

近红外漫反射分析及实验装置

王季东

摘要: 本文简述了近红外漫反射分析技术基本原理。设计一种实际分析实验装置, 并进行一些讨论。

一、引 论

近红外漫反射分析技术是七十年代发展起来的一项实用定量分析技术。近红外技术与传统的化学分析及其它光谱分析方法相比, 具有价廉、方便、快速等特点。在许多领域, 尤其是农产品质量评价方面有广泛应用价值^[1], 如检验小麦所含的主要成份——蛋白质、油、淀粉、纤维、水。

二、近红外漫反射分析技术基本原理

近红外波段在电磁光谱中一般定义为 780~2500nm。用于漫反射分析的工作区间为 1600~2500nm。物质特定成份在其特定波长的吸收明显强于其它成份在此波长的吸收, 例如, 蛋白质特征波长表现为2180nm, 而水为 1940nm^[2]。近红外漫反射分析技术的基本原理基于寻求上述吸收现象与有关物质成份浓度之关系, 建立相应的数学模式, 从而利用光谱信息进行定量分析^[3]。

近红外漫反射分析技术的基本工作程序如下: 有目的地选择一系列具有代表性的已知化学成份浓度的样品(标准样品), 测试标准样品的光学数据即漫反射率 R , 并将其转换成吸收度 $\lg(1/R)$ 形式, 应用多元回归方法处理标准样品的化学数据和光学数据, 建立标定方程, 然后便可以对未知样品进行分析。以典型的标定方程为例:

$$x\% = K_0 + K_1 \lg(1/R_1) + K_2 \lg(1/R_2) + \dots + K_n \lg(1/R_n)$$

其中 x : 样品中某一成份的浓度

$K_0 \dots K_n$: 标定常数, 在回归过程中得到

$R_1 \dots R_n$: 样品在第 n 个波长点的漫反射率

利用上式便由反射光谱求得样品某一成份浓度值。

三、实验装置设计

本文设计的实验装置如图 1 所示。光线自光源发出经聚光系统、准直镜变换成平行光束投射在干涉滤光片上，滤光片安装在一可旋转轮盘中，滤光片数目及中心波长视分析需要而定。透过滤光片的单色光照明样品，PbS 探测器接收样品的漫反射光。此外，设置一漫反射标准板作测量参考。工作方式为一参考—样品，其关系表达：

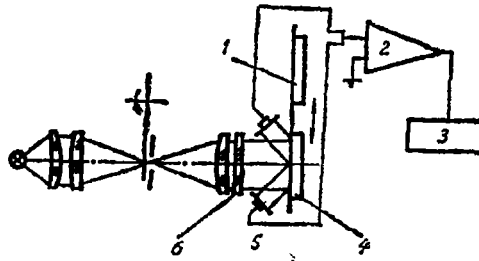


图 1 1—标准板 2—放大器 3—PZ—8 电压表
4—样品 5—硫化铅 6—滤光片

$$S(\lambda) = \tau(\lambda) R(\lambda)$$

$$S_0(\lambda) = \tau(\lambda) R_0(\lambda)$$

由上两式得 $1/R(\lambda) = S_0(\lambda)/S(\lambda) \cdot R_0(\lambda)$

其中 $S(\lambda)$ 、 $S_0(\lambda)$ ：分别为样品和标准板的反射信号

$R(\lambda)$ 、 $R_0(\lambda)$ ：分别为样品和标准板的漫反射率

$\tau(\lambda)$ ：系统总透过率

反射信号经放大后以电压形式由 PZ—8 型直流数字电压表读取。系统调制频率 250Hz。

近红外漫反射分析装置主要由光源及聚光系统、分光元件、探测器和电子学系统组成。

光源。要求在工作区间具有连续辐射且强度足够大，灯丝紧凑（便于提高聚光系统相对口径），长期工作无起伏，短期无闪烁。卤钨循环灯（12V—100W，色温 $3150 \pm 50K$ ）满足上述条件。对于聚光系统而言，除提高相对口径，增加光通量之外，对滤光片和样品照射的均匀性也应予以充分考虑。我们以类似于显微镜系统中的 *Kohler* 照明方式照明滤光片和样品。

分光元件。采用窄带通干涉滤光片作为分光手段。优点是测量装置结构简单，透光能量大，不足之处为提供使用波长数目有限，无法进行光谱扫描，导致光谱数学处理方式受到影响。考虑到干涉滤光片中心透过波长与入射光线入射倾角有关，故在几何布局上，样品，滤光片和准直镜之间的距离应尽可能的压缩以消除光束发散对波长准确性的影响。

探测器。本工作光谱区最佳探测器是 PbS 光敏电阻。它的灵敏度较高，一般 D^* 为 $10^{11} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ 量级，但温度特性较差，常温条件下使用时存在长期漂移问题。最好的工作状态是处于温控，制冷形式。我们尽可能挑选大面积 PbS ($6 \times 6 \text{ mm}^2$) 以提高集光能力，改善信噪比。

反射测量标准。参考标准板应由在工作波段无吸收（或具有平坦吸收曲线），长期稳定不

其
二
七

易损坏,而且反射率高的材料制造。我们使用的标准板为聚四氟乙烯悬浮树脂粉压制而成,其绝对反射率在1600~2500nm上介于94.6%~99.5%之间。测量样品为粉末状态,工作时置于封有石英窗口的样品杯内。

四、讨 论

1. 光度要求。物质成份浓度的改变而导致反射光谱的变化量是很微小的。例如,蛋白质相差1%,反映在吸收度上的差值仅约为0.0024^[4],或不计其它因素,分析测量的重复性至少要优于1/180(0.55%)才能分辨以上差距。对系统信噪比的要求则更高。

2. 漫反射测量特征。当样品为漫反射体时,其反射规律基本上遵守 Lambert 余弦定律,具有方向性。我们采用0°/45°(光源/探测器)接收方式,最大可能收集漫反射光,并消除镜向反射干扰(定义镜向反射为直接从样品颗粒表面反射,不携带任何有关样品内部情况的信息);对称地离轴安排四只 PbS,并尽可能地接近样品表面,目的是平均掉光线的空间分布效应,提高分析精度。

3. 测量波长的选择。一般原则是选择物质成份特定吸收波长;最小干涉波长(近红外区吸收带重迭严重,使分析波长可能不是单一成份的最佳波长)。本实验所用波长是蛋白质(2180nm)、油(2300nm)、水(1940nm)的特征波长和三个参考波长。以 $1/\lg(1/R)$ 形式进行数据分析,这样便于消除由于样品等因素带来的光谱基线不一致。

4. 样品对分析的影响。近红外漫反射分析样品应为均匀的粉末状。因而样品因素包括颗粒大小、装荷密度、压力和温度等。其主要表现为对漫反射光分布,镜向反射的影响。另外,由于样品需研磨,所以高含量样品,如高含水、油等,在研磨过程中易损失,导致测量分析误差加大。

5. 其它因素。首先是温度,滤光片中心透过波长因温度变化而改变,使实际分析波长异于标定时使用的波长;温度对探测器的影响会产生长期信号缓慢漂移。其次是光源供给电源的稳定性,一般应比分析所需精度高出一个数量级。

参 考 文 献

- [1] Williams and Norris, Near Infrared Technology In Agriculture and Food Industries A.A.C.C., Minnesota., 1987
- [2] Law and Tkachuk, Cereal Chem., 1978, 54 (2), 256
- [3] Stark and Luchter, Appl. Spectrosc. Rev., 1986, 22 (4), 350
- [4] Fearn, Design and Development of Practical NIR Instrument, Lab. Pract., 1982, 32, 439

Near Infrared Diffuse Reflectance Analysis Technology and Experimental Device

Wang Jidong

Abstract

We simply illustrate the principle of near infrared diffuse reflectance analysis technology in this paper. An experimental device has been developed and some discussion is given.