

现代仪器分析技术及应用丛书

现代分子光谱 技术及应用

魏福祥 编著

中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

现代仪器分析技术及应用丛书

现代分子光谱技术及应用

魏福祥 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书内容涉及现代分子光谱中红外光谱、紫外光谱。主要介绍了傅里叶变换红外分光光度计, 红外光谱实验技术, 红外软件新技术, 定量分析软件的使用, 在线红外图谱检索, 红外吸收光谱技术研究最新进展及在各个领域中的应用。介绍了现代紫外-可见分光光度计, 紫外-可见分光光度法最新技术及在各个领域中的应用, 对高端紫外-可见-近红外分光光度计, 生命科学用紫外-可见分光光度计也作了较详细的论述。每种新技术在各个领域的应用都有最新的应用实例可供广大读者参考。

本书可作为高等院校化工、医药、环保、生物、食品、纺织等相关专业的师生参考用书, 还可供相关科研单位, 从事理化检验或质量控制的相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代分子光谱技术及应用/魏福祥编著.

—北京:中国石化出版社,2015.1

(现代仪器分析技术及应用丛书)

ISBN 978-7-5114-2579-9

I. ①现… II. ①魏… III. ①分子-光谱-研究
IV. ①O561.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 260102 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 12.625 印张 276 千字

2015 年 1 月第 1 版 2015 年 1 月第 1 次印刷

定价:36.00 元

前 言

采用现代仪器分析方法，可以快速、准确地测定有机化合物的分子结构。准确测定有机化合物的分子结构，对从分子水平去认识物质世界，推动近代有机化学的发展是十分重要的。紫外光谱、红外光谱是研究分子结构的主要方法之一。

红外光谱与分子的结构密切相关，是研究表征分子结构的一种有效手段，与其他方法相比较，红外光谱由于对样品没有任何限制，它是一种公认的重要分析工具。在化学、化工、能源、材料、环境、地质、生物、医学、药物、农业、食品、法庭鉴定和工业过程控制等多方面的分析测定中都有十分广泛的应用。

现代红外光谱技术的发展已使红外光谱的意义远远超越了对样品进行简单的常规测试并从而推断化合物组成的阶段。红外光谱仪与其他多种测试手段联用衍生出许多新的分子光谱领域。如色谱与红外光谱联用为深刻认识复杂的混合物体系中各种组分的化学结构创造了机会；把红外光谱仪与显微镜方法结合起来，形成红外成像技术，用于研究非均相体系的形态结构。

紫外光谱法是经典的光谱之一，但至今仍广泛用于结构测定和定量分析。紫外-可见分光光度计虽然是一

类有着很长历史的分析仪器，但每一次吸收了新的技术成果都使它焕发出新的活力。扫描光栅型分光光度计依托成熟的设计制造工艺，并结合计算机控制等新的技术成果，仍有很强的生命力，在很多方面，扫描型产品仍代表了最高的技术水平。阵列式探测器的产生直接促成了固定光栅分光光度计的设计，使得它在测量速度更快、更稳定、适应性更强的方向迈出了一大步。其在太阳能电池、玻璃镀膜、食品安全、生命科学、环境科学、化工纺织等方面得到了广泛应用。

本书在内容上对基本理论仅作了简要阐述，尽量言简意明；重点介绍了现代红外、紫外光谱仪器的基本原理、仪器结构、数据控制及软件技术、实验技术以及各个领域中的应用。对现代分子光谱在表面分析中的应用也作了论述。在描述手法上，采用图文并茂的形式，将理论、方法、仪器和应用技术有机结合，力图反映分子光谱研究的最新发展。在应用方面，所选实例基本都是利用最新技术研究的新案例。

由于作者水平有限，书中难免存在错误和不足，敬请读者批评指正。

目 录

第 1 章 红外吸收光谱技术	(1)
1.1 红外分光光度计的发展历程	(1)
1.2 傅里叶变换红外分光光度计的工作原理及结构	(2)
1.2.1 工作原理	(3)
1.2.2 仪器结构	(10)
1.3 红外光谱实验技术	(29)
1.3.1 样品制备	(29)
1.3.2 常用的窗片材料	(36)
1.4 红外分光光度计附件技术	(40)
1.4.1 衰减全反射傅里叶变换红外光谱技术	(40)
1.4.2 漫反射技术	(51)
1.4.3 镜面反射技术	(57)
1.5 红外分光光度计控制及数据处理	(61)
1.5.1 基线校正	(63)
1.5.2 光谱差减	(66)
1.5.3 加谱	(68)
1.5.4 乘谱	(69)
1.5.5 四则运算乘谱	(70)
1.5.6 光谱归一化	(71)
1.5.7 光谱平滑	(72)
1.5.8 导数光谱	(73)

1.5.9	傅里叶退卷积光谱	(74)
1.5.10	改变数据点间隔	(75)
1.6	红外光谱图谱检索	(76)
1.6.1	标准红外光谱图谱集	(76)
1.6.2	红外光谱图谱检索	(77)
1.6.3	在线光谱谱图检索	(82)
1.7	红外软件新技术	(90)
1.7.1	异物分析程序	(90)
1.7.2	药典报告程序	(93)
1.8	红外光谱定量分析	(97)
1.8.1	定量分析原理	(97)
1.8.2	测量方法	(98)
1.8.3	IRsolution 定量分析软件	(99)
1.8.4	定量分析实例	(102)
1.9	红外吸收光谱技术研究进展	(110)
1.9.1	红外显微镜	(110)
1.9.2	光声光谱技术	(138)
1.9.3	红外联用技术	(146)
第2章	红外吸收光谱分析在各个领域中的应用	(151)
2.1	在生物科学领域中的应用	(151)
2.1.1	涎腺黏液表皮样癌的傅里叶变换显微红外光谱 面扫描(FTIR - Mapping)研究	(151)
2.1.2	肺癌组织与癌旁组织红外光谱的比较与分析	(155)
2.1.3	人乳腺癌组织的特征红外光谱研究	(158)
2.1.4	单次反射ATR对人体皮肤的测试——使用分峰 程序分析	(163)
2.2	在电子学领域中的应用	(167)
2.2.1	红外显微镜测定电路板不良焊点	(167)
2.2.2	红外显微镜法测定液晶显示器背光模组中	

的微小异物	(171)
2.2.3 红外显微镜测定硫镓银晶体内部均匀性	(175)
2.3 在化工与纺织领域中的应用	(179)
2.3.1 单次反射 ATR 法测定高分子薄膜	(179)
2.3.2 红外光谱法分析测定混纺品中涤纶的含量	(182)
2.4 在法庭科学领域中的应用	(185)
2.4.1 傅里叶变换红外显微镜在刑侦检验中的应用	(185)
2.4.2 交通事故中微量油漆物证的鉴定	(190)
2.4.3 用傅里叶变换红外光谱显微技术鉴定纸张圆珠 笔字迹及书写时间	(195)
2.4.4 红外光谱定量测定油墨中颜料含量	(199)
2.4.5 综合物证检验技术侦破命案例	(201)
2.5 在地质科学领域中的应用	(203)
2.6 在建筑科学领域中的应用	(206)
2.7 在环境科学领域中的应用	(210)
2.8 在能源科学领域中的应用	(213)
2.9 在食品安全领域中的应用	(217)
第3章 紫外-可见吸收光谱技术	(221)
3.1 紫外-可见分光光度计的发展历程	(221)
3.2 紫外-可见分光光度计的工作原理及结构	(222)
3.2.1 仪器工作原理	(222)
3.2.2 仪器结构	(222)
3.3 紫外分光光度计控制及数据处理	(233)
3.4 仪器的主要技术指标、测试方法	(252)
3.5 实验技术	(254)
3.5.1 溶剂的选择	(254)
3.5.2 分析波长的选择	(256)
3.5.3 吸光度范围的选择	(256)

3.5.4	线性动态范围的选择	(257)
3.6	紫外-可见分光光度法新技术	(258)
3.6.1	积分球	(258)
3.6.2	多用途大样品室	(263)
3.6.3	微量样品测定	(265)
3.6.4	自动分析	(266)
3.6.5	光纤技术	(266)
3.7	紫外-可见吸收光谱技术研究进展	(275)
第4章	高端紫外-可见-近红外分光光度计	(278)
4.1	概述	(278)
4.2	SolidSpec-3700/SolidSpec-3700DUV 特点	(279)
4.3	SolidSpec-3700/SolidSpec-3700DUV 附件技术	(286)
4.4	SolidSpec-3700/SolidSpec-3700DUV 软件技术	(291)
4.4.1	通用型软件技术	(292)
4.4.2	其他软件技术	(292)
4.5	SolidSpec-3700/3700DUV 应用领域	(297)
4.5.1	测定单晶硅片上镀膜的厚度	(297)
4.5.2	光谱仪器在光伏产业中的应用	(300)
4.5.3	5°角测定防反射膜	(302)
4.5.4	低透射率样品测定	(302)
4.5.5	遮光罩透射光谱测定	(305)
4.5.6	Mo 涂层镜的测定	(306)
4.5.7	石英玻璃测定	(307)
4.5.8	透过滤光片的测定	(309)
4.6	技术指标	(310)
第5章	生命科学用紫外-可见分光光度计	(311)
5.1	BioSpec-nano 用于生命科学用的紫外-可见 分光光度计	(311)

5.2	BioSpec - nano 的特点	(312)
5.2.1	专门用于检测 DNA 与 RNA 核酸样品	(312)
5.2.2	滴样 - 点击分析	(312)
5.2.3	1 ~ 2 μ L 核酸定量	(313)
5.2.4	操作简单快速	(313)
5.3	BioSpec - nano 研究领域	(313)
5.4	BioSpec - nano 操作技术	(314)
5.4.1	手动滴样	(314)
5.4.2	自动上样与擦拭	(315)
5.5	规格	(317)
第 6 章	紫外—可见光谱技术在各个领域中的应用	(320)
6.1	在太阳能电池方面的应用	(320)
6.2	在玻璃镀膜方面的应用	(327)
6.3	在食品安全方面的应用	(334)
6.4	在生命科学方面的应用	(339)
6.5	在环境科学方面的应用	(342)
6.6	在化工纺织方面的应用	(346)
6.7	在书画鉴定方面的应用	(354)
第 7 章	现代分子光谱在表面分析中的应用	(358)
7.1	概述	(358)
7.2	在表面分析中的应用	(359)
7.2.1	电子器件表面异物分析	(359)
7.2.2	纤维上异物分析	(364)
7.2.3	金属表面上异物分析	(371)
7.2.4	其他表面上异物分析	(383)
参考文献		(391)

第 1 章 红外吸收光谱技术

1.1 红外分光光度计的发展历程

20 世纪中期以后, 红外光谱在理论上更加完善, 而其发展主要表现在仪器及实验技术上的发展。1947 年世界上第一台双光束自动记录红外分光光度计在美国投入使用, 这是第一代红外光谱的商品化仪器。第一代是用棱镜作单色器, 缺点是要求恒温、干燥、扫描速度慢和测量波长的范围受棱镜材料的限制, 一般不能超过中红外区, 分辨率也低。20 世纪 60 年代, 采用光栅作单色器, 比起棱镜单色器有了很大的提高, 但它仍是色散型的仪器, 分辨率、灵敏度还不够高, 扫描速度慢, 这是第二代仪器。第二代仪器对红外光的色散能力比棱镜高, 得到的单色光优于棱镜单色器, 且对温度和湿度的要求不严格, 所测定的红外光谱范围较宽($7800 \sim 350\text{cm}^{-1}$)。随着计算机技术的发展, 20 世纪 70 年代开始出现第三代干涉型分光光度计, 即傅里叶变换红外分光光度计(FTIR)。傅里叶变换红外分光光度计与色散型分光光度计不同, 它由光源发出的光首先经过迈克尔逊干涉仪变成干涉光, 再让干涉光照射样品, 检测器仅获得干涉图, 然后用计算机对干涉图进行傅里叶变换, 得到我们熟悉的红外光谱图。傅里叶变换红外分光光度计具有以下几个显著特点: 一是扫描速度快, 它可在 1s 内测得多张图谱; 二是光通量大, 因而可以检测

透射率较低的样品；三是分辨率高，便于观察气态分子的精细结构；四是测定光谱范围宽($12500 \sim 240\text{cm}^{-1}$)。现代傅里叶变换红外分光光度计发展迅速，使得衰减全反射光谱法、漫反射光谱法，光声光谱法、显微光谱法、动态光谱法(动力学法)得到广泛应用。傅里叶变换红外分光光度计与其他仪器如 TA、GC、HPLC 的联用，扩大了其使用范围。而用计算机存储及光谱检索，使分析更为方便、快捷。

1.2 傅里叶变换红外分光光度计的工作原理及结构

傅里叶变换红外光谱仪见图 1-1，图 1-2。

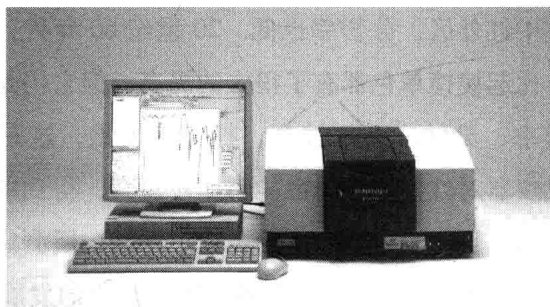


图 1-1 IRAffinity-1

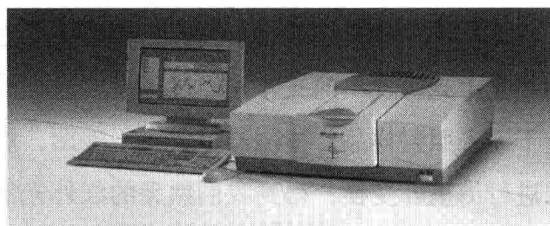


图 1-2 IRPrestige-21

1.2.1 工作原理

傅里叶变换红外分光光度计通过对干涉图进行傅里叶变换测定红外光谱图。

一台傅里叶变换红外分光光度计会采用数种光学系统之一，其中最常用的光学系统为迈克尔逊干涉仪(图 1-3)。

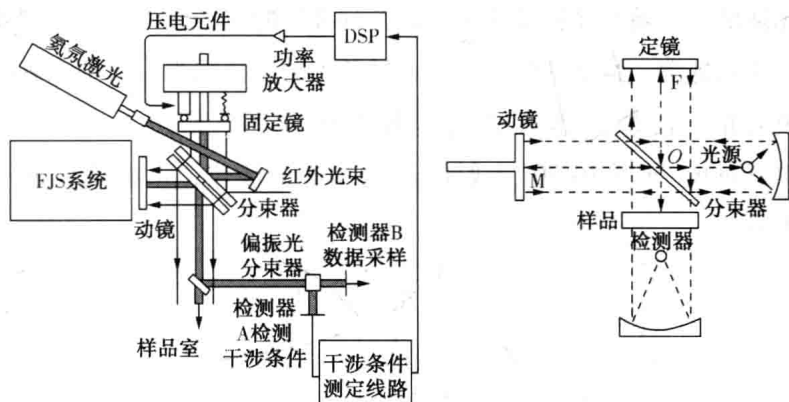


图 1-3 迈克尔逊干涉仪结构示意图

迈克尔逊干涉仪主要由定镜 F、动镜 M、分束器和检测器组成。F 固定不动，M 则可沿镜轴方向前后移动，在 F 和 M 中间放置一个呈 45° 角的分束器。从红外光源发出的红外光，经过凹面镜反射成为平行光照到分束器上。分束器为一块半反射半透射的膜片，入射的光束一部分透过分束器垂直射向动镜 M，一部分被反射，射向定镜 F。射向定镜的这部分光由定镜反射射向分束器，一部分发生反射(成为无用光)，一部分透射进入后继光路，称第一束光；射向动镜的光束由动镜反射回来，射向分束器，一部分发生透射(成为无用部分)，一部分反射进入后继光路，称

为第二束光。当两束光通过样品到达检测器时，由于存在光程差而发生干涉。干涉光的强度与两光束的光程差有关，当光程差为波长的半整数倍时，发生相消干涉，则干涉光最弱。对于单色光来说，在理想状态下，其干涉图是一条余弦曲线。不同波长的单色光，干涉图的周期和振幅有所不同，见图 1-4(a)；对于复色光来说，由于多种波长的单色光在零光程差处都发生相长干涉，光强最强，随着光程差的增大，各种波长的干涉光发生很大程度的相互抵消，强度降低，因此，复色光的干涉图为一中心具有极大值、两侧迅速衰减的对称形干涉图，见图 1-4(b)。

IRAffinity-1 采用 30° 入射的迈克尔逊干涉仪，可提高光的利用率。

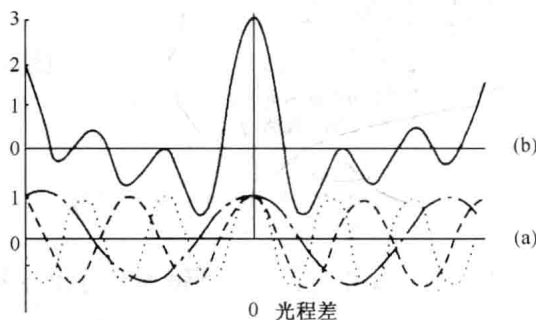


图 1-4 干涉图

在复色光的干涉图的每一点上，都包含有各种单色光的光谱信息，通过傅里叶变换(计算机处理)，可将干涉图变换成我们熟悉的光谱形式。

1.2.1.1 傅里叶变换

假定光源发出的光为波长 λ (cm) 的单色光。当定镜和分束器的距离 l_1 与动镜和分束器的距离 l_2 相等时，两束光的光程差 χ

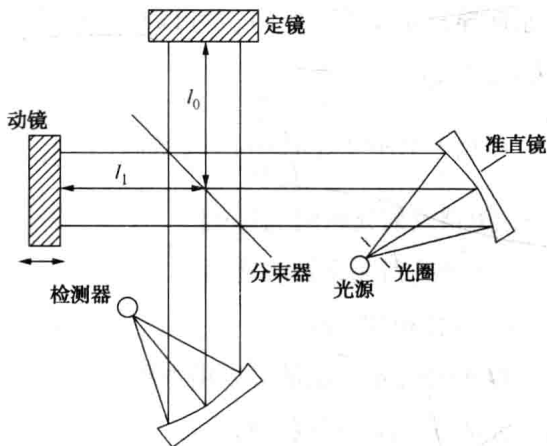


图 1-5 迈克尔逊干涉仪

$=2(l_1 - l_2)$, 等于 0, 则两束光相位相同。而相位相同时, 光束相互发生干涉并增强 [图 1-6(a), (b)]。当动镜移动 $\lambda/4$ 时, 光程差变为 $\lambda/2$, 则两束光相位相反, 光束相互发生干涉并减弱 [图 1-6(a), (c)]。因此, 当 $\chi = n\lambda$ 时, 两束光相互发生干涉增强, 而当 $\chi = (n + 1/2)\lambda$ 时, 两束光相互发生干涉减弱, n 为整数。

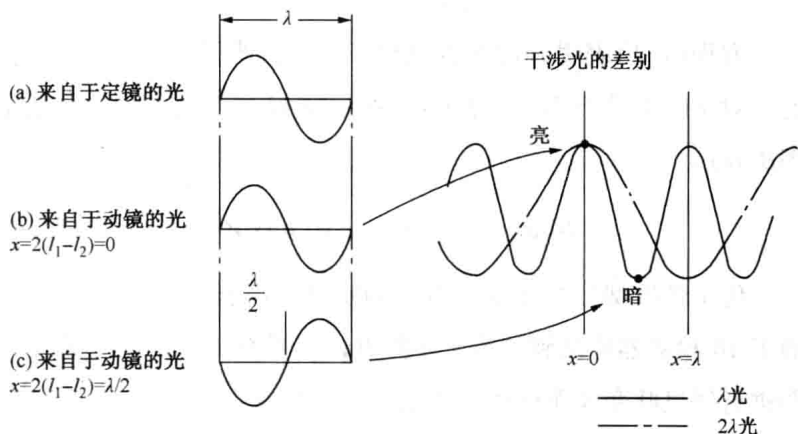


图 1-6 干涉

由以上原理导出的方程(1.1), 可以计算到达检测器的光(波长 λ)的强度 $I^*(\chi)$ 。

$$I^*(\chi) = 4RTS\left(\lambda\left[\frac{1}{2}\right] + \frac{1}{2}\cos 2\pi\frac{\chi}{\lambda}\right) \quad (1.1)$$

式中 R ——分束器反射光束的能量;

T ——分束器透射光束的能量;

$S(\lambda)$ ——光源的辐射能量。

检测器能检测到的光的能量可以用方程(1.2)描述, $I(\chi)$ 表示光的能量, 波数 $\sigma(\text{cm}^{-1})$ 代替波长。

$$\begin{aligned} I(\chi) &= 4RTS(\lambda) \cdot \frac{1}{2}\cos 2\pi\sigma\chi \\ &= B(\sigma)\cos 2\pi\sigma\chi \end{aligned} \quad (1.2)$$

式中 $B(\sigma) = 4RTS(\lambda) \cdot 1/2$

检测器检测的信号 $I(\chi)$ 被称为干涉图, $4RT$ 为标记的分束器效率。如果光源发出的光为多色光, $I(\chi)$ 可以通过将式(1.3)对波长积分求得。

$$I(\chi) = \int_0^{\infty} B(\sigma)\cos 2\pi\sigma\chi d\sigma \quad (1.3)$$

方程(1.3)表明 $I(\chi)$ 为光谱图 $B(\sigma)$ 的傅里叶余弦变换。因此, 对 $I(\chi)$ 进行反向傅里叶余弦变换可以求得原始光谱图 $B(\sigma)$ 。

$$B(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\chi)\cos 2\pi\sigma\chi d\chi \quad (1.4)$$

传统色散型分光光度计直接测定某个波长下的强度 $B(\sigma)$, 而FTIR检测器检测到的为干涉图 $I(\chi)$, 见图1-7, 通过对干涉图进行傅里叶变换而得到红外光谱图, 见图1-8。

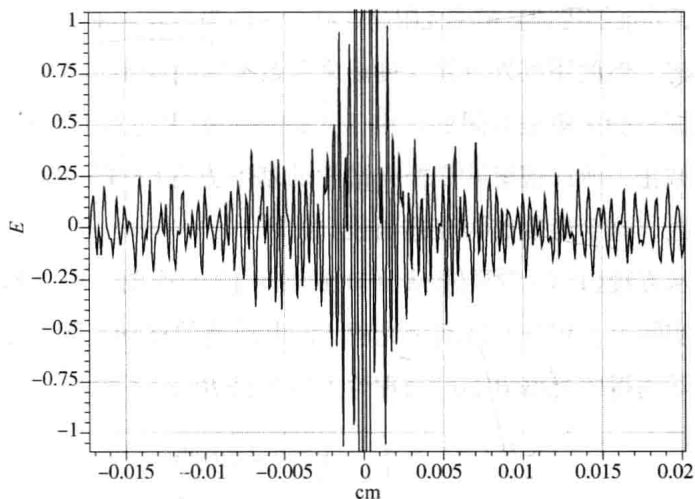


图 1-7 样品干涉红外图谱

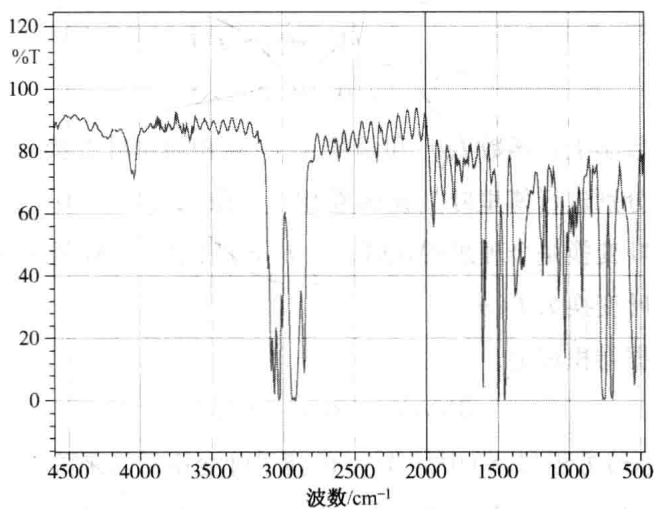


图 1-8 傅里叶变换后红外光谱

1.2.1.2 分辨率和变迹函数

傅里叶变换光谱学的基本方程(1.1)适合的条件是：干涉仪的动镜必须扫描无限长的距离，而且必须在无限小的光程差间隔中采集