

实用红外光谱学

第二版

王水明 何欣期 孙殿勋编

石油工业出版社

81.12

107

实用红外光谱学

第 二 版

王宗明 何欣翔 孙殿卿 编著



石油工业出版社

9110058

内 容 提 要

本书为第二版。第一版介绍了红外光谱法在有机化合物鉴定和组成分析中的应用,并大量举例说明,受到读者欢迎。近年红外光谱技术发展很快,根据不少红外光谱工作者的要求,作者在第一版六章的基础上,增补了“傅里叶变换红外光谱仪”、“激光拉曼光谱学”等四章;并对其他各章进行了适当的补充修改。

本书可供石油、化工和医药等方面的红外光谱分析工作者,有机结构研究工作者和大专院校师生参考。

DL80/17

实用红外光谱学

第二版

王宗明 何欣翔 孙殿卿 编著

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

北京市丰盛印刷厂排版

北京顺义燕华营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

850×1168毫米 32开本 18 3/4印张 494千字 印1—800

1990年10月北京第1版 1990年10月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-0332-5/TE·324

精装定价: 7.65元

第 二 版 序

自本书初版以来，傅里叶变换红外光谱学有了飞速的发展，这一发展首先是由于计算机技术的革命和普及，其次是由于红外器件特别是高灵敏红外探测器的商品化。因此在修订版中对这一部分作了较多的补充，并单独列为一章。另外，由于近年来激光拉曼光谱学的重大进展，使得它成为分子振动光谱学的重要组成部分。不少红外光谱工作者要求增加一些这方面的内容，我们采纳了他们的意见，增写了一章“激光拉曼光谱学”。在分子振动光谱理论方面，由于1976年加拿大国家研究委员会发表了一套较为实用的计算程序，使得红外和拉曼光谱的理论分析工作，也成为物理化学、有机和无机化学工作者所关注的问题。根据同志们的建议也增写了一章“分子振动光谱的理论分析”。这对于掌握各种分子光谱计算程序包括NRCC的程序，应用于自己所从事的研究课题是有益的。

在完成本书修订之际，谨以无限崇敬的心情缅怀我们的分子光谱学前辈、原中国科学院应用化学研究所所长吴学周教授。他生前给予的亲切教导、鼓励和关怀，鞭策我们为发展我国的分子光谱学事业而努力。同时作者对分子光谱界同事们给予的支持表示衷心谢意。对广大读者的热情鼓励，在此一并表示感谢。

本书第三章的第一节和第五节主要由孙殿卿同志编写，第三章的第二、三、四节主要由何欣翔同志编写，其它各章节由王宗明同志编写。

由于作者的水平有限，本书定有不少缺点和错误，敬希同志们不吝指正。

作者

1986年2月于北京

第一版序言节录

随着我国石油化学工业的迅速发展,各种新工艺、新产品的不断涌现,需要有快速、灵敏、微量的分析方法与之相配合。用红外光谱法鉴定分析各种有机合成产品、医药、农药、染料和助剂的结构和组成,已成为不可缺少的手段。在炼油工业方面,从原油评价、石油产品、添加剂的组成分析和催化剂表面分析,到石油产品在使用过程中性能变化的考察,都用红外光谱做了很多工作。为了促进红外光谱分析技术在分析化学领域中,更广泛地应用和发展,我们编写了这本《实用红外光谱学》。

理论和实践相结合,是我们党一贯倡导的学风,理论来自实践,又指导实践,并在实践中不断充实和提高。红外光谱学是在研究物质结构中成长起来的一门学科,但是它现在已发展成为仪器分析中鉴定有机化合物结构最成熟的手段。本书在“导论”一章中对红外光谱的基础理论作了概括地阐述,同时列举了用这些基本原理来计算振动类型基频的数目,用相关法计算基频选律等实例。在“定性分析”一章中,又介绍了对未知物进行鉴定的步骤和方法,使读者在识别谱图时尽可能从经验性的“指纹”分析中,总结出一些规律。本书在第二章叙述仪器的性能和结构时,从光学、电子学和机械系统三个方面,概括了在安装、调试、使用 and 维修实践中的经验,供读者在遇到实际问题时参考。在化工生产过程中,常常要用红外定量分析方法来控制成品或半成品的质量。因此,比较详细地介绍了各种定量方法、误差来源及分析中要注意的一些问题。(下略)

目 录

第二版序

第一版序言节录

第一章 导 论	(1)
第一节 引 言.....	(1)
第二节 分子的转动光谱.....	(4)
第三节 分子的振动光谱.....	(7)
第四节 振动—转动光谱.....	(9)
一、双原子分子.....	(9)
二、多原子分子.....	(11)
三、由谱带的轮廓推断分子的形状.....	(15)
第五节 分子的对称性与振动选律.....	(17)
一、分子的对称性.....	(17)
二、点群.....	(17)
三、群的不可约表示与振动类型.....	(18)
四、每种振动类型基频的数目.....	(26)
五、红外活性振动.....	(27)
六、拉曼活性振动.....	(28)
七、倍频与合频.....	(29)
八、用相关法计算分子振动基频的选律.....	(33)
第二章 分子振动光谱的理论分析	(43)
第一节 引言.....	(43)
第二节 笛卡儿位移坐标和振动久期方程.....	(44)
第三节 内坐标.....	(47)
第四节 G 矩阵.....	(48)
第五节 力场和 F 矩阵.....	(51)
第六节 简正坐标.....	(54)
第七节 对称坐标.....	(57)
第八节 势能分布.....	(58)

第九节 简正振动的模式	(59)
第十节 均方振幅	(61)
第十一节 水分子的振动光谱	(62)
第十二节 同位素分子的振动光谱	(68)
第三章 红外分光光度计	(71)
第一节 红外分光光度计的光学系统	(71)
一、辐射源	(71)
二、单色器	(76)
(一) 红外透光材料	(76)
(二) 分光元件	(80)
(三) 滤光片	(89)
(四) 反射镜	(89)
(五) 狭缝	(91)
三、探测器	(92)
(一) 真空热电偶	(92)
(二) 高莱盒	(93)
(三) 热电量热计	(94)
第二节 红外分光光度计的电子学系统	(95)
一、红外分光光度计的电子学线路	(95)
(一) 放大器	(95)
(二) 双T滤波器	(98)
(三) 相敏检波器	(99)
(四) 调制器	(101)
(五) 移相电路	(103)
(六) 以可逆电机绕组为负载的功率放大器	(104)
二、数据系统及常规数据处理	(108)
(一) 信号平均	(110)
(二) 差谱技术	(110)
(三) 数字平滑	(111)
(四) 数字微商(求导数)	(113)
(五) 求谱峰及谷的位置	(114)
(六) 计算积分强度	(114)
第三节 红外分光光度计的机械系统	(115)

一、波数(或波长)驱动机构	(115)
二、狭缝程序	(117)
第四节 红外分光光度计的工作原理	(117)
一、双光束光学自动平衡系统	(117)
二、双光束电学平衡系统	(125)
三、光学自动平衡系统与电学自动平衡系统的比较	(127)
第五节 红外分光光度计的安装与调试	(128)
一、安装	(128)
二、仪器的性能检查与调整	(130)
(一)光谱分辨能力	(130)
(二)杂散辐射	(133)
(三)波长(或波数)准确度	(136)
(四)波长(或波数)重复性	(138)
(五)透过率的线性和再现性	(138)
(六)100%透过率线	(139)
第四章 傅里叶变换红外光谱仪	(141)
第一节 引言	(141)
第二节 迈克尔逊干涉仪	(142)
第三节 干涉图的傅里叶变换	(143)
第四节 干涉图的截断和变迹	(145)
第五节 干涉图的取样	(148)
第六节 相位校正	(152)
第七节 傅里叶变换红外光谱的优点	(153)
第八节 傅里叶变换红外光谱仪	(155)
一、光源	(155)
二、分束器	(158)
三、探测器	(160)
四、数据系统	(163)
五、典型的商品傅里叶红外光谱仪的光路	(165)
第五章 红外附件及制样技术	(169)
第一节 气体	(169)
一、气体槽	(170)
二、最小体积气体槽	(170)

三、长光程气体槽·····	(171)
四、可加热的气体槽·····	(171)
第二节 液体·····	(172)
一、可拆式液体槽·····	(172)
二、固定式液体槽·····	(173)
三、可变层厚液体槽·····	(175)
四、微量液体槽·····	(176)
五、可加热的液体槽·····	(176)
六、压力槽·····	(176)
第三节 溶液·····	(177)
第四节 固体·····	(186)
一、浆糊槽·····	(187)
二、压片装置·····	(187)
第五节 特殊附件和技术·····	(191)
一、红外显微镜·····	(191)
二、多重衰减全反射装置·····	(192)
三、偏振器·····	(198)
四、漫反射·····	(197)
五、红外发射谱·····	(199)
六、光声光谱学(PAS)·····	(200)
七、气体色谱/傅里叶变换联用技术(GC/FTIR)·····	(202)
八、高效液体色谱/傅里叶变换红外联用技术(HPLC/FTIR)·····	(204)
第六节 红外透光窗的抛光·····	(206)
第六章 有机化合物的特征吸收谱带·····	(208)
第一节 特征吸收谱带·····	(208)
第二节 烷烃·····	(212)
第三节 环烷·····	(217)
第四节 烯烃·····	(218)
第五节 炔烃·····	(220)
第六节 芳烃·····	(222)
第七节 醇和酚·····	(233)
第八节 醚·····	(239)
第九节 过氧化物·····	(250)

第十节 酮	(252)
第十一节 醌	(259)
第十二节 醛	(260)
第十三节 羧酸	(263)
第十四节 酸酐	(268)
第十五节 酰卤	(269)
第十六节 酯和内酯	(270)
第十七节 胺	(277)
第十八节 酰胺	(283)
第十九节 氨基酸及蛋白质	(290)
第二十节 氮氧化物	(293)
第二十一节 氮杂环化合物	(295)
第二十二节 含氮三键和聚集双键化合物	(302)
第二十三节 含硫有机化合物	(306)
第二十四节 有机磷化合物	(314)
第二十五节 有机卤化合物	(317)
第二十六节 硅有机化合物	(318)
第二十七节 硼有机化合物	(324)
第七章 定性分析	(326)
第一节 红外定性分析的优点	(326)
第二节 定性分析中要注意的问题	(327)
第三节 在红外光谱中可能出现的“鬼谱带”和“假谱带”	(330)
第四节 影响红外特征谱带的因素	(333)
一、外部因素	(333)
(一) 态效应	(333)
(二) 溶剂效应	(333)
(三) 氢键	(335)
二、内部因素	(337)
(一) 电效应	(337)
(二) 立体效应	(341)
(三) 振动的偶合	(342)
第五节 功能基定性分析	(345)
第六节 化合物的鉴定	(346)

第七节 未知化合物结构的鉴定·····	(347)
第八节 红外标准谱图及其检索·····	(348)
一、标准红外谱图集·····	(348)
二、光谱图的检索·····	(354)
第九节 红外定性分析的例子·····	(366)
第八章 定量分析 ·····	(406)
第一节 兰柏-比耳定律·····	(407)
第二节 在实际测量时红外辐射强度的变化·····	(409)
第三节 测量方法·····	(410)
一、补偿法·····	(410)
二、差示法·····	(415)
三、基线法·····	(420)
四、光密度比法·····	(423)
第四节 运用兰柏-比耳定律时的偏差·····	(430)
第五节 定量分析中的几个问题·····	(436)
一、液槽厚度的测定·····	(436)
二、最适透过率·····	(439)
三、一般分析的准确度·····	(440)
四、使用参比吸收体时对于狭缝宽度的调节·····	(441)
五、分析的精密度与准确度的表示·····	(442)
第六节 红外谱带的真实吸收强度·····	(445)
一、真实吸收度和真实吸收系数·····	(446)
二、真实积分吸收强度·····	(447)
(一) 威尔逊-威尔斯(Wilson-Wells)法·····	(448)
(二) 鲍根(Bourgin)法·····	(448)
(三) 兰赛(Ramsay) I 法·····	(449)
(四) 兰赛 II 法·····	(453)
(五) 兰赛 III 法·····	(453)
(六) 卡伯纳-山德非(Cabana-Sandorfy)法·····	(456)
(七) 卢瑟勒(Röselér)法·····	(459)
(八) 德尔吐(Deltour)法·····	(460)
第九章 红外光谱在石油工业中的应用 ·····	(462)

第一节	原油的分类	(462)
第二节	润滑油的分析	(462)
第三节	润滑油添加剂的分析	(465)
第四节	润滑脂的分析	(470)
第五节	对催化剂的研究	(471)
第十章	激光拉曼光谱学	(483)
第一节	引言	(483)
一、	拉曼效应	(484)
二、	拉曼光谱与红外光谱的关系	(485)
三、	退偏振比及偏振律	(486)
四、	激光拉曼光谱法与红外光谱法的比较	(487)
第二节	激光拉曼分光光度计	(490)
一、	激光器	(490)
二、	缝前光学系统	(502)
三、	单色器	(504)
四、	探测系统	(507)
五、	数据处理系统	(508)
六、	制样技术	(512)
第三节	激光拉曼光谱在化学化工中的应用	(516)
一、	结构测定	(516)
二、	组成测定	(526)
三、	环境监测	(528)
第四节	激光拉曼光谱应用中的问题	(531)
一、	荧光的抑制或消除	(531)
二、	弱信号的测量问题	(536)
第五节	非线性拉曼效应	(541)
一、	相干反斯托克斯散射 (CARS)	(541)
二、	超拉曼效应(HRE)	(542)
三、	受激拉曼散射(SRS)	(544)
四、	倒拉曼效应 (IRS)	(545)
第六节	与拉曼散射有关的其它效应	(547)
一、	电子拉曼散射	(547)

二、共振拉曼效应.....	(547)
三、表面增强拉曼散射效应.....	(548)
参考文献.....	(549)
附录1 群的征数 (迹) 表.....	(553)
附录2 群的类相关表.....	(562)
附录3 表用三角形狭缝函数影响罗伦兹线型计算的表.....	(570)
附录4 倒数表.....	(585)

第一章 导 论

第一节 引 言

电磁辐射与物质的分子相互作用时,在其能量($E = h\nu$, E 为光子能量, h 为普朗克常数, ν 为光子频率)与分子的电子、振动或转动能量差相当的情况下,能引起分子由低能态过渡到高能态,发生所谓能级跃迁,结果某些特定波长的电磁辐射被物质的分子所吸收。如果将透过物质后的电磁辐射用单色器予以色散,使其波长(或波数)依序排列,并测量在不同的波长处的辐射强度,就得到了吸收光谱。

由于分子的电子能级跃迁引起的光谱,通常出现在紫外和可见光区,称作紫外和可见光谱。由于分子的振动-转动能级跃迁引起的光谱,通常出现在红外区,称作红外光谱。纯转动能级的跃迁引起远红外及微波谱。

习惯上,往往把红外区按波长分为三个区域(图1-1)。波长由0.78微米至2.5微米称作近红外区,分子化学键振动的倍频和组合频(设基频为 ν_1 和 ν_2 ,倍频则为 $m\nu_1$ 和 $n\nu_2$,组合频则为 $m\nu_1 \pm n\nu_2$, m 和 n 为整数),多出现在此区域,所形成的光谱叫做近红外光谱。波长由2.5微米至25微米称作中红外区,绝大多数的有机化合物

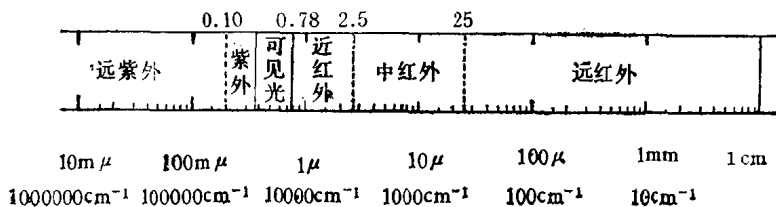


图1-1 红外区的划分

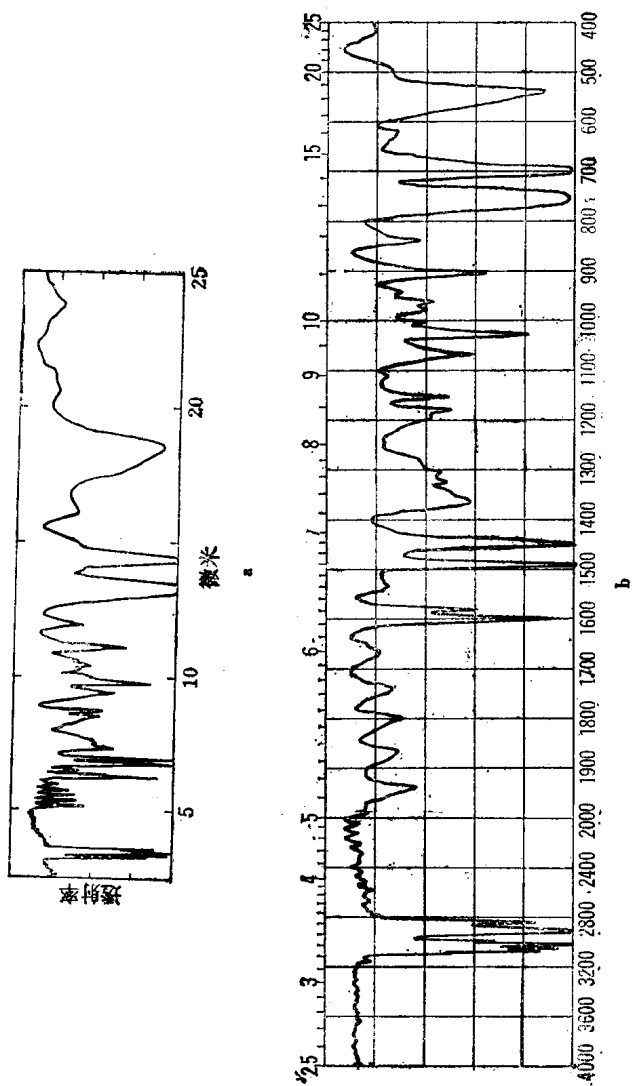


图 1-2 聚苯乙烯的红外光谱

a—线性波长表示; b—线性波数表示

和许多无机化合物的化学键振动的基频均出现在此区域，因此在结构和组成分析中非常重要。在此区域出现的光谱叫做红外光谱。近20余年来，对于物质在此区域的光谱-结构关系已研究得相当详细。由于所有的化合物在 $1600\sim 650\text{cm}^{-1}$ 均有互异的谱，有如人的指纹，可用来鉴定各种化合物，因此特称作“指纹区”。波长由25微米至1000微米称作远红外区，金属有机化合物的金属有机键振动，许多无机物的键振动，晶架振动以及分子的纯转动光谱均出现在此区域，在此区域的光谱叫做远红外光谱。

图1—2是聚苯乙烯的光谱图。谱图横轴可以用波长表示，这是传统的表示方法，波长是按微米(μ)等间隔分度的，称作线性波长表示法。但是，近来人们多趋于用波数来代替波长。波数是以厘米表示的波长的倒数，记作 cm^{-1} ，也叫开瑟(Kayser)，它的物理意义是单位厘米长度所含辐射波长的数目，亦即

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10000}{\lambda(\mu)} \quad (1.1.1)$$

按波数等间隔分度的谱图，称作线性波数表示法。用公式(1.1.1)可将波长与波数互换。更方便的是使用书中所附的倒数表(或互换表)。两种表示法各有优缺点。谱图的纵轴通常用透过率表示，它的定义是辐射透过物质的百分率，即 I/I_0 ， I_0 是辐射的入射强度， I 是辐射的透过强度。也有的谱图同时标出百分吸收值，其定义为 $100 - I/I_0$ 。最近生产的仪器也能用光密度 E 表示吸收强度：

$$E = \lg \frac{I_0}{I}$$

这种表示方法的好处是光密度直接与浓度呈线性关系(理想的情况)。目前表示吸收谱带强度方法是多种多样的，而名称和符号则是异常混乱的，有的学术组织和个人曾作过统一名称和符号的努力，但均未收效，在阅读文献时必须注意。

现在要问，红外光谱是如何产生的，它与分子结构的关系如何？下面来说明这一问题。

第二节 分子的转动光谱

分子本身在不停地转动，而且其中的原子相对于键的平衡位置在不断地振动，这时我们说，分子处于一定的能态之下。根据量子力学原理，在分子的能态发生变化时，无论是振动能态和转动能态都是按一定的规律(叫做选律)跳跃式地变化，也就是说分子的能级是量子化的。如果用低能量的远红外辐射去照射分子，则分子能吸收波数相应于相邻两转动能级之差的远红外辐射，由低转动能态过渡到高转动能态，这种现象称作能级跃迁。所得的光谱则为纯转动光谱。但如果用能量较高的中红外辐射去照射分子，则分子够发生由低振动能态向高振动能态的跃迁，但同时还伴有转动能态的跃迁。这样我们就得到了在振动带上出现一系列的转动结构的振动-转动光谱。不同种类和不同形状的各种分子在气态有特征的振动-转动光谱，因此研究振动-转动光谱可以测定分子的结构。

为了方便，我们先讨论分子的转动光谱。我们知道，描写物体转动的一个主要的量叫转动惯量 I ，它是质点质量与质点与转轴距离平方之积的总和，亦即

$$I = \sum_{i=1}^{i=n} m_i r_i^2 \quad (1.2.1)$$

对于各种形状分子，按其三个互相垂直的转动惯量 I_A 、 I_B 和 I_C 的关系，可分为四类：1. 线性分子(图1-3)。 $I_A = 0$ ， $I_B = I_C$ 。 N_2O 、 HCN 、 CO_2 等均属这一类；2. 对称陀螺分子(图1-4)。

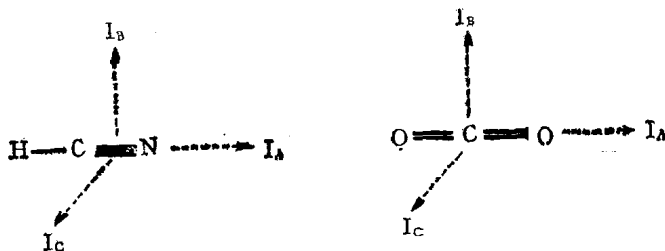


图 1-3 线性分子 $I_A = 0$ $I_B = I_C$