

1 红外光谱

1.1 概述

红外光和可见光一样是电磁波的一种，波长在 $0.8 \sim 1000 \mu\text{m}$ 之间，其中波长在 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 之间的属于中红外区，通常所指的红外光谱是在中红外区。分子中原子与原子之间的各种基本振动的能量处在中红外区，物质对红外光的吸收可以反映出分子的结构情况，有机化合物在中红外区的吸收是其结构鉴定最重要的应用。

红外分光光度法是鉴别物质和分析物质结构最常用的手段之一，被广泛用于各种物质的定性鉴别和定量分析，并用于研究分子间和分子内部的相互作用。除了单原子和同核分子如 Ne 、 He 、 O_2 、 H_2 等之外，几乎所有的有机化合物在红外光谱区均有吸收。除光学异构体和某些相对分子质量高的高聚物以及在相对分子质量上只有微小差异的化合物外，凡是具有结构不同的两个化合物，一定不会有相同的红外光谱图。通常红外吸收带的波长位置与吸收谱带的强度反映了分子结构上的特点，可以用来鉴定未知物的结构组成或确定其化学基团；而吸收谱带的吸收强度与分子组成或化学基团的含量有关，可用于进行定量分析和纯度鉴定。由于红外光谱分析特征性强，气体、液体、固体样品都可测定，并具有样品用量少、分析速度快、不破坏样品等特点，因此，红外光谱法和其它许多分析方法一样，能进行定性和定量分析，是鉴定化合物和测定分子结构的最常用、最有效的方法之一。

但红外光谱法也存在弱点，其定量灵敏度较低，尚不适用于微量组分的测定。

图 1-1 是典型的红外吸收光谱图，纵坐标是透过率（又称透光率，透射率）（%），横坐标是波数（ cm^{-1} ），不同的波数代表不同波长（或频率）的红外光，所以用连续波长的红外光照射样品，所测得的吸收光谱称为红外吸收光谱。中红外区的红外吸收光谱又称振转光谱。

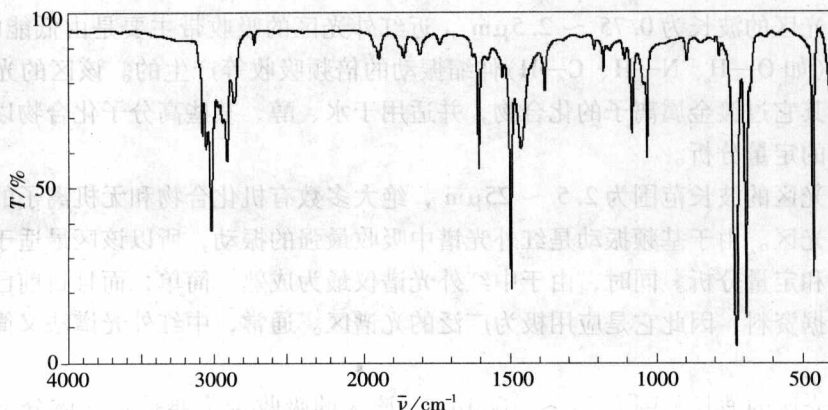


图 1-1 甲苯的红外光谱图(液膜法)

1.2 红外光谱原理

1.2.1 红外光的能量与波数

红外光谱研究的是物质的分子结构与红外光的关系。红外光是电磁波的一种，它的能量 E 可以用 Planck 方程来计算：

$$E = h\nu \quad 1-1$$

式中， h 为 Planck 常数， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ； ν 是红外光的频率。可以看出光子的能量越高，它的频率越高。

光的频率 ν 、速度 c 有如下关系：

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad 1-2$$

式中， $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ ， λ 是光的波长(见图 1-2)。

波谱学上常用的单位是波数 $\bar{\nu}$ ，是波长的倒数，所以

$$E = h\nu = hc \left(\frac{1}{\lambda} \right) = hc\bar{\nu} \quad 1-3$$

波数 $\bar{\nu}$ 的单位是 cm^{-1} ，即每厘米光波振动的次数。

频率 ν 和波数 $\bar{\nu}$ 都和光的能量成线性关系。

红外光的能量用波长 λ 与波数 $\bar{\nu}$ 来表示，波长 (μm) 与波数 (cm^{-1}) 的关系为

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \times 10^4 \quad 1-4$$

红外光谱在可见光区和微波光区之间，波长范围为 $0.75 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。根据仪器技术和应用的不同，习惯上又将红外光区分为三个区：近红外光区 ($0.75 \sim 2.5 \mu\text{m}$)，中红外光区 ($2.5 \sim 25 \mu\text{m}$) 和远红外光区 ($25 \sim 1000 \mu\text{m}$)。

近红外光区的波长为 $0.75 \sim 2.5 \mu\text{m}$ ，近红外光区的吸收带主要是由低能电子跃迁、含氢原子团(如 O—H、N—H、C—H)伸缩振动的倍频吸收等产生的。该区的光谱可用来研究稀土和其它过渡金属离子的化合物，并适用于水、醇、某些高分子化合物以及含氢原子团化合物的定量分析。

中红外光区的波长范围为 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ ，绝大多数有机化合物和无机离子的基频吸收带出现在该光区。由于基频振动是红外光谱中吸收最强的振动，所以该区最适于进行红外光谱的定性和定量分析。同时，由于中红外光谱仪最为成熟、简单，而且目前已积累了该区大量的数据资料，因此它是应用极为广泛的光谱区。通常，中红外光谱法又简称为红外光谱法。

远红外光区的波长范围为 $25 \sim 1000 \mu\text{m}$ ，该区的吸收带主要是由气体分子中的纯转动跃迁、振动-转动跃迁、液体和固体中重原子的伸缩振动、某些变角振动、骨架振动以

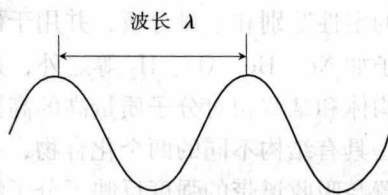


图 1-2 波长示意图

及晶体中的晶格振动所引起的。由于低频骨架振动能很灵敏地反映出结构变化，所以对异构体的研究特别方便。此外，还能用于金属有机化合物(包括络合物)、氢键、吸附现象的研究。但由于该光区能量弱，除非其它波长区间内没有合适的分析谱带，一般不在此范围内进行分析。

1.2.2 红外光谱与分子结构

分子是由原子组成的，每一个分子都是一定数量的原子的集合。原子在分子中的位置是具有柔性的，而不是固定不动的，分子中的原子经常在它的平均位置附近作振动。这些振动导致了分子的键长和键角的变化。当分子振动产生的电磁波和入射的红外光频率相同时就可能产生红外吸收。

所有的这些振动可分为二类，一类是伸缩振动，导致了键长的变化(见图1-3)。伸缩振动是原子间在直线上有节奏地运动，原子间的距离不停地增大或减少。第二类是弯曲振动，导致了键角的变化(见图1-4)。这类振动有时也称作变形振动、剪切振动、摇摆振动或扭绞振动等。

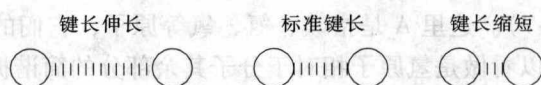


图 1-3 伸缩振动示意图

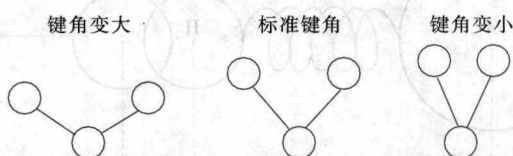


图 1-4 变形振动示意图

这两类振动有很多变化。伸缩振动可以是对称的或不对称的，变形振动可发生在分子的平面上或分子的平面外，剪切振动类似一把剪刀的运动，摇摆振动两个原子在相同的方向上运动。

以烃类化合物的亚甲基为例来说明对称的伸缩振动和不对称的伸缩振动。如图1-5所示，箭头表示原子的运动方向，不对称伸缩振动的波数比对称伸缩振动的波数大，也即其能量比对称的伸缩振动能量大。

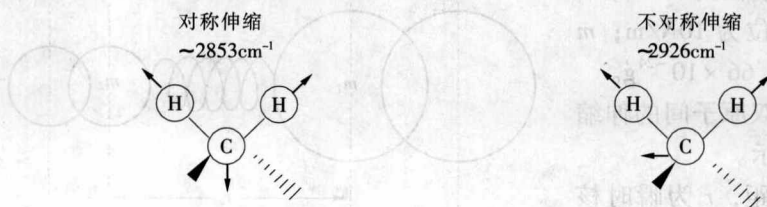


图 1-5 CH_2 的对称和不对称伸缩振动示意图

同样我们用亚甲基的例子来说明变形振动，见示意图1-6。

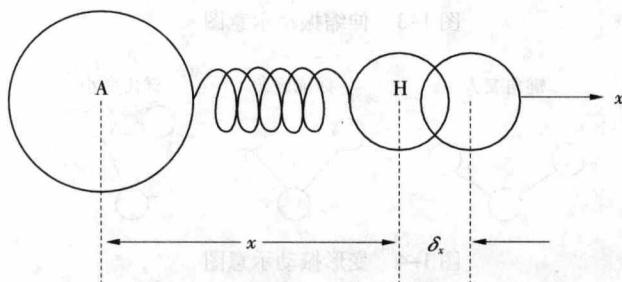
图 1-6 CH₂ 的剪式和摇摆振动示意图

由图 1-5、1-6 可看出，伸缩振动的波数比变形振动的波数大很多，所以其能量也很大。

一种物质只能吸收一组特有频率的红外光，从而组成红外光谱。物质的红外光谱就如同一个人的指纹，每一种物质都有它特有的红外光谱。

1.2.3 分子振动频率

分子中成键原子间的振动，可以近似地用经典力学模型来描述。最简单的情况是 A—H 键的伸缩振动（见图 1-7）。这里 A 是指碳、氮、氧等原子，它们的质量与氢原子相比是相当大的，这种振动可以看做是氢原子相对于分子其余部分的简谐振动。



其中 δ_x 表示振幅

图 1-7 简谐振动示意图

由此可以导出用波数表示的振动频率为

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad 1-5$$

式中， c 是光速，单位为 cm/s ； K 为键的力常数，单位为 10N/m ； m 为氢原子的质量， $1.66 \times 10^{-24}\text{g}$ 。

对于一般成键双原子间的伸缩振动，如图 1-8 所示。

r_c 为平均核间距， r 为瞬时核间距，导出振动频率表达式为

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad 1-6$$

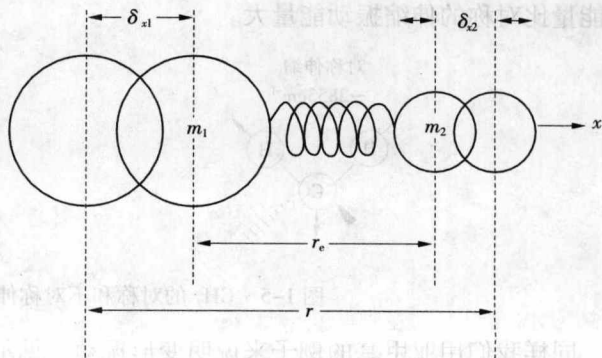


图 1-8 成键双原子间的伸缩振动示意图

式中, M 是质量为 m_1 和 m_2 两原子的折合质量, 计算式为

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad 1-7$$

由式 1-7 可看出, 分子中键的振动频率是分子的固有性质, 只与成键原子的质量和键的力常数有关。力常数是键的属性, 与键的电子云分布有关, 代表键发生振动的难易程度。折合质量相同, 力常数大的, 基本振动波数就大。由于氢的原子质量小, 故含氢原子的单键伸缩振动波数均出现在中红外的高频区; 由于双键的力常数大, 羰基的伸缩振动波数与碳氧单键的振动波数相比, 出现在高频区。

经典力学导出的波数计算式为近似式。因为振动能量变化是量子化的, 分子中各基团之间、化学键之间会相互影响, 即分子振动的波数与分子结构(内因)和所处的化学环境(外因)有关。

各种键的伸缩振动力常数的统计数据列于表 1-1。

表 1-1 各种键的伸缩振动力常数 K ($\times 10\text{N/m}$)

键	K	键	K	键	K
F—H	97	$\equiv\text{C—H}$	59	$\text{—C}\equiv\text{N}$	180
Cl—H	48	$\begin{array}{c} \\ =\text{C—} \end{array}$	51	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	120
Br—H	41	$\begin{array}{c} \\ \text{—C—H} \end{array}$	48	$\text{—C}=\text{O}$	150
I—H	32	$\text{—C}\equiv\text{C—}$	156	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C—O} \\ \diagdown \end{array}$	54
O—H	77	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \end{array}$	96	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C—F} \\ \diagup \end{array}$	59
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N—H} \\ \diagup \end{array}$	54	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \equiv\text{C—C} \\ \diagup \end{array}$	52	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C—Br} \\ \diagup \end{array}$	36
$\text{—S—H(H}_2\text{S)}$	43	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{—C—C} \\ \diagup \end{array}$	45	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C—Cl} \\ \diagup \end{array}$	31
				$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C—I} \\ \diagup \end{array}$	27

按照经典的力学模型计算, 羰基伸缩振动频率是 1723.7cm^{-1} , 这 and 实际检测的红外光谱是吻合的。这种计算虽然过于粗略、简化, 但可以增强我们对分子振动频率变化规律的理解。

1.2.4 分子振动的基频、合频和热带

正常情况下, 分子多数处于振动基态, 因此, 分子吸收电磁波后, 主要发生振动基态

到第一激发态的跃迁。这种跃迁的吸收频率称为基频。有机物的红外光谱的基频谱带大都出现在 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 的范围，最高的吸收频率是在 3958cm^{-1} 处的 H—F 伸缩振动谱带。

实际上，分子的振动不是严格的谐振，其振动如图 1-9 所示，图中虚线部分表示谐振子振动位能曲线，水平线表示各振动量子数所对应的能级。由图可知，成键两原子振动位能曲线与谐振子的位能曲线在高级能级产生偏差，而且位能越高，这种偏差越大。

非谐性振动基频

$$\nu_j = \nu - 2\nu\chi \quad 1-8$$

χ 为非谐振系数，数值较小，一般为正。

振动基态到第二激发态的吸收称为倍频，又称为泛频。

非谐性振动倍频

$$\nu_0 = 2\nu - 6\nu\chi \quad 1-9$$

倍频比谐振子基态的二倍低 $6\nu\chi$ ，因跃迁的几率很小，一般倍频谱带较弱。图 1-1 中甲苯的泛频谱带出现在 $2000 \sim 1650\text{cm}^{-1}$ 范围，是 C—H 面外和 C=C 面内变形振动的泛频吸收，虽然强度很弱，但它们的吸收面貌在表征芳核取代类型上有一定的作用。由振动基态也可能跃迁到第三激发态，但强度就更弱了。

另外，多原子分子的振动不是严格谐性的，各种振动模式的能级间可能相互作用。当电磁波的能量正好等于两个基频跃迁能量的总和时，则可能同时激发两个基频振动到相应的激发态，这种吸收称为合频。合频吸收谱带的强度比倍频更弱。

差频的吸收过程实际上是一个振动状态由基态跃迁到激发态，同时另一个振动状态由激发态回到基态的过程。在正常情况下，处于激发态的分子很少，所以差频谱带的强度较合频更弱。合频与差频统称为合频。跃迁也可能在第一激发态和第二激发态之间发生，这种情况所产生的谱带称为“热带”。按 Boltzmann 分布定律，分子处于第一激发态和基态数目之比为

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-(E_1 - E_0)/kT} = e^{-1.44\nu/T}$$

在常温(298K)下，当吸收谱带出现在 400cm^{-1} 左右时，这个比值仅占 20%。随着振动频率升高，激发态分子数下降，吸收谱带出现在 800cm^{-1} 左右时，这个比值仅占 2%。可见“热带”的强度是很小的，温度则略有升高。由于振动的非谐性，热带的频率比相应的基频频率低一些，一般被基频掩盖而导致基频谱带变宽，很少能单独观察到。

1.2.5 多原子分子振动光谱和振动的简并

1.2.5.1 振动的理论数

分子中的每一个原子都有三个自由度。一个由 N 个原子组成的分子，应有 $3N$ 个自由度，除去其中包括的三个平动自由度、三个转动自由度，一般非线型分子应有 $3N - 6$ 个振动自由度。在线型分子中，不会有沿分子轴的转动，非线型分子中沿轴的转动在线型分

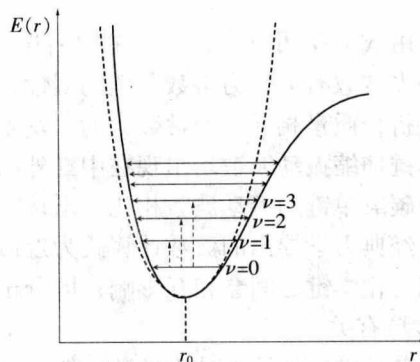


图 1-9 非谐性振子的位能和能级跃迁
(虚线为谐振子的位能曲线)

子中相应地变为弯曲振动。所以，线性分子的振动自由度增加一个，为 $3N - 5$ 个。每个自由度对应一个红外基频吸收，如 H_2O 是非线性分子，有 3650cm^{-1} 、 1595cm^{-1} 、 3750cm^{-1} 三个基频吸收谱。

1.2.5.2 简并

线型的 CO_2 分子有 4 个振动数，但实际上在光谱中只出现 3 个吸收光谱，有 2350cm^{-1} 、 1340cm^{-1} 、 666cm^{-1} 三个吸收光谱，其原因是在 666cm^{-1} 处有两种不同方向的变形振动，振动频率相同，出现了二重简并。苯由 12 个原子组成，理论上应有 30 个振动自由度，但其红外光谱中仅出现 9 个吸收光谱，存在多重简并。可见它们的红外光谱不一定都出现与计算的简并振动数目相同的吸收谱带。倍频、合频的产生将使振动谱带数目增加，而振动的简并以及振动的红外非活性又导致表观的谱带数目减少。

1.2.6 影响吸收谱带强度的因素

1.2.6.1 跃迁几率

在可能发生的振动能级跃迁中，吸收谱带的强弱取决于跃迁几率的大小。从基频到第一激发态的跃迁几率最大，所以基频谱带比相应的倍频、合频谱带的强度高。

1.2.6.2 偶极矩

基频吸收谱带的强度取决于振动过程中偶极矩变化的大小。按照经典的电磁理论，为使体系能够发射或吸收电磁波，体系的电偶极矩在跃迁过程中要有变化。量子力学也证明，仅当两个状态能级之间的跃迁电偶极矩不为零时，它们之间的跃迁才伴随有电磁波的发射和吸收。

只有具有极性的键在振动过程中出现偶极矩的变化，在键周围产生稳定的交变电场才能与频率相同的辐射电磁波作用，从而吸收相应能量使振动跃迁到激发态，得到振动光谱。这种振动称为红外活性振动，高极性键的振动，产生强度大的吸收谱带，如羟基、羰基、硝基等强极性基团都具有很强的红外吸收谱带。一些对称性很高的分子如 $\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R}$ 两边取代基相同，重键的伸缩振动没有偶极矩的变化，不发生红外吸收，称为红外非活性的振动。

CO_2 分子的不对称伸缩振动谱带 2350cm^{-1} 是红外活性的，而对称伸缩振动谱带 1340cm^{-1} 是红外非活性的。具有中心对称的反式 1,2-二氯乙烯分子的双键伸缩振动谱带 1580cm^{-1} 是红外非活性的，顺式 1,2-二氯乙烯分子的双键伸缩振动则是红外活性的。在多原子分子中，各种振动模式的红外活性和非活性是由分子结构及其振动模式所具有的对称性所决定的，这种关系构成对称性选择定则。

1.2.6.3 吸收谱带强度表示方法

常用的谱带强度单位为透过率 T 或吸收度 A ，用透过样品的光强度 I 与入射光强度 I_0 表示，即

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad 1-10$$

则

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \lg\left(\frac{1}{T}\right) \quad 1-11$$

测得一个谱带的透过率, 可以计算出这个谱带的吸收度

$$A = \lg\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad 1-12$$

式中, T_0 为基线的透过率。

在单色光和稀溶液的实验条件下, 溶液的吸收遵从 Beer-Lambert 定律, 吸收度与溶液的浓度 c 和吸收池的厚度 l 成正比, 即

$$A = \epsilon lc \quad 1-13$$

式中, ϵ 为摩尔吸收系数, l 的单位为 cm, c 的单位是 mol/L。

ϵ 表示被检测物质分子在某波段对辐射光的吸收性能, 为谱带绝对强度的标度。 $\epsilon > 100$ 表示吸收谱带很强(vs); $100 > \epsilon > 20$, 强吸收谱带(s); $20 > \epsilon > 10$, 中强吸收谱带(m); $10 > \epsilon > 1$, 弱吸收谱带(w); $1 > \epsilon > 0$, 吸收谱带很弱(vw)。

公式 1-13 也是红外定量分析的基础。

1.3 傅里叶变换红外光谱仪

红外光谱仪已成为分析化学中应用最广的仪器之一, 到目前为止, 红外光谱仪已发展到了第四代。第一代是棱镜式色散型红外光谱仪, 对温度、湿度敏感, 对环境要求高。20 世纪 60 年代出现了以光栅代替色散棱镜的第二代光栅型色散式红外光谱仪, 提高了仪器的分辨率, 增大了测量波段, 降低了环境要求。到 20 世纪 80 年代初, 计算机化的光栅型红外光谱仪得到很大发展, 使数据处理和操作更为简便。20 世纪 70 年代发展起来的干涉型红外光谱仪, 是红外光谱仪的第三代, 它的工作原理和色散型完全不同。它具有宽的测量范围、高测量精度和高的分辨率, 以及极快的测量速度。干涉型仪器的代表是傅里叶变换红外光谱仪, 具有优良的特性, 完善的功能, 目前已基本取代色散型红外光谱仪。20 世纪 70 年代末发展起来的激光红外光谱仪, 能量高, 单色性好, 具有极高的灵敏度, 可调激光既作光源又省去了分光部件, 这类第四代红外光谱仪将成为今后研究的重要方向。

傅里叶变换红外光谱仪(简称 FTIR 光谱仪)和其它类型红外光谱仪一样, 都是用来获得物质的红外吸收光谱, 但测定原理却不相同。在色散型红外光谱仪中, 光源发出的光先照射试样, 而后再经分光器(光栅或棱镜)分成单色光, 由检测器检测后获得光谱。但在傅里叶变换红外光谱仪中, 首先是把光源发出的光经迈克尔逊干涉仪变成干涉光, 再让干涉光照射样品。经检测器仅能获得干涉图, 得不到我们常见的红外吸收光谱。实际吸收光谱是由计算机把干涉图进行傅里叶变换得到的。

从两类红外光谱仪原理比较可知, FTIR 有其独特之处, 它与一般色散型红外光谱仪截然不同。FTIR 光谱仪无分光系统, 测量时是应用经干涉仪调制的干涉光。可一次取得全波段光谱信息, 具有高光通量、低噪声、测量速度快等一系列优点。它扩展了红外光谱研究领域, 发展了许多特殊测试技术。

1.3.1 色散型红外光谱仪

图 1-10 是传统的色散型红外光谱仪的原理简图, 通常其光源是陶瓷管, 电加热到

1200℃，产生的红外光的波数在中红外区(4000 ~ 200 cm^{-1})；通过一个平面反射镜和两个凹面镜，产生两束分别聚焦到样品和参比的红外光。样品仓中的样品会吸收部分红外光。光路中只用反射镜而不用透镜，避免透镜对光的吸收。由斩光器来控制参比光和样品光线进入光路系统，由色散棱镜来选择光的波长。由凹面镜反射到热电偶检测器来检测。

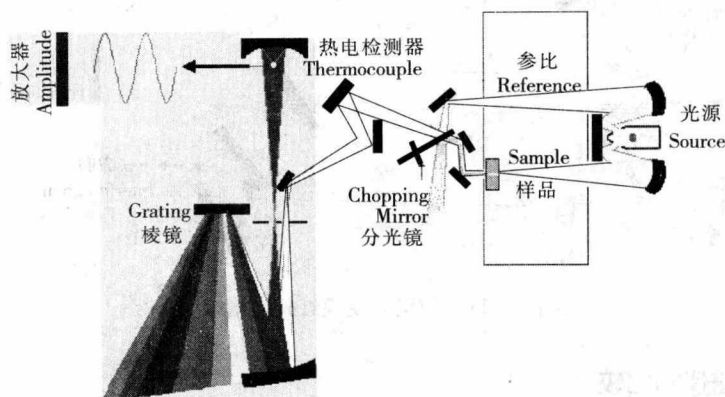


图 1-10 传统的色散型红外光谱仪

样品不发生红外吸收时，两束光具有相等的强度，在检测器上产生相等的光电效应，不给出交变信号；当测试光路的光因样品吸收而减弱时，两束光路的光能量不相等，到达检测器的光强度以斩光器的旋转频率周期交替变化，检测器也随之输出相应的交变信号。这种交变信号经放大系统放大，和参比光进行比较，最终形成红外吸收光谱。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱仪

傅里叶光谱方法利用干涉图和光谱图之间的对应关系，通过测量干涉图和对干涉图进行傅里叶积分变换的方法来测定和研究光谱图。与传统的色散型光谱仪相比较，傅里叶光谱仪可以理解为是以数学方式对光谱信息进行编码的摄谱仪，它能同时测量、记录所有谱元的信号，并以更高的效率采集来自光源的辐射能量，从而使它具有比传统光谱仪高得多的信噪比和分辨率；同时它的数字化的光谱数据，也便于数据的计算机处理和演绎。正是这些基本优点，使傅里叶变换光谱方法发展到目前红外和远红外波段中最有力的光谱分析工具，并向近红外、可见和近紫外波段扩展，并与荧光、喇曼散射等其它光谱技术相结合。它的研究、开发和应用已经形成了光谱学的一个独立分支——傅里叶变换光谱学，或称干涉光谱学。

图 1-11 是傅里叶变换红外光谱仪的结构和原理图。傅里叶变换红外光谱仪由固定平面镜、分光器和可调凹面镜组成傅里叶变换红外光谱仪的核心部件——迈克耳逊干涉仪。由光源发出的红外光经过固定平面反射镜后，由分光器分为两束：50%的光透射到可调凹面镜，另外 50%的光反射到固定平面镜。可调凹面镜移动至两束光光程差为半波长的偶数倍时，这两束光发生相长干涉，干涉图由红外检测器获得，经过计算机进行傅里叶变换处理后得到红外光谱图。

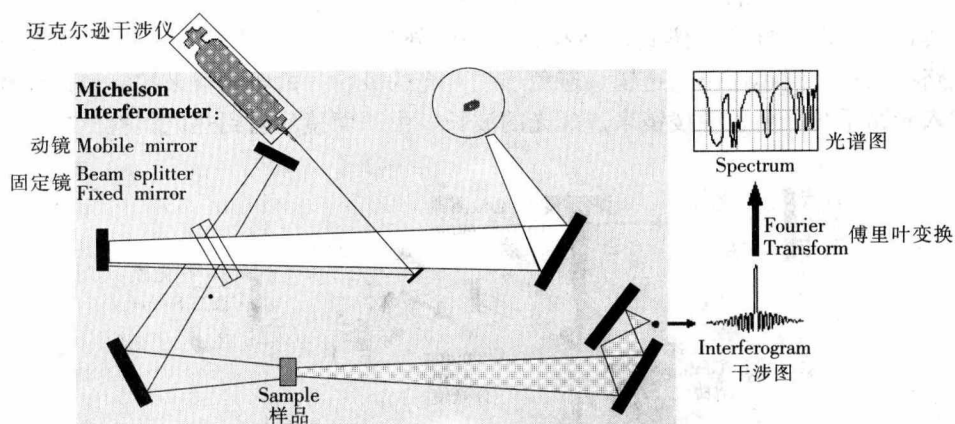


图 1-11 傅里叶变换红外光谱仪

1.3.3 两种光谱仪的比较

目前,光栅型红外分光光度计已被傅里叶变换红外光谱仪所取代。与光栅型相比,傅里叶变换红外光谱仪的特点如下:

1. 扫描速度极快

傅里叶变换仪器是在整个扫描时间内同时测定所有频率的信息,一般只要 1s 左右即可。因此,它可用于测定不稳定物质的红外光谱;而光栅型红外光谱仪,在任何一瞬间只能观测一个很窄的频率范围,一次完整扫描通常需要 10s 左右。

2. 具有很高的分辨率

通常傅里叶变换红外光谱仪分辨率达 $0.1 \sim 0.005 \text{ cm}^{-1}$,而一般棱镜型的仪器在 1000 cm^{-1} 处其分辨率有 3 cm^{-1} ,光栅型红外光谱仪分辨率也只有 0.2 cm^{-1} 。

3. 灵敏度高

因傅里叶变换红外光谱仪不用狭缝和单色器,反射镜面又大,故能量损失小,到达检测器的能量大,可检测 10^{-8} g 数量级的样品。除此之外,该光谱仪光谱范围宽($1000 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$);测量精度高,重复性好,相对标准偏差(RSD)可达 0.1%;杂散光干扰小;样品不受因红外聚焦而产生的热效应的影响。

1.3.4 新型 FTIR 光谱仪

近年 FTIR 光谱仪发展很快,性能有了很大提高,并发展了很多新功能,为红外光谱技术的发展提供了良好条件。各公司在生产通用型 FTIR 光谱仪的同时,还生产了许多专用型 FTIR 光谱仪。如 Nicolet 公司生产了汽车尾气分析专用 FTIR 光谱仪 REGA7000 及半导体材料测试专用 FTIR 光谱仪 ECO-1000。它可进行硅外延厚度、硅中的碳和氧、玻璃中的硼和磷、氮化层中的氢等的分析,以及衬底、光刻胶和半导体材料的化学分析。BIO-RAD 公司和 Nicolet 公司还生产了专用的 FTS-7 油分析仪和 8210E 油分析仪,可用于测定润滑油中的抗氧化剂、痕量水及其它含羟基化合物、复杂的氧化硝化产物等。使用水平 ATR 分析仪测一个油样仅需 1min 即可得到定量结果。配上快速进样装置,每小时可分析

45 ~ 60 个样品。许多公司还生产了专用的气体分析仪，如 Nicolet 公司的 8220 型气体分析仪、BIO-RAD 公司的 FTS-7 型气体分析仪等。

1.4 实验技术和数据处理

为获得高质量的红外图谱，合适的样品制备方法是很重要的。制备任何样品都必须注意两点，即样品的厚度或浓度选择应适当，使基团的吸收谱带的透过率处于 20% ~ 60% (吸收度 0.7 ~ 0.2) 的范围内，最强吸收谱带的透过率在 0 ~ 20% 之间。样品过厚，主要谱带都吸收到顶，彼此连成一片，看不清准确的谱带位置和精细结构；样品太薄，则很多中等强度和弱的谱带轮廓模糊，失去了谱带的特征。其次样品要尽量干燥，不应含有游离水分，微量水的存在不仅影响谱带位置、形状，改变谱图全貌，而且会腐蚀吸收池的盐片。

1.4.1 液体样品

液体样品常在光程为 0.01 ~ 1mm 的液体池中测量，液体厚度要根据样品吸收强度的大小选择。液体池由两片对红外光透明的圆形盐片和与盐片大小相同的圆形金属片及垫片构成，现在常为可拆调式。结构鉴定中一般使用可调式液体池，用时加一滴样品放在窗片上，配上垫片，旋紧螺丝，即可放在样品室内测量。垫片有厚有薄，可以随时拆换以控制光程的长短。对于吸收强度很大的样品，也可不加垫片，加样品在两盐片之间，即形成 0.01mm 甚至更薄的薄膜层。测定低挥发性的样品，可以不必使用液体池，直接将样品滴加在两盐片之间，固定在夹具上即可。

装样品时，池内部不能出现气泡，以免谱图中出现干涉条纹。很多棱镜材料都可用作窗片，根据它们的透光性质和样品要求适当选用。一般使用最多的是氯化钠或溴化钾晶片，对这些盐片有腐蚀作用的样品，应改用氯化银或 KRS-5 晶片。

在做定量分析的实验中，多配成一定浓度的溶液进行测量。以液体纯样作定性分析时，对一些吸收很强的样品，采用调整池厚的办法仍得不到满意的谱图，或由于分子间的作用很强，在谱带特征性丧失的情况下，也需要改用溶液进行检测。有些固体或气体样品用溶液形式测量比较方便，所以处理溶液样品是红外光谱技术中经常碰到的。

进行红外光谱测定的溶液，选择适当的溶剂是最为重要的。要求所选溶剂除对溶质有较大溶解度外，还应具有对所研究的红外区透明、不腐蚀窗片和对溶质没有化学作用以及无显著的溶剂效应。

在溶液样品中，溶剂总是大量的，所以溶剂本身的吸收谱带很强。最常用的是氯仿、四氯化碳和二硫化碳。一般溶剂的吸收状况示于图 1-12。

由图 1-12 可以看到，用任何溶剂配成的溶液都存在溶剂的干扰，不能一次获得样品的整个谱图。为能看到样品的光谱全貌，可以用多种溶剂分别配成溶液进行测定。如用二硫化碳溶液检测 600 ~ 1350 cm^{-1} 区域，用四氯化碳溶液检测 1350 ~ 4000 cm^{-1} 区域 (1580 cm^{-1} 附近稍有干扰)，而得到纯溶质的光谱。

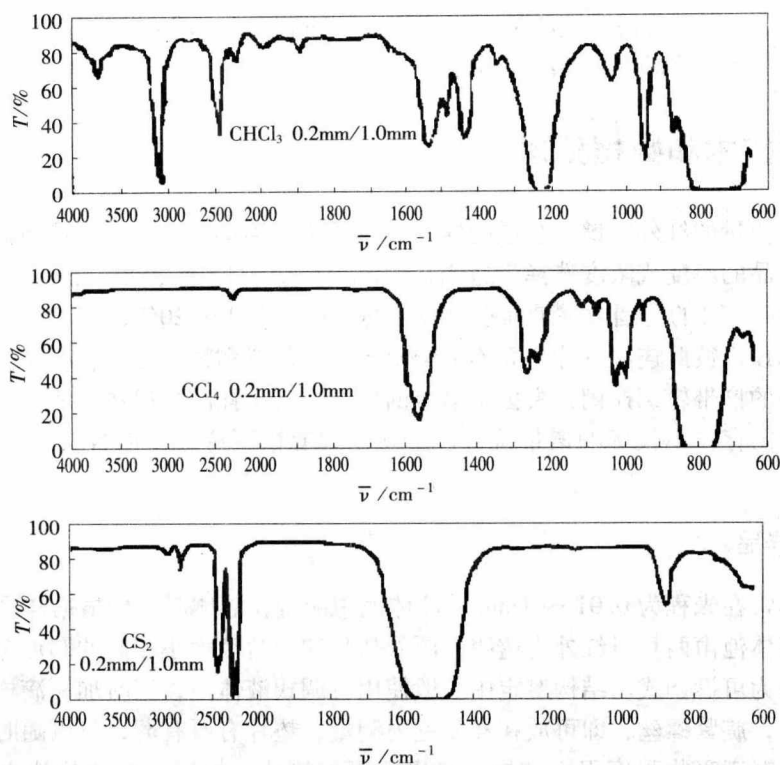


图 1-12 氯仿、四氯化碳和二硫化碳的红外光谱图

溶液的定量分析要用固定式液体池。应该先精确测量它的厚度，为此，常采用测干涉条纹法。将空的液体池放在测试光路上扫描，即可记录得到一组等距离的干涉条纹，如图 1-14 所示为两个不同厚度液体的干涉条纹。在一定的波数范围内 ($\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1$) 扫描出现 n 个干涉条纹，液体池的厚度 l (cm) 可由式 1-14 计算：

$$l = \frac{n}{2} \left(\frac{1}{\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1} \right) \quad 1-14$$

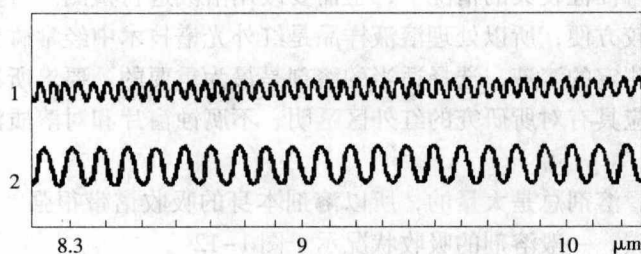


图 1-13 空液体池的干涉条纹图

为准确测量池厚，可选择不同频率范围的条纹，重复计算几次，所得结果误差应小于 0.2%。这种测量池厚的方法适用于池厚为 0.1 ~ 0.001 cm。池太厚则条纹过密，分辨不清；池太薄条纹将发生变形，测不准。在进行定量分析时，固定池的厚度要经常用测干涉条纹法校正。

1.4.2 固体样品

检测固体样品红外光谱可以用溶液法,更常使用的是压片法、浆糊法和薄膜法。压片法是将固体样品与金属卤化物晶体(大多数采用溴化钾)混合压制成薄片进行检测。方法为将干燥的溴化钾粉末 100 ~ 200mg 与 1 ~ 2mg 干燥样品混合,用玛瑙研钵在干燥环境中研磨,研细混匀后转移到模具中,放好压杆,抽空几分钟,再放到油压机上以 1MPa 的压力,保持 5min,即可得到透明的薄片。

压片法的优点是可用于大部分固体样品,并能获得纯样品的谱图。须注意的是,溴化钾等盐容易吸水,即使经干燥处理也难免在 3450cm^{-1} 和 1630cm^{-1} 附近出现水的吸收谱带。对于离子型样品,如羧酸、酚、胺等可能会发生离子交换作用而产生相应的杂质谱带。

浆糊法是先将样品研细,再与糊剂如石蜡油等混合研磨成浆糊状,然后采取与液体样品相同的方法进行检测。

石蜡油为正构烷烃的混合物,在四个光谱区有明显吸收;在 $3000 \sim 2850\text{cm}^{-1}$ 、 1465cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 和 720cm^{-1} 附近有吸收。所以用石蜡糊法不能考察饱和碳—氢键的吸收情况,若要这部分光谱,可用六氯丁二烯作为糊剂,再做一张光谱图。两张光谱图并在一起,即可得到样品完整的吸收谱图,如图 1-14 所示为六氯丁二烯红外光谱图。

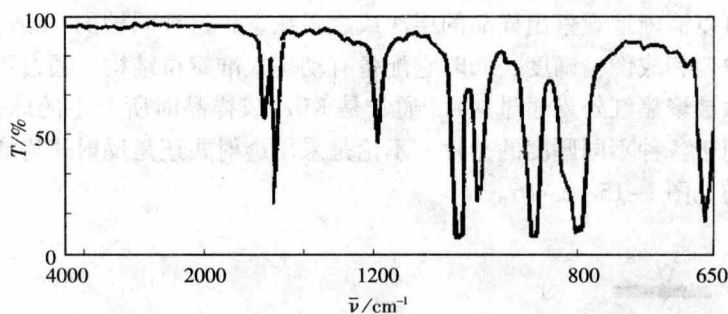


图 1-14 六氯丁二烯红外光谱图(0.03mm)

1.4.3 气体样品

气体样品的测试需放在特制的气体池中进行。气体池为带有两个活塞支管的玻璃管,两端配有对红外光透明的窗片,一般光程为 10cm。测量气体样品时,先用真空系统抽出气体池内部的空气,然后充入一定压力的气体样品。为了测得稀薄气体的振—转光谱,可以向气体池中加入一定压力的惰性的红外非活性气体,如氮气、氦气,这样也便于保持池内的恒定压力。分析低浓度气体或检测空气污染时,要使用长光程的气体池,有的需要长达几十米,可以通过反射镜在池内多次反射来实现。

1.4.4 特殊的样品制备技术

1.4.4.1 显微红外技术

20 世纪 40 年代末期,在美国实验室推出了简单的红外显微镜装置,并把它与色散型红外分光光度计相连接,组成了最早的显微红外光谱仪。其光谱范围为 $5000 \sim 667\text{cm}^{-1}$,

样品被测定的范围为 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 。第一台商品红外显微镜于 1950 年问世，随后，仪器制造厂商又相继推出了红外光谱仪显微镜附件，以及既能利用电子计算机技术存储红外光谱，又能进行扣除背景的单光束型显微红外光谱仪。但是，由于色散型红外光谱仪本身的缺点，早期的显微红外技术并没有很快获得成效。

20 世纪 70 年代，世界上研制并生产出第三代红外分光光度计商品——傅里叶变换红外光谱仪，红外显微镜制作技术也日益成熟。1983 年，美国 Spectra Tech. Inc. 设计并制造出世界上第一台商品傅里叶变换红外显微镜。将红外显微镜与傅里叶变换红外光谱仪相连接，便组成一台透射/反射两用型显微红外光谱仪。随着电子计算机技术的飞速发展和制作成本的降低，以及红外显微镜制作的更新换代，使得显微红外光谱仪日益受到广大用户的欢迎，它在生物学、医学、矿物学、材料科学和法庭科学诸领域都获得了成功的应用。

傅里叶变换红外显微镜(以下简称红外显微镜)按其光路系统的不同，一般分为同轴光路系统(on-axis optics)显微镜和非同轴光路系统(off-axis system)显微镜两大类。

非同轴光路系统红外显微镜是较早推出使用的一类红外显微镜商品仪器，具有透射式和反射式两种操作功能。同轴光路红外显微镜是新推出的一类红外显微镜。在同轴光路的红外显微镜中采用了一个同轴的 Cassegrainian 聚光镜系统，实践证明，这个 Cassegrainian 聚光镜对 FTIR 红外显微镜是非常适宜的，因为它能方便地提供均衡的红外光，在观测样品的形态时，可以清晰地观察出样品的层次或边界状态，这种同轴的 Cassegrainian 聚光镜系统具有最小像差和成像精确度，同时它配备有动态式准定位结构。通过可变补偿的调节可以有效地消除被聚焦红外光通过盐片(通常是 KBr)或样品时所产生的球面像差。因此，它能很好地适用于各种不同厚度的盐片。不论是采用透射式还是反射式均能得到满意的红外光谱，其结构见图 1-15、1-16。

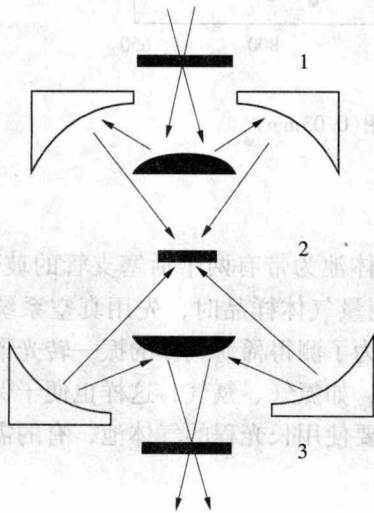


图 1-15 透射式红外显微镜光路图

1—上光阑；2—样品；3—下光阑

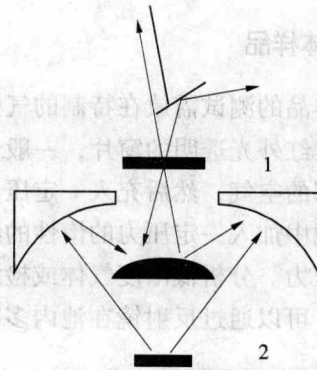


图 1-16 反射式红外显微镜光路图

1—光阑；2—样品

新一代傅里叶变换红外显微镜采用同轴光学系统结构，Cassegrainian 光学物镜和 Cassegrainian 光学聚光器是同轴将红外光束聚焦在样品上，由于能获得非常尖锐的聚焦

点,因此样品分析微区的分辨率大大提高,尤其是对透射式红外显微镜,几乎可100%地利用来自光学台的红外干涉光束的能量,从而显著提高了光谱的信噪比,即提高了仪器的灵敏度。

红外显微镜是显微技术和光谱技术相结合的现代微量分析仪器。它具有以下特点:

①利用红外显微镜中的光学显微镜,在可见光观测条件下,调节可变光阑的狭缝大小,可有效地选择测试样品中某一微区,让来自FTIR光学台的干涉红外光经聚焦调制后通过样品的微区(透射或反射式)进行红外光谱分析。

②对于非均相的混合物样品,不需要先进行化学法分离,便可通过红外显微镜选择各单一成分,直接测定混合物中每一单组分的红外光谱,从红外光谱库进行检索,方便地鉴定出各单组分的结构和种类。

③制样方法简便。在进行微量样品的红外光谱测定时,微型制样技术非常重要,通常采用压片法(微型压模法、二次压片法、无模具微量压片法等)、糊状法和高压金刚石微量采样等技术,而红外显微镜测试样品时,多数条件下无需制样。对于薄膜状的固体样品,只需将它置于样品台上,如样品能透红外光,便可用透射式红外显微镜,测定红外光谱。不易透光时,则改用反射式红外显微镜测量;对于微量固体样品,只需将它放在溴化钾晶片上,使用反射式红外显微镜,就能方便地测定其红外光谱;对于多组分的样品,也不需要预先分离,可以通过可见光显微镜选择多组分样品中的单组分部位,然后用反射式红外显微镜测定样品中单组分部位的红外光谱。

④无损检验。在通常情况下,经过红外显微镜测试的样品能保持其原来的形态及晶体结构,属于无损检验方法。由于测试前未经制样处理,测试后样品也未受到污染,因此样品能继续用于其它分析。尤其是在法庭科学领域,既满足了保留原始物证的需要,也可以通过多种仪器分析手段,获得更多的样品结构信息。

⑤柔性电路粘结失效的检测。柔性电路是用印刷法将仅有几微米厚的电路图形制作在塑料基片上的一种重要电气元件,其导电层由起粘结和结构作用的高分子树脂以及起导电作用的银粒组成。若导电体粘结不好甚至局部剥脱,就会产生粘结失效。由于失效部分通常由破坏性的剥离试验发现,且面积、质量均非常小,缺乏适当的分析仪器和分析技术,因此,查找失效原因是非常困难的。由于表面层的反射谱效果不好,透射谱不能采集或不能显示界面

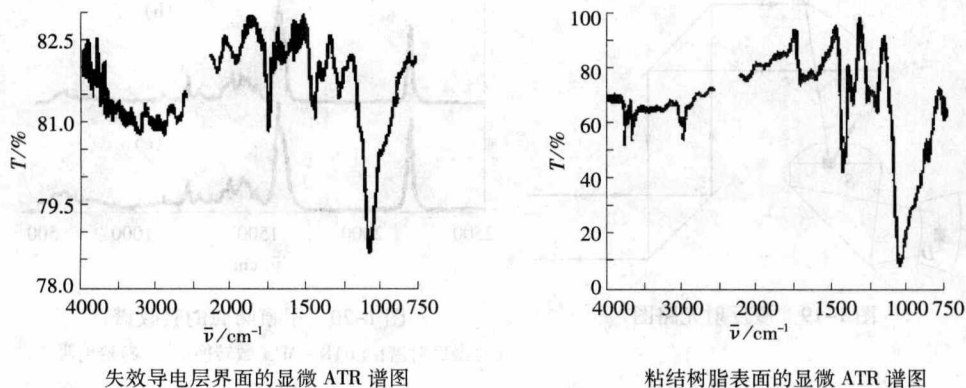


图 1-17 树脂的红外光谱图

层特有的信息,故选用显微 ATR 附件采集样品的微区红外光谱,其光谱图如图 1-17 所示。

1.4.4.2 固定镜反射吸收光谱

对于易于在表面形成膜样的样品,可以用固定镜附件进行制样,红外光通过样品层,经反射两次通过样品层吸收样品信息后到达检测器。样品膜的厚度在 $15\mu\text{m}$ 左右,如图 1-18 所示。

该方法对于乳液样品特别适用。

1.4.4.3 漫反射技术

当光线照射到样品上时,一部分光在样品表面产生镜面反射(光线反射角等于入射角,即满足反射定律),另一部分光经折射进入样品内部,在样品内部与样品分子作用而发生反射、折射、散射和吸收现象,最后光线由样品表面辐射出来,辐射出来的光由于散向空间各个方向而被称为漫反射。由于漫反射光曾进入样品内部与样品分子发生作用,因此漫反射光载有样品分子的结构信息,这是漫反射光谱技术工作的基础。

漫反射技术特点是,增加样品表面粗糙度,镜面反射的光减少,漫反射的光增加。漫反射光路图如图 1-19 所示。在测量漫反射光谱时要尽量消除镜面反射的影响。在中红外区,由于色散型红外仪器的光通量小以及红外检测器的低灵敏度限制了漫反射技术的发展。而傅里叶变换红外光谱仪高光通量和高信噪比的优点,结合高效收集光学漫反射附件的发展,使红外漫反射技术得到了广泛的应用。

漫反射光谱有两种表示方法,一种是用漫反射率(漫反射光与入射光强度之比)来表示,另一种用 K-M 函数来表示。图 1-20 给出了甲氰咪胍的漫反射光谱,从图中可看出, K-M 函数表示得到的漫反射吸收光谱图与透射吸收谱基本一致。K-M 转换由通常的红外光谱软件的 K-M 转换功能自动完成。

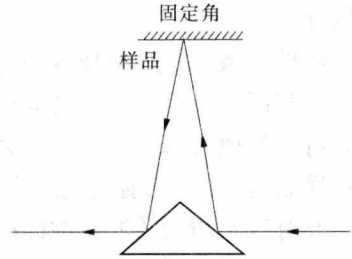


图 1-18 固定镜反射示意图

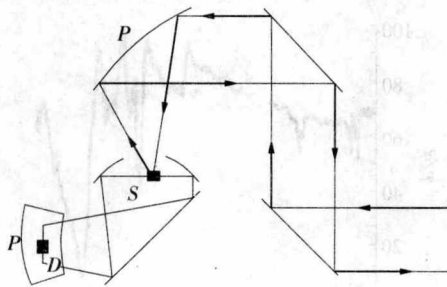


图 1-19 漫反射光路图

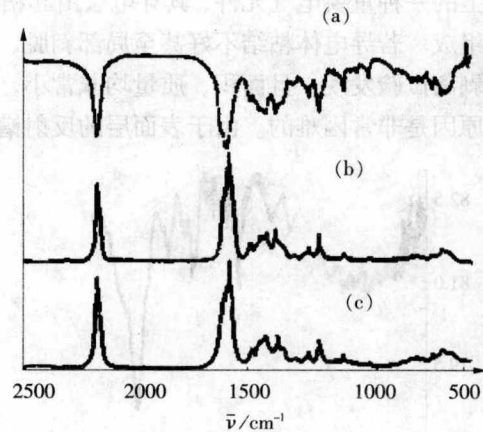


图 1-20 甲氰咪胍的吸收谱

(a)漫反射谱; (b)K-M 函数转换谱; (c)透射吸收谱

漫反射技术主要用于测量粉末样品和混浊的液体,对粉末样品几乎不需要样品制备。由于上述优点,在煤和矿物等难于用压片法测量的样品的红外光谱研究中得到广泛应用。

将待测样品在合适的基质中稀释，能够有效地消除镜面反射，避免产生吸收峰饱和现象，从而获得较高质量的漫反射谱。稀释基质应在所研究的波数范围内对 IR 光无吸收且有较高的反射能力，常用稀释基质为 KCl 和 KBr 等。卤化钾与样品的质量比一般在 11:20 ~ 1:10 之间。测试时将卤化钾与样品混合研磨，装入样品池即可测得混合粉末的漫反射谱，将该谱与卤化钾粉末的漫反射谱（背景谱）相比就得到了样品的漫反射光谱。样品的吸光系数 K 与粉末样品浓度 c 成正比，这是漫反射光谱定量分析的依据。卤化钾反射谱与粒子尺寸有关，粒径越小，测得的漫反射谱质量越好。

1.4.4.4 衰减全反射技术

衰减全反射光谱简称 ATR，又叫内反射光谱。1961 年，衰减全反射红外附件以商品形式出现在市场上。由于受色散型红外光谱仪性能限制，ATR 技术应用的研究领域不甚广泛，在实验室普及率也较低。傅里叶变换红外光谱仪的出现和快速灵敏检测器的利用，使 ATR 技术获得了新生和发展。

对于那些吸收特别强或难以用一般技术制样的化合物，以及不透明的覆盖物，可以用衰减全反射方法获得它的光谱，其原理如图 1-21(a) 所示。在一个棱镜表面紧贴一片样品，当由光源发出的红外辐射经过棱镜到达样品表面时，如这个棱镜材料的折光率比样品的折光率大，且入射角比临界角大，辐射光即发生全反射，这种反射是穿透到样品表面一定深度后再返回表面的。由于样品的吸收，反射光的强度在样品吸收的频率位置相应衰减，可以得到与直接透射吸收相类似的光谱，所以称为衰减全反射光谱，或内反射光谱。

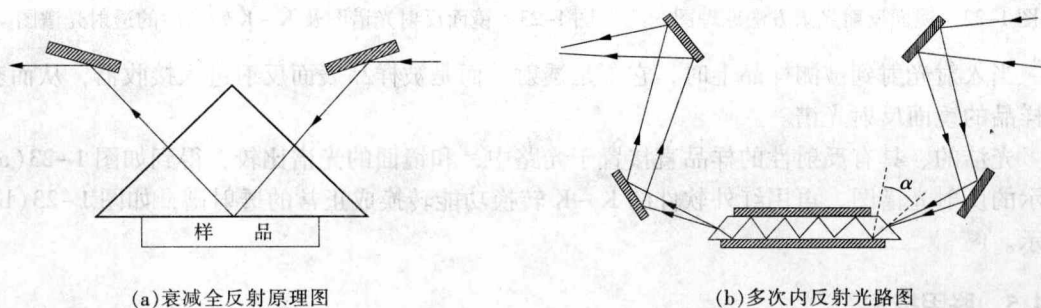


图 1-21 衰减全反射光谱原理

全反射光谱的吸收强度与样品厚度的关系不大，而与样品表面平滑及其与棱镜密合的程度有关。一次反射辐射光的能量衰减相当小，所得光谱较弱，增加反射次数可以增加光的吸收，提高灵敏度。根据这个道理制成如图 1-21(b) 所示的多次内反射附件。用一个梯形的晶体代替棱镜，晶体两边都附有样品，增加梯形晶体的尺寸，即可增加内反射的次数，得到与透射光谱同样满意的谱图。

ATR 谱具有以下特点：红外辐射通过穿透样品与样品发生相互作用而产生吸收，因此，ATR 谱具有透射吸收谱的特性和形状。因谱图数据库中多以透射谱形式出现，ATR 谱的这一特性使它便于与透射谱比较，但由于不同波数区间 ATR 技术灵敏度不同，因此，ATR 谱吸收峰相对强度与透射谱相比较并不完全一致，需要变成正常的透射进行 ATR 转换。红外光谱软件提供这一功能，用户只要选择材料参数即可。

非破坏性分析方法能够保持样品原貌进行测定。常用的有透射光谱，如 KBr 压片法，