

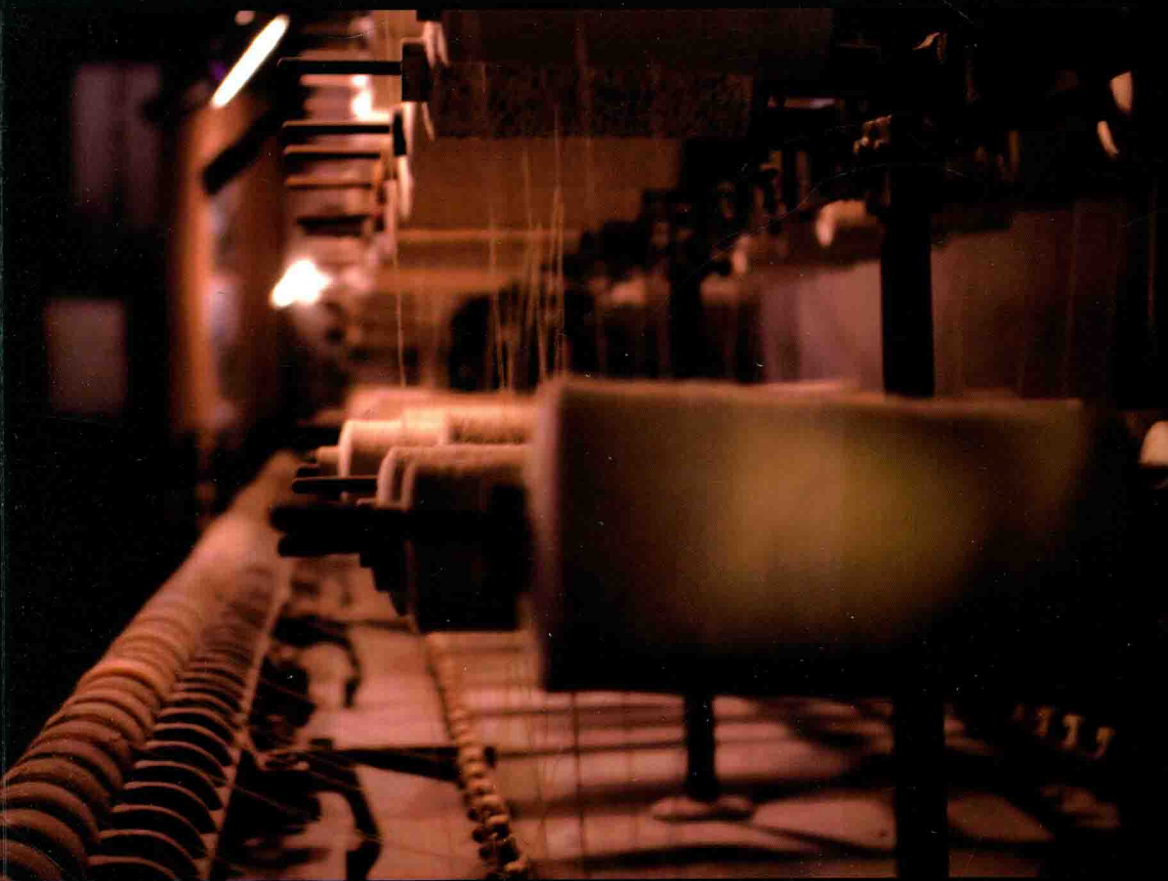
拉曼光谱

在纺织品纤维

成分快速分析中的应用

吴淑焕 聂凤明 杨欣卉 等 编著

RAMAN SPECTROSCOPY



中国工信出版集团



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

拉曼光谱在纺织品纤维成分 快速分析中的应用

吴淑焕 聂凤明 杨欣卉 罗 峻
范 伟 谢剑飞 谭伟新 许 敏 编著
胡剑灿 徐 登 陆佳英 谷小辉

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

本书系统介绍了拉曼光谱分析理论、拉曼光谱分析仪器、拉曼光谱化学计量方法，并重点解析了拉曼光谱技术在纺织品纤维成分快速筛查中的应用研究。为便于读者理解和应用，附录列举了拉曼光谱分析中常见的预处理及建模方法的源代码等相关参考资料。

本书可供从事纺织品检测领域的拉曼光谱分析技术研究的科技工作者、分析测试者，以及相关专业大专院校学生参考阅读。

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。
版权所有，侵权必究。

图书在版编目（CIP）数据

拉曼光谱在纺织品纤维成分快速分析中的应用/吴淑焕等编著. —北京：电子工业出版社，2015.8
ISBN 978-7-121-26573-0

I. ①拉… II. ①吴… III. ①拉曼光谱—应用—纺织品纤维—化学分析 IV. ①TS106
中国版本图书馆 CIP 数据核字（2015）第 152331 号

策划编辑：李 敏

责任编辑：李 敏

印 刷：北京季蜂印刷有限公司

装 订：北京季蜂印刷有限公司

出版发行：电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

开 本：720×1 000 1/16 印张：15.25 字数：247 千字

版 次：2015 年 8 月第 1 版

印 次：2015 年 8 月第 1 次印刷

定 价：49.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题，请向购买书店调换。若书店售缺，请与本社发行部联系，联系及邮购电话：（010）88254888。

质量投诉请发邮件至 zltz@phei.com.cn，盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

服务热线：（010）88258888。

前 言

拉曼光谱分析是 20 世纪 20 年代逐步发展起来的一项分析技术。激光器技术的提高、傅里叶变换技术的发展及化学计量学的引入，大大地降低了提取物质相关信息的难度，使拉曼光谱分析技术的应用范围得到了拓宽，拉曼光谱分析进入了一个全新的时代。

成分分析是纺织产品必不可少的检测项目。准确地检测出纱线、布料或面料中的纤维成分及含量是纺织生产管理、产品分析设计等生产企业重点关注的问题，同时也是监督抽查、质量验证等政府监督部门执行权力的依据。目前纺织纤维常用的定性鉴别和定量分析方法存在两种明显的弊端：人力消耗大和环境污染严重。显微镜测定法和手工拆分法需要大量的人力进行操作，容易出错，效率低且存在一定的主观性。化学溶解法用到大量高浓度无机酸碱和有机溶剂，产生高腐蚀性的废液，对环境造成严重污染，同时严重危害检测人员的身体健康。纤维成分定性定量分析方法在检验效率与环境保护等方面表现出来的不足对纤维成分的定性定量分析技术向更高层次的发展提出了新的要求。质检体系在向高效、节能、环保的大方向发展，纤维纺织产品的检测方向也必须紧跟步伐。拉曼光谱是一种振动光谱，与物质自身的结构相关，拉曼光谱技术对样品无损伤，测试前不需要特殊前处理过程，可提供快速、简便、无损伤的定性定量分析，是实现高效、节能、环保的一种有效途径。本书共有 5 章，内容涉及拉曼光谱分析理论、拉曼光谱分析仪器、拉曼光谱化学计量学方法及软件，以及拉曼光谱技术在纺织品纤维成分快速筛查中的应用研究等。为了便于读者的理解和应用，本书还附录列举了涉及拉曼光谱预处理及建模方法的源代码等相关参考资料。

本书的编写获得了多项国家质检总局科研课题的支持，本书的部分内容取自这些科研项目的成果，感谢王向钦、肖敏、廖银琳、杨永伟、姚盼盼、湛权、云

永欢、王为婷、莫月香、黄昊来等同志的辛勤劳动和帮助。

鉴于拉曼光谱分析技术发展迅速和作者知识的浅薄，本书难免存在缺点和错误，敬请读者指正。

吴淑焕

2015年6月于广州

广州纤维产品检测研究院

目 录

第 1 章 引言	1
1.1 拉曼光谱技术的发展历程	2
1.1.1 拉曼光谱仪器的发展	5
1.1.2 化学计量学与拉曼光谱	7
1.1.3 应用领域的发展	9
1.1.4 我国拉曼光谱分析技术和仪器的发展和研究现状	20
1.2 拉曼光谱技术的研究展望	22
1.2.1 拉曼增强技术	22
1.2.2 拉曼仪器发展新方向	23
1.2.3 拉曼光谱快速检测的应用	24
参考文献	24
第 2 章 拉曼光谱分析基础	32
2.1 拉曼光谱产生机理	32
2.1.1 拉曼效应	32
2.1.2 拉曼散射的选择定则	38
2.1.3 拉曼峰散射光强	38

2.1.4	振动频率和转动频率	40
2.1.5	拉曼的噪声和降噪方法	41
2.2	拉曼光谱的特点	44
2.3	常用拉曼光谱分析技术	46
2.3.1	傅里叶变换拉曼光谱技术	46
2.3.2	显微共焦拉曼光谱技术	47
2.3.3	表面增强拉曼光谱技术	48
2.3.4	激光共振拉曼光谱技术	50
2.4	拉曼光谱分析流程	53
2.4.1	定量分析方法	53
2.4.2	模型传递方法	54
	参考文献	56
第3章	拉曼光谱的预处理方法	62
3.1	概述	62
3.2	荧光背景扣除方法	63
3.2.1	Savitzky-Golay 方法	64
3.2.2	全自动背景扣除算法	65
3.2.3	自适应迭代重加权惩罚最小二乘算法	67
3.3	Fourier 变换方法	69
3.3.1	Fourier 变换的基本性质	71
3.3.2	离散 Fourier 变换及光谱多重性效应	71
3.3.3	FFT 及其在光谱中的应用	73
3.4	小波变换方法	75

3.5 拉曼光谱波长区间的选择	77
3.5.1 CARS 方法	77
3.5.2 Random Frog 方法	80
参考文献	83
第 4 章 拉曼光谱的定性与定量分析	86
4.1 概述	86
4.2 拉曼光谱定性分析方法 (模式识别法)	87
4.2.1 模式空间的几种距离与相似性度量	87
4.2.2 特征抽取方法	90
4.2.3 模式识别的数据预处理方法	91
4.2.4 有监督的模式识别方法: 判别分析法	92
4.2.5 无监督的模式识别方法: 聚类分析法	101
4.2.6 投影的模式识别方法	108
4.3 拉曼光谱定量分析方法 (多元校正)	112
4.3.1 主成分与偏最小二乘法回归法	112
4.3.2 人工神经网络	115
参考文献	117
第 5 章 拉曼光谱法快速定性定量分析纺织品纤维成分	120
5.1 概述	120
5.2 纺织品纤维成分定性定量分析的传统方法	121
5.2.1 纤维成分定性鉴定标准	121
5.2.2 纤维成分定量分析标准	126

5.3	纺织品纤维成分定性定量分析的新方法——拉曼光谱法	130
5.4	纺织品纤维成分快速筛查案例	132
5.4.1	床上用品纤维成分快速筛查的意义	132
5.4.2	床上用品假冒伪劣特征	135
5.4.3	国内外床上用品纤维成分检验鉴定技术现状分析	146
5.4.4	床上用品纤维成分检验鉴定方法有效性评价	150
5.4.5	基于拉曼光谱的床上用品纤维成分现场检验鉴定新方法研究	159
5.5	研究成果服务工作	193
5.5.1	研究成果服务工作的应用范围	193
5.5.2	研究成果服务工作案例	194
5.5.3	研究成果服务工作的应用前景	196
	参考文献	197
附录 A	光谱预处理算法代码	199
A.1	air-PLS	199
A.2	Mean-Centering	201
附录 B	建模算法代码	203
B.1	Partial Least Squares	203
B.2	Partial Least Squares-Linear Discriminant Analysis	205
附录 C	模型评价算法代码	208
C.1	Leave-One-Out Cross Validation	208
C.2	Double Cross Validation	212

附录 D 异常值剔除算法代码	215
D.1 Outlier Detection	215
附录 E 变量选择算法代码	218
E.1 Uninformative Variable Elimination	218
E.2 Iteratively Retain Informative Variables	219
E.3 Interval Random Frog	227

第1章 引言

光谱分析技术是一种根据物质的光谱来鉴别物质及确定其化学组成和相对含量的方法，是在光谱检测、化学计量学、计算机等技术基础上发展起来的综合性分析技术。常见的光谱分析技术包括红外光谱、拉曼光谱、紫外光谱、原子光谱等^[1]。

红外光谱是一种分子振动转动光谱，常用于分子结构的基础研究和化学组成的分析。按照红外波长，通常将红外光谱分成近红外、中红外及远红外光谱。近红外光谱主要是含氧基团振动吸收的倍频与组合频，谱带重叠严重，特征性较差，但借助于化学计量学建模等方法，目前近红外光谱技术在国内外得到了广泛应用。中红外光谱主要包含有机化合物与无机离子的振动基频，吸收强度较强，谱峰特征性好；中红外光谱使用范围广、应用成熟，但是样品制备相对较为麻烦。远红外光谱区域能量较弱，一般不在此区域进行分析。

紫外—可见吸收光谱是由分子中价电子的跃迁所产生的光谱。紫外—可见吸收光谱应用广泛，不仅可进行定量分析，还可利用吸收峰的特性进行定性分析和简单的结构分析，测定一些平衡常数、配合物配位比等，也可用于无机化合物和有机化合物的分析，对于常量、微量、多组分都可测定。但是，物质的紫外—可见吸收光谱是其分子中生色团及助色团的特征，不能完全反映物质的分子结构，必须与红外光谱、核磁共振波谱、质谱以及其他化学、物理方法共同配合才能得出可靠的结论。

原子光谱包括原子发射光谱和原子吸收光谱，主要适用于金属元素的测定。原子发射光谱利用物质在热激发或电激发下，每种元素的原子或离子发射特征光谱来研究物质化学组成。原子吸收光谱法是基于物质所产生的原子蒸气对特定谱线的吸收作用来进行定量分析的一种方法。

拉曼光谱是一种分子散射光谱，是对分子结构进行“指纹”识别的分析技术。拉曼散射是由光照射到物质上发生的非弹性散射所产生，谱峰的位置和强度直接反映了物质的结构与含量信息，而化学计量学的引入对简化模型以及减少样本标定具有重要意义。拉曼光谱具有快速、无损、样品无须预处理及可实现在线分析等优点，特别在近 20 年，随着拉曼光谱仪成本的不断降低，其面向的对象逐渐从传统的学术研究拓展到工业应用领域^[2]。拉曼光谱技术由于其独特的优点，成为目前发展最快的分析技术之一，已被广泛应用于石化、材料、食品、生物、医学等领域^[3]。

随着科学技术与社会经济的不断发展，食品安全、恐怖主义袭击、药品安全及环境污染等问题日益突出。食品安全方面，地沟油、水果上色、农药残留、假鸡蛋等屡见不鲜，这些问题无时无刻不在侵蚀着人们的健康。随着科技的发展，恐怖主义袭击手段越来越高明，方法越来越隐蔽，如何对其进行有效检测是防止恐怖主义袭击的关键。当今社会各种疾病发病率不断增加，健康问题受到广泛重视，由于药品市场巨大，假药利润率极高，利益的驱使使得不法分子铤而走险，制假贩假现象频频见诸报端，如何有效地识别假药关系着人们的切身利益。环境污染问题日益突出，由环境污染而引起的疾病也不断出现，如最常见的癌症，有些地方的村庄由于受周边化工企业排污的影响，癌症的发病率极高，被称为“癌症村”。据统计，我国目前癌症村数量已超 200 个。所有这些问题关系着我国人民的健康之源、生存之本。解决这些问题除了需要各级政府的积极作为、监督机制的不断健全外，还需要各种先进的检测方法及设备。作为无损检测的先锋，拉曼光谱技术起到了重要的作用。

1.1 拉曼光谱技术的发展历程

光谱分析技术作为一种行之有效的检测分析方法被广泛应用，是现代分析技术的重要组成部分。光谱分析技术一般可以分为发射光谱法、吸收光谱法和拉曼散射光谱法三种。其中，发射光谱法包括 X 射线荧光分析法、伽马射线光谱法、原子发射光谱分析法、原子荧光分析法、分子荧光分析法、分子磷光分析法等。

吸收光谱法包括紫外—可见光分光光度法、穆斯堡尔 (Mossbauer) 谱法、原子吸收光谱法、红外光谱法、顺磁共振波谱法、核磁共振波谱法等。

拉曼散射光谱法是 20 世纪 20 年代逐步发展起来的一项技术, 拉曼光谱由于具有无损、信息丰富、无须样品制备等优点, 被广大科研人员所重视, 并进行了长期且富有成效的研究, 在食品安全、生物、制药、反恐、材料、地质、环境监测等众多领域得到了越来越广泛的应用, 目前已发展成为一项非常成熟的技术——拉曼光谱分析技术^[4-6]。

拉曼光谱 (Raman Spectra), 是一种散射光谱。拉曼光谱分析法是基于印度科学家 C. V. 拉曼 (Raman) 发现的拉曼散射效应, 对与入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到分子振动、转动方面的信息, 并应用于分子结构研究的一种分析方法。

Smekal 等人于 1923 年最早提出了光的非弹性散射理论, 即当光通过某一介质时, 由于两者的相互作用, 散射出的光的频率发生变化, 相位也出现随机改变。印度物理学家 C. V. Raman 等人于 1928 年利用汞弧灯的 435.83nm 绿光照射四氯化碳溶液, 观察其散射光, 发现了新的辐射谱线: 在入射光频率 ν_0 的两边出现呈对称分布的, 频率为 $\nu_0 + \nu$ 和 $\nu_0 - \nu$ 的明锐边带, 首次发现了光的非弹性散射现象的存在, 从实验上证实了 Smekal 的理论。人们命名这种非弹性散射为拉曼散射, 以此来纪念 C. V. Raman 的贡献。拉曼因发现这一新的分子辐射和所取得的许多光散射研究成果而获得了 1930 年诺贝尔物理学奖。

自 1928 年拉曼散射效应被发现以后, 拉曼效应的研究受到了广泛的追捧, 逐渐形成了一项新的技术——拉曼光谱分析技术。由于拉曼散射光经过了物质的调制, 携带了物质的结构信息, 所以可以利用拉曼光谱来研究物质结构。不过拉曼光谱的获取在实验技术上存在着诸多困难, 如拉曼散射光强度很弱, 只有约为入射光强的 10^{-6} , 使得人们难以观察到微弱的拉曼散射信号, 对于高阶的拉曼散射信号更是难以探测; 激发光源的能量较低, 所需曝光时间长, 样品用量大, 且要求样品无色、无荧光、无尘埃等, 这些困难使其应用受到了一定的限制。但与当时刚刚发展起来的红外光谱分析技术相比, 拉曼光谱分析技术依然方便易行, 因此 1928 年至 1940 年拉曼光谱分析技术成为研究物质结构的主要手段。

20 世纪 40 年代至 60 年代, 由于拉曼散射效应实验条件的诸多限制, 再加上商业化红外光谱分析仪的诞生及广泛应用, 红外光谱技术取得了长足的进步, 使得拉曼光谱分析技术的发展进入低谷。

1960 年, 第一台红宝石激光器在美国加利福尼亚州休斯实验室诞生, 同时伴随着光电信号转换器件的发展, 拉曼光谱技术逐渐得到了复兴。激光技术的突破, 为拉曼光谱提供了单色性好、强度大、方向性好、偏振性良好的理想光源, 给拉曼光谱注入了新生命力。

20 世纪 70 年代以后, 随着显微拉曼光谱技术的发展, 拉曼光谱技术已可以对微米量级的样品进行分析。Fleischmann 等第一次在实验中发现了表面增强拉曼效应, 拉开了增强拉曼技术研究的大幕。

1974 年, Fleischmann 等将银电极电化学氧化还原粗糙化处理后, 发现吸附在其表面的吡啶分子拥有高质量的拉曼光谱, 而且拉曼信号会随所加电位发生明显的变化, 表明它们来自电极表面物种。科学家们把这种拉曼信号增强的现象归结于电化学粗糙化导致电极表面积的增加, 进而电极上有更多的吸附分子能够被检测到^[7]。1977 年, Jeanmaire 与 Van Duyne^[8], Albrecht 与 Creighton 等人^[9]分别通过详细的实验和理论研究后发现, 吸附在粗糙电极表面的吡啶分子的拉曼散射信号比溶液中分散的吡啶分子的拉曼散射信号约有 10^6 倍的增强, 远大于表面积增加所能引起的信号增强, 他们将此现象称为表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman Scattering, SERS) 效应, 所得到的光谱称为表面增强拉曼光谱。由于表面增强拉曼光谱能够提供更丰富的化学分子的结构信息, 并且具备极大的检测灵敏度, 因而在生物体系中低浓度分子检测、表面化学的研究等方面有着独特的优势, 并很快取得了重大的应用^[10]。而后相继出现了共振增强拉曼光谱技术、针尖增强拉曼光谱技术等增强拉曼技术, 更大大提高了拉曼光谱的检测灵敏度^[11, 12]。

20 世纪 80 年代以后, 纤维光学探针被引入拉曼光谱技术, 使得拉曼光谱的远程测量成为可能。这个时期拉曼光谱分析技术被广泛应用于工业生产中的远程控制及检测。

20 世纪 90 年代以后, 出现了傅里叶变换拉曼光谱技术, 傅里叶变换拉曼光谱仪可以显著降低甚至消除样品的荧光背景, 提高光谱信噪比。随着 CCD 探测器技术的不断成熟, CCD 探测器的引入使得拉曼光谱的测量时间大大减少, 拉曼光

谱仪的实时性显著提高。

21 世纪以来,随着光学技术及工艺的不断进步,光学元器件的质量不断提高,光谱仪器的性能也不断提升。拉曼光谱相比以前从实验中较易得到,但其反映的分子振动信息是以一种复杂的形式加和在一起的,因此给拉曼光谱的解析带来了很大困难。然而化学计量学的引入,大大地降低了提取物质相关信息的难度,使拉曼光谱分析技术的应用范围得到了拓宽。随着仪器技术的发展、数学模型技术的提高,拉曼光谱必定会向新的篇章迈进。

1.1.1 拉曼光谱仪器的发展

拉曼散射作为一种光和物质的相互作用虽然在 20 世纪二三十年代就被预言和实验验证,但专门的拉曼光谱仪却是在 20 世纪 60 年代激光问世后,到 70 年代才开始成为实用的、商业化的一种光谱分析仪器。20 世纪 60 年代以来的四十多年里,随着激光技术、光电子材料、计算机技术等高科技的发展,拉曼光谱仪不断进行着革新。

20 世纪 30 年代,拉曼光谱曾是研究分子结构的主要手段,此时的拉曼光谱仪是以汞弧灯为光源,物质产生的拉曼散射谱线极其微弱,因此其应用受到较大的限制。

20 世纪 60 年代,激光器的问世为拉曼光谱仪的发展带来了蓬勃生机。早期作为光源使用的汞弧灯,被高功率、高能量、高单色性、高相干性的激光光源所代替。同时,高分辨率、低杂散光的双联和三联光栅单色仪,高灵敏度光电接收系统,光电倍增管,光子计数器等检测设备也在此期间研制成功,实现了计算机和拉曼光谱仪的联机。

到了 20 世纪 70 年代中期,不断提高的激光技术使得拉曼光谱技术的发展和應用更为广泛。对在很大光谱范围内吸收的样品,激光器的多谱线输出和可调谐激光器的连续谱线输出,可以使人们很方便地选择合适的激发光进行共振拉曼光谱测量。用于样品的微区分析、不均匀表面检测等的空间分辨拉曼光谱技术也于同期诞生。到 20 世纪 90 年代末,高空间分辨拉曼光谱技术已经可以做到单分子检测^[13];多通道测量和短脉冲激光技术配合,则实现了时间分辨拉曼光谱测试。这种光谱技术可用于短寿命自由基、化学反应的中间态、物质和系统的瞬间过程

等方面的研究。

1983年, Jennings等人成功地进行了傅里叶变换拉曼实验。此后, 各型号的傅里叶变换拉曼光谱仪也先后问世。1986年, Hirschfeld和Chase在技术上实现了FT-拉曼光谱。1987年, PE公司推出了第一台近红外激发傅里叶变换拉曼光谱仪。20世纪90年代初, 为满足社会生产活动的需要, 人们不断探索出多项新技术并应用于拉曼光谱仪中。例如, 引进光纤对远距离或危险处的样品进行测量^[14]; 用声光调制器(AOTF)代替光栅作为分光元件测量拉曼光谱^[15]; 利用全息带阻滤光片滤除瑞利散射的干扰等^[16]。激光拉曼光谱仪的性能也日臻完善, 例如, 美国Spex公司和英国Reinshow公司相继推出了拉曼探针共焦激光拉曼光谱仪, 低功率的激光光源的应用使激光器的使用寿命大大延长, 共焦显微拉曼的引入实现了类似生物切片的激光拉曼扫描, 从而得到样品在不同深度时的拉曼光谱。Dilor公司推出了多测点在线工业用拉曼系统, 采用的光纤可达200m, 从而使拉曼光谱的应用范围更加广阔。

2000年年初, 美国Nicolet公司推出了Almega型激光拉曼光谱仪, 并在国际知名咨询公司SD的分析仪器评比中凭借其新颖的设计和优异的性能获得银奖。2004年下半年, Nicolet公司又推出一款高度自动化设计的Nicolet Almega XR型共聚焦激光拉曼显微光谱仪, 该仪器具有以下优越性能: 可由计算机控制激光器切换、改变分辨率和其他仪器参数; 可自动调整与仪器参数相匹配的滤光器、光栅和光阑大小等。此外, 法国Jobin Yvon、Dilor, 英国的Renishaw, 美国的Bio-Rad、Spex、FJW Optical Systems, 德国的Witec等公司都为推动拉曼光谱仪的发展做出了不懈的努力和不可磨灭的贡献。在激光拉曼光谱仪的性能提高方面, 相应软件的开发也是一个重要的研究方向, 如Nicolet公司开发的OMNIC软件大大提高了拉曼光谱仪自动化收集和分析数据的效率, 具有强大的数据审查工具, 并支持双向沟通LIMS系列自动化平台。

拉曼光谱仪作为获取物质拉曼光谱的设备, 已经进入了商品化应用阶段。早期的拉曼光谱仪体积较大且安装不方便, 主要应用于实验室中, 由专业技术人员操作。近年来, 随着高灵敏性的CCD检测系统、体积小且功率大的二极管激光光源、信号过滤整合的光纤探头、微弱信号检测、嵌入式设计应用等技术的出现和

提升,极大地推动了小型化、智能化、信息化便携式拉曼光谱仪的迅速发展,拉曼光谱仪使用范围越来越广泛^[17]。世界上各知名光谱仪生产厂家相继推出了多种型号的便携式拉曼光谱仪,其体积小、重量轻、移动方便、检测快速准确等优点,迅速赢得了市场的认可,市场需求不断增加^[18]。

1.1.2 化学计量学与拉曼光谱

化学计量学(Chemometrics)是一门由化学与统计学、数学、计算机科学等学科交叉所产生的化学学科分支,其综合运用数学、统计学、计算机科学及其他相关学科的理论与方法,优化化学量测过程,并从化学量测数据中最大限度地提取有用信息。现在化学计量学已被应用到了分析化学的各个领域,包括光谱^[19]、色谱^[20]、气相色谱—质谱^[21]联用等方面。利用化学计量学方法可以有效地从复杂或谱峰重叠的光谱信息中提取有效信息,而且化学计量学方法可以用来建立合适的模型从而精确定量分析光谱数据,因此,化学计量学方法已经越来越多的用于光谱分析,如红外光谱^[22]、近红外光谱、拉曼光谱^[23]等。

拉曼光谱技术引入分析化学领域以来,以其独特的优势吸引了分析化学家的注意。拉曼光谱虽从实验中较易得到,但其反映的分子振动信息是以一种复杂的形式加和在一起的,因此给拉曼光谱的解析带来了很大困难。化学计量学的引入,大大地降低了提取物质相关信息的难度,使拉曼光谱分析技术的应用范围得到了拓宽。为了得到有效的拉曼光谱,使所建的模型稳健可靠、有足够的预见性,在进行数据分析前须对实验所得到的拉曼光谱进行预处理,预处理过程包括信号平滑和背景扣除两部分。

1. 拉曼光谱的信号平滑算法

在拉曼光谱获取的过程中,由于拉曼散射效应信号微弱、仪器自身设计和操作者水平等原因,采集得到的拉曼光谱或多或少都会存在噪声。噪声是无用信息,还会对有效信息造成干扰。噪声可分为三类:第一类是没有规律的,与测量技术和环境影响相关,多次测量叠加后取平均值时噪声没有线性增加,可通过增加测量次数提高信噪比;第二类是有规律的,随着测量次数的增加,噪声也增加;第三类是前两种的结合,即无规律噪声。拉曼光谱中某些样品的光谱漂移就是第三