



第三版

翁诗甫

徐怡庄

编著

傅里叶变换红外光谱分析

FULIYE

BIANHUAN

HONGWAI

GUANGPU

FENXI



化学工业出版社

傅里叶变换红外光谱分析

第三版

翁诗甫 徐怡庄 编著



化学工业出版社

·北京·

红外光谱作为“分子的指纹”广泛用于分子结构和物质化学组成的研究。《傅里叶变换红外光谱分析》(第三版)系统地介绍了红外光谱的基本概念、傅里叶变换红外光谱学的基本原理、红外光谱仪的结构及其附件原理和使用技术、红外光谱样品制备和测试技术、红外光谱数据处理技术、红外光谱谱图解析、红外光谱的定性分析和未知物的剖析、红外光谱的定量分析等。

《傅里叶变换红外光谱分析》(第三版)可供从事红外光谱分析测试工作者学习参考,也可作为高等院校化学、化工、材料、环境及相关专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

傅里叶变换红外光谱分析/翁诗甫,徐怡庄编著.—3版.
北京:化学工业出版社,2016.4
ISBN 978-7-122-26218-9

I. ①傅… II. ①翁…②徐… III. ①傅里叶变换光谱学 IV. ①O433

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第022849号

责任编辑:杜进祥
责任校对:王素芹

装帧设计:尹琳琳

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:三河市胜利装订厂
850mm×1168mm 1/32 印张16½ 字数441千字
2016年4月北京第3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:59.00元

版权所有 违者必究



前言

本书第一版书名《傅里叶变换红外光谱仪》于2005年出版，第二版书名改为《傅里叶变换红外光谱分析》于2010年出版。第二版出版后，作为红外光谱分析测试工作者和高等院校学习红外光谱测试和分析的本科生和研究生的参考用书，深受欢迎。五年来，又出现了一些新的红外仪器和新的红外附件。本书再版的目的，一方面是为了尽量体现最新的红外光谱技术，另一方面是将35年来北京大学化学学院红外光谱实验室全体老师和研究生在红外光谱教学、科研和分析测试工作中积累的知识、经验和光谱数据呈现给广大读者。本书中所录用的红外光谱数据绝大部分是在尼高力(Nicolet)仪器公司的红外和拉曼仪器上测试得来的。

本书第三版在第二版的基础上进行修订。原书的第2章“傅里叶变换红外光谱学的基本原理”、第5章“红外光谱样品制备和测试技术”和第6章“红外光谱数据处理技术”内容改动很少；第1章“红外光谱的基本概念”和第4章“傅里叶变换红外光谱仪附件”改动较多；第3章“傅里叶变换红外光谱仪”和第9章“红外光谱仪的保养和维护”合并为第3章；原书的第8章“基团的振动频率分析”是按照基团分类进行分析的，在第三版中改为第7章“红外光谱谱图解析”，按化合物分类进行谱图解析，在解析时，为了便于理解，加入了许多谱图；在第三版中，添加第8章“红外光谱的定性分析和未知物的剖析”；将原书第7章“红外光谱的定量分析和未知物的剖析”改为第9章“红外光谱的定量分析”。本书第三版对第二版内容修订较多，尤其是第7章内容全部重新编写。其他章节有的重新编写，有的进行添加，还有一些章节进行了删除、合并。

作者在编写第三版过程中，得到黎乐民、吴瑾光、杨键、耿刚、张元福、刘建华等老师的帮助和支持，在此向他们表示由衷的感谢。本书虽经再三修改，仍有些光谱现象难以解析。书中内容若存在不妥之处，敬请读者不吝赐教。

翁诗甫 徐怡庄

2015年10月于北京大学



第一版前言

从 20 世纪 70 年代到现在的 30 多年中，傅里叶变换红外光谱技术 (FTIR) 发展非常迅速，FTIR 光谱仪的更新换代很快。现在世界上许多生产 FTIR 光谱仪的公司，每 3~5 年就推出新型号 FTIR 光谱仪。随着傅里叶变换红外光谱技术的不断发展，红外光谱仪附件也在不断地发展，不断地更新换代。新的、先进的红外光谱仪附件的出现，使红外光谱仪附件的功能不断地扩大，性能不断地提高，使红外光谱技术得到更加广泛的应用。

我国从 20 世纪 70 年代就开始从国外引进傅里叶变换红外光谱仪。进入 80 年代，开始大批量引进 FTIR 光谱仪。80 年代中后期，北京瑞利分析仪器公司（北京第二光学仪器厂）引进美国 Analect 仪器公司的 FTIR 技术，开始生产 FTIR 光谱仪。到 2004 年为止，我国 FTIR 光谱仪的保有量已经达到 3000 台左右。FTIR 光谱仪遍布我国高等院校、科研机构、厂矿企业和各个分析测试部门，在教学、科研和分析测试中发挥着越来越重要的作用。

红外光谱属于分子光谱，分子光谱是四大谱学之一。红外光谱和核磁共振光谱、质谱、紫外光谱一样，是确定分子组成和结构的有力工具。根据未知物红外光谱中吸收峰的强度、位置和形状，可以确定该未知物分子中包含有哪些基团，从而推断该未知物的结构。

红外光谱分析技术的优点是灵敏度高、波数准确、重复性好。红外光谱可以分析超薄薄膜（纳米级）样品，利用红外光谱附件（如红外显微镜）可以分析微克级，甚至纳克级的样品。

红外光谱可以用于定性分析，也可以用于定量分析，还可以对未知物进行剖析。红外光谱应用范围非常广泛，可以说，对于任何

样品，都可以得到一张红外光谱。对固体、液体或气体样品，对单一组分的纯净物和多种组分的混合物都可以用红外光谱法测定。红外光谱可以用于有机物、无机物、聚合物、配位化合物的分析，也可用于复合材料、木材、粮食、饰物、土壤、岩石、各种矿物、包裹体等的分析。因此，红外光谱是教学、科研领域必不可少的分析技术，在化工、冶金、地矿、石油、煤炭、医药、环境、农业、海关、宝石鉴定、文物、公检法等部门得到广泛的应用。

本书作者在北京大学红外光谱实验室从事红外谱学基础研究和分析测试工作已有 26 载。20 多年来，红外光谱实验室的全体老师和研究生在红外光谱的教学、科研和分析测试工作中积累了十分丰富的经验。本书虽然由作者执笔，但内容却是全体同仁智慧的结晶。在本书书写过程中，作者与北京大学徐光宪院士、吴瑾光教授、尼高力仪器公司维修工程师经理杨健同志进行许多有益的讨论。徐光宪院士审阅了本书中有关理论部分的书稿，吴瑾光教授对全部书稿进行了逐字审阅，杨健同志审阅了本书第 2、3、6、7、10 章的书稿。他们对书稿提出了许多宝贵的修改意见。在此向他们表示衷心的感谢！

由于本书编写时间所限，加之作者理论水平有限，书中不妥或错误之处在所难免，祈请读者不吝批评和指正。

翁诗甫

于北京大学化学学院

2005 年 4 月 10 日



第二版前言

本书第一版《傅里叶变换红外光谱仪》自 2005 年发行以来，受到红外光谱分析测试工作者的广泛欢迎，成为高等院校红外光谱教学的参考用书，也成为红外光谱培训班的教学和参考用书。几年来，我们认真收集读者的反馈意见，针对这几年来出现的新红外光谱仪器和新的红外光谱仪附件，为了反映最新的红外技术，对本书第一版进行了修改。

本次修订书名改为《傅里叶变换红外光谱分析》。本书第二版仍保留了第一版深入浅出、通俗易懂、注重实例的特色，在第一版的基础上删除了一部分内容，增加了一些新内容。为了节省篇幅，删除了一部分不重要的图片。原书的第 8 章和第 10 章内容基本上没有改动。将原书第 3 章“傅里叶变换红外光谱仪”和第 7 章“远红外和近红外光谱简介”合并为一章，其中一些内容作了修改或删除。其他章节的排列顺序作了调整，变动较大，具体内容也作了适当精简。有些章节删除了，有些章节合并了，有些章节重新编写了。

在本书编写过程中，吴瑾光、杨健、徐怡庄、杨展澜、李维红、张元福、刘建华等提供了大力帮助和支持，在此谨向他们表示真诚的谢意。本书有不尽如人意的地方，敬请读者批评指正。

翁诗甫

2009 年 10 月于北京大学



目录

■ 第1章 红外光谱的基本概念	1
1.1 红外光谱的产生和红外光谱区间的划分	1
1.2 分子的量子化能级	3
1.3 分子的转动光谱	5
1.3.1 转动能级	6
1.3.2 转动频率	7
1.4 分子的纯振动光谱	10
1.4.1 双原子分子的伸缩振动	10
1.4.2 多原子分子的振动	12
1.5 分子的振-转光谱	15
1.6 振动模式	20
1.6.1 伸缩振动	21
1.6.2 弯曲振动	23
1.7 振动频率、基团频率和指纹频率	26
1.7.1 振动频率	26
1.7.2 基团频率	27
1.7.3 指纹频率	27
1.8 倍频峰	28
1.9 合(组)频峰	30
1.10 振动耦合	32
1.10.1 伸缩振动之间的耦合	32

1. 10. 2	弯曲振动之间的耦合	34
1. 11	费米共振	34
1. 12	诱导效应	35
1. 13	共轭效应	38
1. 13. 1	π - π 共轭效应	38
1. 13. 2	ρ - π 共轭效应	39
1. 13. 3	超共轭效应	40
1. 14	氢键效应	41
1. 15	稀释剂效应	42

■ 第 2 章 傅里叶变换红外光谱学

2. 1	单色光干涉图和基本方程	44
2. 2	二色光干涉图和基本方程	48
2. 3	多色光和连续光源的干涉图及基本方程	50
2. 4	干涉图数据的采集	53
2. 4. 1	干涉图数据点间隔	53
2. 4. 2	单向采集数据	55
2. 4. 3	双向采集数据	56
2. 4. 4	动镜的移动速度	57
2. 5	切趾 (变迹) 函数	58
2. 6	相位校正	61
2. 6. 1	干涉图数据点采集漂移引起相位误差	61
2. 6. 2	干涉图的余弦分量相位滞后引起相位误差	62
2. 7	红外光谱仪器的分辨率	64
2. 7. 1	分辨率的定义	64
2. 7. 2	分辨率的测定方法	67
2. 8	噪声和信噪比	71
2. 8. 1	红外光谱仪的噪声和信噪比	71
2. 8. 2	红外光谱的噪声和信噪比	72
2. 8. 3	影响红外光谱信噪比的因素	74

■ 第3章 傅里叶变换红外光谱仪	80
3.1 中红外光谱仪	80
3.1.1 红外光学台	80
3.1.2 红外光源	82
3.1.3 光阑	84
3.1.4 干涉仪	85
3.1.5 检测器	94
3.2 近红外光谱仪和近红外光谱	97
3.2.1 仪器配置	97
3.2.2 近红外光谱的特点	99
3.2.3 近红外光谱测试技术	101
3.3 远红外光谱仪和远红外光谱	106
3.3.1 仪器配置	106
3.3.2 远红外光谱样品制备技术	110
3.3.3 影响远红外光谱测试的因素	113
3.3.4 远红外光谱的应用	115
3.4 红外仪器的安装、保养和维护	124
3.4.1 红外仪器的安装和验收	124
3.4.2 红外光谱仪的保养和维护	130
3.4.3 红外光谱仪常见故障的处理	133
3.4.4 红外光谱仪档案资料的建立和保管	134
■ 第4章 傅里叶变换红外光谱仪附件	136
4.1 红外显微镜	136
4.1.1 红外显微镜的种类、原理和结构	137
4.1.2 红外显微镜附件	152
4.1.3 红外显微镜的使用技术	155
4.2 傅里叶变换拉曼光谱附件	160
4.2.1 傅里叶变换拉曼附件的结构	160
4.2.2 拉曼光谱和红外光谱的区别	162
4.2.3 FT-Raman 光谱的热效应和荧光效应	164

4.2.4	FT-Raman 光谱的波数校正	167
4.2.5	FT-Raman 光谱的应用	170
4.3	气红联用 (GC/FTIR) 附件	171
4.3.1	气红联用接口	171
4.3.2	样品的测定和分析	173
4.4	衰减全反射附件	175
4.4.1	ATR 附件工作原理	175
4.4.2	水平 ATR (HATR) 附件	180
4.4.3	单次反射 ATR 附件	183
4.5	漫反射附件	184
4.5.1	漫反射附件的工作原理	184
4.5.2	漫反射附件的种类	185
4.5.3	漫反射附件的使用技术	186
4.6	镜面反射和掠角反射附件	191
4.6.1	镜面反射和掠角反射附件工作原理	191
4.6.2	镜面反射附件的种类	195
4.6.3	镜面反射和掠角反射附件使用技术	196
4.7	变温红外光谱附件	198
4.7.1	变温红外光谱附件的种类	199
4.7.2	变温红外光谱的应用	202
4.8	红外偏振器附件	205
4.8.1	偏振光	206
4.8.2	红外偏振器	207
4.8.3	偏振红外光谱	210
4.9	光声光谱附件	215
4.10	高压红外光谱附件	216
4.11	样品穿梭器附件	220

■ 第 5 章 红外光谱样品制备和测试技术

5.1	固体样品的制备和测试	224
-----	------------------	-----

5.1.1	压片法	224
5.1.2	糊状法	232
5.1.3	薄膜法	235
5.2	液体样品的制备和测试	238
5.2.1	液池窗片材料	239
5.2.2	液池种类	242
5.2.3	纯有机液体样品光谱的测试	246
5.2.4	有机溶液样品光谱的测试	247
5.2.5	水和重水溶液样品光谱的测试	250
5.3	超薄样品的测试	254
<hr/>		
■	第6章 红外光谱数据处理技术	257
<hr/>		
6.1	基线校正	257
6.2	光谱差减	262
6.2.1	背景扣除法	262
6.2.2	吸光度光谱差减法	263
6.3	光谱归一化、乘谱和加谱	269
6.3.1	光谱归一化	269
6.3.2	乘谱	272
6.3.3	加谱	273
6.4	生成直线	273
6.5	改变光谱数据点间隔和填充零	274
6.5.1	改变光谱数据点间隔	275
6.5.2	填充零	276
6.6	光谱平滑	277
6.7	导数光谱	279
6.7.1	一阶导数光谱	279
6.7.2	二阶导数光谱	280
6.7.3	四阶导数光谱	282
6.8	傅里叶退卷积光谱	284

■ 第7章 红外光谱谱图解析	287
7.1 烷烃化合物基团的振动频率	287
7.1.1 CH_3 振动	288
7.1.2 CH_2 振动	294
7.1.3 CH 振动	300
7.1.4 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动	302
7.2 烯烃化合物基团的振动频率	304
7.2.1 $=\text{CH}_2$ 振动	304
7.2.2 $=\text{CH}$ 振动	306
7.2.3 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动	309
7.3 芳香族化合物基团的振动频率	311
7.3.1 CH 振动	311
7.3.2 芳环骨架振动	315
7.4 炔烃化合物基团的振动频率	316
7.4.1 CH 伸缩振动	317
7.4.2 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动	318
7.5 醇和酚类化合物基团的振动频率	319
7.5.1 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动	319
7.5.2 $\text{C}-\text{OH}$ 伸缩振动	321
7.5.3 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动	323
7.6 醚类化合物基团的振动频率	324
7.6.1 饱和脂肪醚的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动	324
7.6.2 环醚的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动	326
7.6.3 烯醚的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动	327
7.6.4 芳香醚的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动	328
7.7 酮和醌类化合物基团的振动频率	329
7.7.1 酮的有关振动	329
7.7.2 醌的有关振动	332
7.8 醛类化合物基团的振动频率	333

7.8.1	醛羰基 C=O 伸缩振动	333
7.8.2	醛基—CHO 中的 CH 伸缩振动	334
7.8.3	醛基—CHO 中的 CH 面内弯曲振动	335
7.8.4	醛基—CHO 中的 C—H 面外弯曲振动	336
7.8.5	芳香醛中 C—C 伸缩振动	336
7.9	羧酸类化合物基团的振动频率	336
7.9.1	羧酸羰基 C=O 伸缩振动	337
7.9.2	羧基 COOH 的 OH 伸缩振动	340
7.9.3	羧基 COOH 的 C—OH 伸缩振动	340
7.9.4	羧基 COOH 的 C—O—H 面内弯曲振动	340
7.9.5	羧基 COOH 的 C—O—H 面外弯曲振动	341
7.10	羧酸盐类化合物基团的振动频率	342
7.10.1	羧酸根 COO 伸缩振动	342
7.10.2	羧酸根 COO 变角振动	344
7.10.3	羧酸根 COO 扭曲振动	344
7.10.4	羧酸根 COO 面外摇摆振动	345
7.11	酯类化合物基团的振动频率	346
7.11.1	酯羰基 C=O 伸缩振动	346
7.11.2	酯的 C—O—C 伸缩振动	348
7.12	酸酐类化合物基团的振动频率	350
7.12.1	酸酐羰基 C=O 伸缩振动	350
7.12.2	酸酐的 C—O—C 伸缩振动	353
7.13	胺类化合物基团的振动频率	355
7.13.1	NH ₃ 振动	355
7.13.2	NH ₂ 振动	356
7.13.3	NH 振动	359
7.13.4	C—N 伸缩振动	360
7.14	铵盐类化合物基团的振动频率	363
7.14.1	NH ₄ ⁺ 振动	363
7.14.2	NH ₃ ⁺ 振动	364

7. 14. 3	NH_2^+ 振动	367
7. 14. 4	NH^+ 伸缩振动	368
7. 14. 5	N^+ 的有关振动	369
7. 15	氨基酸类化合物基团的振动频率	370
7. 15. 1	COO^- 振动	370
7. 15. 2	NH_3^+ 振动	373
7. 15. 3	NH_2^+ 振动	374
7. 16	酰胺类化合物基团的振动频率	375
7. 16. 1	酰胺 I 谱带 (酰胺羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动)	376
7. 16. 2	酰胺 II 谱带和酰胺 III 谱带 ($\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动)	378
7. 16. 3	酰胺 IV、V、VI 和 VII 谱带	381
7. 16. 4	NH_2 伸缩振动	381
7. 16. 5	NH 伸缩振动 (酰胺 A 和酰胺 B)	381
7. 17	酰卤类化合物基团的振动频率	382
7. 17. 1	酰卤羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	383
7. 17. 2	酰卤的碳卤 $\text{C}-\text{X}$ 伸缩振动	384
7. 17. 3	酰卤基团 $\text{O}=\text{C}-\text{X}$ 的变角振动	385
7. 17. 4	芳香酰卤的 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动	385
7. 18	糖类化合物基团的振动频率	386
7. 18. 1	糖类 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动	388
7. 18. 2	糖类 $\text{C}-\text{OH}$ 伸缩振动	388
7. 18. 3	糖类 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动	388
7. 18. 4	糖类 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动和变角振动	389
7. 19	含硼化合物基团的振动频率	390
7. 19. 1	硼氢振动	390
7. 19. 2	硼氧 $\text{B}-\text{O}$ 振动	391
7. 19. 3	硼氟 $\text{B}-\text{F}$ 振动	393
7. 20	含硅化合物基团的振动频率	394
7. 20. 1	硅氢伸缩振动	394

7. 20. 2	硅碳伸缩振动	395
7. 20. 3	硅氧伸缩振动	395
7. 20. 4	硅氮伸缩振动	396
7. 21	含氮化合物基团的振动频率	397
7. 21. 1	硝酸盐 NO_3^- 振动	397
7. 21. 2	亚硝酸盐 NO_2^- 伸缩振动	399
7. 21. 3	硝基化合物 NO_2 伸缩振动	399
7. 21. 4	亚硝基 $\text{N}=\text{O}$ 伸缩振动	401
7. 21. 5	亚硝酰基 $\text{N}=\text{O}$ 伸缩振动	401
7. 21. 6	亚硝基胺 $\text{N}-\text{N}=\text{O}$ 的 $\text{N}=\text{O}$ 伸缩振动	402
7. 21. 7	脒 $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ 的有关振动	402
7. 21. 8	氰化物 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动	403
7. 21. 9	氰酸盐和异氰酸盐 ($^-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $\text{O}=\text{C}-\text{N}^-$) 的有关振动	404
7. 21. 10	氰酸酯和异氰酸酯 ($-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) 的有关振动	405
7. 21. 11	硫氰酸盐和异硫氰酸盐 ($^-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $^-\text{N}=\text{C}=\text{S}$) 的有关振动	405
7. 21. 12	硫氰酸酯和异硫氰酸酯 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$) 的有关振动	407
7. 21. 13	碳二亚胺 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动	407
7. 21. 14	重氮化合物 $\text{C}=\text{N}=\text{N}$ 和叠氮化合物 N_3 伸缩振动	408
7. 22	含磷化合物基团的振动频率	410
7. 22. 1	$\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动	410
7. 22. 2	$\text{P}-\text{O}$ 伸缩振动	413
7. 22. 3	$\text{P}-\text{OH}$ 伸缩振动	414
7. 22. 4	$\text{PO}-\text{H}$ 伸缩振动	415
7. 22. 5	$\text{P}-\text{H}$ 伸缩振动	415
7. 22. 6	$\text{P}-\text{C}$ 伸缩振动	416