

〈综述与评论〉

微型近红外光谱仪研究进展

王宿慧, 张旭, 张根伟, 郭腾霄, 丁学全

(国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205)

摘要: 归纳总结了现阶段国内外微型近红外光谱仪的发展现状, 并对其原理结构以及优缺点进行阐述分析。最后对微型近红外光谱仪的发展前景进行了展望, 微型近红外光谱仪在特定领域提高专用性的同时依然会朝着高信噪比、高分辨率、高稳定性、以及新材料、新工艺方向发展。

关键词: 光谱; 近红外; 微型近红外光谱仪; 色散型光谱仪; 调制型光谱仪

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2020)07-0688-09

Research Progress of Miniature Near Infrared Spectrometer

WANG Suhui, ZHANG Xu, ZHANG Genwei, GUO Tengxiao, DING Xuequan

(State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China)

Abstract: The development of a miniature near infrared spectrometer at a global level is herein summarized. The development prospect of the aforementioned spectrometer is then predicted. This spectrometer is expected to have high signal-to-noise ratio, high resolution, and high stability, as well as involve the use of new materials and technology, while ensuring its specialization in specific fields.

Key words: spectrum, near infrared, miniature near infrared spectrometer, dispersive spectrometer, modulation spectrometer

0 引言

微型近红外光谱仪 (Micro-Near Infrared Spectrometer, NIM) 是通过光学原理对物质的组成、含量进行定性、定量分析的一种光学仪器。在绝对零度以上, 自然界的一切物体对红外能量都有着不同程度的吸收和辐射, 因此可通过分析待测物的红外吸收光谱来实现定性、定量检测。用于物质检测的红外光谱技术主要包括近红外和中红外两个波段, 前者一般是指 800 nm~2500 nm 范围, 后者则是 2.5 μm ~25 μm 范围。理论上, 近红外光谱是分子结构中某些化学键能级跃迁的倍频、合频与差频在短波长区域的体现, 中红外光谱则主要是基频在相对长波区域的体现, 因此二者存在一定的对应关系。中红外光谱因谱峰窄、吸收强、特征性强等优点较早被应用于分子结构解析, 近红外光谱则因谱峰重叠而解析困难, 曾经长期

处于被遗忘状态。随着探测器、信号放大器等器件和光谱解析算法的不断进步, 近红外光谱技术取得了突破性发展, 在化学气体检测、农产品成分检测等分子结构解析相关领域得到了广泛应用近红外检测相比中红外检测具有结构简单、成本低等优点, 在表面污染物检测、生物组织检测、爆炸物探测等领域具有非常广阔的应用前景^[1-4]。

随着科学技术的发展进步, 近年来, 对近红外光谱仪小型化、便携化、低成本以及快速、实时、准确检测的要求更加迫切, 因此对微型近红外光谱仪的分析、研究、开发具有非常重要的意义。微机电加工技术的发展, 极大推动了微型近红外光谱仪的发展进程。相较于传统近红外光谱仪, 微型近红外光谱仪具有体积小、功耗低、便于二次开发以及可实现现场快速检测等优点, 现有的微型近红外光谱仪可大致分为传统色散型微型近红外光谱仪、滤光片型微型近红外光谱

收稿日期: 2019-11-03; 修订日期: 2020-04-07.

作者简介: 王宿慧 (1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事化学气体远距离探测技术研究。E-mail: 1262286079@qq.com.

通信作者: 丁学全 (1962-), 男, 高级工程师, 主要从事化学气体远距离探测技术研究。E-mail: dingxuequan@sklnbcpc.cn.

郭腾霄 (1985-), 男, 工程师, 主要从事化学气体远距离探测技术研究。E-mail: guotengxiao@sklnbcpc.cn.

基金项目: 国家重点研发计划项目 (26201SYFC0809300)。

仪、调制型微型近红外光谱仪^[5], 及基于微光机电系统(Micro-Opto-Electro-mechanical system, MOEMS)、微机电系统(Micro-Electro-mechanical system, MEMS)技术开发的微型近红外光谱仪等。

本文主要论述了以上几种传统微型近红外光谱仪的工作原理结构、国内研究现状及其优缺点, 介绍了光子晶体微型光谱仪及量子点微型光谱仪等新型光谱仪, 最后总结了我国微型近红外光谱仪发展现状, 并展望了微型近红外光谱仪未来发展趋势。

1 滤光片型微型近红外光谱仪

滤光片型微型近红外光谱仪按照滤光片类型又可分为基于可调谐滤光片型光谱仪和基于线性滤光片型光谱仪。可调谐滤光片型微型近红外光谱仪本质是法布里-珀罗干涉仪: 由上下镜和一个介质层(谐振腔)构成, 通过对上下镜施加静电驱动电压来调节谐振腔厚度, 实现连续可调滤波。线性滤光片型微型近红外光谱仪的基本原理则是通过锥形腔层的厚度变化进行快速分光。其基本元件分别为可调谐法布里-珀罗滤光片和线性渐变滤光片。如图1(a)、(b)所示。

可调谐滤光片型微型近红外光谱仪通常使用静电驱动控制法-珀罗腔中锥形层厚度变化, 静电吸和作用使得光谱范围非常有限, 而制备腔长渐变滤光片阵列是线性滤光片型微型近红外光谱仪的技术难点。

2006年 Steven Fawcett 等人^[6]使用基于超发光二极管、微机械系统法布里-珀罗调谐滤波器和一个 InGaAs 检测器实现了对不同生物体腹部组织的测量鉴定, 该微型近红外光谱仪工作在 1550 nm~1970 nm 波段, 光谱分辨率为 5 nm, 通过 4 次平均扫描获得更准确的光谱数据, 并且使用 USB 进行 PC 通信, 其无线连接范围可达 200 ft。

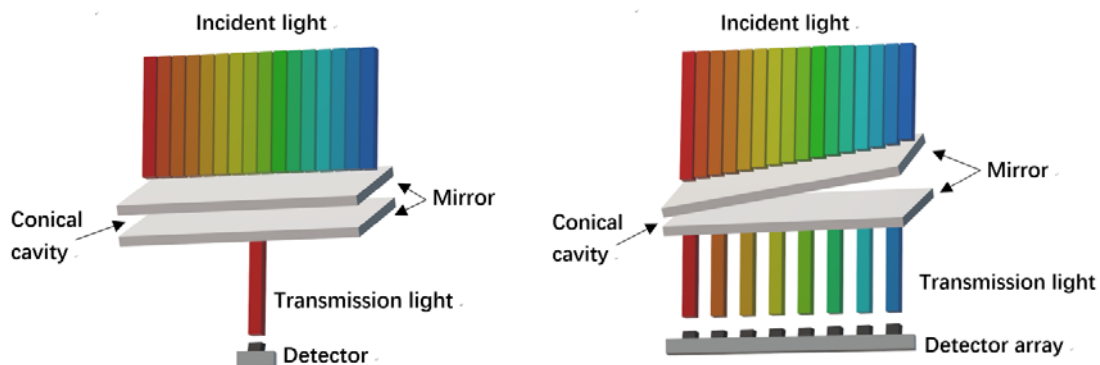
2010年 Wolfenbuttel 团队^[7]成功将线性渐变法布里-珀罗腔集成在阵列探测器上, 开发的近红外微型光谱仪的工作波段可达 1800 nm~2800 nm。

2013年 Manel Alcalá 等人^[8]使用线性滤光微型近红外光谱仪结合最小二乘法的数据分析方法, 开发了制药原料光谱库, 实现了对药物的定性定量分析, 并可快速区分假药以及非法仿制药品, 其评估的浓度水平可达 14%~26%, 预测的平均误差可达 0.8%。

2014年 Nada A. O'Brien 等人^[9]使用线性滤光片薄膜与检测器阵列耦合开发的微型近红外光谱仪分辨率达到 2 nm、重量小于 60 g、工作波段为 900 nm~1700 nm, 配置 USB 接口, 可通过笔记本电脑、平板电脑甚至智能手机来驱动。同年陈斌等人^[10]基于 Lab VIEW 和美国 JDSU MicroNIR-1700 近红外光谱仪开发了光谱采集系统软件和建模应用软件, 该光谱仪采用线性滤光片和二极管阵列检测器, 实现了仪器的小型化, 检测波长范围为 950 nm~1650 nm, 分辨率达 12.5 nm, 实现了对水果品质的无损检测。

2015年陈斌团队^[11]再次使用 MicroNIR-1700 近红外光谱仪, 建立了偏最小二乘回归和最小二乘支持向量机定量分析模型并对其参数进行优化, 最终提高了预测油菜籽含油率模型的精度和稳定性。

2016年王颖等人^[12]设计了一种基于线性滤光片, 工作波段为 600 nm~1100 nm 的多光谱成像光谱仪, 可通过扫描和图像重构获得目标的准单色图像以及反射光谱, 实验结果表明: 线性滤光片型多光谱成像光谱仪的光谱分辨率与滤光片宽带相匹配, 在 600 nm 处分辨率可达 9 nm。同年陈斌等人^[13]基于 Android 平台开发了一款可以对 MicroNIR-1700 近红外光谱仪进行远程控制、光谱采集、数据上传、模型下载等功能的 App, 实现了近红外光谱仪的网络化与智能化。



(a) 可调谐法布里-珀罗滤光片分光示意图 (b) 线性滤光片分光示意图
(a) Schematic diagram of tunable Fabry-Perot filter (b) Schematic diagram of linear filter splitting

图1 微型近红外光谱仪滤光片 Fig.1 Micro near infrared spectrometer filter

2017 年张恩阳等人^[14]基于微机电系统开发了一款通过控制微机电法珀腔两层反射薄膜的电压实现时间顺序的干涉滤波,并对聚苯乙烯薄膜进行测试,实验结果表明:微机电系统可调法-珀腔微型光谱仪重复性指标良好,满足实际使用需求。

2018 年张征立等人^[15]同样使用 MicroNIR-1700 近红外光谱仪建立了土壤有机质含量的快速检测方法,实验结果表明,使用一阶求导、标准正态变量变换和均值中心化 3 种预处理组合方式效果最好,用偏最小二乘法建立预测模型并用随机蛙跳法优选波长、优化模型,提高预测精度最为有效,促进了对桑园土壤肥力的高效管理。

总体来说,滤光片型微型红外光谱仪成本低,体积小,结构简单紧凑,但其可探测范围有限并且分辨率较低。

2 色散型微型近红外光谱仪

色散型微型近红外光谱仪主要通过光栅分光,其中包括通过改变光栅角度进行色散,并通过单元探测器依次获取光谱不同波段信息的扫描光栅型微型近红外光谱仪,和通过采用阵列探测器直接获取光栅不同波段光谱信息的阵列检测型微型近红外光谱仪。其中光栅扫描型微型光谱仪的核心元件是扫描光栅。入射光经光纤进入、准直后,扫描光栅不断改变角度,将光色散后成像,依次通过狭缝被单管探测器收集。图 2 为色散型微型近红外光谱仪原理结构图。

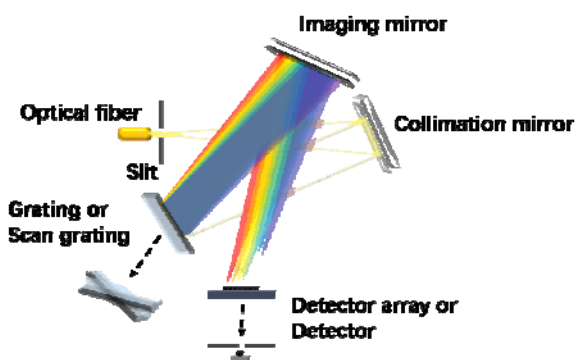


图 2 色散型微型近红外光谱仪原理结构图

Fig.2 Principle and structure of dispersion type miniature near-infrared spectrometer

2009 年重庆大学温志渝等人^[16]基于折叠交叉的 C-T 结构开发了微型近红外光谱仪,其折叠结构增加了系统的可变参量,实现了对系统彗差的有效改善,提高了成像质量、光强,减小了微结构尺寸,其工作波段为 900 nm~1700 nm,分辨率<10 nm。

2014 年 Lei FENG 等人^[17]设计了一种棱镜色散光栅的微型光谱仪,与传统色散光谱仪系统相比,该系统的色散宽度更大、体积更小、频谱弯曲更小,具有更优的成像效果。

2016 年温志渝团队^[18]又开发了由电磁驱动线圈驱动高衍射效率光栅的高性能扫面光栅微型近红外光谱仪。该光谱仪工作波段拓宽为 800 nm~1800 nm,整体动态衍射效率在 54% 以上,且最大值可达 90%。同年 Hakki Refai 等人^[19]基于数字光投影的方法进行光谱测量,该光谱仪减少了传输测量所需能量,且具有非常高的光通量,高效利用光源。该设计将光信号高度高效耦合到光谱仪中,数字光处理控制器板驱动的数字微镜器件(Digital Micromirror Device, DMD)可从衍射光栅中获取更大比例的光信号,相比于传统光谱成像,其具有分析灵活的突出优点,并且不会因为提高分辨率而降低信噪比。

光栅扫描型微型近红外光谱仪有效降低了成本,分辨率高,易于维修,但由于其抗震性能差,扫描光栅镜面薄,易出现动态变形等缺点限制了此类仪器的应用,主要用于对成本要求严格,环境相对稳定的检测场景。

阵列检测型微型光谱仪的核心元件是阵列探测器(Charge Couple Device, CCD)。入射光经光纤进入,准直镜准直后由光栅分光色散,光谱成像后经阵列探测器收集。

2010 年陈万英等人^[20]通过在准直物镜前放置平面反射镜代替杂散光遮挡装置,通过调节平面镜角度使得入射光线全部被探测器接收而不产生杂散光,将仪器整体杂散光水平降低 1.13%,并通过线阵 CCD 作为探测器,实现了仪器的微型化。

2018 年武汉大学沈斌等人^[21]结合可编程门阵列控制芯片搭建了一个 CCD 驱动与信号采集系统,并结合 Verilog HDL 语言设计了 CCD 工作模式、积分时间及工作频率可调的 CCD 驱动系统,借助于现场可编程逻辑门阵列并行时序控制的优势有效调控整个 CCD 驱动、A/D 配置工作模式、采样、数据传输等系统运作,使 CCD 输出信号幅值合适,有效提高了光谱仪的信噪比。同年浙江工业大学徐东阳团队^[22]采用 EPM7064 芯片控制驱动信号的输出,并使用 AD9826 芯片采集和读取分离 CCD 输出的视频信号,其开发的微型近红外光谱仪的灵敏度达到基于线阵 CCD 微型光谱仪的 11 倍左右,动态范围 2000:1,信噪比达到了 500:1,大幅地提高了微型光谱仪性能。

CCD 作为光电转换传感器,具有灵敏度高、分辨率高、光谱响应宽、功耗低、体积小等特点,阵列检测型微型近红外光谱仪具有结构简单、抗震性能好、读取速度快等优点,在大气监测、航空航天等领域具有较大优势,同时其动态范围大、检测速度快、灵敏度高优点使其在 DNA 测量、荧光测序、低光度检测等信号微弱的测量场景中同样有着优异表现。但阵列检测器的非均匀性影响信噪比,且造价昂贵,成本较高。

3 调制型微型近红外光谱仪

3.1 傅里叶变换型微型近红外光谱仪

傅里叶变换型微型光谱仪基于傅里叶变换和光的干涉原理,属于调制变换型光谱仪,又细分为:空间调制傅里叶变换微型近红外光谱仪和时间调制傅里叶变换微型近红外光谱仪。前者的核心元件为层状光栅干涉仪,通过光栅空间位置的改变得到光程差序列,进而实现干涉信号空间调制。后者的核心元件为迈克尔逊干涉仪,由驱动器控制反射镜的空间运动,以获得不同时间上的干涉调制图,再利用单管探测器对干涉光进行探测后再经傅里叶变换得到光谱信号^[23]。迈克尔逊干涉仪工作原理如图 3 所示。

2015 年梁静秋等人^[24]研究了以多级微反射镜为核心的空间调制型傅里叶变换红外光谱仪,并提出了一种衍射噪声的抑制方法,提出了基于最小二乘法拟合的修正算法,还提出了 3 种分别为电铸法、真空镀膜法以及斜面倾斜角叠片法的制作多级微反射镜的方法,进行了红外准直与缩束系统的光学设计,利用过零采样方式获取干涉图样序列,并完成了光谱相位误差的矫正等。实验结果表明,该光谱仪在微型化与轻量化的基础上,实现了稳定性与可靠性,并通过实时采样增加了系统的快速性与有效性,使用的多机位反射镜阵列增加了系统采样精度,具有广阔的应用前景。

2016 年 Miriam Unger 等人^[25]比较了小型化手持近红外光谱仪与台式傅里叶变换近红外光谱仪的性能,实验选取了变温近红外测量聚酰胺 II,利用二维相关光谱和微扰相关移动窗二维评价技术,进一步提高了测量数据的信息量,结果表明虽然二者在分辨率上存在显著差异,但二者都可以测出聚合物结构变化的变温光谱序列信息。因此小型化手持近红外光谱仪的发展侧重点依旧是提高仪器分辨率。

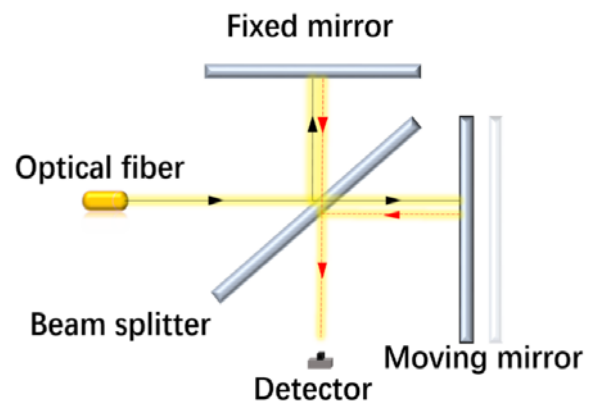


图 3 迈克尔逊干涉仪工作原理

Fig.3 Principle of Michelson interferometer

2017 年 Erhan 等人^[26]将基质集成空心波导的光纤耦合到傅里叶变换光谱仪,并用该系统分析异丁烯、环丙烷和甲烷,该波导可以根据不同气体传感场景进行定制和调整,该系统不但可以使用宽频带红外光源,还有望推广至量子级联和带间级联激光器在内的窄带光源,从而进一步提高工业、环境和生物医学应用场景中的灵敏度。

2018 年中国科学院王洪亮等人^[27]采用单片折衍混合透镜及微透镜阵列实现准直和聚焦功能,通过优化光焦度均衡了球差和色差,基于相差理论分析了残余相差、衍射效率及多级微反射镜的衍射效应对光谱复原的影响,最终通过建模仿真得到了与理想光谱曲线复原误差为 2.89% 的复原光谱。同年 Takashi 等人^[28]将气体电池连接到内胚层中空光纤,并耦合到傅里叶变换红外光谱仪上,构成了一个量子级联激光器 (Quantum Cascade Laser, QCL) 光源的小型探测系统,光纤探头可插入普通支气管镜工作通道实验结果表明,该系统可实现对人体气道局部 CO₂ 浓度的原位测量。

傅里叶变换型光谱仪结构紧凑、光通量大、波长精度高^[29]、具有高分辨率的同时具有极快扫描速度,并且有很宽的光谱范围,但由于其抗震性差,性能受限于动镜的活塞位移且仪器成本较高等问题仅仅局限于实验室中的使用^[30]。

3.2 阿达玛变换型微型近红外光谱仪

阿达玛变换型微型近红外光谱仪是在色散光谱仪中引入阿达玛变换的数字变换型仪器。光源发出的光通过狭缝后经分光成像,通过对色散后的光谱进行阿达玛变换,经探测器探测后,再进行阿达玛逆变换,从而解调出光谱信号。空间调制型阿达玛光谱仪原理结构图如图 4 所示。

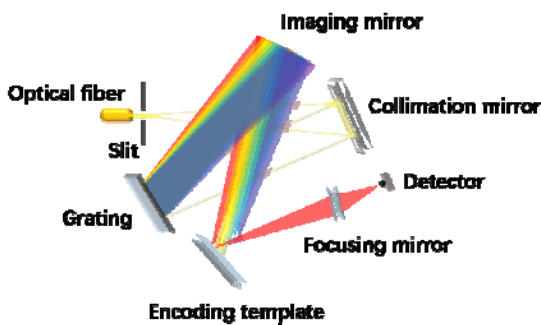


图 4 空间调制型阿达玛光谱仪原理结构图

Fig.4 Principle and structure of spatial modulation adamant spectrometer

2011 年张智海等人^[31]提出运用 MOEMS 闪耀光栅, 动态产生阿达玛变换模板的微型近红外光谱仪。将数字微镜芯片转换成阿达玛模板后, 信噪比提高到原来的 4 倍, 单次扫描时间为 2.4 s。

2012 年 Dong Xiang 等人^[32]基于固体 DMD 和阿达玛变换开发的微型近红外光谱仪成功分析出由聚苯乙烯和聚乙烯组成的聚合物样品的化学成分, 其中固体 DMD 使得光谱分辨率大大提高, 配合阿达玛变换解析出了正确的样品光谱图像。

2016 年 LIU Hua 等人^[33]利用 DMD 和双副光栅对阿达玛变换光谱仪的光谱异常进行校正, 确定了光源噪声与光谱相应噪声对阿达玛变换编码矩阵方程的影响, 推导了解码矩阵方程, 并使用插入测试掩膜的方法校正光强噪声。

2019 年上海交通大学徐永浩等人^[34]基于 DMD 和阿达玛变换技术开发了一种新型近红外光谱仪, 光栅分光后的单色光经透镜汇聚后按波长顺序入射到 DMD 的不同像元, 使用阿达玛变换的编码矩阵模式控制 DMD 像元镜片的翻转, 从而挑选入射光波, 并将单点探测器采集后的光谱送入计算机, 进行阿达玛逆变换解码。

阿达玛变换型微型近红外光谱仪扫描速度快、光通量大、信噪比高、性价比高、性能稳定, 目前对阿达玛变换微型光谱仪的研究仍是近年来的热点。

4 其他微型近红外光谱仪

4.1 基于 MOEMS 与 MEMS 技术的微型近红外光谱仪

微光机电系统(MOEMS)与微机电系统(MEMS)基于半导体微加工技术, 实现器件微型化, 基于该技术制作的微型光谱仪体积小、测量准、扫描快、低成本、高灵敏, 也是近年来的研究热点。图 5 为基于

MOEMS、MEMS 技术的微型近红外光谱仪原理图。

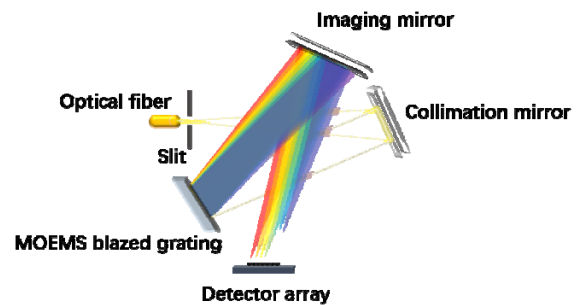


图 5 基于 MOEMS、MEMS 技术的微型近红外光谱仪原理结构图

Fig.5 Principle and structure of miniature near infrared spectrometer based on MOEMS, MEMS technology

2012 胡方强等人^[35]开发了由基于 MEMS 技术的电磁驱动式扫描反射镜、AT91SAM7S64 处理器芯片构成的便携式近红外光谱仪, 轻便灵活、性价比高, 具有巨大市场空间和前景。

2015 年梁静秋等人^[36]使用 3 个微透镜阵列组成的复眼缩束系统代替传统单孔径透镜组结构, 并使用设计软件优化其初始结构, 借助光学分析软件, 进行了干涉图及光谱复原, 对现有的以多级为反射镜为核心的静态傅里叶变换红外光谱仪进行了有效的微型化及轻量化。

2016 年鄧建军等人^[37]使用滨松公司生产的 C11708MA 微型光谱仪结合偏最小二乘法和最小二乘支持向量机建立了水果可溶性固体模型, 证明了其在水果检测方面应用的可行性。

2017 年聂秋玉^[38]在偏晶向硅基底材料上制作了 MEMS 闪耀光栅, 使用一次性氧化削尖法提高了光栅的衍射效率, 获得了具有平滑光学表面和良好槽型的闪耀光栅, 其在 1392 nm 入射波长下的衍射效率可达 70% 以上, 满足近红外光谱仪使用需求。同年陈斌等人^[39]使用日本滨松公司的 MESM-FPI 光谱传感器, 其中的单点探测器极大降低了成本, 将光源单独设计成独立控制的电路, 避免因光谱仪发热而导致光源不稳定, 并且可根据样品调节广元强度, 采用 ATxme gal 128A3U 芯片作为光谱数据微处理器, 简单便携、灵活度高, 基于 Android 系统的云端控制使得用户可直接通过手机进行光谱采集控制。该团队^[40]又将江苏大学食品与生物工程学院与济南海能仪器股份有限公司合作研制的 N100 近红外光谱仪用于检测油菜籽的粗脂肪、粗蛋白含量, 并与 FOSS 公司的 NIR System 6500 近红外光谱仪的检测结果相比较, 结果证明二者

模型相差不大,甚至 N100 样机效果更优,完全满足日常生活中农产品的检测要求。

2018 年孔孟晋等人^[41]使用 STM32F407 主控芯片设计了具有休眠模式、停止模式和待机模式的近红外光谱仪低功耗系统,比未采取低功耗设计的系统工作时间长 3~4 h。同年王杰等人^[42]对 MEMS 微镜驱动系统进行了解耦网络的设计,改进了比例积分微分(Proportion a Integral Differential, PID)控制器,构成 PID 解耦控制系统,将 MEMS 微镜在运动过程中因振动等外界影响而导致的角度偏转控制在 0.005°左右,提高了光谱仪的稳定性。

2019 年李沙沙等人^[43]运用偏最小二乘回归微型近红外光谱仪测定了硫酸羟氯喹颗粒的水分含量,准确度和重复性均符合要求,为微型近红外光谱仪应用于药物的在线干燥提供了实验基础。

4.2 新材料微型近红外光谱仪

除了以上几种常见的微型近红外光谱仪,还有一些使用新材料研制的微型光谱仪。

2013 年 Kurt M. Bryan 等人^[44]制作了光子晶体微型光谱仪,有效地减小了光谱仪的尺寸并降低了成本。该光谱仪由一个波导板和一层光子晶体阵列组成,光子晶体阵列通过光刻或刻印在波导表面。光子晶体阵列根据晶体周期与波长匹配,进而从波导中提取不同波长的光,并将光谱呈现出来,并由 CCD 或 CMOS 传感器收集。可通过增加光子晶体光谱仪的光通道提高光谱分辨率和光谱质量。光子晶体微型光谱仪工作原理图如图 6 所示。

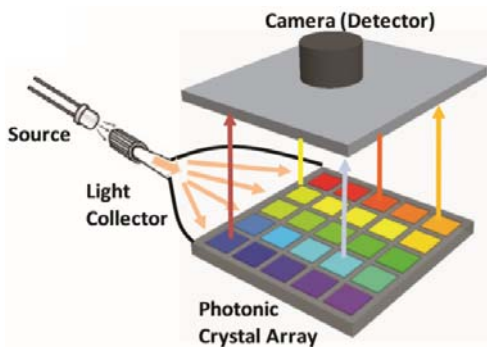


图 6 光子晶体微型光谱仪工作原理

Fig.6 Working principle diagram of photonic crystal miniature Spectrometer

2015 年 Bao Jie 及其团队^[45]首次制作了微型量子点光谱仪,通过在胶体量子点(Colloidal Quantum Dot, CQD)生长期间取样,获得了大约 24 种 CdS 和 CdSe 量子点,195 种不同的 CQD 材料。将这 195 种 CQD 材料浓缩并与聚乙烯醇缩丁醛(Polyvinyl

butyral, PVB) 氯仿溶液混合后通过自动移液器将小滴 CQD/PVB 溶液紧密印刷在玻璃盖玻片上,制成 195 个有着不同光谱特性的滤光片。将 CQD/PVB 溶液印刷成尺寸与 CCD 的尺寸相耦合的阵列,其中每个 CQD 滤波器覆盖多个 CCD 像素,进而制备出微型量子点光谱仪。这种微型光谱仪的光谱测量基于波分复用原理,通过测量每个给定的 CQD 滤波器的总透射强度,计算重构原始(入射)光谱。量子点滤波器阵列相比较现有的基于光栅以及其他色散型分光器件的光谱仪来说更易做到结构简单紧凑、光通量大、抗震性能好,基于波长复用原理的光谱重建方法可有效降低光谱仪制作成本、提高信噪比等。该光谱仪已完成可见光波段的检测,并有望推广至近红外波段^[46]。微型量子点光谱仪原理图如图 7 所示。

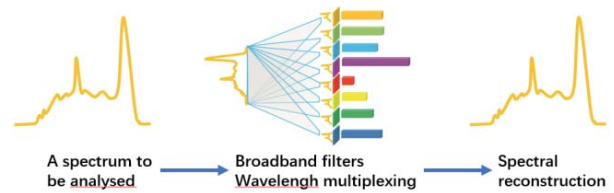


图 7 微型量子点光谱仪工作原理

Fig.7 Working principle diagram of quantum dot spectrometer

2019 年 Zongyin Yang 等人^[47]使用纳米线作为光谱仪中的分光器件,研制出了微米级的微型光谱仪,通过电子探测光电流,并对一系列的点和线的响应函数进行预校准,就可以计算重建入射光信号。该光谱仪的光电探测单元光敏度可达 $1.4 \times 10^4 \text{ AW}^{-1}$,响应速度可达 1.5 ms,恢复时间可达 3.5 ms,可用于疾病监测以及食品安全检测,并且其低成本使之有望走进大众日常生活中。微型纳米线光谱仪原理图如图 8 所示。

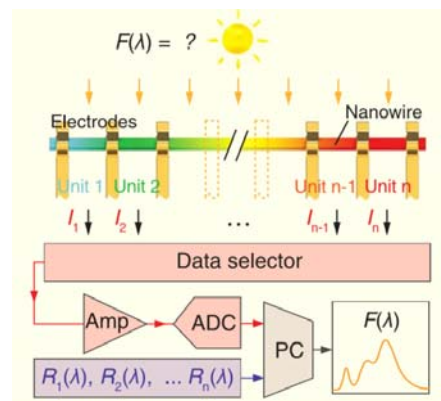


图 8 微型纳米线光谱仪工作原理

Fig.8 Working principle diagram of miniature nanowire spectrometer

目前上市的主要微型近红外光谱仪产品、型号及分类如表1所示。

5 结论

通过以上分析对比与研究可知,滤光片型微型红外光谱仪成本低,体积小,结构简单紧凑,但其可探测范围有限并且分辨率较低。色散型微型近红外光谱仪中的光栅扫描型微型近红外光谱仪有效降低了成本,分辨率高,易于维修,但抗震性、稳健性较差。阵列检测型微型近红外光谱仪虽然在微型化方面具有较大优势,但其成本较高。调制型微型近红外光谱仪光通量大、信噪比较高,且阿达玛变换仍是近年来的研究热点。虽然MOEMS、MEMS技术大大加快了微型近红外光谱仪的发展进程,但目前我国在微镜加

工技术方面与国外还有较大差别,阵列检测器也主要依靠国外进口,因此我们还需在微镜制造技术及阵列检测器研制方面投入更多心血。

虽然微型近红外光谱的系统结构组成不断优化、光谱调制技术不断升级、元件制备能力不断提升,但国内目前研制的微型近红外光谱仪大多属于通用性分析仪器,在某特定应用条件下的指标还不够优良,因此我们还需对微型近红外光谱仪进行针对性开发。由于微型近红外光谱仪体积小、重量轻、便携化、检测快速准确等优点已成为国内外众多科研机构的研究热点,微型近红外光谱仪依然会朝着高信噪比、高稳定性、高分辨率以及新材料、新工艺方向发展,具有非常广阔的应用范围和发展前景。

表1 微型近红外光谱仪主要型号及分类

Table 1 Main model and classification of miniature near infrared spectrometer

No.	Brand	Model	Spectral range/nm	Spectral resolution/nm	Weight/g	Size/mm	Classification
1	JDSU(US)	JDSU Micro NIRset	950-1650	-	60	-	Filter type
2	Viavi(US)	Mirco NIRset	950-1650	-	-	-	
3	Idea optics	NIR-1700set	900-1700	4.7	410	128×90×27	
4	(Shanghai China)	NIR-2500set	900-2500	8.8	410	128×90×27	
5	Ocean Optics(US)	NIR Questset	900-2500	9.5	118	182×110×47	Dispersive type
6	Hamamatsu(Japan)	TGset	900-2550	7	-	-	
7	Insion(Germany)	NIRNTset	900-1700	15	-	67×36×22	
8	Avantes(Holland)	Ava Spec-NIRset	1000-2500	2.6	3500	185×145×185	
9	Wio Tech(China)	WFTM15	800-2500	10	-	-	
10	Hamamatsu(Japan)	MEMS-FTIR C12606	1150-1650	8	190	100×75×27	Modulation
11	Arcoptix(Switzerland)	FT-NIRset	900-2600	8	1700	180×160×80	
12	Si-ware(Egypt)	NeoSpectera Mcro	1100-2500	8	-	18×18×4	

参考文献:

[1] 董守龙, 任芊, 黄友之. 近红外光谱分析技术的发展和应[用]. *分析与检测*, 2004, 11(6): 44-47.
DONG Shoulong, REN Qian, HUANG Youzhi. Development and application of near infrared spectroscopy[J]. *Chemical Production and Technology*, 2004, 11(6): 44-47.

[2] 高荣强, 范世福. 现代近红外光谱分析技术的原理及应用[J]. *分析仪器*, 2002(3): 9-12.
GAO Rongjiang, FAN Shifu. Principles and applications of modern near infrared spectroscopic techniques[J]. *Analytical Instrumentation*, 2002(3): 9-12.

[3] 冯放. 现代近红外光谱分析技术及其应[用]. *化工管理*, 2007, 5(10): 9-13.

FENG Fang. Modern near infrared spectroscopy and its application[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2007, 5(10): 9-13.

[4] 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍. 现代近红外光谱技术及应用进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2000(2): 134-142.
XU Guangtong, YUAN Hongfu, LU Wanzhen. Development of Modern Near Infrared Spectroscopic Techniques and Its Applications[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000(2): 134-142.

[5] 庾繁, 温泉, 雷宏杰, 等. 微型近红外光谱仪关键技术研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(10): 24-30.
YU Fan, WEN Quan, LEI Hongjie, et al. Research Progress in Key Technologies on Near Infrared Microspectrometer[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(10): 24-30.

[6] EDITA BOTONJICA S F. Tissue identification using a miniature

- near-infrared spectrometer [J]. *Photonic Therapeutics and Diagnostics*, 2006, **6**(15): 60871Z-608711.
- [7] EMADI A, WU H, GRABRANIK S, et al. Fabrication and characterization of IC-Compatible Linear Variable Optical Filters with application in a micro-spectrometer[J]. *Sensors and Actuators a: Physical*, 2010, **162**(2): 400-405.
- [8] MANEL ALCALÀ M P, SIESLERD H W. Qualitative and quantitative pharmaceutical analysis with a novel hand-held miniature near infrared spectrometer[J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2013(21): 445-457.
- [9] FRIEDRICH D M, CHARLES A H, GUNTEN M V, et al. Miniature near-infrared spectrometer for point-of-use chemical analysis [J]. *Photonic Instrumentation Engineering*, 2014(18): 899203-899899.
- [10] 冯帮, 陈斌, 颜辉. 微型近红外光谱仪的软件开发与实验[J]. *分析仪器*, 2014(3): 7-12.
FENG Bang, CHEN Bin, YAN Hui. Development of Micro-NIR spectrometer detection system based on LabVIEW[J]. *Analytical Instrumentation*, 2014(3): 7-12.
- [11] 陈斌, 卢丙, 陆道礼. 基于微型近红外光谱仪的油菜籽含油率模型参数优化研究[J]. *现代食品科技*, 2015(8): 286-292.
CHEN Bin, LU Bing, LU Daoli. Parameter Optimization of Rapeseed Oil Content Model Using a Miniature Near-infrared Spectrometer[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015(8): 286-292.
- [12] 王颖, 巩岩. 线性渐变滤光片型多光谱成像光谱仪设计[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, **11**(1): 247- 253.
WANG Ying, GONG Yan. Design of Multispectral Imaging Spectrometer Using Linear Variable Filter[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, **11**(1): 247- 253.
- [13] 祁兴普, 陈通, 陈斌. 基于 Android 微型近红外光谱仪实时检测云系统的实现[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, **7**(5): 1864-1869.
QI Xingpu, CHEN Tong, CHEN Bin. Realization of real-time detection system based on Android micro near infrared spectrometer[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, **7**(5): 1864-1869.
- [14] 张恩阳, 闫晓剑, 夏维高. 基于可调法珀腔的微型智能近红外光谱仪研究[J]. *自动化与仪器仪表*, 2017, **10**(10): 207- 209.
ZHANG Enyang, YAN Xiaojian, XIA Weigao. Research on Mini Intelligent Near Infrared Spectrometer Based on Tunable Fabry-Perot Cavity[J]. *Automation & Instrumentation*, 2017, **10**(10): 207- 209.
- [15] 张征立, 第丹丹, 萧王文, 等. 应用微型近红外光谱仪快速检测桑园土壤有机质含量的方法[J]. *蚕业科学*, 2018, **44**(6): 923-928.
ZHANG Zhengli, DI Dandan, XIAO Wangwen, et al. Rapid Determination of Soil Organic Matter in Mulberry Field by Micro Near Infrared Spectrometer[J]. *Science of Sericulture*, 2018, **44**(6): 923-928.
- [16] 杨婷雁, 温志渝, 周颖. 面向微型近红外光谱仪的高效扫描光栅微镜设计[J]. *强激光与粒子束*, 2012, **28**(6): 146-151.
YANG Tingyan, WEN Zhiyu, ZHOU Ying. Design of efficient scanning grating micromirror for miniature near infrared spectrometer[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2012, **28**(6): 146-151.
- [17] LEI Feng, ZHOU Jingsong, DONG Wang. A Miniature Design of Near Infrared Spectrometer with Wide Field of View[J]. *Symposium on Optoelectronic Technology and Application*, 2014, **5**(18): 92980M1-92980M6.
- [18] 王玲芳, 温志渝, 向贤毅. 近红外微型光谱仪光学系统设计与模拟[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(6): 1721-1725.
WANG Lingfang, WEN Zhiyu, XIANG Xianyi. Design and Simulation of the NIR Micro-Spectrometer Optical System[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(6): 1721-1725.
- [19] BADIA KOUDESI H R. Miniature Transmissive DLP-Based Infrared Spectrometer[J]. *Emerging Digital Micromirror Device Based Systems and Applications*, 2016, **16**(18): 97610D1-97610D7.
- [20] 陈万英, 唐玉国, 巴音贺希格, 等. 微型平像场近红外光谱仪的消杂散光设计[J]. *中国光学与应用光学*, 2010, **3**(3): 263-267.
CHEN Moying, TANG Yuguo, BA Yinhexige, et al. Suppression of stray light in micro flat-field near-infrared spectrometer[J]. *Chinese Journal of Optics and Applied Optics*, 2010, **3**(3): 263-267.
- [21] 沈斌, 王先培, 田猛, 等. 基于FPGA的模式可调线阵CCD驱动电路设计[J]. *仪表技术与传感器*, 2018, **20**(4): 20-27.
SHEN Bin, WANG Xianpei, TIAN Meng, et al. Design of Mode adjustable CCD Drive Circuit Based on FPGA[J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2018, **20**(4): 20-27.
- [22] 徐丹阳, 杜春年. 基于面阵 CCD 的高灵敏度微型光谱仪的设计与实现[J]. *光电工程*, 2018, **45**(11): 180152-180180.
XU Danyang, DU Chunian. Design and implementation of high sensitivity micro spectrometer based on area array CCD[J]. *Opto-electronic Engineering*, 2018, **45**(11): 180152-180180.
- [23] 王维彪, 梁静秋, 金伟华, 等. 微型傅里叶变换光谱仪的研究进展[J]. *微处理机*, 2017, **6**(3): 52-59.
WANG Weibiao, LIANG Jingqiu, JIN Weihua, et al. Development of Micro Fourier Transform Spectrometer[J]. *Microprocessors*, 2017, **6**(3): 52-59.
- [24] 梁静秋, 梁中翥, 吕金光, 等. 空间调制微型傅里叶变换红外光谱仪研究[J]. *中国光学*, 2015, **8**(2): 277-298.
LIANG Jingqiu, LIANG Zhongzhu, LV Jinguang, et al. Micro spatial modulation Fourier transform infrared spectrometer[J]. *Chinese Optics*, 2015, **8**(2): 277-298.
- [25] UNGER M, PFEIFER F, SIESLER H W. Comparative Variable Temperature Studies of Polyamide II with a Benchtop Fourier Transform and a Miniature Handheld Near-Infrared Spectrometer Using 2D-COS and PCMW-2DAnalysis[J]. *Applied Spectroscopy*, 2016(1): 1-7.
- [26] TÛTÛNCÛ E, KOKORIC V, WILK A, et al. Fiber-Coupled Substrate-Integrated Hollow Waveguides: An Innovative Approach to Mid-infrared Remote Gas Sensors[J]. *ACS Sensors*, 2017, **2**(9): 1287-1293.
- [27] 王洪亮, 吕金光, 梁静秋, 等. 中波红外微型静态傅里叶变换光谱仪

- 的设计与分析[J]. 物理学报, 2018, **67**(6): 64-75.
- WANG Hongliang, LV Jinguang, LIANG Jingqiu, et al. Design and analysis of medium wave infrared miniature static Fourier transform spectrometer[J]. *ACTA Physica Sinica*, 2018, **67**(6): 64-75.
- [28] KATAGIRI T, SHIBAYAMA K, IIDA T, et al. Infrared Hollow Optical Fiber Probe for Localized Carbon Dioxide Measurement in Respiratory Tracts[J]. *Sensors*, 2018(18): 1-8.
- [29] 金伟华, 吕金光, 梁中翥, 等. 微型傅里叶变换光谱仪的研究进展[J]. 微处理机, 2017, **6**(3): 52-59.
- JIN Weihua, LV Jinguang, LIANG Zhongzhu, et al. Development of Micro Fourier Transform Spectrometer[J]. *Microprocessors*, 2017, **6**(3): 52-59.
- [30] 刘宏欣, 张军, 梁静秋, 等. 微型近红外傅里叶光谱仪[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, **26**(7): 299-300.
- LIU Hongxin, ZHANG Jun, LIANG Jingqiu, et al. The Micro-Sized Near-Infrared Fourier Transform Spectrometers[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(7): 299-300.
- [31] 张智海, 莫祥霞, 郭媛君, 等. 微型 MOEMS 阿达玛变换近红外光谱仪[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, **31**(7): 1975-1979.
- ZHANG Zhihai, MO Xiangxia, GUO Yuanjun, et al. Micro Hadamard Transform Near-Infrared Spectrometer[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(7): 1975-1979.
- [32] DONG Xiang, Mark A Arnold. Chemical Imaging with a Solid-State near Infrared Spectrometer Based on a Digital Micro-Mirror Array Device Coupled with Hadamard Transform Spectroscopy[J]. *Analytical Letters*, 2012, **45**(9): 1070-1078.
- [33] QUAN Xiangqian, HUA Liu, LU Zhenwu, et al. Correction and analysis of noise in Hadamard transform spectrometer with digital micro-mirror device and double sub-gratings[J]. *Optics Communication*, 2016(359): 95-101.
- [34] 徐永浩, 宋彪, 陈晓帆, 等. 微型近红外光谱仪在苹果糖度测量中的应用研究[J]. 激光技术, 2019, **4**(28): 1-9.
- XU Yonghao, SONG Biao, CHEN Xiaofan, et al. Application research of micro near infrared spectrometer for predicting apple sugar content[J]. *Laser Technology*, 2019, **4**(28): 1-9.
- [35] 胡方强, 李晟. 基于 MEMS 技术的便携式近红外光谱仪的研制[J]. 仪表技术, 2012(12): 21-23.
- HU Fangqiang, LI Sheng. Design of MEMS-based Portable Near-infrared Spectrometer[J]. *Instrumentation Technology*, 2012(12): 21-23.
- [36] 陈成, 梁静秋, 梁中翥, 等. 微小型静态傅里叶变换红外光谱仪中复眼缩束系统的光学设计及仿真研究[J]. 光学学报, 2015, **35**(11): 1122002-1122011.
- CHEN Cheng, LIANG Jingqiu, LIANG Zhongzhu, et al. Design and Analysis of the Expansion compound eye Used in Micro-Miniature static Fourier Transform Infrared Spectrometer[J]. *ACTA Optica Sinica*, 2015, **35**(11): 1122002-1122011.
- [37] 郅建军, 陈通, 孙武坚, 等. 微型近红外光谱仪检测水果可溶性固形物[J]. 分析仪器, 2016(1): 71-76.
- ZHI Jianjun, CHEN Tong, SUN Wujian, et al. Detection of the soluble content (SSC) in fruit using miniature NIR spectrometry[J]. *Analytical Instrumentation*, 2016(1): 71-76.
- [38] 聂秋玉. 近红外 MEMS 闪耀光栅的设计与制作[J]. 西南大学学报, 2017, **39**(6): 172-178.
- NIE Qiuyu. The Design and Fabrication of an NIR-MEMS Blazed Grating[J]. *Journal of Southwest University*, 2017, **39**(6): 172-178.
- [39] 孙武坚, 徐晓轩, 陈通, 等. 基于 MEMS-FPI 微型探测器的近红外光谱检测系统开发[J]. 分析仪器, 2017(2): 1-6.
- SUN Wujian, XU Xiaoxuan, CHEN Tong, et al. Development of near infrared spectroscopy detection system based on MEMS-FPI micro detector[J]. *Analytical Instrumentation*, 2017(2): 1-6.
- [40] 王春峰, 白志杰, 孙武坚, 等. 基于微型近红外光谱仪油菜籽粗脂肪与粗蛋白校正模型的建立[J]. 安徽农业大学学报, 2017, **43**(3): 541-545.
- WANG Chunfeng, BAI Zhijie, SUN Wujian, et al. Establishment of a calibration model for rapeseed crude fat and crude protein using a miniature near infrared spectrometer[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2017, **43**(3): 541-545.
- [41] 孔孟晋, 徐君, 闫巍, 等. 微型近红外光谱仪低功耗系统的设计[J]. 分析仪器, 2018(6): 20-26.
- KONG Mengjin, XU Jun, YAN Wei, et al. Design of low power consumption system for micro near infrared spectrometer[J]. *Analytical Instrumentation*, 2018(6): 20-26.
- [42] 王杰, 蒋立沫, 王晓俊, 等. 基于 MEMS 的近红外光谱仪控制方法研究与开发[J]. 工业控制计算机, 2018, **31**(6): 82-84.
- WANG Jie, JIANG Limo, WANG Xiaojun, et al. Research and Development of control Method for MEMS Based NIR Spectrometer[J]. *Industrial Control Computer*, 2018, **31**(6): 82-84.
- [43] 李沙沙, 陈辉, 赵云丽, 等. 硫酸羟氯喹颗粒水分含量测定近红外定量模型的建立[J]. 沈阳药科大学学报, 2019, **36**(7): 593-599.
- LI Shasha, CHEN Hui, ZHAO Yunli, et al. Establishment of quantitative model for determination of moisture content of hydroxychloroquine sulfate particles by near infrared spectroscopy[J]. *Journal of Shenyang Pharmaceutical University*, 2019, **36**(7): 593-599.
- [44] BRYAN K M, ZHANG Jia, PERVEZ N K, et al. Inexpensive photonic crystal spectrometer for colorimetric sensing applications[J]. *Optics Express*, 2013, **21**(4): 4411-4423.
- [45] BAO Jie. A colloidal quantum dot spectrometer[J]. *Nature*, 2015(3): 67-72.
- [46] SAARA A KHAN A B. Colloidal Quantum Dots for Cost Effective, Miniaturized, and Simple Spectrometers[J]. *Clinical Chemistry*, 2016, **62**(4): 1-3.
- [47] YANG Zongyin, ALBROW-OWEN T, CUI Hanxiao, et al. Single-nanowire spectrometers[J]. *Science*, 2019(6): 1017-1020.