



CRC Press
Taylor & Francis Group

近红外光谱解析 实用指南

Practical Guide to
Interpretive Near-Infrared
Spectroscopy



杰尔·沃克曼 洛伊斯·文依 编著

Jerry Workman, Jr.

Lois Weyer

褚小立 许育鹏 田高友 译



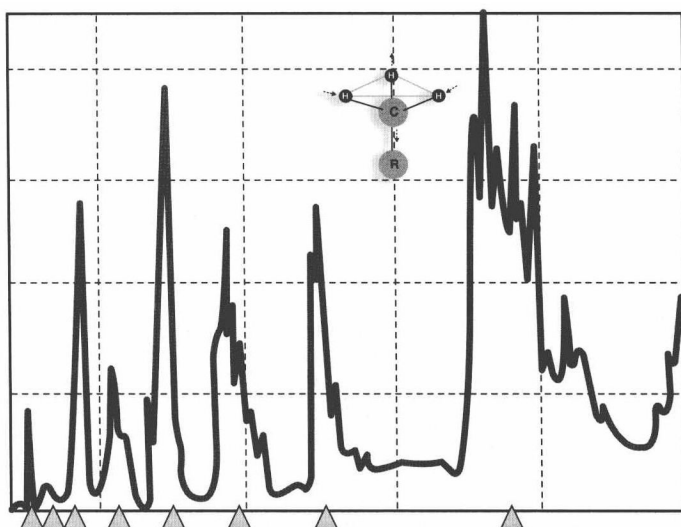
化学工业出版社



南开大学 95105715 或短
信发送至 106695887808

近红外光谱解析 实用指南

Practical Guide to
Interpretive Near-Infrared
Spectroscopy



杰尔·沃克曼 洛伊斯·文依 编著
Jerry Workman, Jr. Lois Weyer

褚小立 许育鹏 田高友 译



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

近红外光谱解析实用指南/沃克曼 (Workman, J.), 文依 (Weyer, J. L.) 编著; 褚小立, 许育鹏, 田高友译. —北京: 化学工业出版社, 2009. 9

书名原文: Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy

ISBN 978-7-122-06383-0

I. 近… II. ①沃…②褚…③许…④田… III. 红外分光光度法-指南 IV. O657.33-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 127710 号

Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy/edited by: Jerry Workman, Jr.; Lois Weyer.

ISBN 10-987-654-321

Copyright © 2008 by Taylor & Francis Group, LLC. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by CRC Press, part of The Taylor & Francis Group, LLC.

本书中文简体字版由 CRC Press 授权化学工业出版社独家出版发行。
未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分, 违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2009-4406

责任编辑: 任惠敏

装帧设计: 刘丽华

责任校对: 宋 夏

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 18 字数 416 千字 2009 年 10 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: 60.00 元

版权所有 违者必究

译者的话

近红外光谱 (NIR) 是近些年来发展最为迅速的高新实用分析技术之一, 它具有快速、高效、无损和适合在线分析等诸多优势, 目前在多个领域, 如农业、制药和石化等, 得到了广泛应用, 取得了骄人的业绩。近红外光是介于紫外可见光和中红外光之间的电磁波, 其波长范围为 $780\sim 2526\text{nm}$, 是由于分子振动的非谐振性使分子振动从基态向高能级跃迁时产生的, 主要反映的是含氢基团振动的倍频和组合频吸收, 具有丰富的结构和组成信息。但与中红外光谱的基频信息相比, NIR 的吸收带较宽且重叠严重, 必须采用化学计量学方法建立较复杂的校正模型才能得到可靠的结果。在目前国内外出版的近红外光谱专著中, 大都以介绍光谱理论、化学计量学和应用实例为主, 几乎很少涉及解析近红外光谱与分子结构之间关系的内容。因此, 不少近红外光谱工作者往往忽视了光谱解析这一研究环节, 仅套用固有的校正模型建立步骤, 得到一些令人疑惑和不服的分析结果。随着近红外光谱技术研究和应用的深入, 人们已经意识到了光谱解析对现代近红外光谱定量和定性分析的重要性。

“Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy” 是现有惟一介绍近红外光谱吸收谱带与分子结构之间关系的专著。本书的第一作者 Jerry Workman, Jr 博士现为 Luminous Medical 公司测量系统部的主管, 先前任职于美国 ThermoFisher 公司分子光谱部, 长期从事分子光谱、过程分析和化学计量学的研究和应用工作, 曾为 ASTM E13 委员会 (分子光谱和色谱委员会) 的前主席, 并一直担任华盛顿大学过程分析化学中心 (CPAC) 工业咨询委员会的主席。Jerry Workman, Jr 出版了几本颇受读者偏爱的专业书籍, 如 “Chemometrics in Spectroscopy”、“Handbook of Organic Compounds, 3-Volume Set; NIR, IR, Raman, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants” 和 “Statistics in Spectroscopy” 等, 并在 *Anal. Chem.* 等期刊上发表多篇很具影响的 “化学计量学” 和 “过程分析技术” 年度评述论文, 是国际分子光谱和过程分析领域公认的专家。

本书是 Jerry Workman, Jr 等人根据自己在科研与实际工作中积累的知识和经验并参考大量文献编撰而成的。书中给出了 300 多张近红外光谱图, 几乎覆盖了所有在近红外光谱区有吸收的官能团, 涉及到的有机化合物包括烷烃、烯烃、芳香烃、含羰基化合物、含羟基化合物、胺、酰胺、碳水化合物和聚合物等。谱图的波长范围也覆盖了整个近红外区域, 包含了主要的倍频和组合频吸收谱带。书中的附录给出了大量的图表和数据, 以解析分子结构与近红外光谱之间的相关关系, 其编排合理, 易于翻阅和掌握。此外, 书中还扼要介绍了近红外光谱产生的机理和应用发展史。这些内容对读者深入了解和掌握近红外光谱分析技术有很大帮助, 且具有广泛的参考价值。本书特别适合作为光谱分析工作者的手册类工具书, 也可用作科研院所和高等院校师生的参考书。希望本书中译本的出版能够帮助本专业人员解决实际工作中遇到的谱图解析问题, 可以预期这对推动我国近红外光谱技术的发展和應用将会有所裨益。

本书由褚小立、许育鹏和田高友 3 位博士共同翻译完成, 其中第 1~3 章、第 13 章和

附录 1~3 由褚小立完成,第 4~7 章和附录 5~7 由许育鹏完成,第 8~12 章和附录 4 由田高友完成。褚小立对全书进行了统稿和校对。在翻译过程中得到了我们的导师陆婉珍院士的鼓励和帮助,在此表示衷心的感谢!

原书中少数排印错误,经发现后都已做了更正。由于我们的水平有限,译本中欠妥或不当之处在所难免,敬请专家和读者予以指正。

最后,还需要向为本书出版提供支持的北京英贤仪器有限公司、聚光科技(杭州)有限公司、赛默飞世尔科技(上海)有限公司和必达泰克光电科技(上海)有限公司等致谢。

译者
2009 年 4 月

Dedication

*To the ones that have gone before us and upon
whose work our work is based
To the ONE who so marvelously engineered this
universe of mystery, symmetry, and magnificent order.*

Jerry Workman

*To the supportive and inspiring teachers and professors, including Tom
Medwick, Phyllis Dunbar, Barbara Irwin, Steve Brown.*

To Steve Prescott, who let me take background materials home.

*To Dorothy Tunstall for past help, and Linda Perovich for current
assistance.*

*To encouraging friends including Howard Barth and many in the NIR
community.*

*To Dorothy Delker, Caroline Herschel, and the rest of the many female
scientists of the past and present.*

To the women in the Hercules Library, past and present.

To my family members, especially Gordon, Geoff, and Nathan.

Lois Weyer

序

近红外光谱定量和定性分析需要采用多元校正算法（即常说的化学计量学方法）建立校正集样本光谱与其物理或化学性质之间的关系（常称为模型）。因此，对光谱响应与化学组成浓度呈比例变化的特征波长区域进行辨识，无论对于科学认知其因果关系，还是建立常规分析方法都是必需的。

建立近红外光谱方法的第一步是采用近红外光谱仪测量样品的光谱。光谱是由仪器函数与样品的光学和化学特性卷积得到的。样品充当了光谱仪的一个光学元件。光谱包含了样品特有的分子振动信息、样品的物理性质信息以及样品与测量仪器之间特有的交互作用信息。光谱与其化学结构的关联称为光谱-结构相关。光谱相关或解析是将抽象的吸收数据（光谱）转换成用来表述样品详细分子结构的信息。光谱解析将为建立样品光谱与其分子性质之间的因果关系奠定基础。

单独使用化学计量学方法提供给分析科学的基础是不牢固的。建立有效的多元校正模型，要求 X （仪器的响应数据或光谱数据）与 Y （参考数据）之间存在定量关系。如果 X 与 Y 之间不存在因果关系，所建立的分析方法将不会得到正确的预测结果。近红外光谱解析为了解分子结构与其特征吸收谱带之间的因果关系提供基础知识。要想掌握近红外光谱这一分析技术，光谱解析是一个极其重要的智力过程。本书尽可能地为分析工作者提供近红外光谱解析所需的工具和手段。

尽管目前尚未有近红外光谱解析的专著出版，但已发表了很多相关的经典评述性论文，其中一些论文给出了特征吸收谱带的光谱或图表。

早期最重要的评述性论文发表在 20 世纪 20 年代至 50 年代，这一时期出现了新的商品化 UV-Vis-NIR 仪器，且学术界和工业界对光谱区域都表现出了浓厚兴趣，包括美国田纳西伊斯曼公司的 Wilbur Kaye^[1]、波多黎各大学的 Owen Wheeler^[2]、赫尔克里士火药公司（现美国赫克里斯公司）的 Robert Goddu^[3]。通过引用更早的 Joseph W. Ellis 综述^[4]，Wheeler 总结了 1929 年前发表的 NIR 论文。1952 年 Lauer 和 Rosenbaum^[5]归纳了近红外光谱谱带的归属。

Wheeler 的论文给出了近似理论值的倍频吸收波长归属表，如 C—H 伸缩振动的一级倍频位于 $1.7\mu\text{m}$ ，二级倍频位于 $1.1\mu\text{m}$ ，三级倍频位于 $0.85\mu\text{m}$ ，四级倍频位于 $0.7\mu\text{m}$ 。1954 年 Kaye 给出了当时可得到的 NIR 光谱与分子结构的对照表，以及近似的吸收系数，同时也给出了非常详细的谱带归属表及多个化合物的光谱图。1960 年 Goddu 和 Delker 基于参考文献和个人知识发表了更完整的谱带归属表^[6]，目前该表仍被广泛引用。

20 世纪 60 年代和 70 年代，NIR 并未得到广泛重视，但仍有重要的评述发表，如 1968 年 Kermit Whetzel^[7]撰写的论文，而且在某些特定的行业仍继续着一些 NIR 的研究工作。1966 年 Robert Conley^[8]编著的一本红外光谱教科书中也包含了一章介绍 NIR 的内容。这一时期，美国农业部的 Karl Norris 开始了他的 NIR 研究工作，掀起了 NIR 研究的又一个热潮。但是，NIR 在农业中的新应用最初并没有与早期的 NIR 学术和化学工业活动联系起来。

该时期也发表了一些专门的评述,如 Bernhard 和 Berthold^[9]、Tosi 和 Pinto^[10]撰写的关于碳氢化合物 NIR 光谱的论文。1981 年出版了一本含有常见 1000 种化学品的 NIR 谱图集^[11]。尽管该书没有对谱带进行解析,但它仍是一本非常有用的参考书。

随着快速扫描技术的发展,在食品和农业生产领域,光学性能优异的仪器得到了普及应用,并开始被其它领域所关注。为消除不同领域对 NIR 认知存在的差距,Weyer^[12]、Honig^[13]、Stark、Luchter 和 Margoshes 等^[14]发表了多篇评述论文。1987 年,在 Norris 和 Williams^[15]出版的一本书中,有一章专门介绍了 NIR 化学原理,并给出了谱带的归属。在 Osborne 和 Fearn 编写的 NIR 用于食品分析^[16]的专著中也对近红外光谱进行了解析。

近期有关光谱解析的评述论文是由 Workman^[17]、Weyer 和 Lo 等^[18]撰写的。Schrieve 等^[19]专门讨论了短波近红外光谱区域,他们称 700~1100nm 这段电磁波为“远可见光”、“近-近红外光”或“赫歇尔红外光”。这一光谱区受到当时光谱学工作者,尤其是想将 NIR 用于过程分析的工作者的日益关注。Workman^[20]编辑的一本综合手册中也对这一光谱区域进行了详细介绍。

Jerry Workman, Jr 杰尔 沃克曼
Madison, Wisconsin 威斯康星州 麦迪逊市
Lois Weyer 洛伊斯 文依
Landenberg, Pennsylvania 宾夕法尼亚州 兰登斯堡

参 考 文 献

- [1] Kaye W. Near-infrared spectroscopy; a review, spectral identification and analytical applications, *Spectrochim. Acta*, 1954, 6: 257-287.
- [2] Wheeler O H. Near-infrared spectra of organic compounds, *Chem. Rev.*, 1959, 629-666.
- [3] Goddu R F. Near-infrared spectrophotometry, in *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, Vol. 1, Reilly C N (Ed.), Interscience Publishers, New York, 1960, p. 347-424.
- [4] Ellis J W. Molecular absorption spectra of liquids below 3 microns, *Trans. Faraday Soc.*, 1929, 25: 888-898.
- [5] Lauer, J. L. and Rosenbaum, E. J., Near-infrared absorption spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, 1952, 6 (5): 29-46.
- [6] Goddu R F, Delker D A. Spectra-structure correlations for the near-infrared region, *Anal. Chem.* 1960, 32: 140-141.
- [7] Whetsel K B. Near-infrared spectrophotometry, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1968, 2 (1): 1-68.
- [8] Conley R T. The near-infrared region, in *Infrared Spectroscopy*, Allyn and Bacon, Boston, MA, 1966, p. 220-239, chap. 7.
- [9] Bernhard B., Berthold P H. Application of NIR spectrometry for the structural group analysis of hydrocarbon mixtures, *Jena Rev*, 1975, 20 (5): 248-251.
- [10] Tosi C, Pinto A. Near-infrared spectroscopy of hydrocarbon functional groups. *Spectrochim. Acta*, 1972, 28A: 585-597.
- [11] Hirschfeld T, Hed A Z. The Atlas of Near-Infrared Spectra. Sadtler Research Laboratories, a Division of Bio-Rad Laboratories, Philadelphia, PA, 1981.
- [12] Weyer L G. Near-infrared spectroscopy of organic substances. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1985, 21 (1-2): 1-43.
- [13] Honig D E. Near-infrared analysis. *Anal. Instrum.*, 1985, 14 (1): 1-62.
- [14] Stark E, Luchter K, Margoshes M. Near-infrared analysis (NIRA): a technology for quantitative and qualitative analysis. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1986, 22 (4): 335-399.
- [15] Murray I, Williams P C. Chemical principles of near-infrared technology, in *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*. Williams P, Norris K (Eds.), American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 1987, p. 17-31.

- [16] Osborne, B. G. and Fearn, T., *Near-Infrared Spectroscopy in Food Analysis*, Longman Scientific and Technical, Harlow, 1986, 29-41.
- [17] Workman J J. Interpretive spectroscopy for near-infrared. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1996, 31 (3); 252-320.
- [18] Weyer L G, Lo S C. Spectra-structure correlations in the near-infrared, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Vol. 3, Chalmers, J. M. and Griffiths, P. R. (Eds.), John Wiley and Sons, Chichester, 2002, 1817-1837.
- [19] Schrieve G D, Melish G G, Ullman A H. The Herschel-infrared—a useful part of the spectrum, *Appl. Spectrosc.*, 1991. 45; 711-714.
- [20] Workman J. Short-wave near-infrared spectroscopy, in *Handbook of Organic Compounds*, Vol. 1, Academic Press, 2001, 133-141.

目 录

1 近红外光谱简介	1
1.1 分子光谱	1
1.2 振动能级	1
1.3 光谱响应与分子浓度	1
1.4 分子振动术语	2
1.5 伸缩振动	2
1.6 弯曲	4
1.7 近红外光谱群论基础	6
1.8 旋转轴	6
1.9 反映平面	7
1.10 反演中心	7
1.11 异常旋转轴	7
1.12 点群	7
1.13 用矩阵运算定义群	7
1.14 光谱测量中的实用问题	8
1.15 近红外光谱吸收谱带的类型	9
1.16 红外-近红外能量特性	10
1.17 简正模式理论 (理想的或简谐振子)	10
1.18 非谐振子	12
1.19 简谐振子或简正模式图解	14
1.20 选律	15
1.21 非谐振子图解	15
1.22 近红外光谱解析	15
1.23 基团频率	16
1.24 振动的偶合	16
1.25 费米共振 (或二级共振)	17
1.26 确定谱带归属的工具和技术	18
参考文献	18
2 链烷烃和环烷烃	19
2.1 C—H 官能团	19
2.2 甲基 CH ₃	19
2.2.1 一级倍频	19
2.2.2 高阶倍频	21

2.2.3 组合频	22
2.3 亚甲基 CH_2	23
2.3.1 线型分子的一级倍频	23
2.3.2 线型分子的高阶倍频	24
2.3.3 线型分子的组合频	26
2.3.4 环状分子的一级倍频	26
2.3.5 环状分子的高阶倍频	27
2.3.6 环状分子的组合频	27
2.4 次甲基	27
2.5 典型化合物比较	27
参考文献	30
3 烯烃和炔烃	32
3.1 线型烯烃的倍频	32
3.2 线型烯烃的组合频/弯曲振动模式	34
3.3 环状双键	34
3.4 二烯	35
3.5 炔和丙二烯	35
参考文献	36
4 芳香化合物	38
4.1 苯	38
4.2 烷基取代芳香化合物	40
4.3 非烷基取代芳香化合物	41
4.4 其它芳香化合物	42
参考文献	44
5 含羟基的化合物	46
5.1 O—H 基团	46
5.2 醇	46
5.2.1 一级倍频	46
5.2.2 高阶倍频	48
5.2.3 组合频	48
5.3 酚	49
5.3.1 倍频	49
5.3.2 组合频	50
5.4 多羟基化合物	50
5.5 氢过氧化物	51
5.6 羧酸中的 OH	52

5.6.1	倍频	52
5.6.2	组合频	53
5.7	硅烷醇	54
5.8	烯醇和烯醇化合物	54
	参考文献	55
6	水	57
6.1	水	57
6.2	液态水、冰和水蒸气	57
6.3	氘代水 (D ₂ O)	59
6.4	不同溶剂中的水	60
6.5	其它基体 (包括玻璃) 中的水	60
6.6	水中的离子化合物	60
	参考文献	62
7	羰基化合物	64
7.1	有机羰基化合物的倍频	64
7.2	有机羰基化合物的组合频	65
7.3	碳酸盐	66
7.4	异氰酸酯	67
	参考文献	67
8	胺和酰胺	69
8.1	N—H 官能团	69
8.2	脂肪胺	69
8.2.1	倍频	69
8.2.2	组合频	70
8.3	芳香胺	70
8.3.1	倍频	70
8.3.2	组合频	72
8.4	氨	72
8.5	脂肪酰胺和芳香酰胺	73
8.5.1	倍频	73
8.5.2	组合频	73
8.6	环状酰胺 (内酰胺)	76
	参考文献	76
9	P—H 和 S—H	77
9.1	P—H	77

9.2 S—H	77
参考文献	77
10 碳水化合物	79
10.1 引言	79
10.2 纤维素和纤维素化合物	79
参考文献	81
11 氨基酸、肽和蛋白质	82
11.1 蛋白质	82
11.2 蛋白质结构	84
参考文献	84
12 合成聚合物和橡胶	86
12.1 引言	86
12.2 聚合物和橡胶的近红外光谱解析	86
12.3 聚合物	87
12.4 橡胶	90
参考文献	93
13 近红外光谱应用史	94
13.1 NIR 在工业化学品中的应用史	94
13.2 NIR 在食品及农业中的应用史	95
13.3 NIR 在药品中的应用史	96
参考文献	96
附录 1 NIR 吸收带概要图	99
附录 2a 光谱-分子结构对照图 (10500~6300cm⁻¹, 952~1587nm)	101
附录 2b 光谱-分子结构对照图(7200~3800cm⁻¹,1389~2632nm)	147
附录 3 详细的光谱-分子结构对照图(10500~3800cm⁻¹,952~2632nm)	188
附录 4a 光谱特征吸收峰-分子结构对照表 (以波长升序及波数降序排列)	219
附录 4b 光谱特征吸收峰-分子结构对照表 (以官能团字母升序排列)	234
附录 5 光谱索引 (以官能团或对比官能团为序)	248
附录 6 光谱索引 (以化合物名称的汉语拼音字母顺序排列)	256
附录 7 光谱索引 (以分子式的碳数排列)	264
索引	272

1 近红外光谱简介

1.1 分子光谱

分子光谱产生于分子中原子核的周期运动（振动）。这些原子核同时或分别沿直线矢量进行运动，包括旋转、振动、摇摆以及相对于重心的弯曲运动。分子的振动和弯曲运动表现为振动光谱活性，可以通过多种光谱技术进行测量，包括近红外、中红外、远红外（太赫兹）和拉曼光谱。这些分子振动光谱与分子的结构高度相关，而且相当复杂。本书的主要目的就是解析近红外光谱与分子结构之间的这种复杂的相关关系。

分子能级是原子和分子运动的平动能级、转动能级、振动能级和电子能级之和。除平动能外，其它运动都会对分子光谱的特性产生影响。转动能与每一个分子的旋转角速度成正比。分子的电子能及其量子数可通过泡利原理进行描述，该问题不在本书的讨论范围之内。本书主要讨论振动能级，并以振动能级模型为基础来解析近红外光谱（NIR）与分子结构之间的相关关系。

1.2 振动能级

N 个原子组成的分子有 $3N$ 个运动自由度。对于所有的三维物体，都存在三个平动轴（ x, y, z ）和三个转动轴（惯性轴）。如果不考虑这 6 种非振动的运动类型，还剩下 $3N-6$ 种振动型运动（注意：若分子是线型的，如很多聚合物，则振动类型只有 $3N-5$ 种）。本质上，每种振动类型都应有其相应的特定频率。只要键不断裂，且振动幅度超过原子平均间距离的 10%~15%，该振动被称为谐波。任何谐波都是两个或多个分子振动的叠加结果，这些基本振动称为简正振动。

振动频率与振幅无关。正弦波函数可对简正振动的位移函数进行准确描述。分子中有 $3N-6$ 种简正振动，其对应的振动频率称为分子的基频。分子对称性是决定分子振动频率和幅度的单一最重要因素。后面讨论的选律将重点强调分子的对称性。

1.3 光谱响应与分子浓度

谐振动的振动类型决定了分子吸收 NIR 辐射能的频率。特定波长或波数下的吸收强度由分子的吸收性以及测量仪器光束相碰撞的分子数目决定。Bouguer、Lambert 和 Beer 认为光谱响应的变化与分子的浓度有关，通常称为比尔定律。比尔定律可表述为：光谱仪所测分析物的吸光度（ A 、 AU 或信号强度）等于各种分子振动类型的吸收系数（ ϵ ）、测量光束中分子浓度（ c ）、测量光束中比色皿光程（ l ）的乘积。所测光谱信号与分子浓度之间的这种关系通常由式(1-1)表示：

$$A = \epsilon cl \quad (1-1)$$

式中, ϵ 为摩尔吸光系数 (早期物理学家称为摩尔消光系数), 单位是 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; c 为测量光束中的分子浓度, 单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; l 为所用比色皿的光程, 单位是 cm 。特定分子类型的吸光系数可通过选择合适的有机试剂将化合物稀释后进行吸收测量, 用式 (1-2) 计算得出:

$$\epsilon = \frac{A}{cl} \quad (1-2)$$

对于透射光谱 ($T=0.0 \sim 1.0$) 和百分比透射光谱 ($T=0 \sim 100.0$), 式 (1-3) 给出了这一关系更完整的表达方式:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon cl} \Rightarrow \text{Abs.} = A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\log_{10} T = \epsilon cl \quad (1-3)$$

式中, I_0 和 I 分别代表照射到样品上的初始能量和经样品吸收衰减后的能量。

对于透射光谱 ($R=0.0 \sim 1.0$) 和百分比透射光谱 ($R=0 \sim 100.0$), 上述关系可用式 (1-4) 表示:

$$R = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon cl} \Rightarrow \text{Abs.} = A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\log_{10} R = \epsilon cl \quad (1-4)$$

样品透射或反射光强度 (I) 的变化与样品光程 (l) 变化之间的函数关系可由分析物 (或分子物质) 的吸收系数 (ϵ) 及其浓度 (c) 表达成式 (1-5)。

$$-\frac{\partial I}{\partial l} = \epsilon cl \quad (1-5)$$

现代的光谱仪器都基于上述假设对样品进行光谱测量, 光谱数据通常用透射率 (T)、反射率 (R) 和吸光度 A (y 轴或纵轴) 相对于波长 (纳米, 微米) 或波数 (cm^{-1}) (x 轴或横轴) 来表示。

1.4 分子振动术语

根据化学键的类型, 有多种形式的分子振动吸收特定波长或频率的近红外能量。下面将讨论在 NIR 区域有分子振动活性的一些简正振动类型。这些振动类型都在特定的频率产生吸收。本书的目的就是解析这些频率的位置及其对应的分子结构 (光谱-结构相关分析)。

1.5 伸缩振动

按照常用的近红外光谱术语, 这种分子振动是由键长变化产生的, 用符号 ν 表示。如果基团由三原子组成, 则有两种类型的伸缩振动: 对称振动和反对称振动。为区别这两种类型的伸缩振动, 引入了两个下标: ν_s 表示对称振动, ν_a 表示反对称振动。图 1-1~图 1-6 给出了含 C—H 分子的伸缩振动形式。

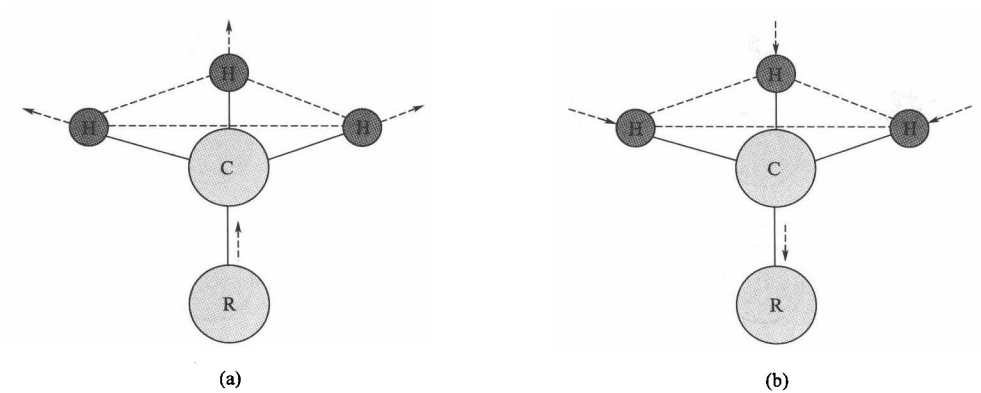


图 1-1 甲基 CH_3 对称伸缩振动 ν_s (所有原子都朝同一相似的外部方向运动)

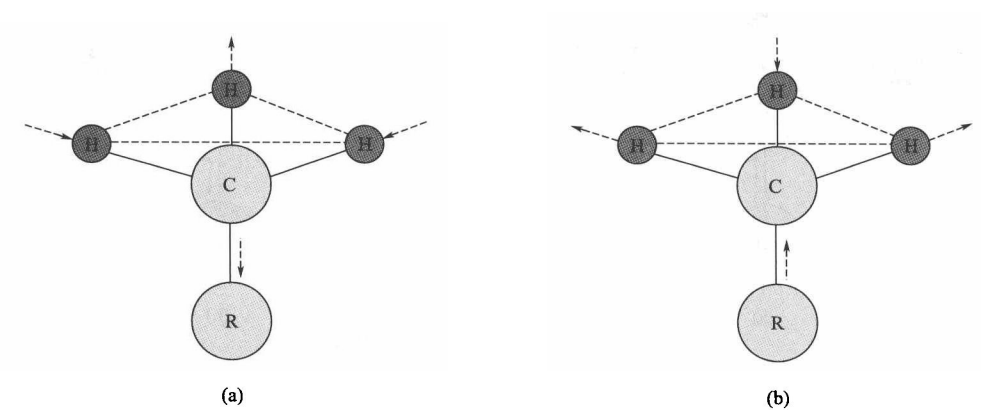


图 1-2 甲基 CH_3 反对称伸缩振动 ν_a (相对于碳原子, 氢原子朝相反的方向运动)

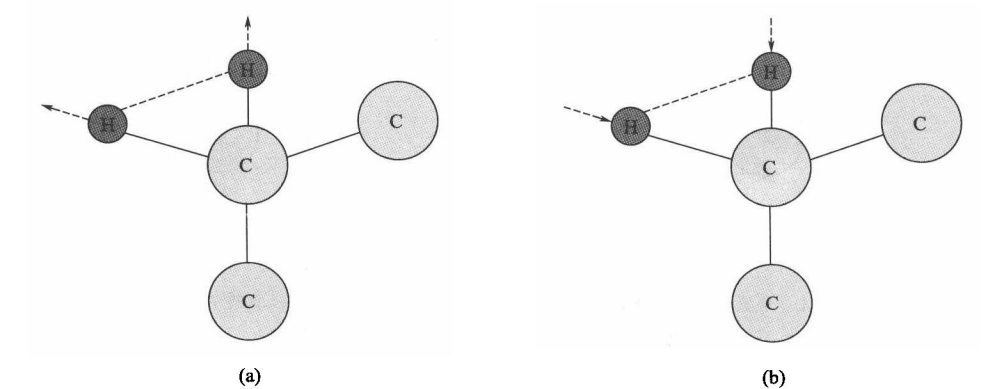
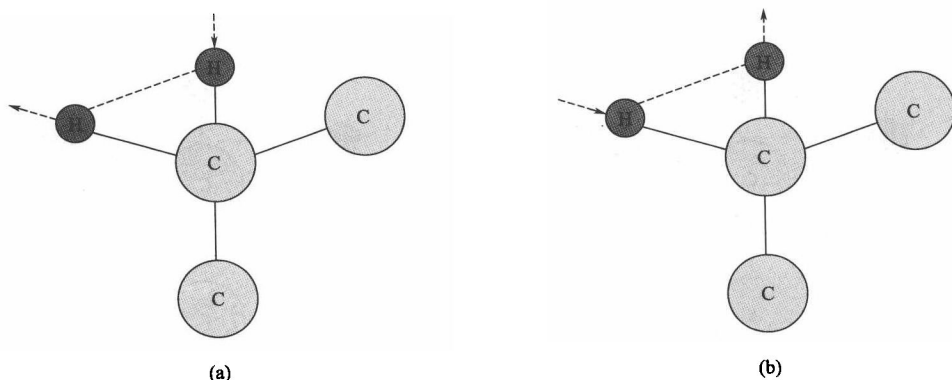
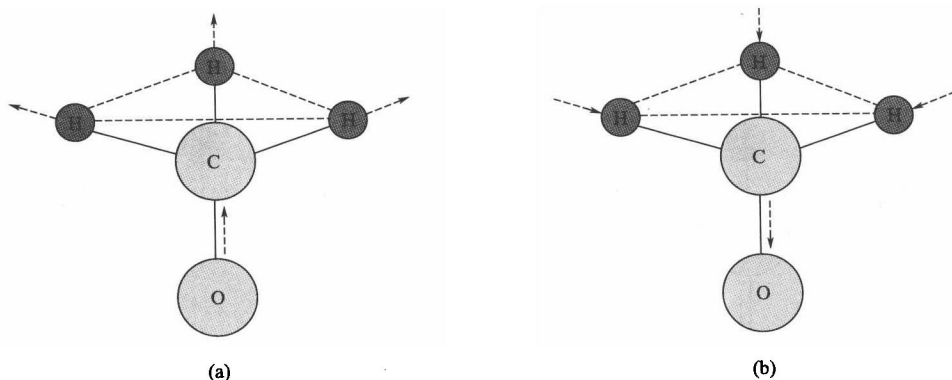


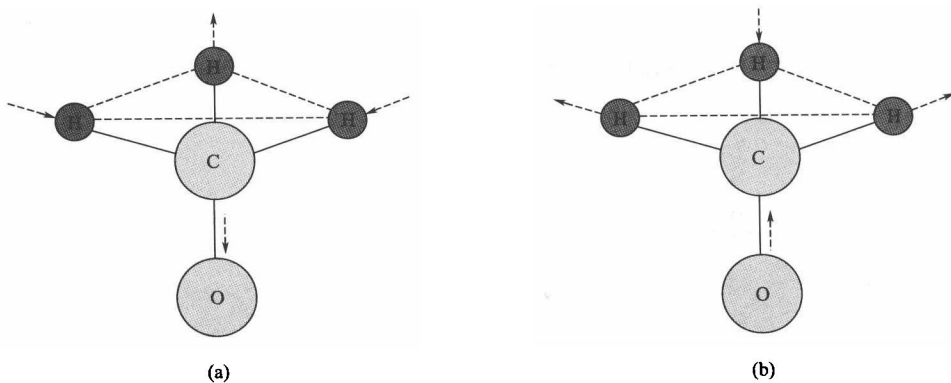
图 1-3 亚甲基 CH_2 对称伸缩振动 ν_s (两个氢原子同时远离或靠向碳原子运动)

图 1-4 亚甲基 CH_2 反对称伸缩振动 ν_s

(一个氢原子远离碳原子运动而另一个氢原子靠向碳原子运动)

图 1-5 $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ 的对称伸缩振动 ν_s

(三个氢原子同时远离或靠向碳原子运动，氧原子与氢原子一样相对于碳原子做相同方向的运动)

图 1-6 $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ 的反对称伸缩振动 ν_a

(一个氢原子远离碳原子而另两个氢原子靠向碳原子运动，或两个氢原子远离碳原子而另一个氢原子靠向碳原子运动)

1.6 弯曲

这种振动是键平面上的键角发生变化产生的，用符号 δ 表示。图 1-7～图 1-10 给出了