

# 光谱技术发展现状及趋势

陈思媛 李姝彦 陈春红 孔佳莹 王倩 马思远 方正

(厦门大学 仪器与电气系 福建 厦门 361005)

**摘要:** 阐述了光谱学光谱的分类,对原子发射光谱、原子吸收光谱、红外吸收光谱、拉曼光谱、X射线吸收光谱、X射线荧光光谱、紫外-可见吸收光谱、分子发光光谱这8种光谱方法的原理与发展现状作出了介绍,对光谱分析方法可能用到的数据处理方法进行了简要的概括。最后对光谱学与光谱分析技术的发展趋势进行了归纳。

**关键词:** 光谱学; 光谱分析; 发展现状; 趋势

中图分类号: TQ 056.1; TQ 591; O 657.3 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2017)12-2441-06

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20170928.018

## Development actuality and trend of spectroscopy technique

CHEN Si-yuan LI Shu-yan CHEN Chun-hong KONG Jia-ying,  
WANG Qian MA Si-yuan FANG Zheng

(Department of Instrumental and Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The classification of spectroscopy spectrum was analyzed. The principle and development actuality for atomic emission spectroscopy, atomic absorption spectroscopy, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, UV-Vis absorption spectroscopy and molecular luminescence spectroscopy were introduced. The data processing methods that spectral analysis method may be used were summarized briefly. Finally, the development trend of spectroscopy and spectral analysis technology was summarized.

**Key words:** spectroscopy; spectral analysis; development status; trend

分析物质的组成是现代科学技术的重要研究内容,其代表学科就是分析化学。分析化学方法分为两大类:经典分析法和仪器分析法。在仪器分析法中,依据物质发射、吸收电磁辐射以及物质与电磁辐射的相互作用而建立的分析方法,称为光学分析法。根据是否产生能级跃迁,光学分析法又可分称光谱分析法和非光谱分析法。光谱分析方法是基于物质与辐射作用时,测量由物质内部发生的能级跃迁而产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度,以此来鉴别物质及确定它的化学组成和相对含量的方法<sup>[1]</sup>。

随着光谱学的不断发展,各种新的光谱被发现,不同的光谱分析方法也相继建立,并出现相应的光谱分析仪器。光谱分析从原理上得到长期研究,理论上已经趋近于完善,光谱分析已成为现代分析化学手段最多、应用最广泛、功能最强大的分析方法之一<sup>[2]</sup>。光谱分析方法在定性、定量、结构分析方面有着优越的表现,并已应用于生命科学、医学、食品、

化工、医药、环境、商检、空间探索等领域<sup>[3]</sup>。

目前,关于光谱分析法的综述文章大多数都是针对某种特定的光谱方法或某一类光谱方法。因此,本文将系统的介绍目前光谱法的分类,并简要概括常用光谱法的原理和应用。

### 1 光谱分类

根据波长区域的不同,光谱可分为红外光谱、可见光谱、紫外光谱和X射线光谱等;根据产生光谱的微粒不同,光谱可分为原子光谱、分子光谱;根据光谱形态不同,光谱可分为线光谱、带光谱和连续光谱;根据物质与电磁辐射的作用方式不同,光谱可分为发射光谱、吸收光谱和散射光谱。常见的分类方法是按照产生光谱的微粒和物质与电磁辐射的作用方式进行分类,见图1<sup>[3]</sup>。

### 2 基本原理与研究现状

#### 2.1 原子发射光谱法(AES)

原子发射光谱法是物质通过和光的相互作用

收稿日期:2017-06-16 修改稿日期:2017-07-14

基金项目:国家自然科学基金项目(61571381);福建省软科学计划项目(2016R0083)

作者简介:陈思媛(1979-),女,湖北武汉人,厦门大学工程师,硕士,主要从事科学仪器开发方向的研究。电话:18150115015 E-mail: chensiyuan@xmu.edu.cn

通讯联系人:方正 E-mail: fangzheng@xmu.edu.cn

产生特征光谱,并根据特征光谱的波长和强度来测定物质中元素组成和含量的分析方法。原子发射光谱的产生主要分为两个过程,首先是激发过程,由光源提供能量使样本蒸发,形成气态原子并激发至高能态;接着是发射过程,不稳定的高能态原子在短时间内重新回到低能态。当原子从激发态回到低能态时产生的特征发射光谱即为原子发射光谱。AES 具有多元素同时检测、分析速度快、选择性好、灵敏度高、准确度较高、试样用量少和应用范围宽、可进行定性及半定量分析等诸多优势,但 AES 对常见的非金属元素谱线在远紫外区难以检测,对一些非金属元素只能做到元素总量分析而不能进行元素价态和形态分析。目前 AES 在机械、电子、食品、冶金、材料、矿产资源开发、环境监测等方面得到广泛应用。

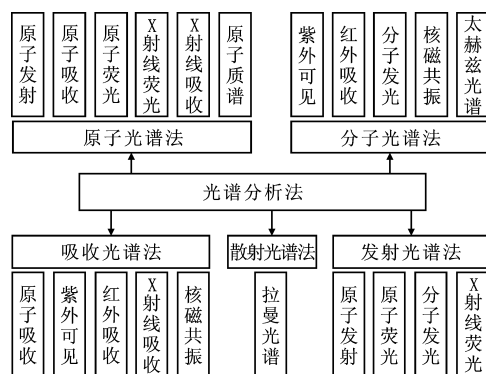


图 1 光谱学方法分类

Fig. 1 Classification of spectroscopy

Didukh 等<sup>[4]</sup>利用钛试剂对二氧化硅进行改良获得一种新型吸附剂,并利用电感耦合等离子体 AES 对其进行测定,可用于自然水体中金属的预浓缩和测定。Bazhenov 等<sup>[5]</sup>利用微波等离子体 AES 对多种有机化合物中的硼元素进行测定,测定得到硼的质量分数的绝对误差小于 0.3%。Heredia 等<sup>[6]</sup>利用超声辅助对玉米种子样品进行预处理,并采用微波等离子体 AES 进行多种元素测定,实验结果说明该方法可应用于玉米样本中微量元素的测定,明显提高检测性能并降低成本,可靠性较高。Veljkovic 等<sup>[7]</sup>利用电感耦合等离子体 AES 进行多元分析,并采用线性相关分析、主成分分析和聚类分析对其中金属成分进行测定,可实现对黑茶、绿茶、草茶和果茶的区分。Liu 等<sup>[8]</sup>利用液相阳极辉光放电 AES 对水溶液中 Cd 和 Zn 的含量进行测定,结果表明,Cd 和 Zn 的测定结果的相对标准偏差分别为 3.8% 和 4.0%,该方法具有成本低、功耗低和灵敏度高优势。

## 2.2 原子吸收光谱法(AAS)

原子吸收光谱法是具有待测元素特征波长的光

通过试样原子蒸气时,被测元素的基态原子所吸收,然后利用光被吸收的程度来测定被测元素的含量的方法。基态原子的外层电子得到能量后,可以从低能态跃迁至高能态。于是当有能量等于电子能级差的光辐射通过含有基态原子的蒸气时,基态原子就吸收该辐射的能量跃迁到激发态,导致入射光强度发生变化,从而产生原子吸收光谱。AAS 具有选择性好、灵敏度高、准确度高和操作方便的优势,但同时存在不能进行多元素分析和不能作结构分析的局限性。AAS 是一种十分重要的定量分析方法,在化工、生物、冶金、地质、制药和环境等领域具有广泛的应用。

Zhang 等<sup>[9]</sup>利用低核苷酸功能化的金纳米颗粒的 AAS 进行葡萄糖浓度检测,结果表明该方法可以用于测定人类血清中的葡萄糖含量。Balak 等<sup>[10]</sup>利用火焰 AAS 对石油产品使用过程中形成的沉淀物的元素组成进行检测,可用于从燃油中分离出的污染物的元素组成分析,同时说明这些污染物形成的原因。Mishra 等<sup>[11]</sup>利用 AAS 对常见化妆品中的铅和镉的含量进行定量检测,结果表明频繁使用化妆品可能导致人体对重金属吸收的明显增加,并说明在化妆品中添加过量铅和镉等重金属是有害的。Szuhaneck 等<sup>[12]</sup>利用火焰 AAS 测定牙齿矫正过程中使用的移植物中的微量元素,有助于矫正治疗的成功。Mumtaz 等<sup>[13]</sup>利用 AAS 对拉合尔运河中有毒金属进行分析,并检测出这些元素月平均含量的变化趋势和是否处于国家环境质量标准范围内。

## 2.3 红外吸收光谱法(IR)

红外吸收光谱法是利用一束波长连续的红外光照射样品,根据物质分子对红外辐射的吸收程度进行分析的方法。红外吸收光谱法只适用于具有红外活性的物质,无法检测单原子分子。根据波长的不同可将红外光分为近红外区、中红外区和远红外区,由于绝大多数有机化合物基频吸收带都出现在中红外区,中红外光谱法又简称为红外光谱法。IR 由于其检测速度快、样本无需前处理、有效降低干扰、数据产出多等优点,已成为分析物质组成与分类的重要方法之一。IR 已广泛应用于石油、化工、生命科学、制药、医学临床、农业、食品 and 环境保护等诸多领域。

Janina 等<sup>[14]</sup>利用红外光谱分析法获得衬底和粘合剂中聚合物的成分,对其进行分类,用于犯罪现场遗留胶带的信息识别。Saleh 等<sup>[15]</sup>将红外光谱分析法和遗传标记相结合,实现 5 个小麦品种的有效分类,识别率达到 90% 以上。Mishra 等<sup>[16]</sup>利用傅里

叶变换红外光谱分析法确定透光率和沉积量之间的线性关系,从而更快地估计沉积速率和吸入剂量,且不会造成破坏,可用于大规模测量。Benedictis 等<sup>[17]</sup>利用近红外光谱研究牛奶中脂肪酸的成分和长度,可分析出环境因素导致牛奶中化合物成分的改变。Yu 等<sup>[18]</sup>利用低温下的红外光谱分析稀有气体复合物的特征,并借助理论计算证实了稀有气体复合物中化学键的形成。Martin 等<sup>[19]</sup>通过分析完整细胞的中红外光谱,可以进行细胞类型的分类,也可提取细胞中的重要生物信息。

#### 2.4 拉曼光谱法(RS)

拉曼光谱是一种散射光谱,其基本原理基于光的波粒二相性。单色光入射到介质中会发生两种散射过程,一种是频率不变的散射,由入射光子与分子的弹性碰撞引起;另一种是频率改变的散射,由入射光子与分子的非弹性碰撞引起。对于频率改变的散射,频率的变化取决于被测物质的特性,其中波数变化大于  $1\text{ cm}^{-1}$  以上的散射称为拉曼散射。RS 作为红外吸收光谱法的补充,是研究分子结构的有力工具。RS 具有快速、简单、可重复和无损等优点,但用于定量分析的灵敏度较低,准确度相对较差。

马靖等<sup>[20]</sup>运用激光拉曼光谱技术对苯的 25 种不同浓度的样品进行了研究,分析了 RS 强度与样品浓度及实验参数等之间的关系,为苯的低浓度探测提供了一种有效的分析方法。Karpaska 等<sup>[21]</sup>利用 RS 分析由纯锆和锆合金氧化所得的氧化锆在  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时低频振动光谱的偏移,说明可以利用纯锆被腐蚀的程度推断合金的氧化程度。Stables 等<sup>[22]</sup>通过从 RS 中提取的子带频谱的特征和主成分来训练分类器,并利用这些特征合成每个组织样本的音频片段提高分类精度,促进了临床光谱学诊断技术的发展。熊志华等<sup>[23]</sup>通过对高温高压下收集的白硅钙石的 RS 进行分析,可以观察到其振动波段的变化,同时可以估计非谐振系数。Valero 等<sup>[24]</sup>通过分析  $\text{ZrS}_2$  和  $\text{ZrSe}_2$  从块状到薄层时的 RS,为通过机械剥离法获得  $\text{ZrS}_2$  和  $\text{ZrSe}_2$  薄层和研究它们的性质提供了可能。

#### 2.5 X 射线吸收光谱法(XAS)

当 X 射线穿过一定厚度的样品时,会因散射和吸收而使强度减弱,减弱的程度取决于样品所含原子的种类和数目及其分子的空间结构。而在物质吸收连续 X 射线的过程中,不同波长的 X 射线被吸收的程度不同,并且在一定波长时吸收系数会产生突变,产生的突变被称为吸收限。不同元素的原子具有不同的吸收限,由此可以进行定性分析,当确定

了吸收大小和元素含量的关系后就可以进行定量分析,这就是 X 射线吸收光谱分析的基本理论依据。在吸收边附近及其高能延伸段存在着一些分立的峰或波状起伏,称 X 射线吸收精细结构(XAFS)。XAFS 是众多同步辐射实验技术中被产业部门使用最多的技术,在材料、生物医学、催化、半导体等领域都有重要的应用<sup>[25]</sup>。

Lassallekaiser 等<sup>[26]</sup>使用 XAS 光谱仪探测了用于制备材料和起催化作用的钼和硫元素的局部和电子结构,对将质子还原成二氢作出一定的贡献。Amidani 等<sup>[27]</sup>利用 XAS 和 X 射线散射光谱研究 Ti 和 Au 负载的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的局部电子结构,光谱的变化证明了半导体表面上的 Ti 的存在。Levantino 测量光解后的碳氧化肌红蛋白的 XAS,并将第 1 弛豫归因于由血红素生色团光解诱导的结构重排,将第 2 弛豫归因于残余 Fe 移动到血红素平面之外的运动<sup>[28]</sup>。Becknell 等<sup>[29]</sup>使用 XAS 作为原位技术研究 Pt3Ni 纳米颗粒,并表明 Pt3Ni 中空纳米框架的高 ORR 活性取决于 Pt 表面结构。Gao 等<sup>[30]</sup>使用原位硫 K 边 XAS 揭示了还原的硫物质与碳酸酯类溶剂发生了化学反应,使得这类溶剂不适合锂电池的元素硫阴极。Sproules 等<sup>[31]</sup>使用 XAS 直接探测前线轨道的硫组成,讨论了 50 年之久的关于过渡金属双(二硫)配合物真正电子结构的问题得到了解决,并且 XAS 与其它光谱法对比可以得到更加精确的电子结构。

#### 2.6 X 射线荧光光谱法(XRF)

光谱学上的“荧光”:泛指物质受到外来的辐射照射时发出的次级辐射,从而 X 射线荧光指波长在 X 射线范围的次级辐射。当 X 射线照射到被分析测试的物质(样品)上时,其中的一部分射线能够穿透样品,而另一部分则穿不透样品被吸收(包括散射)。这部分被吸收的 X 射线的能量就会转变成次级效应的  $\beta$  射线、二次 X 射线和热。特征 X 射线就是一种二次 X 射线,又称作 X 射线荧光。XRF 的特点是适应范围广、快速方便、不受试样形状和大小的限制、无损检测、分析的试样应该均匀、灵敏度偏低等。XRF 分析法是一种成熟的分析方法,是分析主量、次量和痕量元素的首选方法之一,在无损分析和原位分析中具有不可替代的地位<sup>[32]</sup>。

Arzhantsev 等<sup>[33]</sup>介绍一种新的基于连续小波变换滤波器的 X 射线荧光分析方法,并且将方法应用于手持式 XRF 光谱仪来测定药物原料中的有毒金属。Weindorf 等<sup>[34]</sup>使用便携式 X 射线荧光光谱(PXRF)在几秒钟内准确地定量地测量出污染,为受污染土壤的评估提供了强大的新工具。Duran

等<sup>[35]</sup>使用拉曼光谱和 X 射线荧光光谱技术对 14 世纪的阿拉伯语手稿进行了研究,检测到多种颜料的存在,为手稿的相关研究提供了一种新的技术。Schlummer 等<sup>[36]</sup>通过 XRF 实现了聚苯乙烯泡沫塑料废弃物和聚合溴系阻燃剂的快速鉴别,鲁棒性测试显示实验的高度正确性和高重复性。Punshon 等<sup>[37]</sup>利用同步辐射 XRF 对人体胎盘的绒膜绒毛进行绘制成像。

## 2.7 紫外-可见光吸收光谱法(UV-Vis)

当一束紫外-可见光透过透明物质时,只有具有某种能量的光子才被吸收,这取决于物质的内部结构和光子的能量。物质对光的吸收特性,可用吸收曲线来描述。以波长为横坐标,吸光度为纵坐标作图,得到的曲线即为紫外-可见吸收光谱。UV-Vis 具有波长范围宽、分辨率高、灵敏度高、方法简单、分析速度快和应用广泛等优点。但有些有机化合物在紫外-可见光区没有吸收谱带,有的仅有简单而宽阔的吸收光谱,还有些物质的紫外-可见吸收光谱相似。对于这些物质,单根据 UV-Vis 不能完全决定这些物质的分子结构,需要与红外吸收光谱等方法结合。

Soori 等<sup>[38]</sup>利用水解尿素和四环素抗生素制备出纳米层状双氢氧化物,并分析 UV-Vis 发现硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐和氟化物不与四环素的分子结构相互作用。Chen 等<sup>[39]</sup>通过溶胶-凝胶技术合成  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  双层中空离子并避免了离子聚合和  $\text{TiO}_2$  粒子的生成,利用 UV-Vis 分析发现该粒子在紫外光和可见光范围内具有显著的吸收能力。Haiss 等<sup>[40]</sup>利用 UV-Vis 确定金纳米粒子的尺寸和浓度,并进行相关公式推导和精度分析,说明该方法可简单、快捷的确定纳米离子的大小和浓度。Adam 等<sup>[41]</sup>利用主成分分析法处理多种油墨的 UV-Vis,从而对黑色圆珠笔油墨进行分类,同时提出进一步完善这种分类方法的策略。

## 2.8 分子发光光谱法(MLS)

分子发光是物质的分子吸收一定能量后,其电子从基态跃迁到激发态,又以光辐射的形式从激发态回到基态的现象。以分子发光建立的分析方法称为分子发光光谱法。分子发光包括分子荧光、分子磷光、化学发光等,其中荧光和磷光是以光源来激发分子而发光,化学发光是以化学反应能激发分子而发光。目前,分子发光在生物化学、分子生物学、环境化学、微生物学、免疫学以及农牧产品分析、卫生检验、工农业生产和科学研究等领域得到广泛的应用。其中荧光分析法的应用最为广泛。

Alesso 等<sup>[42]</sup>将罗丹明 B(RhB) 作为荧光团,利

用分子荧光光谱检测生物体液和水体中氯磺隆含量,并研究了多种影响荧光检测灵敏度的变量,实验结果表明该方法可代替传统色谱技术用于复杂样本中氯磺隆含量的检测。Santarossa 等<sup>[43]</sup>首次提出利用三元表面活性系统实现对铝的提取,通过分子荧光分析可实现对痕量铝的定量分析,结果表明该方法灵敏度高,并成功应用于生物体和水体样本中铝含量的测定。高忠伟等<sup>[44]</sup>以八元瓜环为诱导剂、碘化钾作重原子微扰剂,在亚硫酸钠除氧下,实现了菲、芴的室温磷光发射,在最佳实验条件下,菲和芴的浓度范围内分别与其磷光强度呈良好的线性关系。邓浩等<sup>[45]</sup>建立了基于多克隆抗体的对硫磷间接竞争化学发光酶联免疫吸附分析方法,实验结果表明该方法可用于实际样品中痕量对硫磷残留检测。

## 3 数据处理方法及相关算法

光谱的分析包括定性分析和定量分析,定性分析的基础是各种元素的原子结构不同,在光源激发下产生不同的特征谱线,通过检查谱图上有无特征谱线出现判断元素是否存在;定量分析主要是根据谱线强度来推算被测元素的浓度。

在采用统计方法进行标定之前,为了降低由各种原因引起光谱的畸变,通常需进行光谱的预处理。光谱分析数据预处理包括剔除异常样本、消除光谱噪声、优化光谱范围和净化谱图信息等。

在对光谱进行预处理后可获得真实光谱,并采用数据分析方法处理光谱信息。常用的方法有遗传算法、蚁群算法、主成分分析、支持向量机和人工神经网络等<sup>[46-47]</sup>。

## 4 总结与展望

近年来,随着生命科学、分子学等学科的不断发展,分析仪器和分析方法成为了不可或缺的手段,而以光谱学为理论基础的光谱分析方法作为一种强有力的检测技术,有着灵敏度高、检出限低、操作简便、分析速度快、选择性好、试样用量少、样品损坏少等优点,在许多领域大放光彩。分析化学的发展趋势是高灵敏度、高选择性、快速、自动,而光谱分析技术也不断向这个趋势发展,以一种前所未有的速度推进着分析化学的发展。同时,光谱分析方法本身的局限性是对某些元素的测定还有困难、基体效应难以避免、需要大量数据进行建模、价格昂贵等,这需要通过光谱学和光谱分析技术的发展来克服;另一方面,光谱分析技术需要与更多的联用技术结合来扩大应用范围,这也是未来光谱学领域发展的一个方向。

## 参考文献:

- [1] 刘崇华. 光谱分析仪器使用与维护[M]. 北京: 化学工业出版社 2010: 5-6.
- [2] 郭旭明, 韩建国. 仪器分析[M]. 北京: 化学工业出版社 2014: 1-3.
- [3] 李民赞. 光谱分析技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1900: 9-10.
- [4] Didukh S L, Losev V N, Mukhina A N, et al. Using silica modified by Tiron for metal preconcentration and determination in natural waters by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *J Anal Chem*, 2016, 71 (11): 1081-1088.
- [5] Bazhenov M A, Tikhova V D, Fadeeva V P. Determination of boron in organic compounds by microwave plasma-atomic emission spectrometry [J]. *J Anal Chem*, 2016, 71 (11): 1089-1095.
- [6] Heredia J Z, Cina M, Savio M, et al. Ultrasound-assisted pretreatment for multielement determination in maize seed samples by microwave plasma atomic emission spectrometry (MPAES) [J]. *Microchem J*, 2016, 129: 78-82.
- [7] Veljkovic J N, Pavlovic A N, Brancovic J M, et al. Differentiation of black, green, herbal and fruit bagged teas based on multi-element analysis using inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Chem Pap*, 2016, 70(4): 488-494.
- [8] Liu X, Zhu Z, He D, et al. Highly sensitive elemental analysis of Cd and Zn by solution anode glow discharge atomic emission spectrometry [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2016, 31(5): 1089-1096.
- [9] Zhang H, Yan H, Ling L. Detection of glucose with atomic absorption spectroscopy by using oligonucleotide functionalized gold nanoparticle [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2016, 16(6): 6252-6257.
- [10] Balak G M, Privalenko A N, Oreshenkov A V, et al. Determination of elemental composition of precipitates formed during use of petroleum products by flame atomic absorption spectroscopy [J]. *Chem Tech Fuels Oil*, 2016, 52(2): 203-210.
- [11] Mishra A K, Mishra A, Pragma, et al. Quantitative estimation of lead (Pb) and cadmium (Cd) content in commonly used cosmeceuticals using atomic absorption spectroscopy [J]. *Curr Pharmaceutical Analysis*, 2015, 12(3): 214-219.
- [12] Szuhaneck C, Grigore A. Determination of microelements from orthodontic implants by the flame atomic absorption spectroscopy method [J]. *Rev Chim-Bucharest*, 2016, 66(10): 1600-1602.
- [13] Mumtaz M W, Adnan A, Mukhtar H, et al. Determination of toxic metals in water of Lahore canal by atomic absorption spectroscopy [J]. *J Water Chem Technol*, 2015, 37(2): 73-77.
- [14] Janina Z P, Sabina N, Rafał K. Application of infrared spectroscopy and pyrolysis gas chromatography for characterisation of adhesive tapes [J]. *J Mol Struct*, 2015, 1126: 232-239.
- [15] Saleh B. Biochemical and genetic variation of some Syrian wheat varieties using NIR, RAPD and AFLPs techniques [J]. *J Plant Biol Res*, 2012, 1(10): 1-11.
- [16] Mishra R, Sapra B K, Rout R P, et al. Probing the application of fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy for assessment of deposited flux of Radon and Thoron progeny in high exposure conditions [J]. *Nucl Instrum Meth B*, 2016, 338: 24-27.
- [17] De B L, Huck C. New approach to optimize near-infrared spectra with design of experiments and determination of milk compounds as influence factors for changing milk over time [J]. *Food Chem*, 2016, 212: 552-560.
- [18] Yu W, Liu X, Xu B, et al. Infrared spectra of novel NgBe-SO<sub>2</sub> complexes (Ng = Ne, Ar, Kr, Xe) in low temperature matrices [J]. *J Phys Chem A*, 2016, 120(43): 8590-8598.
- [19] Martin F L, Kelly J G, Llabjani V, et al. Distinguishing cell types or populations based on the computational analysis of their infrared spectra [J]. *Nat Protoc*, 2010, 5(11): 1748-1760.
- [20] 马靖, 黄蓉. 激光拉曼光谱对苯的低浓度探测研究 [J]. *光学技术*, 2014, 40(3): 195-198.
- [21] Kurpaska L, Lesniak M, Jadach R, et al. Shift in low-frequency vibrational spectra measured in-situ at 600 °C by Raman spectroscopy of zirconia developed on pure zirconium and Zr-4% Nb alloy [J]. *J Mol Struct*, 2016, 1126: 186-191.
- [22] Stables R, Clemens G, Butler H J, et al. Feature driven classification of Raman spectra for real-time spectral brain tumour diagnosis using sound [J]. *Analyst*, 2016, 142(1): 98-109.
- [23] Xiong Z H, Zhao M Z, He J G, et al. Raman spectra of bredigite at high temperature and high pressure [J]. *Spectroscop Spect Anal*, 2016, 36(10): 3404-3409.
- [24] Mañas-Valero S, García-López V, Cantarero A, et al. Raman spectra of ZrS<sub>2</sub> and ZrSe<sub>2</sub> from bulk to atomically thin layers [J]. *Appl Sci-Basel*, 2016, 6(9): 264-282.
- [25] 马礼敦. X 射线吸收光谱及发展 [J]. *上海计量测试*, 2007, 34(6): 2-11.
- [26] Lassallekaiser B, Merki D, Vrabel H, et al. Evidence from in situ X-ray absorption spectroscopy for the involvement of terminal disulfide in the reduction of protons by an amorphous molybdenum sulfide electrocatalyst [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(1): 314-321.
- [27] Amidani L, Naldoni A, Malvestuto M, et al. Probing long-

- lived plasmonic-generated charges in TiO<sub>2</sub>/Au by high-resolution X-ray absorption spectroscopy [J]. *Angew Chem Int Edit* 2015 54(18): 1500589.
- [28] Levantino M, Lemke H T, Schirò G, et al. Observing heme doming in myoglobin with femtosecond X-ray absorption spectroscopy [J]. *Struct Dynam-US* 2015 2(4): 041713.
- [29] Becknell N, Kang Y, Chen C, et al. Atomic structure of Pt<sub>3</sub>Ni nanoframe electrocatalysts by in situ X-ray absorption spectroscopy [J]. *J Am Chem Soc* 2015 137(50): 15817-15824.
- [30] Gao J, Lowe M A, Kiya Y, et al. Effects of liquid electrolytes on the charge-discharge performance of rechargeable lithium/sulfur batteries: Electrochemical and in-situ X-ray absorption spectroscopic studies [J]. *J Phys Chem C*, 2011 115(50): 25132-25137.
- [31] Sproules S, Wiegardt K. Dithiolene radicals: Sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy and Harry's intuition [J]. *Coord Chem Rev* 2011 255(7): 837-860.
- [32] 吉昂. X 射线荧光光谱三十年 [J]. *岩矿测试*, 2012 31(3): 383-398.
- [33] Arzhantsev S, Li X, Kauffman J F. Rapid limit tests for metal impurities in pharmaceutical materials by X-ray fluorescence spectroscopy using wavelet transform filtering [J]. *Anal Chem* 2011 83(3): 1061-1068.
- [34] Weindorf D C, Paulette L, Man T. In-situ assessment of metal contamination via portable X-ray fluorescence spectroscopy: Zlatna, Romania [J]. *Environ Pollut*, 2013 182(6): 92-100.
- [35] Duran A, Franquelo M L, Centeno M A, et al. Forgery detection on an Arabic illuminated manuscript by micro-Raman and X-ray fluorescence spectroscopy [J]. *J Raman Spectrosc* 2011 42(1): 48-55.
- [36] Schlummer M, Vogelsang J, Fiedler D, et al. Rapid identification of polystyrene foam wastes containing hexabromocyclododecane or its alternative polymeric brominated flame retardant by X-ray fluorescence spectroscopy [J]. *Waste Manage Res* 2015 33(7): 662-670.
- [37] Punshon T, Chen S, Finney L, et al. High-resolution elemental mapping of human placental chorionic villi using synchrotron X-ray fluorescence spectroscopy [J]. *Anal Bioanal Chem* 2015 407(22): 6839-6850.
- [38] Soori M M, Ghahramani E, Kazemian H, et al. Intercalation of tetracycline in nano sheet layered double hydroxide: An insight into UV/VIS spectra analysis [J]. *J Taiwan Inst Chem E* 2016 63: 271-285.
- [39] Chen W, Takai C, Khosroshahi H R, et al. SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> double-shell hollow particles: Fabrication and UV-Vis spectrum characterization [J]. *Adv Powder Technol*, 2016 27(3): 812-818.
- [40] Haiss W, Thanh N T K, Aveyard J, et al. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-vis spectra [J]. *Anal Chem* 2007 79(11): 4215-4221.
- [41] Adam C D, Sherratt S L, Zholobenko V L. Classification and individualization of black ballpoint pen inks using principal component analysis of UV-Vis absorption spectra [J]. *Forensic Sci Int* 2008 174(1): 16-25.
- [42] Alesso M, Escudero L A, Talio M C, et al. Monitoring of chlorsulfuron in biological fluids and water samples by molecular fluorescence using rhodamine B as fluorophore [J]. *Talanta* 2016 160: 431-436.
- [43] Santarossa D G, Talio M C, Fernández L P. Aluminium traces determination in biological and water samples using a novel extraction scheme combined with molecular fluorescence [J]. *Microchem J* 2016 129: 274-280.
- [44] 高忠伟, 牟兰, 薛赛凤, 等. 八元瓜环诱导菲、芴的室温磷光研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010 30(4): 1026-1029.
- [45] 邓浩, 孔德彬, 杨金易, 等. 对硫磷化学发光酶联免疫吸附分析方法的建立和评价 [J]. *分析化学*, 2013 41(2): 247-252.
- [46] Başar M, Ertugay M F. Determination of protein and gluten quality-related parameters of wheat flour using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) [J]. *Turk J Agric For* 2011 35(2): 139-144.
- [47] Shao Y, Cen Y, He Y, et al. Infrared spectroscopy and chemometrics for the starch and protein prediction in irradiated rice [J]. *Food Chem* 2011 126(4): 1856-1861.