框和驱动程序的信号连接。用户通过这些按钮和对话框实现对仪器的操作。应用软件可以以谱图形式将测得的数据显示在液晶屏上, 并且可以把计算得到的样品的吸光度和反射率以谱图形式显示出来^[21]。

4 近红外光谱仪的发展方向与展望

从近年来近红外光谱仪的发展情况中可以看出, 虽然仪器的高稳定性和高信噪比等性能

仍然受到人们的很大关注, 但是许多生产厂家和研究机构已经把更多的精力投入在方法和软件等方面的研究上。这也必将是近红外光谱仪未来发展的一个重要方向。可以相信, 近红外光谱仪的研究工作在未来几年内必将取得更大的进展, 其整体性能也会得到较大提升。

参考文献

- [1] Abney W, Festing E R. Near Infrared Spectral of Organic Liquids [J]. *Philos Trans R Soc*, 1881, **172**: 887.
- [2] 韩立萍, 须海荣, 倪军. 近红外光谱技术及其在茶叶上应用研究 [J]. *茶叶周刊*, 2007, **33**(1): 4-7.
- [3] 吉海彦. 近红外光谱仪器技术 [J]. *现代科学仪器*, 2001, **20**(6): 25-27.
- [4] 刘青格, 李署坚, 李雪山. 多尺度边缘检测方法提取近红外光谱信息特征的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(6): 894-896.
- [5] 向贤毅, 温志渝. 用于近红外光谱仪的平场全息凹面光栅的模拟与设计 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(7): 1670-1673.
- [6] 占细雄, 林君, 周志恒. 近红外光谱仪中的微弱信号检测技术 [J]. *仪器仪表学报*, 2002, **23**(3): 29-31.
- [7] 张银桥, 张小超. 基于 MSP430 单片机控制的近红外光谱仪用光源 [J]. *测控技术*, 2009, **28**(9): 30-33.
- [8] 施漫漫, 黄梅珍. 小型快速扫描近红外光谱仪的研制 [J]. *光子学报*, 2011, **40**(4): 591-595.
- [9] 罗彪, 温志渝, 温中泉, 等. 基于 MOEMS 扫描微镜的近红外光谱仪分光系统结构 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, **31**(11): 3154-3157.
- [10] Manzardo O, Herzig H P, Cudimann B. New Design for an Integrated Fourier Transform Spectrometer [C]. *SPIE*, 2004, **4178**: 310-319.
- [11] Erik R D, David R, Elliot R S, et al. High Resolution Miniature FTIR Spectrometer Enabled by a Large Linear Travel MEMS Pop-up Mirror [C]. *SPIE*, 2009, **7319**: 1-8.
- [12] 唐晓初. *小波分析及其应用* [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 2006.
- [13] Boyong W. Wavelet Analysis Used for Spectral Background Removal in the Determination of Glucose from Near-infrared Single-beam Spectra [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, **681**: 63-70.

(下转第 10 页)