

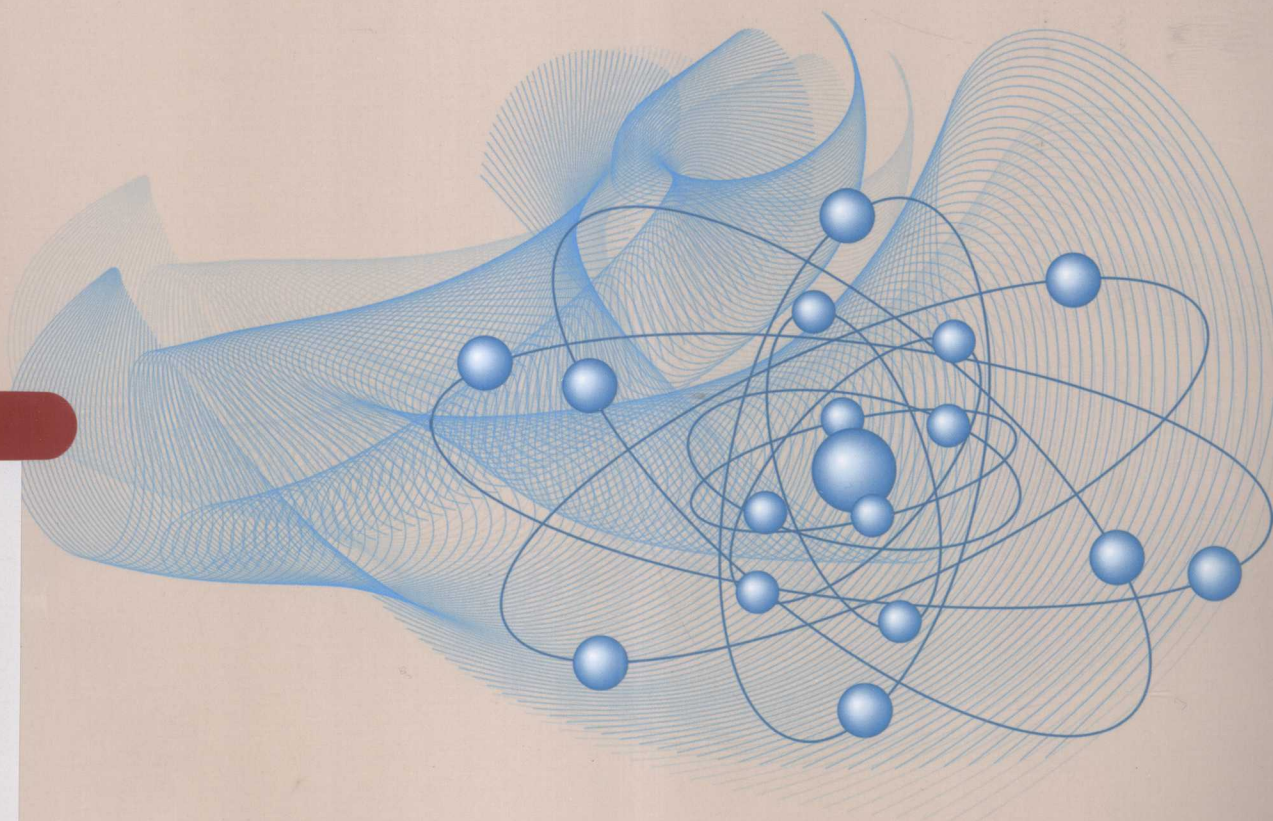
国家科技基础条件平台建设项目
“全国分析检测人员能力培训与考核体系”成果

全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)系列培训教材

ATC 009

红外光谱分析技术

孙素琴 周 群 陈建波 编著



中国质检出版社
中国标准出版社

013060122

013060121

0657.33
07



全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)系列培训教材

ATC 009

红外光谱分析技术

孙素琴 周群 陈建波 编著



中国质检出版社
中国标准出版社

北京



北航

C1666268

0657.33
07

图书在版编目(CIP)数据

ATC 009 红外光谱分析技术/全国分析检测人员能力培训委员会编著. —北京:中国标准出版社,2013.8

ISBN 978-7-5066-7216-0

I. ①A… II. ①全… III. ①红外分光光度法 IV. ①0657.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 162713 号

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)

北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 18.25 字数 438 千字

2013 年 8 月第一版 2013 年 8 月第一次印刷

*

定价 60.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68510107

全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)

主 任 吴波尔

副主任 刘卓慧 吴学梯 张 泽

委 员 (按姓氏笔画排序)

马晋并 方 向 王海舟 乔 东 庄乾坤
许增德 宋桂兰 张渝英 李文龙 葛红梅

全国分析检测人员能力培训委员会(NTC) 系列培训教材编审委员会

总 编 审 张渝英

副总编审 王海舟 乔 东

常务编审 符 斌 佟艳春

编 审 (按姓氏笔画排序)

马燕文	马振珠	于世林	邓 勃	邓星临	邓志威
王春华	王福生	王 滨	王 蓬	王光辉	王明海
尹 明	田 玲	白伟东	刘虎威	刘国詮	刘丽东
刘咸德	刘 正	刘 英	刘卫平	刘 挺	傅若农
江超华	再帕尔	吕 杨	吴牟天	吴惠勤	吴淑琪
吴国平	冯先进	孙素琴	孙泽明	齐美玲	朱衍勇
朱跃进	朱林茂	朱生慧	朱锦艳	朱 斌	汪正范
汪聪慧	李 冰	李小佳	李丛笑	李红梅	李华昌
李重九	李继康	李寅彦	李国会	李万春	李美玲
沈学静	沈建忠	牟世芬	杨啸涛	杨春晟	邹汉法
罗立强	罗倩华	张 中	张 庄	张之果	张学敏
张锦茂	张伟光	张克顺	张东生	张夕虎	张慧贤
林崇熙	谢孟峡	者冬梅	周志恒	周巍松	周艳明
郑国经	卓尚军	屈文俊	贾云海	柯以侃	柯瑞华
柯晓涛	陈江韩	陈吉文	胡国栋	胡净宇	胡洛翡
胡晓燕	赵 雷	徐经纬	徐友宣	徐本平	高介平
高宏斌	高怡斐	唐凌天	谭晓东	郭永权	侯红霞
崔秋红	蒋士强	蒋仁贵	蒋子江	梁新帮	陶 琨
黄业茹	詹秀春	蔡文河	臧慕文	魏若奇	

《全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)系列培训教材》

序

分析测试技术作为科技创新的技术基础、国民经济发展和国际贸易的技术支撑,环境保护和人类健康的技术保障,正受到越来越多的关注,而分析测试体系的建设在科技进步和经济发展中正发挥着举足轻重的作用。国家科技部从1999年以来先后组织建设并形成了分析测试方法体系、全国检测资源共享平台,大型仪器共享平台,标准物质体系以及应急分析测试体系等分析测试相关的基础条件平台。2005年在科技基础条件平台建设中,又启动了《机制与人才队伍建设——全国分析测试人员分析测试技术能力考核确认与培训系统的建立与实施》的项目,从而形成了由“人员、方法、仪器、标准物质、资源”等组成的完整系统的分析测试平台体系。

为加强分析检测人员队伍的建设,确保分析检测人员技术能力的培训与考核工作的科学性、规范性、系统性和持续性,完成国家科技基础条件平台建设的相关任务,中华人民共和国科学技术部、国家认证认可监督管理委员会等部门共同推动成立了“全国分析检测人员能力培训委员会”(简称“NTC”),负责对分析检测人员技术能力的培训与考核工作。

NTC的宗旨是为提高我国分析检测人员整体的检测能力和水平,促进分析检测结果的准确性和可靠性,为国家科技进步、公共安全、经济社会又好又快发展服务。

NTC依据国家相关法律法规,按照分析检测的相关国际和国家标准、规范等开展培训工作,遵循客观公正、科学规范的工作原则开展考核工作。

NTC的分析检测技术的分类系以通用分析测试技术为基点,兼顾专用技术,根据相关学科分类标准及分析检测技术设备原理划分,

形成每项技术分别覆盖材料、环境资源、食品以及能源等领域化学成分和性能表征的分析测试技术能力分类系统,首批共纳入了 58 项技术。

每项分析检测技术由四个技术部分组成,即分析检测技术基础、仪器与操作技术、标准方法与应用以及数据处理。

通过相关技术四个部分考核的技术人员将由全国分析检测人员能力培训委员会颁发分析检测人员技术能力证书。证书是对分析检测人员具备相关分析检测技术(方法)或相关部分的技术能力的承认,可以胜任相关分析检测岗位的检测工作;该证书可作为计量认证、实验室认可、相关认证认可以及大型仪器共用共享的能力证明。

为规范各项技术考核基本要求,委员会正式发布了各项技术的考核培训大纲。为便于培训教师、分析检测人员进一步理解大纲的要求,在 NTC 的统一领导下,由 NTC 秘书处负责组织成立了 NTC 培训教材编写审定委员会,系统规划教材的系统设置方案、设计了教材的总体架构、与考核相结合规定了每项技术各部分内容的设置,并分别组织了各项技术分编委会,具体负责各项技术的培训教材的编写。NTC 拥有《全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)系列培训教材》的著作权,并指定该套教材为由 NTC 组织的分析检测人员技术能力培训的唯一指定教材,并将其专有出版权授予中国质检出版社(中国标准出版社),由其出版发行,以服务于全国分析检测人员的技术培训与考核工作。

全国分析检测人员能力培训委员会

NTC 通用理化性能分析检测能力技术分类

1 ATC——化学分析测试技术

- ATC 001 电感耦合等离子体原子发射光谱分析技术
- ATC 002 火花源原子发射光谱分析技术
- ATC 003 X 射线荧光光谱分析技术
- ATC 004 辉光放电发射光谱分析技术
- ATC 005 原子荧光光谱分析技术
- ATC 006 原子吸收光谱分析技术
- ATC 007 紫外-可见吸收光谱分析技术
- ATC 008 分子荧光光谱分析技术
- ATC 009 红外光谱分析技术
- ATC 010 气相色谱分析技术
- ATC 011 液相色谱分析技术
- ATC 012 毛细管电泳分析技术
- ATC 013 固体无机材料中碳硫分析技术
- ATC 014 固体无机材料中气体成分(O、N、H)分析技术
- ATC 015 核磁共振分析技术
- ATC 016 质谱分析技术
- ATC 017 电感耦合等离子体质谱分析技术
- ATC 018 电化学分析技术
- ATC 019 物相分离分析技术
- ATC 020 重量分析法
- ATC 021 滴定分析法
- ATC 022 有机物中元素(C、S、O、N、H)分析技术
- ATC 023 酶标分析技术

2 ATP——物理检测技术

- ATP 001 金相低倍检验技术
- ATP 002 金相高倍检验技术
- ATP 003 扫描电镜和电子探针分析技术
- ATP 004 透射电镜分析技术
- ATP 005 多晶 X 射线衍射技术
- ATP 006 俄歇电子能谱分析技术
- ATP 007 X 射线光电子能谱分析技术

- ATP 008 扫描探针显微分析技术
- ATP 009 密度测量技术
- ATP 010 热分析技术
- ATP 011 导热系数测量技术
- ATP 012 热辐射特性参数测量技术
- ATP 013 热膨胀系数测量技术
- ATP 014 热电效应特征参数测量技术
- ATP 015 电阻性能参数测量技术
- ATP 016 磁性参数测量技术
- ATP 017 弹性系数测量技术
- ATP 018 声学性能特征参数测量技术
- ATP 019 内耗阻尼性能参数测量技术
- ATP 020 粒度分析技术
- ATP 021 比表面分析技术
- ATP 022 热模拟试验技术

3 ATM——力学性能测试技术

- ATM 001 拉伸试验技术
- ATM 002 弯曲试验技术
- ATM 003 扭转试验技术
- ATM 004 延性试验技术
- ATM 005 硬度试验技术
- ATM 006 断裂韧性试验技术
- ATM 007 冲击试验技术
- ATM 008 疲劳试验技术
- ATM 009 磨损试验技术
- ATM 010 剪切试验技术
- ATM 011 压缩试验技术
- ATM 012 撕裂试验技术
- ATM 013 高温持久、蠕变、松弛试验技术

《ATC009 红外光谱分析技术》

编 委 会

主 编 孙素琴

编 委 (按姓氏笔画为序)

王建平	陈建波	宋占军	闵顺耕	周 群
许振华	徐广通	徐怡庄	谢孟峡	

前言

红外光谱法作为传统经典的分子结构分析手段之一,已历经百余年的发展。红外光谱法不仅在单一化合物官能团结构解析、未知物结构鉴定中占有无法取代的独特地位,直接、简单、快速、无损等特点也使其在复杂混合物体系的分析中展示出独特的导向作用和无与伦比的活力。因此,各国标准都将红外光谱法作为确认物质结构的重要手段之一,已广泛应用于石油化工、食品饲料、生物医药及矿产地质等领域,拥有大批从事红外光谱分析技术工作的分析检测人员。

为便于广大分析工作者更深刻地理解红外光谱分析技术,现依据全国分析检测人员能力培训委员会《ATC009 红外光谱分析技术考核与培训大纲》编写本书,内容涵盖红外光谱分析技术的基础理论知识、仪器设备与操作、分析结果的数据处理及标准方法与应用四个部分。本书主要面向生产企业、质检部门、科研院所、高等学校、检验检疫及相关分析领域的实验室检测人员,希望他们通过以本书为教材的培训或学习,了解红外光谱分析技术的基本概念及基础理论知识,熟悉红外光谱仪器的主要组成及工作原理,具备独立操作红外光谱仪器的能力,掌握红外光谱分析技术在相关领域的应用。

本书系作者在多年来国内外红外光谱培训内容的基础上写成,重在实践,特别强调经典红外光谱与现代计算机技术的结合。在二十余年与仪器厂商的合作中,作者深知国内外众多品牌型号的红外光谱仪器各具特色和优势。然而由于篇幅有限,书中仅借用几家仪器厂商的硬件和软件实例,此举只为保持培训教材的系统性、准确性

及其实用性,并无特殊偏好。作者希望藉此机会能够吸引更多的仪器厂商参与到红外光谱培训的工作中,提高相关检测人员对红外光谱的使用能力,更多地解决实际问题,形成国家、厂商、用户三方受益的局面。在红外光谱标准方法与应用部分,由于国内相关领域的国家标准和行业标准数量有限,因此引入了部分国外标准供读者参考。

本书是在全国分析检测人员能力培训委员会的指导下,组织各方面的专家撰写,几易其稿而成。本书在确定大纲、编写及修改的过程中,得到了清华大学、北京大学、中国科学院化学所、中国石油科学研究院、北京师范大学、中国农业大学、全国分析检测人员能力培训委员会秘书处等单位领导和专家的大力支持,特别是北京师范大学的谢孟峡教授和中国农业大学的闵顺耕教授对书稿提出了许多宝贵的修改意见,在此一并致以谢意。

鉴于作者水平有限,书中难免存在不足之处,敬请广大读者和同行专家批评指正。

编 者

2013年4月

目 录

1 基础理论知识	1
1.1 红外光谱基础知识	1
1.1.1 概述	1
1.1.2 红外光谱法发展简史	1
1.1.3 分子光谱法基础	2
1.1.4 分子振动光谱理论	7
1.1.5 红外光谱法的基本术语	17
1.2 红外光谱解析	18
1.2.1 红外光谱与分子结构	18
1.2.2 红外光谱解析三要素	18
1.2.3 常见化合物的红外光谱解析	19
1.2.4 混合物红外光谱解析方法	38
1.2.5 近红外光谱解析	59
1.3 红外光谱定量分析基础	61
1.3.1 朗伯-比尔定律	61
1.3.2 峰高度和峰面积的计算	62
1.4 红外光谱分析的特点	64
1.5 红外光谱分析进展	64
思考题	65
2 红外光谱分析仪器设备与操作	66
2.1 红外光谱仪器的基础知识	66
2.1.1 红外光谱仪器的发展简史	66
2.1.2 光源	68
2.1.3 分光系统	70
2.1.4 检测器	72
2.1.5 傅里叶变换红外光谱仪	73
2.1.6 色散型红外光谱仪	80
2.1.7 红外光谱的主要干扰及其消除	81
2.2 红外光谱仪的主要技术指标	82

2.2.1 分辨率	82
2.2.2 信噪比	84
2.2.3 稳定性	86
2.2.4 波数和光度重复性	87
2.2.5 波数和光度准确度	89
2.2.6 背景能量分布	90
2.2.7 谱图质量的评判	91
2.3 红外光谱分析制样技术	92
2.3.1 常规制样技术	93
2.3.2 采样附件技术	101
2.3.3 联用技术	115
2.3.4 低温红外光谱仪	122
2.4 红外光谱仪的使用	123
2.4.1 日常分析操作	123
2.4.2 红外光谱仪使用要求及注意事项	124
2.5 红外光谱仪的维护	125
2.5.1 红外光谱仪的日常维护	125
2.5.2 分束器的维护	125
2.5.3 检测器的维护	125
2.5.4 常见故障与排除	125
2.5.5 紧急情况的处理原则	125
2.6 红外光谱仪器的校准和期间核查	126
2.6.1 仪器校准	126
2.6.2 期间核查	126
思考题	126
3 红外光谱分析结果的数据处理	127
3.1 红外光谱数据分析的特点	127
3.2 常规数据处理技术	127
3.2.1 坐标转化	127
3.2.2 基线校正	128
3.2.3 光谱平滑	129
3.2.4 光谱归一化	131
3.2.5 光谱求导	131
3.2.6 光谱差减	136
3.2.7 光谱去卷积	137

3.2.8 其他数据处理方法	138
3.3 多元数据处理技术	138
3.3.1 光谱比对	138
3.3.2 光谱检索	142
3.3.3 模式识别	144
3.3.4 定量分析	153
3.3.5 二维相关红外光谱	160
思考题	164
4 红外光谱分析方法标准与应用	165
4.1 红外光谱分析方法常见通用技术规范	165
4.1.1 概述	165
4.1.2 红外光谱分析方法通则	165
4.1.3 傅里叶变换红外光谱仪检定规程	166
4.1.4 色散型红外光谱仪性能规范	166
4.1.5 内反射光谱法规范	167
4.1.6 红外显微分析方法通用规范	169
4.1.7 GC/IR 通用技术规范	171
4.1.8 TGA/IR 通用技术规范	172
4.1.9 LC/IR 通用技术规范	173
4.1.10 红外光谱定性分析方法通用技术规范	174
4.1.11 红外光谱定量分析方法通用技术规范	175
4.1.12 红外光谱多元定量分析规范	176
4.1.13 多元校正方法验证的规范	177
4.1.14 开放光路 FTIR 测量气体和水蒸气的技术规范	179
4.1.15 法庭涂料的检定和比较指南	181
4.2 红外光谱法在燃油、润滑油分析中的应用	182
4.2.1 概述	182
4.2.2 应用示例:测量脂肪酸甲酯的含量	182
4.3 红外光谱法在半导体产品分析中的应用	184
4.3.1 概述	184
4.3.2 应用示例:测量硅单晶中Ⅲ、Ⅴ族杂质的含量	185
4.4 红外光谱法在刑侦技术领域的应用	188
4.4.1 概述	188
4.4.2 应用示例:微量物证的理化检验	188
4.5 红外光谱法在高分子材料分析中的应用	191

4.5.1 概述	191
4.5.2 应用示例:橡胶分析	192
4.6 红外光谱法在药物分析中的应用	193
4.6.1 概述	193
4.6.2 应用示例:化学药、化学原料药等的红外光谱分析	193
4.6.3 应用示例:中药红外光谱分析通用方法	197
4.6.4 应用示例:中药无机成分的鉴别	203
4.6.5 应用示例:中药活性成分的鉴别	204
4.7 红外光谱法在食品、保健品分析中的应用	206
4.7.1 概述	206
4.7.2 应用示例:食品及油脂中反式脂肪酸含量的检测	206
4.7.3 应用示例:奶粉主要营养成分的整体分析	207
4.8 红外光谱法在生物医学分析中的应用	213
4.8.1 概述	213
4.8.2 应用示例:生物可降解材料的快速筛选	213
4.9 红外光谱法在宝石鉴定中的应用	214
4.9.1 概述	214
4.9.2 应用示例:翡翠鉴定	214
4.10 近红外光谱分析方法标准与应用实例	215
4.10.1 概述	215
4.10.2 标准示例:近红外分析定标模型验证和网络管理与维护通用规则	216
4.10.3 应用示例:测定稻谷中蛋白质的含量	216
思考题	218
附录一 红外光谱分析软件应用示例	221
附录二 红外光谱测试附件一览表	264
附录三 萨特勒(Sadtler)红外光谱数据库分类	267
参考文献	271

基础理论知识

1.1 红外光谱基础知识

1.1.1 概述

红外光谱作为经典、传统的分子结构分析手段之一，已历经几十年的发展。虽然目前对于未知化合物的结构解析多数借助质谱和核磁共振等仪器，然而这并非意味着红外光谱法已经失去其作用。相反地，该方法至今仍然在官能团结构解析、未知物结构鉴定中占有独特且无法取代的地位，甚至在复杂混合物体系的分析中红外光谱法也独具导向作用，展示出无与伦比的活力。

1.1.2 红外光谱法发展简史

真正意义上的光谱研究是从牛顿（Sir Isaac Newton）开始的。1666年，牛顿证明一束白光可分为一系列不同颜色的可见光，将这一系列的光投影到一个屏幕上便得到了一条从紫色到红色的光带，他使用“光谱（spectrum）”一词来描述这一现象，可以看作是光谱科学开端的标志。红外谱线的发现要归功于英国科学家赫歇尔（Sir William Herschel）。1800年，他的实验发现，当太阳光通过棱镜，可以构成一幅由紫色到红色的光带；他同时利用温度计记录下不同颜色的光的温度，发现温度计移动到红色末端之外的区域时，温度计读数达到最高，而非光谱最亮的地方温度最高。在争论了30年后，科学家们认同了赫歇尔发现的这种能够产生热、肉眼无法分辨、且存在于可见光区域红色末端以外的辐射区域，这种射线因而被称为红外线（infrared）。

1833年，梅洛尼（Macedonio Melloni）研究了各种材料，在其中发现氯化钠晶体在中红外区域透明的特性，为研究中红外光谱提供了有力工具。梅洛尼于1850年设计了一台光谱仪。1880年，天文学家兰利（Langley）在研究太阳和其他星球发出的热辐射时发明了测辐射热计。该测辐射热计的灵敏度比梅洛尼的热电偶高了三个数量级，而且由于其具有更小的靶面积，因而可以减小狭缝以提高红外分光光度计的分辨率。

1881年，阿布尼（Abney）的实验将有机化合物的官能团与近红外谱带相关联起来，并预测了在中红外区域也应该有相同的规律。直到1892年，尤利乌斯（Julius）发表了20个有机液体的红外光谱图，并发现含有甲基基团的化合物通常在 $3.45\text{ }\mu\text{m}$ (2900 cm^{-1})处有吸收峰出现，这是科学家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。随后的1896年，兰塞霍夫（Ransohoff）通过六个醇类化合物的红外光谱总结出了羟

基的特征吸收峰出现在 $3\text{ }\mu\text{m}$ 附近。20 世纪初, 科布伦茨 (W. Coblentz) 采用岩盐棱镜收集了 112 种有机化合物的红外光谱, 并于 1905 年编辑成册出版, 他的工作为近代化学红外光谱学奠定了基础。至此, 红外吸收光谱与分子结构之间的联系得以确认。随后, 最小能级、密度泛函等从头计算的量子化学计算方法在分子红外光谱的计算中得到了运用, 一些小分子的气态光谱谱带的化学计算值和实验值吻合较好, 再次证明了红外光谱与分子结构之间的关系。

20 世纪 50 年代, 化学领域已经开展了大量的研究工作, 收集了大量单一组分的标准红外光谱图。20 世纪 80 年代初, 《矿物红外光谱图集》的面世说明较为复杂的矿物也同样可以有其特征的红外光谱。21 世纪初, 清华大学分析中心红外光谱课题组在十余年间测定了几万张天然药物的红外光谱, 逐渐收集并建立了复杂混合物的红外光谱数据库, 包括食品、植物药、动物药和矿物药等, 并相继出版了《中药二维相关红外光谱鉴定图集》、《中药红外光谱分析与鉴定》、《Infrared Spectroscopy for Complex Mixtures》等专著, 奠定了复杂化合物体系红外光谱分析的基础。至今单一化合物、商品化合物以及部分混合物等组成的标准红外光谱图库的容量已达 25 万张以上, 这些都使得红外光谱法成为化合物结构分析最成熟的分析手段之一。

红外光谱法的第二次飞跃源于仪器的发展, 20 世纪 70 年代高通量、高分辨的傅里叶变换红外光谱仪问世, 随着计算机技术的迅猛发展, 目前仪器已越来越小型化、智能化, 同时, 红外光谱技术与化学计量学等学科的结合, 使得红外光谱法从传统的对于单一物质的分析, 扩展到对复杂混合物体系的分析。

1.1.3 分子光谱法基础

1.1.3.1 光的性质

光是能产生视觉的电磁辐射, 由交替变化的电场和磁场组成, 能够在真空中传播, 具有波粒二象性。光是电磁波, 光的传播 (如折射、衍射、偏振和干涉等现象) 可用光的波动性来解释。电磁波具有两个位相相同、互相垂直且垂直于传播方向的振动矢量, 即电矢量 (又叫光矢量) 和磁矢量。光波是横波, 即光矢量振动方向与传播方向垂直 (如图 1-1 所示)。

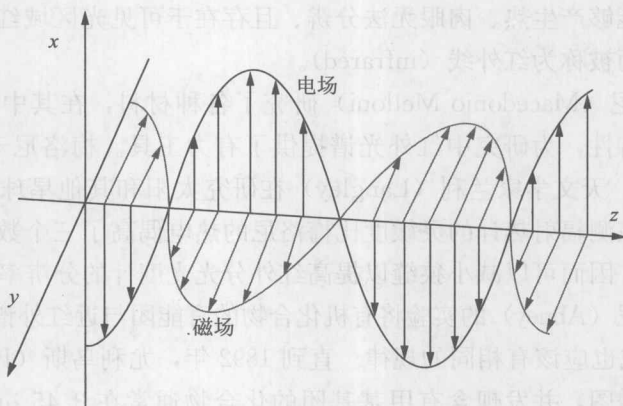


图 1-1 光的波动性