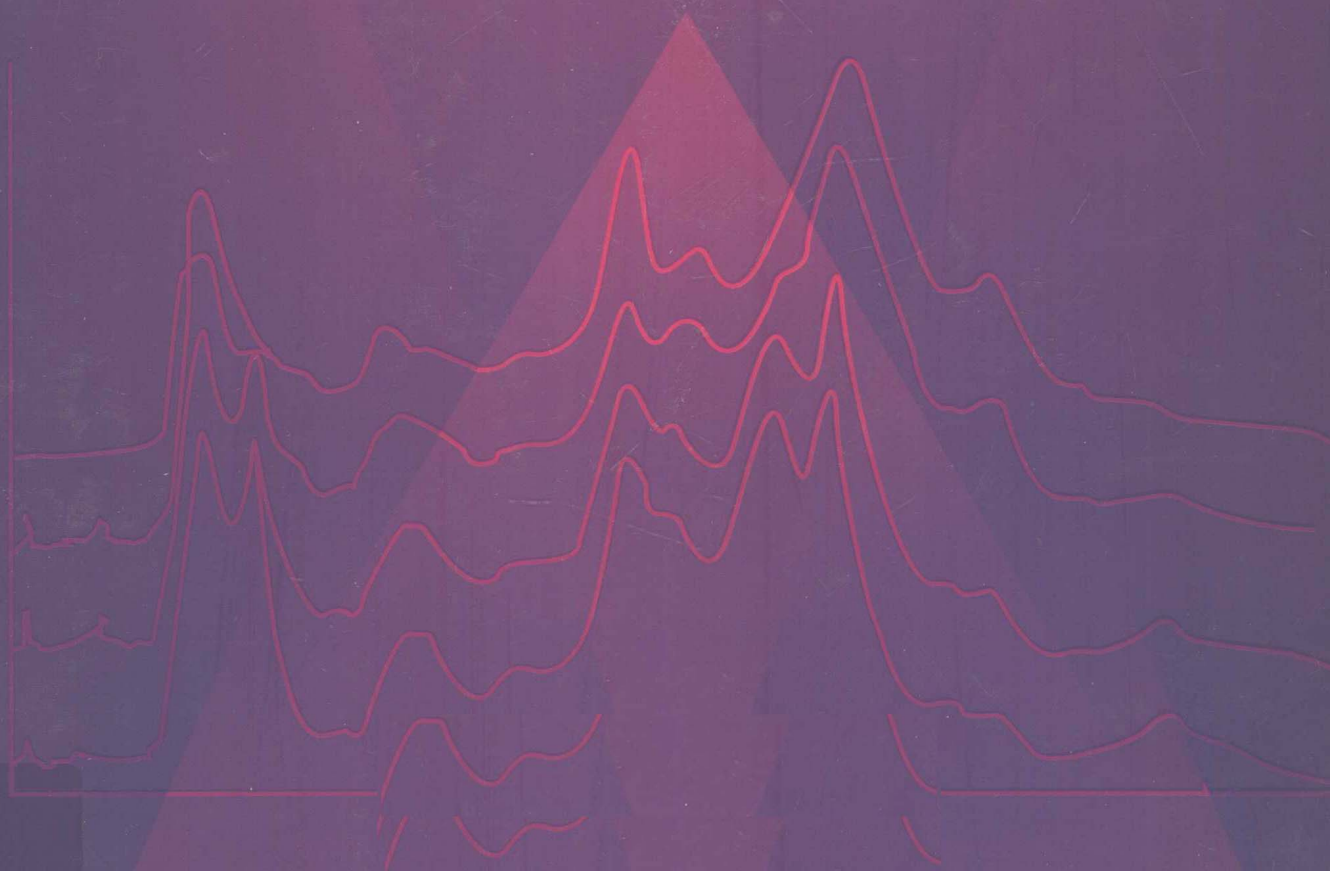


褚小立 编著

Molecular Spectroscopy
Analytical Technology Combined
with Chemometrics and its Applications

化学计量学方法与 分子光谱分析技术

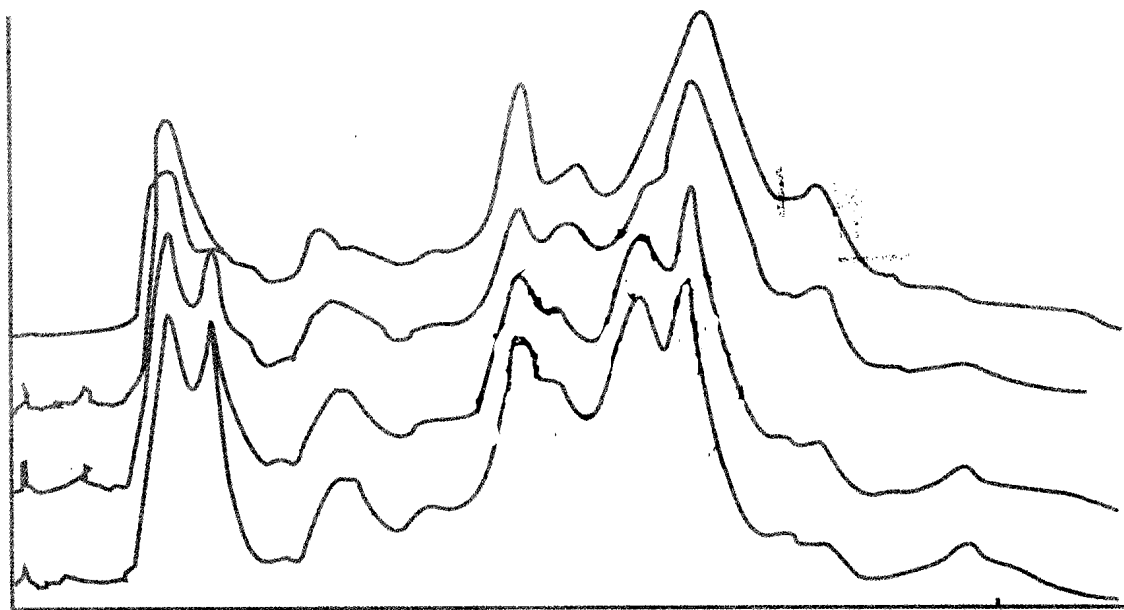


 化学工业出版社

褚小立 编著

Molecular Spectroscopy
Analytical Technology Combined
with Chemometrics and its Applications

化学计量学方法与 分子光谱分析技术



化学工业出版社

·北京·

本书分为7章,包括绪论、化学计量学方法、紫外-可见光谱、中红外光谱、近红外光谱、拉曼光谱和若干问题的探讨。每章内容系统详尽,独立自成体系,又有相互联系,并各有侧重,涉及到了光谱理论、光谱与物质结构的相关关系、数据处理方法、实验技巧、工程技术及其实际应用等诸多主题。书中既介绍了比较成熟的分子光谱实用技术,又反映出最新研究现状和前沿问题,其中融入了作者多年的工作成果和思考,同时又兼顾作为教学用书的系统性要求。因此,本书适合作为从事分析仪器、仪器分析、过程分析和过程控制等相关领域的科研和技术人员的参考书,也可用作相关专业的本科生和研究生的选修教材或参考书,以及企事业单位专业技术培训的教材。

图书在版编目(CIP)数据

化学计量学方法与分子光谱分析技术/褚小立编著.
北京:化学工业出版社,2011.4
ISBN 978-7-122-10600-1

I. 化… II. 褚… III. ①化学计量学②分子光谱学-光谱分析 IV. ①O6-04②O657.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第028778号

责任编辑:任惠敏

文字编辑:陈雨

责任校对:蒋宇

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张25¼ 字数661千字 2011年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00元

版权所有 违者必究

前 言

本书的初稿是作者在石油化工科学研究院为工科研究生开设的“分子光谱与化学计量学及其应用”课程的讲义，并多次在相关专业的技术培训班和研讨班上使用，历经数年多次修改和补充。本书也是作者多年的读书笔记和科研工作笔记，是在大量文献阅读、理解、思考和工作实践的基础上编写而成的。

分子光谱是分析化学工作者常用的一种获得物质定量和定性信息的手段，包括紫外、近红外、中红外和拉曼等光谱，因其测试简单便捷、适合多种物态分析、且结构信息丰富，在常规分析中有着非常广泛的应用。近些年，随着光学和仪器制造等技术的进步，以及化学计量学方法的兴起和推广，分子光谱技术焕发出了新的生命力。分子光谱结合化学计量学方法用于复杂体系样品的定量和定性分析已逐渐得到人们的认可，作为过程分析中的主要技术手段之一，已成功应用于多个领域，在科研和工农业生产中发挥着越来越重要的作用。

国内外已出版了多本有关分子光谱和化学计量学的论著，也有单独介绍紫外、中红外、近红外和拉曼等光谱的专著，这些书籍大都偏重于基本理论的介绍，鲜有将分子光谱和化学计量学方法结合并应用于实践的论述。本书以理论联系实际为出发点，以分子光谱结合化学计量学方法在多个领域中的应用为主要线索，重点介绍了比较成熟的分子光谱实用技术及其在不同领域中的应用。为使本书的知识结构体系完整和系统，还系统扼要地介绍了各种分子光谱的基本理论知识，光谱与化学结构之间的关系，以及用于光谱分析的化学计量学方法。与现有专著相比，本书更突出这些理论知识与实际应用的结合和联系，简化甚至略去繁琐的算法和原理推导等理论性太强的内容，力求实用性。在文字上，也力争通俗易懂，言简意赅，使其更贴近应用技术人员的实际需要。本书每章各有侧重，涉及光谱理论、光谱与物质结构的相关关系、数据处理方法、实验技巧、工程化应用技术及其实际应用等诸多内容。

本书的编写目的是使读者从整体上把握分子光谱及其与化学计量学相结合的这类分析技术，为解决本领域的难题提供思路，以将其应用到最合适的场合，灵活解决在生产和科研等过程中遇到的实际问题。本书参考了大量最新的国内外学术文献，扩大读者的知识面，使读者了解这一领域的发展方向和动态，为以后的科研开发提供借鉴。期望这本书的出版能为推动这类技术在我国的应用发挥一定的作用。

本人导师陆婉珍院士和袁洪福教授对全书进行了审阅，并提出很多富有建设性的修改建议。承蒙我院分析研究室主任田松柏教授的推荐，让我承担了这一学科的研究生授

课任务，多年的课程讲授使我在理论基础和知识体系的构建等方面受益匪浅。感谢我的同事，分子光谱分析课题组的杨玉蕊高工、孙岩峰博士、许育鹏博士和彭朝斌高工，书中提到的多项研究成果都是大家一起共同协作完成的。也要感谢曾经以及正在我们课题组工作的硕士、博士研究生和博士后人员，尽管这里没有一一列出姓名，但他们对本学科做出的贡献却始终记在心上。书中的部分图表引自诸多文献，另有部分图表来源于互联网和各大仪器公司的宣传资料。编写过程中，还得到了其他本领域专家和学者的鼓励和支持。在此一并致以谢意。

由于本书涉及的知识点和应用领域较多，因作者知识面有限，本书的编写又都是利用业余时间完成的，书中难免有不妥甚至错误之处，敬请专家和读者批评与指正。

褚小立

石油化工科学研究院

2010年12月18日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 分子光谱的历史与发展	2
1.2 分子光谱分析基础知识	7
1.2.1 光-电磁辐射	7
1.2.2 光与物质的相互作用	8
1.2.3 光谱分析法	9
1.2.4 分子能级与分子光谱	11
1.2.5 朗伯-比尔定律	12
1.2.6 漫反射理论	13
1.2.7 ATR 理论	14
1.2.8 光谱仪器的基本构成	16
1.3 化学计量学概述	17
1.3.1 化学计量学起源、定义和发展历程	17
1.3.2 化学计量学研究的内容	18
1.3.3 化学计量学方法的必要性	19
1.3.4 应用化学计量学方法需注意的问题	21
1.4 光谱结合化学计量学的分析方法	21
1.4.1 校正模型的建立	21
1.4.2 常规分析	22
1.4.3 方法的特点	23
1.5 分子光谱在线分析技术	24
1.5.1 概述	24
1.5.2 在线分析仪的构成	25
1.5.3 光纤及其附件	26
1.5.4 在线分析的应用	29
参考文献	29
第 2 章 化学计量学方法	31
2.1 引言	31
2.2 矩阵和数理统计基础	31
2.2.1 矩阵基础	31
2.2.2 样本的空间表示	33
2.2.3 朗伯-比尔定律的矩阵表示	33
2.2.4 方差和正态分布	33
2.2.5 显著性检验	35
2.2.6 相关系数	36

2.2.7	协方差与协方差矩阵	37
2.2.8	线性回归	39
2.3	光谱预处理方法	41
2.3.1	均值中心化	41
2.3.2	标准化	41
2.3.3	归一化	42
2.3.4	平滑去噪算法	42
2.3.5	导数	45
2.3.6	SNV 和去趋势算法	47
2.3.7	多元散射校正	47
2.3.8	傅里叶变换	48
2.3.9	小波变换	49
2.3.10	正交信号校正	53
2.4	主成分分析	54
2.4.1	多重共线性问题	54
2.4.2	主成分分析基本原理	55
2.4.3	主成分数的确定	56
2.4.4	主成分分析算法	57
2.4.5	主成分分析的应用	57
2.5	主成分回归	57
2.5.1	基本原理	57
2.5.2	最佳主因子数的选取	58
2.6	偏最小二乘法	59
2.7	非线性校正方法	61
2.7.1	人工神经网络	61
2.7.2	支持向量机	68
2.7.3	核偏最小二乘法	74
2.8	定量校正模型的评价	75
2.8.1	评价参数	75
2.8.2	模型评价	76
2.9	校正样本和变量的选择方法	79
2.9.1	波长变量的选择	79
2.9.2	校正样本的选择方法	86
2.10	界外样本的识别方法	88
2.10.1	校正过程界外样本的检测	88
2.10.2	预测过程界外样本的检测	89
2.11	提高模型预测能力的方法	90
2.11.1	提高稳健性的建模策略	90
2.11.2	基于局部样本的建模策略	91
2.11.3	集成的建模策略	92
2.12	模式识别方法	95
2.12.1	引言	95
2.12.2	无监督的模式识别方法	96

2.12.3 有监督的模式识别方法	102
2.13 模式识别性能的评价	106
2.14 模型传递	109
2.15 多维数据分辨和校正方法	111
2.15.1 引言	111
2.15.2 PARAFAC 法	112
2.15.3 多维偏最小二乘法	113
2.16 化学计量学软件	114
2.16.1 软件的基本构架和功能	114
2.16.2 商品软件介绍	115
参考文献	119
第 3 章 紫外-可见光谱	124
3.1 基本知识	124
3.1.1 基本原理	124
3.1.2 一些术语	126
3.2 各类有机化合物的紫外光谱	127
3.2.1 非共轭有机化合物	127
3.2.2 共轭有机化合物	127
3.2.3 芳香族化合物	131
3.3 影响紫外光谱的因素	134
3.3.1 共轭和超共轭效应	134
3.3.2 溶剂效应	134
3.3.3 立体效应	136
3.3.4 pH 对紫外光谱的影响	137
3.4 紫外-可见光谱仪器	138
3.4.1 紫外-可见光谱仪的主要部件	138
3.4.2 紫外光谱仪的类型	141
3.4.3 紫外光谱仪的性能指标	142
3.4.4 紫外光谱仪的维护	143
3.5 实验技术	144
3.5.1 透射测量技术	144
3.5.2 漫反射测量技术	145
3.5.3 ATR 测量技术	146
3.6 紫外-可见光谱的应用	146
3.6.1 分子结构解析	146
3.6.2 经典的定量分析	148
3.6.3 现代定量、定性分析方法	150
3.6.4 催化剂表征中的应用	152
3.6.5 在线分析	153
参考文献	158
第 4 章 中红外光谱	160

4.1	引言	160
4.2	红外光谱的基本原理	160
4.2.1	化学键的振动与频率	160
4.2.2	分子的振动自由度	162
4.2.3	分子的振动类型	163
4.2.4	红外光谱的吸收强度	163
4.2.5	红外光谱的表示法	164
4.3	红外吸收光谱与分子结构的关系	164
4.3.1	基团频率区与指纹区	164
4.3.2	各类化合物的红外特征光谱	165
4.4	影响红外光谱吸收频率的因素	190
4.4.1	外部条件的影响	190
4.4.2	分子结构的影响	191
4.5	红外光谱仪器	196
4.5.1	傅里叶变换红外光谱仪的基本组成	196
4.5.2	迈克尔逊干涉仪	198
4.5.3	红外光谱仪的性能指标	203
4.5.4	红外光谱仪的使用维护	205
4.5.5	测量附件	205
4.5.6	便携式仪器	211
4.5.7	在线分析仪	214
4.6	实验技术	217
4.7	应用	220
4.7.1	结构鉴定中的应用	220
4.7.2	垃圾焚烧烟气等气体的在线监测分析	230
4.7.3	润滑油和生物柴油等油品分析中的应用	231
4.7.4	二维相关红外光谱及其应用	242
4.7.5	反应过程的监测分析	246
4.7.6	癌症诊断等临床医学的应用	248
4.7.7	酒和奶等食品分析中的应用	249
	参考文献	250

第5章	近红外光谱	259
5.1	引言	259
5.2	近红外光谱解析	260
5.2.1	近红外光谱产生的原理	260
5.2.2	主要谱带的归属	262
5.3	近红外光谱仪器	274
5.3.1	光谱仪的基本构成	274
5.3.2	光谱仪的类型	275
5.3.3	测量附件	281
5.3.4	实验室型仪器	285
5.3.5	便携式仪器	286

5.3.6	在线仪器	286
5.3.7	仪器的性能指标	287
5.4	实验技术	288
5.5	应用	290
5.5.1	农业中的应用	290
5.5.2	食品分析中的应用	293
5.5.3	药物和医学中的应用	297
5.5.4	石化和化工中的应用	299
5.5.5	其他	302
5.6	近红外光谱成像	302
5.6.1	光谱成像原理和仪器	303
5.6.2	光谱图像数据分析	305
5.6.3	应用	306
	参考文献	307

第6章	拉曼光谱	311
6.1	基本知识	311
6.1.1	拉曼散射	311
6.1.2	拉曼选律	313
6.1.3	拉曼光谱参数	314
6.1.4	共振拉曼和表面增强拉曼	315
6.1.5	拉曼光谱分析技术的特点	316
6.2	拉曼光谱解析	317
6.2.1	拉曼特征光谱的规律	317
6.2.2	常见基团的拉曼特征频率	318
6.3	拉曼光谱仪器	321
6.3.1	光谱仪的基本构成	321
6.3.2	光谱仪的类型	322
6.3.3	测量附件	325
6.3.4	实验室仪器	330
6.3.5	便携式仪器	331
6.3.6	在线仪器	332
6.3.7	拉曼光谱仪的校正	333
6.4	实验技术	335
6.4.1	常规测试方法	335
6.4.2	荧光干扰的消除	335
6.4.3	不均匀样本光谱的采集	337
6.4.4	表面增强拉曼实验方法	339
6.5	应用	340
6.5.1	高聚物中的应用	341
6.5.2	珠宝和考古中的应用	344
6.5.3	石油化工中的应用	345
6.5.4	药物中的应用	346

6.5.5	生物医学中的应用	348
6.5.6	食品中的应用	350
6.5.7	安全和刑侦中的应用	352
6.5.8	其他应用	353
	参考文献	356
第7章	若干问题的探讨	368
7.1	引言	368
7.2	分子振动光谱分析技术的对比	368
7.3	化学计量学方法的选择	371
7.3.1	多元校正方法的选择	371
7.3.2	模式识别方法的选择	372
7.3.3	光谱预处理方法和光谱范围的选择	374
7.4	模型预测能力影响因素浅析	374
7.4.1	校正样本的影响	374
7.4.2	基础数据准确性的影响	376
7.4.3	光谱测量方式的影响	378
7.4.4	光谱采集条件的影响	380
7.4.5	仪器性能的影响	384
7.5	模型更新与维护	384
7.5.1	重要性与必要性	384
7.5.2	网络化技术	385
7.6	光谱结合化学计量学的分析方法标准	385
7.6.1	分析方法标准	385
7.6.2	ASTM E1655 方法介绍	389
7.7	展望	390
	参考文献	391

第 1 章 绪 论

分析化学是化学的一个重要分支，是研究物质的组成、含量、结构和其他多种信息的科学，为工业、农业、国防和科学技术提供服务。按照分析方法分类，分析化学包括化学分析和仪器分析两大部分。

化学分析是指利用化学反应及其计量关系来确定被测物质的组成和含量的一类方法，它是分析化学的基础，主要包括重量分析和滴定分析，其测定时需使用化学试剂、天平和一些玻璃器皿。现代仪器分析则是以物质的物理性质或物理化学性质及其在分析过程中所产生的分析信号与物质的内在关系为基础，并借助于相对复杂或特殊的现代仪器，对待测物质进行定性、定量及结构分析和动态分析的一类分析方法。常用的仪器分析方法可以分为光学分析法、电化学分析法、色谱法、质谱法、热分析法以及它们之间的联用方法等。仪器分析方法具有灵敏度高、选择性好、分析速度快以及易于实现自动化等特点。

分析化学的发展经历了三次巨大的变革。16 世纪天平的出现，使分析化学有了科学的内涵。20 世纪初，物理化学溶液理论的发展，建立了溶液中四大反应（酸碱、配合、氧化还原和沉淀）平衡理论，形成了自己的理论基础。分析化学从此由一门操作技术变成成为一门科学。

第二次变革发生在 20 世纪 40 年代（第二次世界大战）前后，物理学和电子技术的发展并被引入到分析化学中，出现了由经典的化学分析发展为仪器分析的新时期。在这一时期中，由于科学技术的进步，特别是一些重大的科学发现，为新的仪器分析方法的建立和发展奠定了基础。例如，F Bloch 和 E M Purcell 发明了核磁共振的测定方法，获 1952 年的诺贝尔物理奖。A J P Martin 和 R L M Synge 开创了气相色谱分析法，获 1952 年诺贝尔化学奖。J Heyrovsky 发现了在滴汞电极上的浓差极化，开创了极谱分析法，获 1959 年的诺贝尔化学奖。

20 世纪 70 年代末开始，随着以计算机应用为主要标志的信息时代的来临，分析化学进入了第三次变革的时代。计算机的应用使操作和数据处理变得快速、准确与简便化，分析仪器逐渐实现了自动化。例如，各种傅里叶变换仪器相继问世，比传统的仪器具有更多的功能和优越性，即高灵敏度、扫描快速、便于与其他仪器联用等。计算机又促进了数理统计等方法渗入分析化学中，诞生了化学计量学这一新兴的化学分支学科，为分析化学家解析复杂体系提供了强有力的工具。

分子光谱主要包括紫外光谱、近红外光谱、红外光谱和拉曼光谱等，是分析工作者常用的一种获得物质定量和定性信息的手段。因其测试简单便捷、适合多种物态分析且结构信息丰富，在常规分析中有着非常广泛的应用。随着化学计量学方法的兴起和应用，分子光谱技术焕发出了新的生命力。分子光谱技术已由传统的谱图提供者，逐渐变成化学信息的挖掘者，甚至成为某些实际问题的解决者。分子光谱结合化学计量学方法用于复杂体系样品的定量和定性分析已逐渐得到人们的认可，作为过程分析中的主要技术手段之一，已成功应用于多个领域，在生产加工和科研中发挥着越来越重要的作用。

本书主要介绍分子光谱结合化学计量学方法的这类分析技术及其应用。

1.1 分子光谱的历史与发展

分子光谱是光谱分析的一个重要分支。当电磁辐射与物质分子作用时，物质内部会发生量子化的能级之间的跃迁，测量由此产生的反射、吸收或散射辐射的波长与强度而进行分析的方法称为分子光谱分析法，如紫外-可见光谱法（分子电子光谱）、荧光光谱（分子发射光谱）以及红外光谱法、拉曼光谱法和近红外光谱法（分子振动光谱）等。下面主要介绍涉及分子振动光谱的一些发展史^[1~4]。

1666年英国科学家牛顿（I Newton，图1-1）通过棱镜折射将一束白光分为从紫色到红色的可见光，即著名的太阳光的色散实验。这一系列的彩色光投影到一个屏幕上出现了一条光带，牛顿用“光谱”（spectrum）一词来描述这一现象。他之所以采用这个词，是因为棱镜稍被移动时，彩色光带就跳来跳去，其样子使他联想到了“spectres”（幽灵）或“ghosts”（鬼影）。这是最早的光谱研究，标志着光谱学科的开始。



图 1-1 英国科学家牛顿（I Newton）

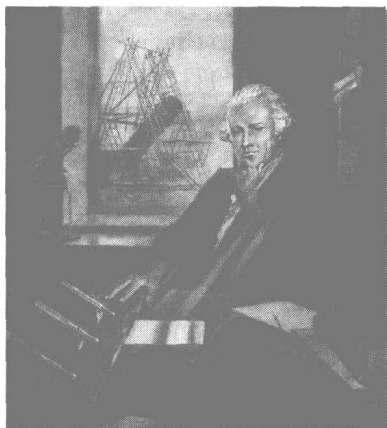


图 1-2 英国科学家赫歇耳（W Herschel）

之后，人类对光的认识逐渐从可见光区扩展到红外和紫外区。1800年英国科学家赫歇耳（W Herschel，图1-2）发现了在可见光区域红色末端之外还存在人眼看不见的其他辐射区域，称为红外光（Infra-red）。1801年德国科学家瑞特（J W Ritter）发现超出紫色端的区域内存在某种能量并且能使AgCl产生化学反应，即紫外光（Ultraviolet）的发现。红外和紫外光的发现，大大扩展了光谱的研究范围。1864年物理学家麦克斯韦（J C Maxwell）提出了描述电磁场的Maxwell方程，他计算出的电磁波传递速度等同于光速，因此他断言光也是一种电磁波。这一预言由德国物理学家赫兹（H R Hertz）于1886年得到实验验证。

人们研究光谱是从吸收光谱开始的，即具有连续谱的光通过物质样品时，处于基态的样品原子或分子将吸收特定波长的光而跃迁到激发态，在连续谱的背景上出现相应的暗线或暗带，称为吸收光谱，包括原子吸收光谱和分子吸收光谱两类。1802年渥拉斯顿（W H Wollaston）用狭缝观察到了太阳的光谱线，1814年德国物理学家夫琅和费（J V Fraunhofer）也用自己改进的分光系统（狭缝和光栅），发现并研究了太阳的吸收光谱（原子光谱）。

1760年、1852年朗伯（J H Lambert）和比尔（A Beer）分别研究了光的吸收与溶液层厚度及溶液浓度的定量关系，二者结合称为朗伯-比尔定律，也称为光的吸收定律，为光谱定量分析奠定了理论基础。1854年，杜包斯克（Duboscq）和奈斯勒（Nessler）等人将此应用于定量分析化学领域，并且设计了第一台比色计。实际上比色法有着更长的历史，早在

1830 年左右，四氨络铜离子的深蓝色就被用于铜的测定。

1833 年意大利物理学家 M Melloni 发现 NaCl 对红外辐射没有吸收，使红外光谱仪的制作成为可能，1835 年他制成了第一台红外光谱仪。

1859 年，德国物理学家基尔霍夫 (G R Kirchhoff) 和德国化学家本生 (R W Bunsen) 将一架直筒望远镜、三棱镜和狭缝组装在一起，制造了一架能辨别光谱的仪器，并创立了光谱化学分析方法。利用这一光谱分析新方法，基尔霍夫和本生发现了元素铯和铷，并解释了发射线和吸收线的产生机理，其他科学家利用这种手段还发现了铈、碘等多种新元素。光谱分析方法可以研究太阳及其他恒星的化学成分，为以后天体化学的研究打下了坚实的基础。

随后，人们逐渐认识到每种原子或分子都有反映其能级结构的特征吸收光谱，研究吸收光谱的特征和规律是了解原子和分子内部结构的一种重要手段。1881 年英国天文学家阿布尼 (W Abney) 和 E R Festing 首先尝试研究了吸收光谱与分子结构之间的联系，并用 Hilger 光谱仪采用 60mm 的长光程拍摄下了 48 个有机液体的近红外吸收光谱 (700~1100nm)，并发现在此区域 CCl_4 和 CS_2 没有吸收，且该光谱区的吸收带均与氢有关。1887 年他还首次拍摄到了太阳的红外光谱，这样就使人们开始了探测分子的吸收，即分子吸收光谱。

1881 年美国物理学家 S P Langley 发明了辐射热测量计，能够在更宽的波长范围检测分子的红外光谱，并且检测到了空气中的 SO_2 分子。在 1881 年，贝尔 (A G Bell)、伦琴 (W K Roentgen) 和廷德尔 (J Tyndall) 相继发现气体和液体的光声效应，这是光声光谱学的开始。时隔 100 年之后，光声光谱学已逐步发展成为一种获取不透明试样的紫外光谱和红外光谱的有用技术。

1889 年瑞典科学家 K Angstrom 采用 NaCl 材料的棱镜和辐射热测量计作为检测器，首次证实尽管 CO 和 CO_2 都是由碳原子和氧原子组成，但因为是不同的气体分子而具有不同的红外光谱。这个试验最根本的意义在于它表明了红外吸收产生的根源是分子而不是原子，整个分子光谱学科就是建立在这个基础上的。1892 年 Julius 发表了 20 多种有机液体的红外光谱图，并且将 $3.45\mu\text{m}$ (2900cm^{-1}) 处的吸收带指认为甲基的特征吸收峰，这是人们第一次将分子的结构特征和光谱吸收峰的位置直接联系起来。

1905 年美国科学家 W W Coblentz 测定并发表了 124 个有机化合物的红外光谱，因棱镜材料 (盐片) 所限只测到了 $15\mu\text{m}$ (667cm^{-1})，他给出了 15 种典型基团的特征吸收谱带，包括含氢基团 (如 CH_3 、 CH_2 、 NH_2 、 OH)，极性基团 (如 NO_2 、 CN 、 $-\text{SCN}$ 和 $-\text{NCS}$) 和芳环。1910 年 W Weniger 在研究含氧有机物时发现了红外区域最具特征的羰基吸收谱带。值得提出的是，这时期一些科学家正在从事着新型光谱仪器的设计，若干年后成为现代光谱学的支柱，例如，1880 年 Rowland 制作出了大尺寸刻线衍射光栅和凹面光栅。1891 年美国物理学家迈克耳逊 (A A Michelson, 图 1-3) 发表了一篇介绍双光束干涉仪的论文，约在 1960 年前后，这种结构开始出现在商品红外光谱仪器中。



图 1-3 美国物理学家迈克耳逊

1924 年法国科学家 J Lecomte 首次提出分子指纹图谱的概念，发现红外光谱可以识别同分异构体 (如所有的辛烷异构体)。这一发现为二次世界大战期间，将红外光谱用于分析性质相似的碳氢燃料以及橡胶产品提供了重要信息，人们真正认识到了红外光谱的实用价值。1939 年世界仅有几十台红外光谱仪，但到 1947 年世界已有 500 余台红外光谱仪在工作，主要用于分子结构的分析。1945 年美国 Beckman 公司推出世界上第一

台成熟的紫外可见分光光度计商品仪器，仪器稍加改动便可以测定近红外区域的光谱了。1950年美国PE公司研制出了Perkin-Elmer 21双光束光栅式红外光谱仪，该仪器很快在美国畅销。

二次世界大战还加速了1930年研制出的硫化铅检测器的发展，使其成为非常灵敏的商品化检测器，用于近红外区 $1\sim 2.5\mu\text{m}$ 波长范围的测量。1931年P Kubelka和F Munk发表了用于漫散射测量的Kubelka-Munk方程，为日后漫反射技术的应用奠定了基础。

分子振动光谱的理论解释是建立在量子力学和群论的基础上的。1900年M Plank在研究黑体辐射问题时，给出了著名的Plank常数，表示能量的不连续性，量子力学从此走上历史舞台。1905年，爱因斯坦提出光量子（光子）的概念，并给出了光子的能量、动量与辐射的频率和波长的关系，成功地解释了光电效应。1911年W Nernst指出分子振动和转动能级的不连续性是量子理论的必然结果。1912年丹麦物理化学家N Bjerrum提出HCl分子的振动是带负电的Cl原子核与带正电的H原子之间的相对位移，分子的能量由平动、转动和振动组成，以及转动能量量子化的理论，该理论被称为旧量子理论或者半经典量子理论。1926年提出的量子力学方程——Schrodinger方程，建立起描述物质二重性的状态方程，由方程的解成功地阐明了电子等微观物质的运动状态，并导出能级和能级跃迁选律的概念。这些重要的结论和概念是后来广泛应用的波谱学的理论基础。1930年Mecke提出了表示分子振动的符号，如 ν 表示键伸缩振动， δ 表示键角弯曲振动， γ 表示面外弯曲振动，并对谱带的归属进行了研究，这些符号沿用至今。后来，矩阵、群论等数学和物理方法被应用于分子光谱理论的研究。

分子光谱领域的另一个里程碑是1928年印度科学家拉曼（C V Raman，图1-4）发现了



图1-4 印度科学家拉曼（C V Raman）

光与物质发生作用时产生的非弹性碰撞，即拉曼散射。这一现象在1923年曾被德国科学家A Smekal预言过，并在1929年得到俄国科学家G D Landsberg的证实。1930年左右奥地利科学家K W F Kohlrusch测定了许多有机化合物的拉曼光谱，发现拉曼光谱与红外光谱的互补性极强，非极性 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 化学键具有显著的拉曼光谱特征。1934年捷克科学家G Placzek系统阐述了拉曼光谱的选律。我国科学家吴征铠1937年左右在英国剑桥大学从事红外和拉曼光谱研究，曾测定了四氯化碳的拉曼光谱精细结构，并用氯原子的同位素放射解释了所得的光谱，从而消除了前人对四氯化碳分子具有正四面体结构的怀疑。1939年我国科学家吴大猷出版了中国第一本分子光谱学专著《多原子分子的振动光谱和结构》（以英文撰写），它是自1928年发现

拉曼效应以来，全面总结分子拉曼光谱研究成果的著名著作，1941年美国的出版社翻印了该书，目前这本书在国际上仍被引用，成为拉曼光谱学的一本经典书籍。

由于拉曼信号非常弱，还存在瑞利散射等强杂散光的干扰，当时的拉曼光谱只能局限于分子振动谱学的研究。加之二次世界大战期间商品化的红外光谱仪已相对成熟，使得拉曼光谱的研究和应用受到了很大限制。但是，因拉曼光谱可以直接测定水溶液、能给出分子骨架的结构信息、且测试方便，所以人们对拉曼光谱的研究始终未停止过。

在20世纪50年代和60年代，随着色谱、核磁共振和质谱等新分析技术的出现，分子光谱技术的进展则略显缓慢，但仍有一些对现代分子光谱影响极深的技术出现。1950年后，基于几个特定波长的红外滤光片式在线过程仪器相对独立地出现了，主要用于水分和湿度的分析，这类仪器的应用延续至今。1960年美国物理学家T H Maiman研制出第一台红宝石固体激光器，随后A Javan又制造出了氦氖气体激光器，激光器的发展为拉曼光谱仪提供了

单色性极好、更高强度的光源，激光器还被用于控制傅里叶光谱仪器的数据采集。同年 N J Harrick 发明了红外衰减全反射 (ATR) 测量附件，可直接测量一些特殊样品的红外光谱，至今仍被广泛使用。

1962 年，美国的 S P S Porto 等人利用红宝石激光器激发苯和四氯化碳样品得到了拉曼光谱，制成了第一台激光拉曼光谱仪。1964 年，G W Chantry 证明了用傅里叶变换技术获得拉曼光谱的可行性，为拉曼光谱学带来了新的转机。1968 年商品化的全息光栅出现，使分子光谱仪器的性能有了显著提高。1969 年美国贝尔实验室的 W Boyle 和 G Smith 发明了光电耦合元件 (CCD)，为拉曼、紫外-可见和短波近红外光谱提供了性能优异的阵列检测器，也使仪器的结构发生了较大改变，这类仪器的光学部分已经没有了可移动的部件，因此，更加皮实和稳定，非常适合用于现场在线分析。1966 年出生在上海的英籍华人科学家高锟 (图 1-5) 发表论文《光频介质纤维表面波导》，提出用石英玻璃纤维 (光纤) 传送光信号来进行通信，可实现长距离、大容量通信。1970 年美国康宁公司研制出损失为 20dB/km 的石英玻璃光纤。光纤技术的发展及其在光谱中的应用极大地推动了分子光谱在线分析的进展，也使仪器的设计制造和分析测量变得更加灵活和方便。巧合的是，高锟、W Boyle 和 G Smith 三人分别因光纤和 CCD 成就同时获得 2009 年诺贝尔物理学奖。



图 1-5 英籍华人科学家高锟

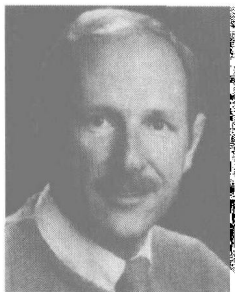


图 1-6 美国华盛顿大学的 B R Kowalski 教授

现代分子光谱技术是从 20 世纪 70 年代开始的，计算机技术、电子技术、光纤和激光的发展使分子光谱焕发出新的生命力。计算机技术的发展和广泛应用使傅里叶光谱学成为了可能，傅里叶变换又催生了许多新的技术，例如步进扫描、时间分辨、色谱-红外联用和成像技术 (70 年代末期研制出了红外焦平面检测器) 等，也使建立光谱数据库成为可能，这些新技术大大拓宽了分子光谱的应用领域。计算机使仪器的控制实现了自动化，且更加精密准确，同时使数据分析变得相对简单了，可以用来处理更为复杂的定量或定性程序。

另一个影响分子光谱发展的事件是 20 世纪 70 年代初期，瑞典化学家 S Wold 和美国华盛顿大学的 B R Kowalski 教授 (图 1-6) 创建了化学计量学学科 (chemometrics)，这一学科产生的基础是计算机技术的快速发展和分析仪器的现代化^[5~9]。现代光谱、质谱、核磁共振谱和色谱等分析仪器产生了海量的数据，计算机的普及使分析学家可以快速实现许多强有力的数学方法，以处理和解析这些海量数据并从中提取出有用信息。化学计量学为分子光谱的发展带来了新的思路和方法，其直接显著的贡献之一是唤醒了现代近红外光谱 (NIR) 技术这个沉睡的分析“巨人”。

与中红外吸收特征相比，NIR 的吸收非常弱，且谱带宽而交叠严重，依靠传统的光谱分析方法很难对其进行应用，尽管在 20 世纪 50~60 年代在工业化学品和药品等分析方面有些应用研究报告，但较为零散，没有引起人们的广泛重视。直到 1968 年，美国农业部的工程师 K Norris 博士 (图 1-7) 将多元线性回归方法用于 NIR 定量分析，并采用漫反射技术测定固体农产品，才建立了现代 NIR 分析技术的基础。由于这类方法与传统的光谱分析有很大的不同，当时这一领域的工作在光谱界并未引起足够的重视。与之配合的不是著名的光谱仪器



图 1-7 美国农业部的 K Norris 博士

公司，而是一些专用仪器生产厂商，主要是以滤光片为色散元件，这也影响了近红外光谱技术的发展。



图 1-8 美国分子光谱学家 T B Hirschfeld

值得庆幸的是，20 世纪 80 年代，当时一些知名的应用光谱专家（如美国分子光谱学家 T B Hirschfeld，图 1-8）开始逐渐重视这一技术，为近红外光谱技术的崛起起到了推波助澜的作用。更重要的是，计算机的快速发展成为了 NIR 背后的强大驱动力，使更复杂数据的获得和处理成为可能，一些基于因子分析的化学计量学方法开始被大家所采用，如主成分回归和偏最小二乘等，这显著提高了 NIR 分析结果的准确性和可靠性。不久就出现了第三方化学计量学软件供应商，为数据处理提供了更宽范围的选择，使用户不受仪器供应商的限制。

20 世纪 90 年代以来，随着 NIR 仪器的不断改进、材料科学的发展以及化学计量学数据处理方法的应用，NIR 在工业应用中的优势逐渐被人们所认识，迅速被应用到多个领域的现场分析、在线分析和实验室快速分析中，为企业带来了丰厚的效益。

化学计量学方法除了在近红外光谱中的应用外，还被广泛应用到其他分子光谱（如紫外-可见光谱、荧光光谱、红外光谱和拉曼光谱等）分析中，成为复杂混合体系光谱辨析和多组分同时测定的一种常用数据处理手段，这也是本书将要介绍的主要内容。

在亚洲，自 20 世纪 80 年代起，日本的 Y Ozaki 教授（图 1-9）在分子光谱结合化学计量学的研究方面做了大量工作，涉及的分子光谱有红外、近红外和拉曼光谱等，应用领域包括高分子、生物学和医学等，还提出了多种用于分子光谱分析的新化学计量学算法。Ozaki 教授在国际这一学科的学术活动中也较为活跃，并在我国多所大学和科研院所担任兼职教授，多次来国内进行学术交流，为促进我国与国际该学科的联系与沟通做出了贡献。

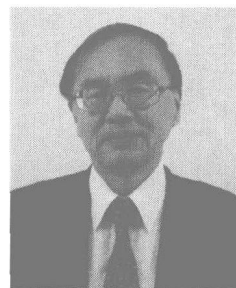


图 1-9 日本的 Y Ozaki 教授

我国较早从事近红外光谱研究的也是在农业领域，例如中国农业大学严衍禄教授和中国农业科学院畜牧研究所的张子仪院士等^[10]。从 20 世纪 80 年代起，严衍禄教授便带领着研究团队为近红外光谱技术在农业领域中的应用做着不懈的努力。20 世纪 90 年代中期，陆婉珍院士（图 1-10）在石油化工科学研究院成立了近红外光谱课题组，研发出了成套的近红外光谱分析技术，并将其应用于多套炼油生产装置，为企业带来了可观的经济效益和社会效益，其中还有些科研成果经转化，用于了我国的国防建设事业^[11]。

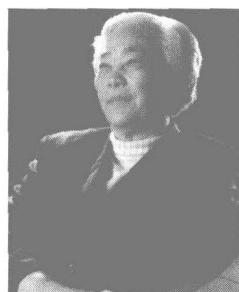


图 1-10 我国的分析化学家陆婉珍院士

我国化学计量学学科的主要创始人是俞汝勤院士，1991 年他就国内出版了第一本介绍化学计量学方法的专著，为普及化学计量学方法在分析化学中的应用起到了重要的作用，同时建立了一支队伍稳定的化学计量学研究团队，取得了一批具有国际先进水平的成果。这些研究对于我国现代光谱分析技术的发展和應用起到了很大的作用。

由上述介绍可以看出，整个分子光谱学科的发展与物理学、材料学、统计学、计算机学以及相关应用学科的发展是密不可分的。实际上，分子光谱的发展史和进展远比上述介绍丰富得多，了解整个分子光谱的发展过程对于掌握这门技术将是非常有帮助的。

由上述介绍可以看出，整个分子光谱学科的发展与物理学、材料学、统计学、计算机学以及相关应用学科的发展是密不可分的。实际上，分子光谱的发展史和进展远比上述介绍丰富得多，了解整个分子光谱的发展过程对于掌握这门技术将是非常有帮助的。