



中国仪器仪表学会近红外光谱分会山东工作站成立大会



近红外技术需要发散思维

中国农业大学
食品科学与营养工程学院

韩东海

2017.10.22

- 近红外技术是一个非常重视结果的技术，且其结果只有更好，没有最好。
- 这一超强包容性特质，为我们解决问题提供了充分的想象空间，催生了发散思维。
- 今天，我将通过若干案例对上述观点进行说明。
- 本人能力有限，欢迎批评指正。



目录

- 一、同是光谱，思维各异
- 二、同为成像，作用不同
- 三、同属发热，效果不一
- 四、同样发射，异样结果

一、同是光谱，思维各异

光谱案例1、善用预处理方法

光谱案例2、大小影响不用愁

光谱案例3、信噪比适度为好

光谱案例4、模型不需常维护

光谱案例5、内外校正并不难

光谱案例1、善用预处理方法1

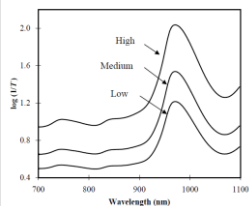


Figure 3. NIR spectra of milk samples having high, medium and low fat contents.

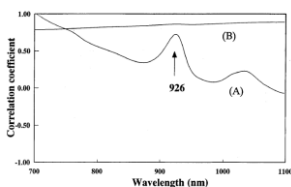


Figure 4. The spectrum of milk fat (A) and correlation plot (B) for selecting first wavelength to make calibration equation for determining milk fat contents from $\log(1/T)$.

J Chen : 《Journal of Near Infrared Spectroscopy》, 2002, 10 (1) :301-307

光谱案例1、善用预处理方法2

Table 2. Calibration and validation results for fat content of raw milk using $\log(1/T)$.

λ_1	λ_2	λ_3	R	SEC (%)	SEP (%)	Bias (%)
1094 ^a			0.890	0.55	0.56	0.12
926 ^b	868	938	0.979	0.25	0.23	0.03

光谱案例1、善用预处理方法3

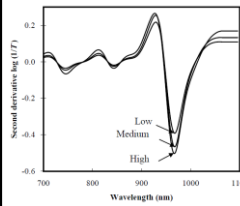


Figure 5. The second derivative NIR spectra of milk samples having high, medium and low fat contents.

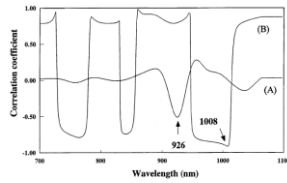


Figure 6. The second derivative NIR spectrum of milk fat (A) and correlation plot (B) for selecting first wavelength to make calibration equation for determining milk fat contents from $d^2 \log(1/T)$.

光谱案例1、善用预处理方法4

Table 2. Calibration and validation results for fat content of raw milk using $\log(1/T)$

λ_1	λ_2	λ_3	R	SEC (%)	SEP (%)	Bias (%)
1094 ^a			0.890	0.55	0.56	0.12
926 ^b	868	938	0.979	0.25	0.23	0.03

Table 3. Calibration and validation results for fat content of raw milk using $d^2 \log(1/T)$

λ_1	λ_2	λ_3	R	SEC (%)	SEP (%)	Bias (%)
1008 ^a			0.985	0.21	0.24	0.06
926 ^b	860	980	0.988	0.19	0.19	0.03

光谱案例1、善用预处理方法5

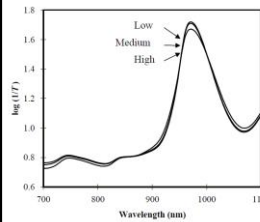


Figure 7. MSC-treated $\log(1/T)$ of milk samples having high, medium and low fat contents.

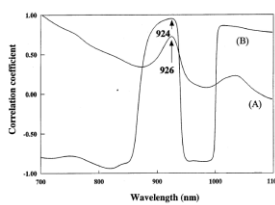


Figure 8. The spectrum of milk fat (A) and correlation plot (B) for selecting first wavelength to make calibration equation for determining milk fat contents from MSC-treated $\log(1/T)$.

光谱案例1、善用预处理方法6

Table 2. Calibration and validation results for fat content of raw milk using $\log(1/T)$

λ_1	λ_2	λ_3	R	SEC (%)	SEP (%)	Bias (%)
1094 ^a			0.890	0.55	0.56	0.12
926 ^b	868	938	0.979	0.25	0.23	0.03

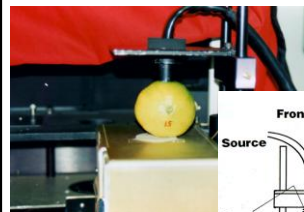
Table 3. Calibration and validation results for fat content of raw milk using $d^2 \log(1/T)$

λ_1	λ_2	λ_3	R	SEC (%)	SEP (%)	Bias (%)
1008 ^a			0.985	0.21	0.24	0.06
926 ^b	860	980	0.988	0.19	0.19	0.03

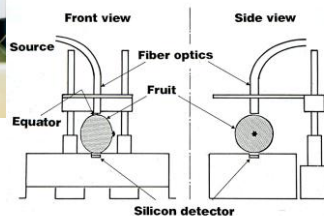
Table 4. Calibration and validation results for fat content of raw milk using MSC-treated $\log(1/T)$

λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	R	SEC (%)	SEP (%)	Bias (%)
924 ^a	866	816	826	0.995	0.13	0.10	-0.01
926 ^b	862	818	826	0.994	0.14	0.11	-0.00

光谱案例2、大小影响不用愁1

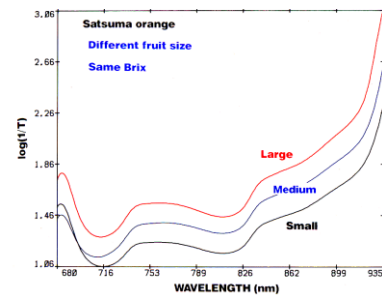


Spectral acquisition of oranges with transmittance method



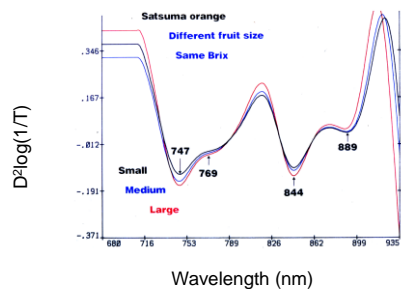
Sumio Kawano¹: J. Japan. Soc. Hort. Sci. 62(2) : 465-470, 1993

光谱案例2、大小影响不用愁2



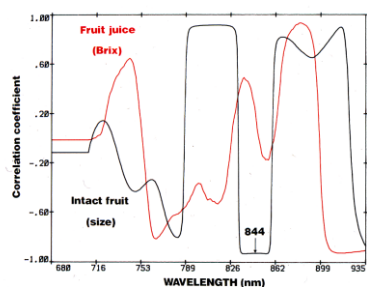
Raw spectra of oranges

光谱案例2、大小影响不用愁3



2nd derivative spectra of oranges

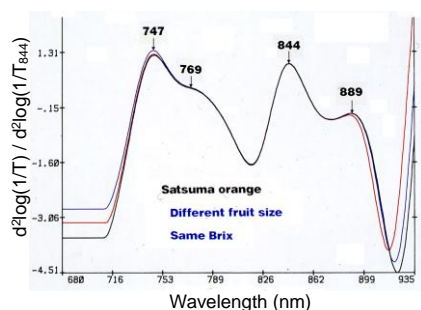
光谱案例2、大小影响不用愁4



Normalization-Finding a denominator

14

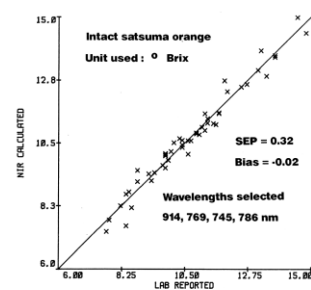
光谱案例2、大小影响不用愁5



Normalized spectra

15

光谱案例2、大小影响不用愁6



Scatter plots for Brix value

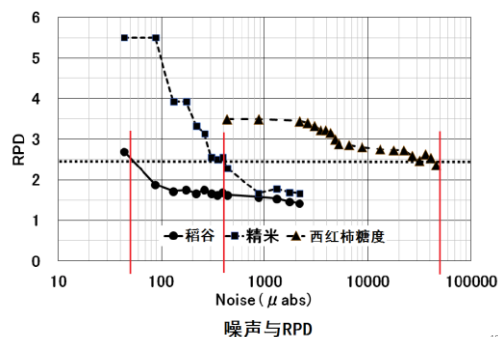
光谱案例3、信噪比适度为好1

- 众所周知，特征吸收峰难以从近红外原始光谱直接获知，只有二阶导后方能显示。二阶导的同时噪声也被放大，所以近红外仪器通常对信噪比要求较高。噪声降低到哪种程度适宜，因物料各异，常用RPD ≥ 2.5 进行评价。
- 例如，预测稻谷蛋白时，即使噪声才50 μabs ，RPD就下降到2.5以下；精米则噪声是400 μabs 时，RPD为2.5左右；而预测西红柿糖度时，噪声达到50000 μabs 程度还能检测。
- 由此可见，被测物料对噪声的影响很大，当开发专用仪器时，事先准确把握噪声与RPD的关系十分重要。
- 市售通用仪器为了满足多种用途的需要，常按最高标准设计，故仪器很贵。

- RPD = SD/SEP ≥ 2.5
- RPD：验证集所有样品浓度值的标准偏差与预测标准偏差的比值。

17

光谱案例3、信噪比适度为好2



噪声与RPD

18

光谱案例3、信噪比适度为好3

市售通用仪器噪声对比

	波长 (nm)	噪声 (μabs)
	400-500	100
市售近红外仪	500-1000	15
FOSS公司XDS型	1000-1200	25
	1200-2100	12
	2100-2400	17
市售紫外分光光度计	900-2500	1000

19

光谱案例4、模型不需常维护1



下村義昭：レーザー研究 2005年9月

◆这是一款滤光片型水果精度检测专用仪器

◆此类仪器的最大问题是不能通过求导消除噪声。

◆而该仪器却以3个近红外LED激光为光源，创新理论，实现了：

- 1) 模型不需维护
- 2) 测量不需参比
- 3) 温度自动校正
- 4) 杂散光自修正

光谱案例4、模型不需常维护2

相对反射率

相对吸光度比

$$R(\lambda, \rho, \Delta) = \frac{P(\rho + \Delta)}{P(\rho)}$$

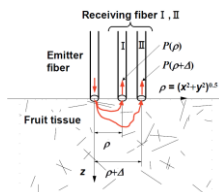
措施1 提出了三点测量方案，1点照射，2点接收测量反射率，不需标准板。

措施2 提出了不受光强变化影响的相对反射率概念。

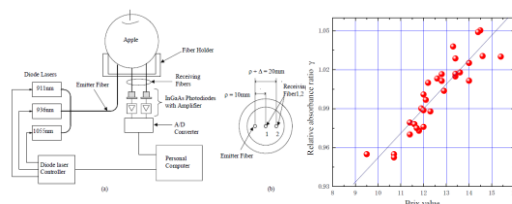
措施3 为了消除温度以外的各种影响，提出了相对吸光度比概念。

措施4 利用相对吸光度比与温度成负线性相关关系，进行温度修正。

措施5 设置锁相放大器消除杂散光的影响。



光谱案例4、模型不需常维护3



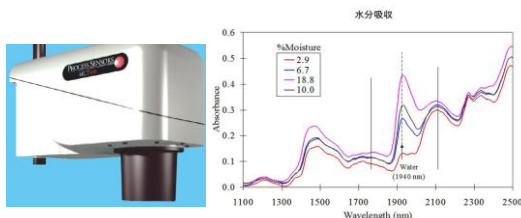
(a) A schematic diagram of the experimental set up.

(b) A schematic diagram of the top view of the fiber holder.

The relation between the Brix value and the relative absorbance ratio γ

苹果样品: 30个
测量误差: 0.0116 (回归误差)
/0.019 (斜率) = 0.618Brix%

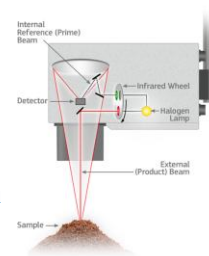
光谱案例5、内外校正并不难1



- 这是一台基于近红外原理进行水分在线测量的仪器。
- 该仪器只用了3个波长，不但测量了水分，还消除了内部光源以及外部测距、颜色、表面状态变动等影响。

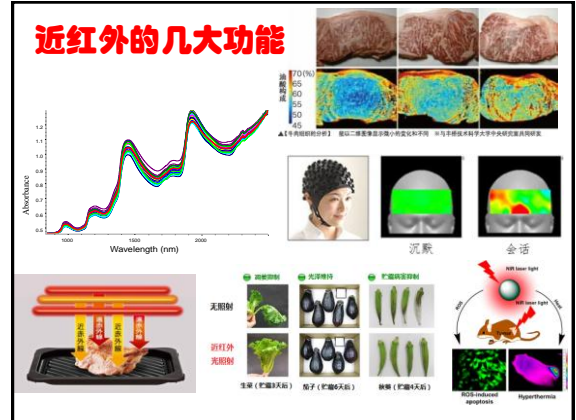
光谱案例5、内外校正并不难2

- 近红外式水分测量装置结构：
- 光源分成External 和Internal 两路。分别通过1100转/min圆盘上的滤光片。
- 水分特征吸收波长的能量穿过滤光片经平镜和凹镜进入检测器。参考波长与此同理。
- Internal信号只受反射光影响。
- External 信号受物料和反射光影响。
- 原始数据由External 信号和Internal 信号两个比值而获得。
- 这个信号比值能够消除亮度变化引起的反射光影响，实现内部校正。



光谱案例5、内外校正并不难3

- 近红外式水分测量装置原理:
- 取水的1个特征吸收峰波长1940nm为例;
- 另外两个参考波长分别选在1940nm两侧, 两者即不被水吸收, 也不被物料吸收;
- 检测器收集3个波长的反射能量, 然后取1940nm处能量与另外两个参考波长能量之比值, 结合原点和斜率即可测量水分了。水分 = $a + b(R/M)$, R: 参考波长值, M: 测量值。例: $(0.3XF2 + 0.7XF3)/F1$ 。F1为水吸收能量, F2和F3为即不是水也不是物料的吸收能量。
- 因水的吸收波长和两个不被水和样品吸收波长受到测距、颜色、表面状态等影响基本相同, 故通过计算两者之比, 可以消除上述影响, 简单有效地实现了外部校正。



二、同为成像，作用不同

成像案例1、活体透射照相机

成像案例2、评价更科学本质

成像案例3、带包装无损检测

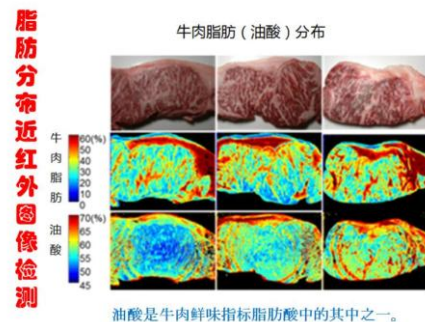
成像案例4、中和反应可视化

成像案例5、异物检测困难关

成像案例1、活体透射照相机

成像案例2、评价更科学本质1

成像案例2、评价更科学本质2



成像案例3、带包装无损检测

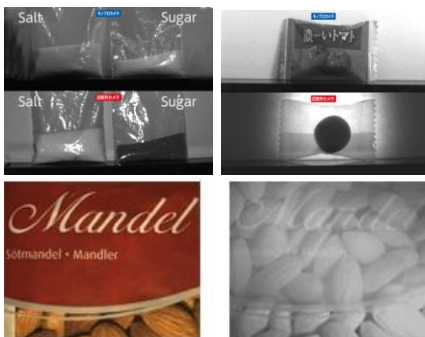


Fig. 1 Absorbance spectra of aqueous solutions of HCl (left), NaOH (center), and NaCl (right) with the concentrations of 0, 0.2, 0.5, 1.0, and 2.0 M at the temperature of 20 °C.

- 在上图三种水溶液中，均观察到在1450nm处有水的吸收。
- 该图上有两个显著差异。
- 1) HCl 和 NaOH 位于1520nm处的A与浓度无关，存在等吸收点，而 NaCl 则没有。这一点可用吸光度差谱图确认，后续解释。
- 2) 随着浓度的上升，HCl 和 NaOH 在峰值附近的A值整体下降，而 NaCl 除此之外，向短波方向漂移。这种差异与氢结合状态密切相关。自由水有一个副吸收波长带，在1400nm附近，在短波长一侧。也就是说，随着NaCl浓度的增高，自由水相对增加，A逐渐短波长方向漂移。

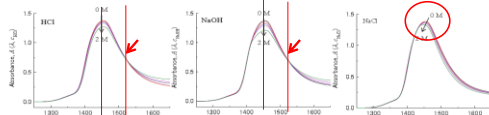
成像案例4、中和反应可视化1

- 酸、碱、盐近红外光谱
- 水溶液：
- 盐酸 (HCl)、硫酸 (H₂SO₄)、氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化钾 (KOH)、氯化钾 (KCl)、盐 (NaCl)
- 浓度：0.2、0.5、1.0、2.0M (mol/L)
- 光程：1.0mm石英
- 温度：20.0±0.1℃
- 图1为1250nm-1650nm处 HCl、NaOH、NaCl 的吸收光谱。



川崎 大介: Transactions of the Visualization Society of Japan 36(12), 62-70, 2016

成像案例4、中和反应可视化2



成像案例4、中和反应可视化3

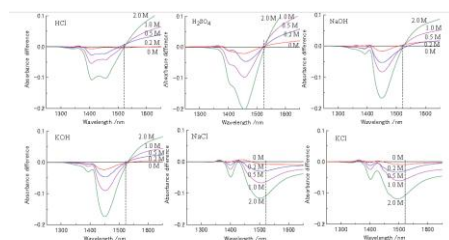


Fig. 2 Absorbance difference spectra of aqueous solutions of acid (HCl, H₂SO₄), alkali (NaOH, KOH), and salt (NaCl, KCl) with the concentrations of 0.2, 0.5, 1.0, and 2.0 M at the temperature of 20 °C. The reference is the absorbance of pure water (0 M). The vertical dashed line in each graph indicates the wavelength of 1520 nm.

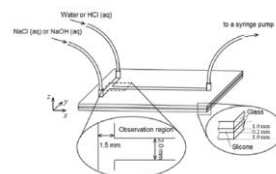
图2是以20 °C纯水的吸光度为基准的各水溶液吸光度差谱图。

成像案例4、中和反应可视化4

- 在波长1200-1520nm范围内，所有溶液均随着浓度的上升ΔA降低。可是，在1520-1600nm，酸和碱溶液ΔA升高，在1520nm处为等吸收点。这缘于H⁺和OH⁻的存在。
- KCl和NaCl盐溶液在1520nm处，ΔA随着盐浓度的减少而降低。
- 这意味着在1520nm处测量ΔA，不受酸碱浓度变化的影响，可只对盐浓度进行定量检测。
- 图3是各水溶液浓度与波长1520nm处ΔA的关系。酸碱与浓度无关，盐具有良好的线性关系。

成像案例4、中和反应可视化5

- 卤素光通过中心波长1520nm，半幅宽10nm的滤光片照射到样品上。
- 样品放置在显微镜台上，由近红外照相机拍摄二维透射光图像。
- 两种不同溶液经T字形支路至主路会流。
- 实验装置如左图所示，由两张石英玻璃板夹持0.2mm厚的硅胶模型垫构成。
- 样品组合如下：等浓度的HCl和NaOH是为了中和反应时的浓度测量。



成像案例4、中和反应可视化6

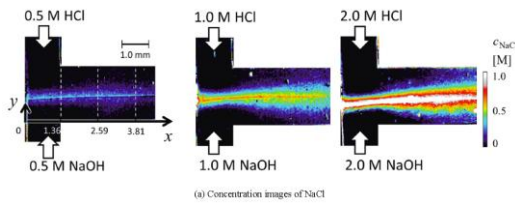
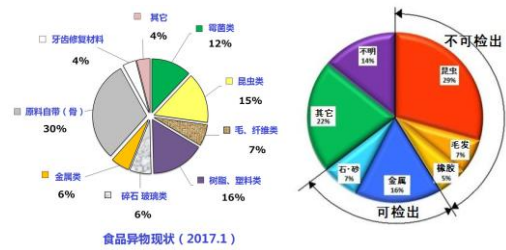
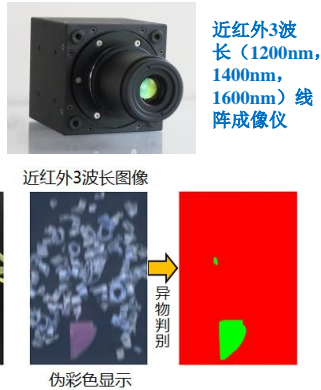


Fig. 6 (a) Concentration images of NaCl when the inflows of the aqueous solutions of HCl and NaOH have the same concentrations in the T-shaped channel. The concentrations of the aqueous solutions are 0.5 M (left image), 1.0 M (center) and 2.0 M (right). (b) Line profiles of the concentration of NaCl along the dashed lines shown in (a).

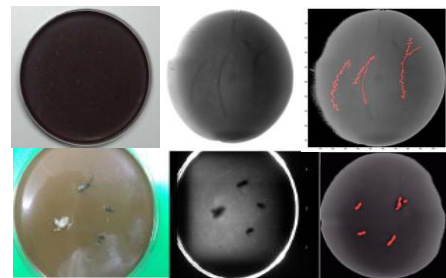
成像案例5、异物检测闯关关1



成像案例5、异物检测闯关关2



成像案例5、异物检测闯关关3



5mm厚巧克力中毛发昆虫异物检测

三、同属发热，效果不一

发热案例1、癌症治疗创新法

发热案例2、蔬菜保鲜出新招

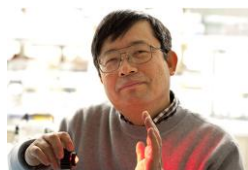
发热案例3、心部加热电烤箱

发热案例4、血液循环健康仪

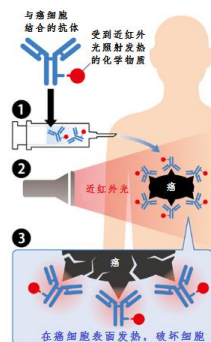
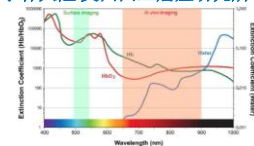
发热案例1、癌症治疗创新法1

- 目前的癌症治疗方法有三种：外科手术、放射疗法、化学疗法。
- 近红外光免疫疗法有别于上述三种，是一种全新的方法。
- 它利用一种抗体，这种抗体具有只与癌细胞结合的性质。在抗体里植入IR700酞花青色素，这种色素具有吸收波长700nm的性质。通过静脉点滴将抗体注入体内。
- 在抗体与癌细胞结合状态下，IR700酞花青色素在近红外光照射下发生化学反应，变化的IR700使位于癌细胞膜上的与抗体结合的蛋白质变性，在1-2分钟内失去细胞膜功能的癌细胞坏死。

发热案例1、癌症治疗创新法2



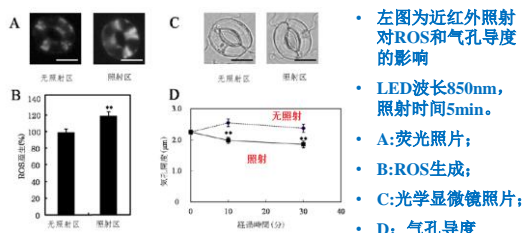
小林久隆 美国国立癌症研究所



发热案例1、癌症治疗创新法3

发热案例2、蔬菜保鲜出新招1

收获后的果蔬受到强烈近红外光照射后，作为热或干燥应刺激感知。为了保存自己引起各种抵御性反应，导致气孔导度关闭、活性氧簇（ROS）增加。由此抑制蒸腾、霉变和减轻损伤。



发热案例2、蔬菜保鲜出新招2

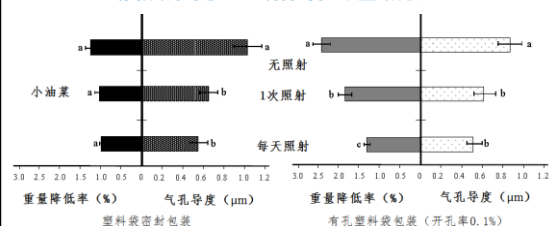


图 近红外照射对叶类菜重量降低率和气孔导度的影响

光源：LED，照射强度： $100 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ，照射波长：中心波长850 nm，照射时间：5分，保存条件：10℃，库内RH70%，暗所3日。

• 菠菜和生菜具有同样的效果

发热案例2、蔬菜保鲜出新招3

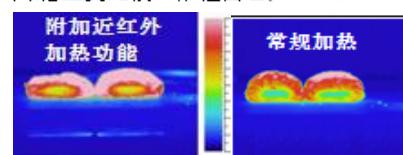


发热案例3、心部加热电烤箱

- 远红外加热表面，近红外加热心部。
- 心部温度高于常规加热

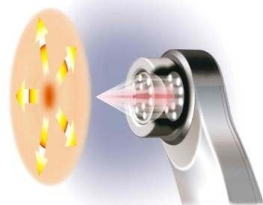


烤箱温度比较 (咖喱面包, 140°C, 5min)



发热案例4、 血液循环健康仪

用10个波长785nm和1个630nm的LED光源，照射皮下约3mm处焦点，透射光将促进血液循环。



四、同样发射，异样结果

发射案例1、无人开启自动门

发射案例2、孵化中识别体征

发射案例1、无人开启自动门



近红外反射检测方式



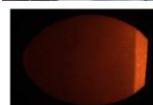
近红外透射检测方式



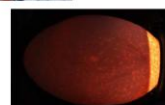
发射案例2、孵化中识别体征1



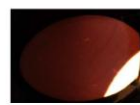
正常发育鸡卵



发育终止

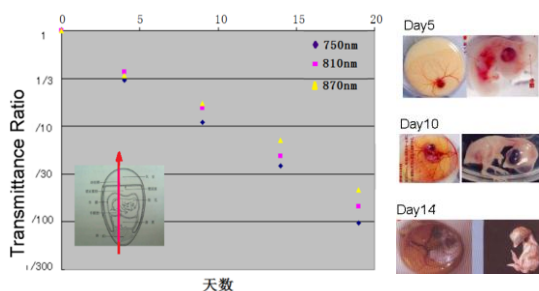


发育不良



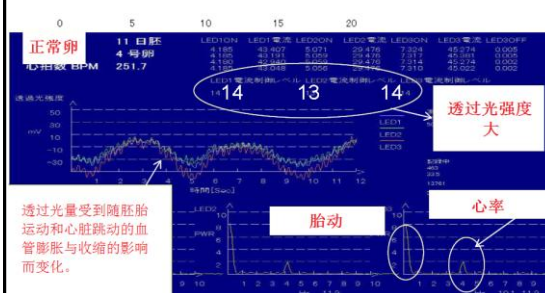
无气室

发射案例2、孵化中识别体征2

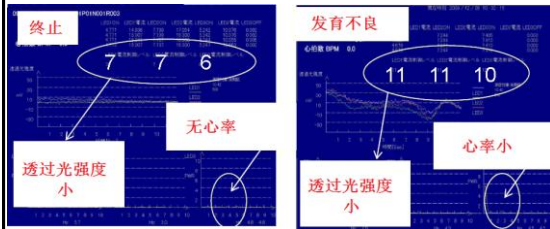


- 随着孵化的进展，光透率逐渐降低

发射案例2、孵化中识别体征3



发射案例2、孵化中识别特征4



待续篇章

- 飞行时间近红外法 (Time-of-Flight Near infrared Spectroscopy: TOF-NIRS)
- 功能性近红外光谱技术(functional near - infrared spectroscopy , fNIRS)
- 近红外显微成像 (Near infrared microscopy)
-

今天讲的这些案例，也许与您直接不相关，但愿其内涵如能在您的日后工作中发挥作用，那是我的无比荣幸。

同是同行 同向同行

Thank your for your attention!