

近红外应用过程中的影响因素

魏 钠

(万华化学(宁波)有限公司, 浙江省 宁波市 315812)

摘要: 随着近红外技术在分析领域应用的越来越多, 给检测带来了很大方便。NIRS 具有分析速度快、无需前处理、不使用化学试剂和基本不产生固废的优点。但是在使用近红外的检测过程中, 有些因素可能影响近红外测定的准确性和适用性。本文对近红外测定过程中的影响因素进行分析。

关键词: 近红外; 模型

中图分类号: O657.33 **文献标志码:** B

0 背景介绍

随着近红外应用技术的越来越成熟, 在我们公司近红外已经应用到好多样品的检测。近红外光 (Near Infrared Spectrum, NIS) 是介于可见光 (Vis) 和中红外 (MIR) 之间的电磁辐射波, 美国材料检测协会 (ASTM) 将近红外光谱区定义为 780~2526 nm 的区域^[1]。分子在红外光谱区内的吸收产生于分子振动或转动的状态变化或者分子振动或转动状态在不同能级间的跃迁。近红外光谱主要体现分子合频与倍频的振动信息, 所以样品中每一种有机组分在近红外谱区的多个波段都有信息, 主要记录的是基频 2000cm⁻¹ 以上的基团信息, 其中以含氢基团为主, 这些基团是有机物的重要组成元素, 而近红外谱区的丰富信息决定了近红外即可测定化学成分也能分析物理性质。^[2]

目前, 我们公司近红外检测的样品和项目有 PM 中异构体、粘度、NCO、L 色; MDI 异构体; 盐酸浓度; 烧碱浓度; 甲醛浓度、甲醇、甲酸; 其他样品的 NCO; 硝酸浓度; 固含等等。但在使用中会遇到数据测量波动, 数据偏移等, 本文对近红外应用过程中的影响因素进行分析, 提高近红外应用的准确性。

1 近红外的测定原理

1.1 测试原理

近红外分析技术的原理: 选择校正样品集, 接着对校正样品集分别测得器光谱数据和理化数据, 然后将光谱数据和基础数据用适当的化学计量方法建立校正模型, 最后采集未知样品的光谱数据, 与校正模型相对应, 计算出样品的组分。^[3]图 1



图 1 模型建立过程

1.2 近红外优势

近红外光谱技术的优势：1) 使用简单和定标的无缝转移；2) 采用标准石英比色皿和一次性样品瓶；3) 能对几乎所有液体或悬浮物进行控温分析；4) 无需样品制备，无需试剂，无任何废弃物。[4]

2 影响因素分析

2.1 样品影响

样品对近红外光有很大的影响，也是关系到近红外检测模式的选择，以及是否合适近红外检测的关键因素。近红外光照射到物质后会发生吸收、透射、散射、全反射、漫反射等几种相互作用形式。如图 2 所示光和物质的相互作用方式。

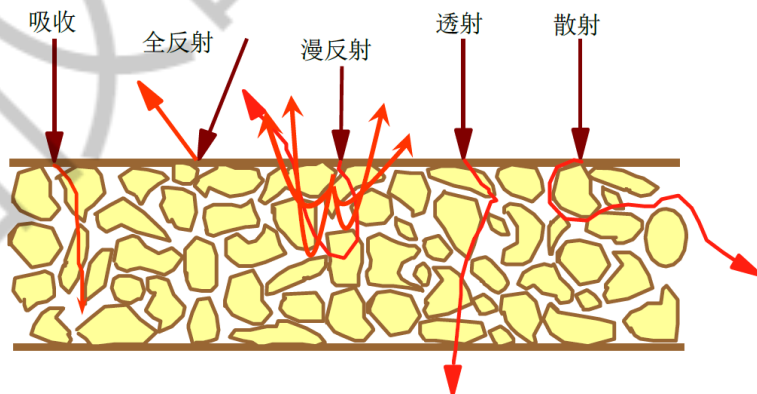


图 2 光与物质的相互作用方式

近红外光谱的采集方式主要有三种：透射式、漫反射式、漫透射式，其中以透射、漫

反射式较为常用。所以我们要利用近红外技术，选择的样品必须符合透射或对光有反射。
如样品没法透射或反射是不能选择近红外技术的来进行分析的。

当然样品还必须的相对稳定的、化学值容易获得的。如易挥发的样品，或者化学值不稳定的，就没法建立优质的模型曲线。

2.2 波段选择

在近红外模型建立的过程中，谱图的波段选择将影响模型曲线建立是否成功或模型是否完美的关键。如图 3 样品扫描的谱图。

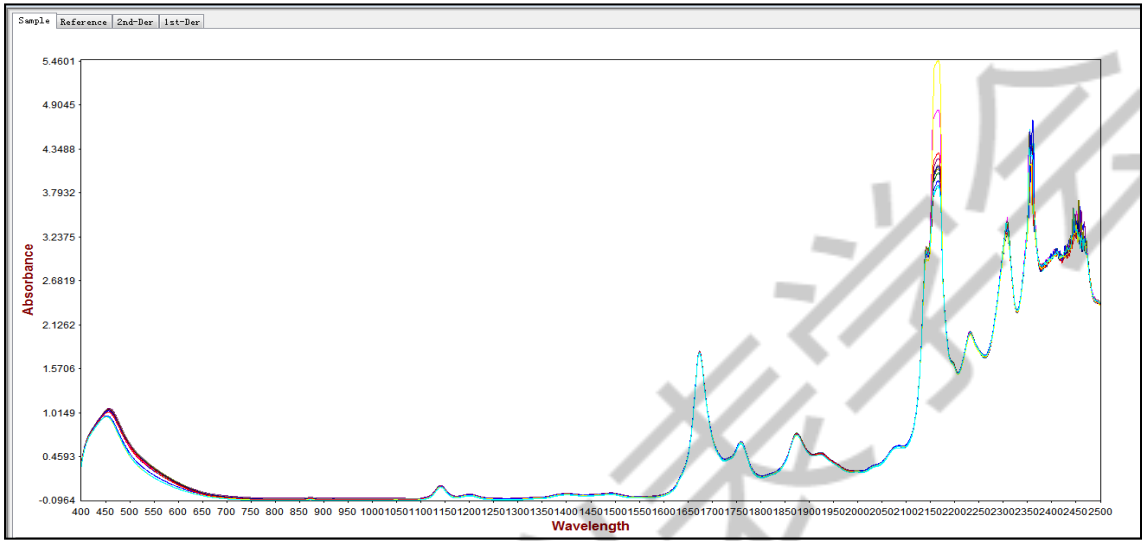


图 3

如我们在建立 NCO 模型时，我们选择的波段是 1100-2100nm。其中 2100-2500nm 为干扰波段，这个波段要是选进去会影响测量的稳定性。

但我们在建立 L*模型时，我们选择的波段是 400-900nm。如选择其他波段，模型曲线的相关性就很差。如图 4 和图 5 的比较。很明显图 4 的模型曲线比较好。所以波段选择的好坏直接影响测量的准确性。

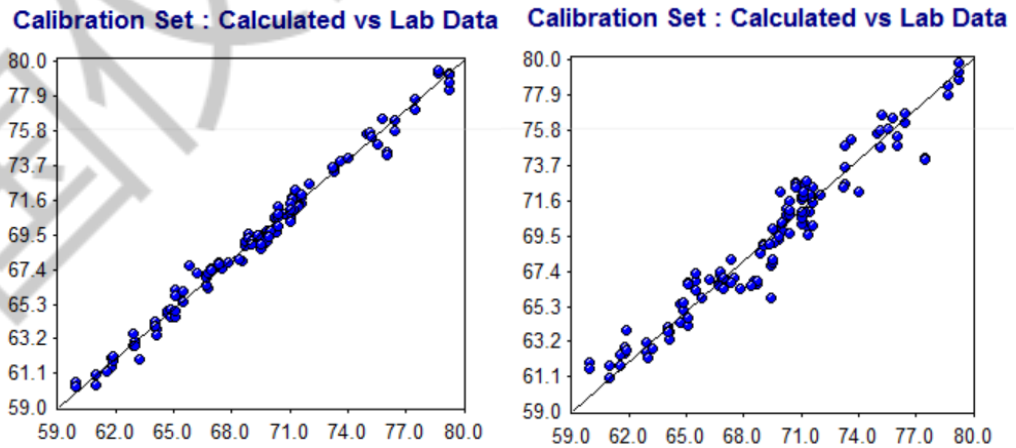


图 4

图 5

2.3 适用数据段的选择

适用数据段这个概念是我们建立模型曲线后会确定哪个数据段可以用来测量样品。这个定义关系到后期样品测定的安全性。我们不能把数据段的最小点到最大点来定义检测数据段的区间，否则就会出现检测风险。如图 4 所示，我会选择 L*65-77 作为可测定的数据段，而不是选择 L*60-79。因为边缘数据有一定的波动风险以及越界风险。

2.4 模型数据量和模型建立的注意事项

在建立模型曲线时，我们要求建立模型曲线的数据量不能低于 30 个。但为了使模型曲线覆盖面更广，精度更高。要求数据量最好 60 个以上，同时数据有一定的梯度，不要太集中，模型曲线一定要超过预定测定数据段之外，避免模型边缘风险。

2.5 定期质控

做好质控计划，同时按计划进行质控，对质控出现偏差时，用原方法进行测定。如模型曲线有偏移时，进行数据补充，模型修正。所以质控是一项很重要的工作。

3 测量系统的稳定性试验

3.1 随机选取 10 个样品，由 A、B、C 三位分析员对每个样品测量三次，测量结果进行 MSA 分析，由分析结果来判定测量系统的可靠性。

3.2 近红外法和原方法的极差正态性检验和双样本 T 检验，P 值大于 0.05，说明两种测量方法没有显著差异，近红外法是可行的。

4 结论

近红外分析方法，采用原方法检测含量来收集数据，再扫描近红外谱图，最后建立近红外校正模型，同时多对影响的以上因素进行分析，才能把检测做到准确。

综上所述，近红外具有分析速度快，成本低，不消耗化学试剂和无需前处理等优点。当生产工艺没有大的变化或者样品的近红外测量值没有偏离指标时，同时专业人员需定期对近红外模型进行维护和验证。

参考文献：

- [1] 徐广通，袁洪福，陆婉珍. 近红外光谱仪器概况与进展[J].《现代科学仪器》，1997(3):9-11.
- [2] 吉海彦.近红外光谱仪器技术[J].《现代科学仪器》，2001(6):25-28.

[3] 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(z1):29-31.

[4] 褚小立, 王艳斌, 陆婉珍.近红外光谱仪国内外现状与展望[J].《分析仪器》, 2007(4):1-4.

中国仪器仪表学会