

近红外分析仪

邬云山 朴仁官 陈星旦

(中国科学院长春光学精密机械研究所, 长春 130022)

摘要 近红外分析是利用光谱方法快速、定量分析农产品(包括谷物、油料、饲料、烟草等)的主要成分,如蛋白质、脂肪、淀粉(糖)、纤维、水分等。本文介绍我们研制的9波长,4×4定标方程近红外分析仪的工作原理、仪器总体结构、电子学系统原理、计算机软硬件系统及测试结果。

1 工作原理

用光谱方法分析物质的成分和结构,是本世纪科学技术的重要成就之一。吸收光谱分析和发射光谱分析是发展得比较早,也比较成熟的技术;漫反射光谱分析的发展则比较晚。七十年代以来,近红外漫反射光谱分析已得到广泛应用。它与传统的化学分析方法相比,具有方便、快速等特点。样品制备、工作条件(设备)要求都比较简单。测试周期短,通常在一分钟内便可同时完成一份样品的多种成分分析^[1-2]。

近红外分析技术以往没有能够得到充分发展,其主要原因是物质在近红外波段的光谱吸收带是中红外光谱基频的倍频、和频或差频。这些组频吸收在近红外区相互重叠,其吸收较弱,因而难于辨认和利用。近十几年来,由于计算机技术的应用,能对获得的大量光谱信息进行实时数据处理并作多种数值运算,从而确立了现代近红外分析技术的基础。

农产品的近红外漫反射光谱由各种成分的特征吸收带组成。一种成分在近红外区有许多吸收带,不同成分的吸收带又相互重叠,干扰。因此,分析时需选用多个波长^[3-4],包括吸收波长、干扰波长。近红外漫反射光谱测量原理是在样品的光谱吸光度($\log 1/R$)与成分含量(C)之间建立定量关系,利用某一数学式如: $\%C = F_0 + F_1 \log 1/R_1 + F_2 \log 1/R_2 + F_3 \log 1/R_3 + \dots$ 计算出样品的成分含量。

其中 R_i 为样品在波长 i 测得的相对于标准反射器漫反射比; F_i 为仪器定标时确立的常数。

由上式可知,定标是仪器应用的重要步骤。仪器的分析精度既取决于仪器本身的性能,又与定标的好坏密切相关。定标须有一批已知成分含量的样品,通过多元回归解出定标方程的常数 F_i 。定标样品的数目一般10倍于定标常数的数目。此外成分的含量分布要均匀复盖待测样品的含量范围,样品还要尽可能选自不同品种和不同种植地区。

近红外漫反射光谱分析实质上是一种统计学的分析方法,仪器测量的是样品相对光谱吸

光度；输出结果是根据定标确定的常数算出的样品成分含量。

2 仪器总体结构

近红外分析仪是一台光机电综合一体的光谱分析仪器。主要由光源、单色器、探测器、电子学系统、计算机软硬件及接口电路、机构控制部分等组成。其结构框图如图 1 所示。

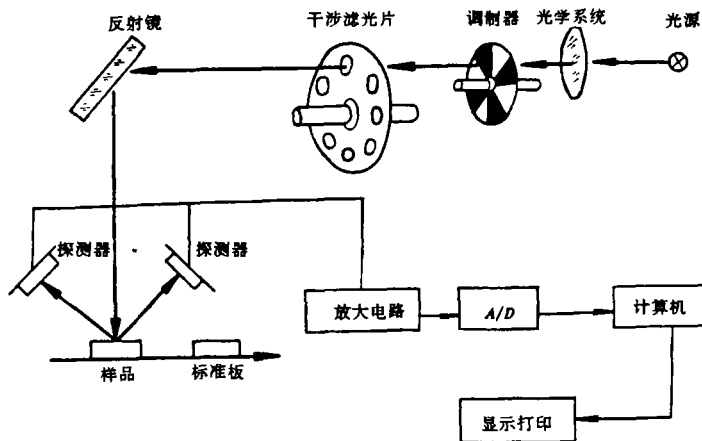


图 1 仪器结构框图

1. 单色器。仪器的单色器是由光源、聚光镜、准直镜、反射镜、调制器、窄带干涉滤光片等组成。光源采用卤钨灯。如图 1 所示，光线自光源发出，通过聚光、准直、调制经干涉滤光片分光后，由反射镜直接投射到被测样品上。探测器接收的是由样品反射回来的漫反射光。

为了适应不同品种不同成分分析的需要，仪器的分光器中有 9 个不同波长的干涉滤光片安装在一个可旋转的轮盘上，由步进电机驱动。实际应用时选用多少个和什么波长的滤光片，就分析对象由计算机优选而定。干涉滤光片的半峰带宽一般为峰值波长的 1% 左右。

2. 电子学系统。主要由探测器、信号放大电路、光源电源电路、A/D 变换、探测器负高压源、解调电路等组成。其系统原理框图如图 2 所示。

探测器接收的漫反射光转换成的电信号经放大、解调、滤波后再由 16 位 A/D 变换器转换成数字量送入数据采集系统。仪器在作分析测量时，需对标准和样品交替进行测量，这样所测得的样品光谱吸光度是相对于参考标准板而言。参考标准板由陶瓷材料制成。

由于探测器接收的是物质在近红外波段的反射光，信号很弱，所以要求接收和放大系统有足够高的信噪比和稳定性。

设探测器硫化铅的信号电压为 U_{S_1} ，噪声电压为 U_{N_1} ，则信噪比为：

$$\left(\frac{S}{N}\right)_1 = \frac{U_{S_1}}{U_{N_1}}$$

1 只硫化铅并联，信噪比为：

$$\frac{U_S}{U_N} = \frac{U_{S_1}}{U_{N_1}/\sqrt{N}} = \frac{\sqrt{A} U_{S_1}}{U_{N_1}} = 2 \cdot \frac{U_{S_1}}{U_{N_1}}$$

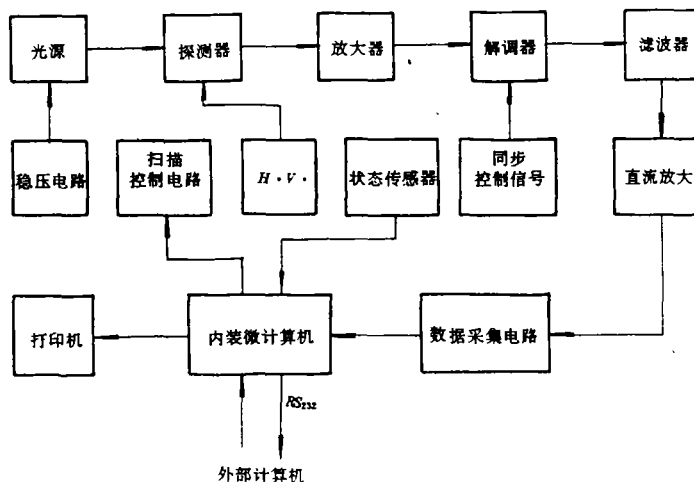


图2 电子学系统原理框图

由上式可见，采用四片硫化铅以 $0^\circ/45^\circ$ 方式放置在样品的四周且并联使用，可使信噪比提高两倍，还可以克服漫反射光中样品本身分布不均匀的影响。

由于组分含量不同的样品在近红外漫反射光谱之间的差异很小，光电信号微弱，并常常被其它因素造成的干扰噪声所淹没，因此除利用计算机对采集的大量数据作多点平滑以提高信噪比外，在信号放大系统的电路设计时选用了低噪声、低漂移器件。放大器带宽控制在 10kc ，以保证系统有足够的时间响应。

光源采用卤钨灯，供电电源为 2.5A 、 12V_{DC} ，电源的稳定度 0.01% 。稳定度是保证仪器的分析精度及重复性的关键环节，为此在电源电路的设计上采用两级稳压方式。其基准稳压源选用温度系数小的高精密稳压管组成稳压源电路。

探测器的工作负高压源同样也是保证仪器的稳定度及重复精度的关键部分。图3是仪器中的探测器负高压电路原理框图。

该电源的输出为 $(-45 \sim -180)\text{V}$ 可调，其稳定精度可达到 0.001% 。该电路的原理为两级串联式稳压，其基准电压源采用低温漂高精密的稳压管组成。

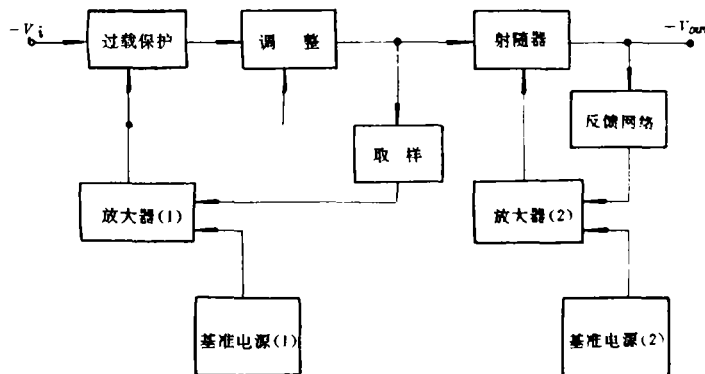


图3 负高压电路原理框图

3. 计算机硬件系统。近红外分析仪是一台智能化高精密度分析仪器，仪器内部装有微型模

块小系统计算机。仪器所具备的全部操作、测量、控制、光度值计算等功能均由内装的微机实现，对样品成分含量的计算工作亦由内装计算机执行。仪器的全部运行状态也置于内装计算机的监视之下。所以仪器的内装微机实际上是一台专用的实时控制与数据处理系统。

该微机系统包括数据采集电路、测量波长选择电路、自检测和自诊断电路、微机硬件及接口电路、键盘及显示电路、通讯接口电路等。图4为微机硬件及数据采集和接口电路框图。

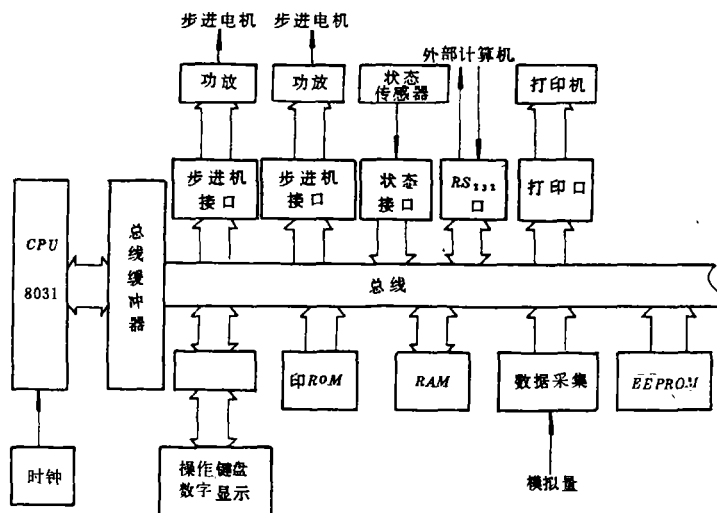


图4 微机硬件、数据采集及接口电路框图

微机硬件系统的中央处理器选用 INTEL 公司生产的 8031B 单片机芯片。该单片机芯片具有使用可靠、抗干扰能力强、易于扩展、控制能力强和指令系统使用灵活，编程方便等优点。系统中备有 16k 的 EPROM 只读存储器，用来存储仪器的系统软件，设置 2k 的 ROM 随机存储器用于中间值暂存。除此之外，系统中还设置 2k 的 EEPROM2816 只读存储器，它是电擦除可编程的只读存储器，用于永久保存定标常数数据。省掉了掉电保护电池。2816 芯片具有良好的存取数据的可靠性。

在 16 位的 A/D 数据采集系统中用积分式的电压——频率变换器 QD460 k (VFC) 作为模拟量与数字量转换器件。QD460 k 的转换增益为 100kC/V，满度为 10V；满度温漂（最大）为 ±100ppm/°C；非线性误差（最大）±0.03%（满度）。

3 软件系统

软件系统分为仪器中的操作及控制等软件和定标软件两部分。

1. 仪器的操作软件。它是整个系统的神经中枢，担负着组织实施仪器多种功能的任务。主程序是典型键码分析作业调度程序，每个操作对应一个模块。系统引导后，首先进行自检测和自诊断并建立各种信息标志，然后依键命令进入各模块工作。微机对这些标志进行分析与处理，各模块和子程序中均设置了这类处理程序。各种状态和故障标志都设置相应代码，可

以通过显示器显示出来，以加强人一机之间的对话。

2. 定标软件。定标软件是由外部系统计算机（IBM）执行的软件系统。由于定标样品数量多，信息量大，运算复杂，这是仪器中的内装微计算机无法完成的。所以在定标时必须借助外部系统计算机（IBM）。仪器与外部计算机之间是通过 RS232 标准接口连接起来，相互传输数据及控制、运算等。

定标软件是用 C 语言按菜单方式编制，既加强了操作者与仪器之间对话，又可方便操作。该软件不仅能做多种回归运算，还可绘制各种谱图及数据列表。

4 测试结果

1990~1992 年间我们对全麦粉、面粉、玉米粉的蛋白质含量和油菜籽的含油量进行了定标分析。样品及其化学分析数据由中国农业科学院作物品质资源研究所及商业部成都粮食储藏科学研究所提供。

表 1 为仪器自动打印出的 56 个面粉样品蛋白质含量的定标数据。

表中 N 为样品数， M 为波长数， F 为定标方程检验值， SEC 为标准偏差， R_c 为相关系数。图 5 为近红外分析值与化学分析值的相关图。

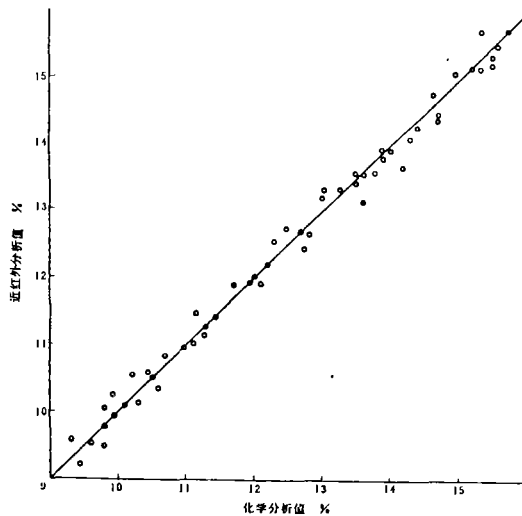


图 5 面粉蛋白质含量的近红外分析值与化学分析值相关图

5 结束语

近红外分析仪最早在农业、食品等行业得到应用，近年的研究表明它在化工、医学等领域也有着巨大的应用潜力，越来越被更多的人所认识。

表 1 56 个面粉样品蛋白质含量的定标数据

DATE 92-10-10		TIME 8:30		Product : MIAN		Constit : DB			
N = 56		DEL = 0		M = 5		R = 680.97 SEC = 0.25		Re R _c = 0.9927	
VARIABLE NAME			COEFFICIENT			T-TEST			
BIAS F ₀			7.36						
F ₁ 1720 nm			484.48			13.35			
F ₄ 1840 nm			-742.49			15.29			
F ₅ 1940 nm			62.78			10.20			
F ₆ 2100 nm			-394.58			29.11			
F ₇ 2180 nm			503.87			39.14			
RECORD	SAMPLE	CHEM	NIRA	RESIDUAL	RES/RSD				
1	1	12.09	11.90	0.19	0.79				
2	2	9.90	10.20	-0.30	-1.26				
3	3	10.75	10.84	-0.09	-0.38				
4	4	11.11	11.01	0.10	0.43				
5	8	9.78	9.46	0.32	1.37				
6	9	10.17	10.61	-0.44	-1.87				
7	10	10.52	10.56	-0.04	-0.16				
8	14	11.26	11.11	0.15	0.62				
9	16	9.58	9.50	0.08	0.34				
10	19	10.31	10.06	0.25	1.06				
11	20	10.12	10.15	-0.03	-0.12				
12	22	14.71	14.54	0.17	0.71				
13	23	15.77	15.80	-0.03	-0.14				
14	24	10.67	10.35	0.32	1.35				
15	26	13.65	13.68	-0.03	-0.12				
16	28	9.28	9.61	-0.33	-1.42				
17	33	10.48	10.56	-0.08	-0.33				
18	35	15.32	15.22	0.1	0.42				
19	37	9.80	9.80	-0.00	-0.01				
20	39	9.76	10.10	-0.34	-1.45				
21	42	12.78	12.61	0.17	0.71				
22	43	9.84	9.91	-0.07	-0.30				
23	45	14.45	14.32	0.13	0.54				
24	46	11.34	11.39	-0.05	-0.23				
25	54	14.69	14.39	0.30	1.28				
26	56	14.58	14.92	-0.34	-1.45				
27	60	11.39	11.38	0.01	0.03				
28	61	13.58	13.09	0.49	2.08				
29	62	10.92	10.88	0.04	0.18				
30	64	15.68	15.73	-0.05	-0.21				
31	65	13.82	13.55	0.27	1.13				
32	68	15.55	15.41	0.14	0.60				
33	69	13.46	13.41	0.05	0.23				
34	71	15.54	15.28	0.26	1.11				
35	72	11.89	11.89	-0.00	-0.00				
36	74	13.03	13.36	-0.33	-1.42				
37	75	14.89	15.15	-0.26	-1.11				
38	77	13.90	13.83	0.07	0.30				
39	78	13.49	13.62	-0.13	-0.54				
40	80	12.73	12.40	0.33	1.39				
41	81	12.66	12.68	-0.02	-0.1				
42	82	11.71	11.89	-0.18	-0.74				
43	83	14.22	13.64	0.58	2.45				
44	84	15.17	15.21	-0.04	-0.16				
45	87	13.86	13.95	-0.09	-0.38				
46	89	15.25	15.87	-0.62	-2.64				
47	91	11.99	11.94	0.05	0.19				
48	92	12.22	12.20	0.02	0.09				
49	98	12.32	12.59	-0.27	-1.14				
50	100	12.52	12.75	-0.23	-0.99				
51	101	12.98	13.23	-0.25	-1.07				
52	102	14.28	14.08	0.20	0.85				
53	103	14.07	13.95	0.12	0.53				
54	105	9.46	9.26	0.20	0.87				
55	106	14.24	11.55	-0.31	-1.30				
56	109	13.45	13.60	-0.15	-0.63				

本文所论述的是我们自己研制的近红外分析仪的原理、结构及其若干技术特点和分析定标结果。该仪器的研制成功将促进我国近红外漫反射光谱技术应用的发展。

参 考 文 献

- [1] P. Williams, K. Norris, 《Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries》, 1987, Published by the American Association of Cereal Chemists, USA
- [2] Neotec, Pacific Scientific, Technicon, L. Tincustries, Trebor 等公司产品说明书
- [3] 李大群, 《小麦和大豆蛋白质含量的近红外漫反射光谱分析实验研究》硕士学位论文, 长春光机所, 1989. 3
- [4] 王季东, 《近红外漫反射光谱实验研究》硕士学位论文, 长春光机所, 1989. 7.

Near Infrared Analyzer

Wu Yunshan, Piao Renguan and Chen Xingdan

(Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract

Near Infrared Reflectance (NIR) analysis is a widely used method for the rapid analysis of grains, oilseeds, and feeds. The NIR technology relates the intensity of the diffuse reflectance at specific wavelengths from the surface of a sample to the composition of that sample. Various components of a given product have specific NIR absorption bands which will affect the reflectance of the sample as the concentration of each constituent changes. The reflectance at multiple wavelengths is recorded so that the concentration of several constituents can be determined with only one instrument reading to the sample. The analyzer uses advanced optics, electronics and computing techniques—all of which provide rapid sample analysis with high accuracy at an economical price. The product and constituent storage capacity is 4 (products) \times 4 (constituents) .