

# 红外光谱法

董庆年编

石油化学工业出版社

# 红 外 光 谱 法

董庆年 编

石油化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书从实用角度出发介绍红外光谱的基本概念、红外分光光度计的构造、红外光谱的测绘技术、红外光谱与分子结构的关系以及用红外光谱法对有机物进行定性、定量分析。对红外光谱法在燃料化学工业中的应用也作了介绍。

本书可供生产、科研和教学部门从事红外光谱工作的同志参考。

## 红 外 光 谱 法

董庆年 编

\*

石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

\*

开本  $850 \times 1168^{1/32}$  印张  $9^{8/16}$

字数 257 千字 印数 1—6,400

1977年9月第1版 1977年9月第1次印刷

书号 15063·化123 定价 0.94元

限国内发行

## 前 言

随着红外分光光度计的不断完善和吸收光谱与分子结构关系的进一步探讨，使得红外光谱在各个科学领域中得到了广泛的应用，今天，对于化学工作者来说，在向大自然作斗争的过程中，它已是一个不可缺少的工具。

红外光谱在化学领域中的应用大体说来可分为两大类即：

- 1) 用于分子结构的基础研究；
- 2) 用于化学组成的分析。

在分子结构的基础研究中，红外光谱的功绩最为显著，例如，应用红外光谱可以测定分子的键长、键角，以此推定出分子的立体构型；根据所得的力常数可以知道化学键的强弱；由简正频率来计算热力学函数等。但是红外光谱最广泛的应用还在于化学组成的分析，人们可以根据光谱中吸收峰的位置和形状来推断未知物结构，依照特征吸收峰的强度来测定混合物中各组份的含量，从而解决了生产中出现的一系列问题。例如青霉素结构的红外光谱分析，为大规模地人工合成生产创造了条件；农药“六六六”，其 $\gamma$ 异构体的杀虫效能最大，应用红外光谱法可以定量地从其异构体混合物中检出，从而有效地控制了生产过程；由石油化工而兴起的合成橡胶、合成纤维、合成塑料也都广泛地应用红外光谱来评价单体的纯度，研究聚合机理和测定聚合程度等。其它诸如有机反应的催化机理研究，生物化学中酶和蛋白质的研究，植物化学中中草药有效成份的结构研究以及大气污染的测定等，利用红外光谱法也都行之有效。目前由于计算技术以及其它物理方法的发展，更使它在分析化学中进一步地发挥了作用，红外光谱和色谱、质谱相结合，成功地定性定量分析了复杂的石油馏份就是一例。

(6)

鉴于此，所以自 1963 年我国试制成功双光束自动记录的红外分光光度计以来，至今已成为各科研单位和化工厂常见的仪器之一，红外光谱法在我国社会主义建设事业中已发挥了积极的作用。但国内有关介绍它的专著仍然很少，为满足有关人员的需要，我们编写了“红外光谱法”一书，从实用角度出发，系统地介绍了红外光谱的基本概念、红外分光光度计的构造、红外光谱的测绘技术、红外光谱与分子结构的关系以及用于有机物的定性定量检定等方面的知识，以供生产、科研和教学部门从事红外光谱工作的同志参考。由于编者政治思想水平和业务知识水平所限，谬误之处难免，恳望读者不吝批评指正。

## 目 录

前言 .....	(5)
<b>第一章 红外光谱的基本概念</b> .....	1
第一节 红外光谱的形成和红外区的分类 .....	1
第二节 量子学说和分子内部的能级 .....	2
第三节 分子的转动光谱 .....	4
第四节 分子的振动光谱 .....	7
第五节 分子的振-转光谱 .....	12
<b>第二章 红外分光光度计</b> .....	16
第一节 几个典型红外分光光度计和它们的工作原理 .....	16
一、色散型红外分光光度计(简易型红外分光光度计、精密型红外分光光度计)(16); 二、干涉分光装置——傅里叶变换光谱仪(23)	
第二节 红外分光光度计的组成部分 .....	28
一、红外光源(纳恩斯特灯、硅碳棒)(28); 二、单色器(狭缝、准直镜、色散元件——棱镜和衍射光栅)(29); 三、滤光器(38); 四、检测器(热电偶、电阻测辐射热计、高莱槽)(40); 五、放大器和记录系统(43)	
第三节 影响红外分光光度计测绘质量的因素 .....	45
一、分辨率(45); 二、测量准确度(47); 三、扫描速度(49)	
第四节 红外分光光度计的波数校正 .....	49
第五节 红外分光光度计的维护 .....	53
<b>第三章 红外光谱的测绘和光谱实验室的某些技术</b> .....	55
第一节 气态样品的测绘 .....	56
第二节 液体和溶液的测绘及液槽制备技术 .....	57
一、纯液体样品的测绘(58); 二、溶液样品的测绘(59); 三、氯化钠和溴化钾窗片的抛光(62); 四、固定密封液槽的制作(63); 五、固定密封液槽的厚度测	

(2)

定(64)

第三节	固体样品的测绘 .....	66
	一、粉末法(67); 二、糊状法(67); 三、压片法(69); 四、薄膜法(72); 五、镜反射光谱和衰减全反射(ATR) 技术(74); 六、热裂解法(80)	
第四节	微量样品操作技术 .....	81
第五节	几种特殊测绘技术 .....	86
	一、偏振红外光谱的测绘(86); 二、表面吸附态分子 的红外光谱测绘(89); 三、高温红外光谱的测绘(93) 四、低温红外光谱的测绘(95); 五、包封隔离法(96)	
<b>第四章</b>	<b>红外光谱与分子结构的关系</b> .....	<b>99</b>
第一节	分子的振动分类 .....	99
第二节	饱和烃 .....	102
	一、C—H伸展振动(103); 二、C—H弯曲振动(106); 三、C—C骨架振动(108)	
第三节	烯烃 .....	108
	一、烯烃C=C伸展振动(109); 二、烯烃C—H伸展振 动(111); 三、烯烃C—H弯曲振动(113); 四、环烯(114)	
第四节	芳烃 .....	119
	一、芳烃C—H伸展振动(117); 二、芳烃C—H弯曲振 动(118); 三、芳烃C=C振动(119); 四、倍频和组频 峰(121)	
第五节	叁键和累积双键化合物 .....	121
	一、炔烃(121); 二、腈化物、异腈化物和叠氮化物 (124); 三、丙二烯类和其它累积双键化合物(125)	
第六节	含氧化合物 .....	126
	一、羟基化合物——醇和酚(127); 二、醚及其有关基 团(132); 三、羰基化合物(影响羰基伸展振动的因素; 不同类型羰基化合物的特征吸收——醛、酮、羧酸、羧 酸盐、酯、醌类、酰卤、酰胺、酸酐和二酰基过氧 物)(137)	
第七节	含氮化合物 .....	164
	一、胺、亚胺和胺盐(165); 二、硝基化合物(171);	

	三、亚硝基化合物和脞 (174); 四、硝酸酯和亚硝酸酯(176)	
第八节	有机卤化物 .....	178
	一、氟化物 (178); 二、氯化物 (179); 三、溴化物和碘化物(182)	
第九节	含硼、硅、硫、磷元素的有机化合物 .....	182
	一、有机硼化物 (182); 二、有机硅化物 (187); 三、有机硫化物(192); 四、有机磷化物(197)	
第十节	有机金属化合物 .....	202
第十一节	无机化合物 .....	205
<b>第五章</b>	<b>定性分析</b> .....	209
第一节	已知物的验证和纯度的定性鉴定 .....	210
	一、操作步骤(210); 二、验证光谱图所需注意事项(212)	
第二节	未知物的结构测定 .....	217
	一、分析步骤(217); 二、未知物分析举例(221)	
第三节	几种标准谱图集和红外光谱索引书的简介 .....	226
	一、标准谱图集 (226); 二、常用的几本红外光谱索引书(229)	
<b>第六章</b>	<b>定量分析</b> .....	230
第一节	定量分析原理 .....	230
	一、比耳-朗勃特定律 (230); 二、影响比耳氏定律的因素(样品本身原因、仪器的影响) (233)	
第二节	定量分析前的准备 .....	235
第三节	定量分析方法 .....	237
	一、吸光度 $A$ 的测定(一点法、基线法) (237); 二、简单组份样品的定量分析方法(槽内-槽外法、工作曲线法) (239); 三、复杂组份样品的定量分析(分析方法、举例) (242); 四、红外定量分析的准确度 (245); 五、特殊定量方法(差示法、比例法、内标法) (247)	
第四节	积分强度的应用 .....	253
<b>第七章</b>	<b>红外光谱法在燃料化工中的应用举例</b> .....	255
第一节	和色谱法结合分析化工产品 .....	255



(4)

第二节 红外光谱法在三大合成工业中的应用 .....	259
第三节 红外光谱法用于煤化学结构的研究 .....	271
第四节 红外光谱法在催化研究中的应用 .....	282
结束语 .....	285
参考书目 .....	286
附录 .....	288
I 基团特征频率相关图 .....	288
II 波长( $\mu$ )波数( $\text{cm}^{-1}$ )换算表 .....	294
III 百分透过率( $T$ )与吸光度( $A$ )换算表 .....	299

# 第一章 红外光谱的基本概念

## 第一节 红外光谱的形成和红外区的分类

当用一束红外光（具有连续波长）照射一物质时，该物质的分子就要吸收一部分光能，并将其变为另一种能量，即分子的振动能量和转动能量。因此若将其透过的光用单色器进行色散，就可以得到一带暗条的谱带。如果以波长或波数为横座标，以百分吸收率或透过率为纵座标，把这谱带记录下来，就得到了该物质的红外吸收光谱图。

光谱工作者常常把红外区分成三个区域，即近红外区、中红外区和远红外区。所以这样分类是由于在测定这些区的光谱时所用的仪器不同以及从各区获得的知识各异的缘故。这三个区域所包含的波长和波数范围如表 1-1 所示。

表 1-1 红外区的分类

名 称		波 长 ( $\mu$ )	波 数 ( $\text{cm}^{-1}$ )
近 红 外	照 相 区	0.78~1.3	12820~7700
	泛 音 区	1.3~2	7700~5000
中 红 外	基本振动区	2~25	5000~400
远 红 外	转 动 区	25~300	400~33

近红外区主要用来研究O—H，N—H及C—H键的倍频吸收，而分子的纯转动能级跃迁以及晶体的晶格振动则多出现在远红外区。中红外区最为有用，该区的吸收是由分子的振动能级跃迁引起的，在以后的讨论中，主要涉及的就是该区的吸收情况。

习惯上红外区的波长多用微米( $\mu$ )表示，微米和埃( $\text{\AA}$ )、毫

微米( $m\mu$ )、厘米(cm)的关系是:

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$$

$$1 \mu = 10^{-4} \text{ cm}$$

$$1 m\mu = 10^{-7} \text{ cm}$$

但在中红外区更常用的一种单位是波数  $\nu$ , 波数用  $\text{cm}^{-1}$  表示, 波数与波长的关系是:

$$\text{波数}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\text{波长}(\mu)} \quad (1-1)$$

几乎所有的红外谱图中都标有波数和波长两种刻度。

## 第二节 量子学说和分子内部的能级

在量子学说没有建立以前, 人们对光谱的研究几乎完全是经验性的, 量子学说的建立和发展, 使光谱得到了理论的指导。根据量子学说的观点, 物质在入射光的照射下, 分子吸收光时其能量的增加是跳跃式的 (即物质所含的能量并不是连续变化的), 所以物质只能吸收一定能量的光。依照量子学说, 吸收光的频率 ( $\tilde{\nu}$ ) 和两个能级间的能量差 ( $\Delta E$ ) 要符合下列关系:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\tilde{\nu} \quad (1-2)$$

这里  $h$  是普郎克常数  $= 6.624 \times 10^{-27}$  尔格秒。

$\tilde{\nu}$  是光的频率  $=$  光速 ( $c$ ) / 波长 ( $\lambda$ ), 它的单位是  $\text{秒}^{-1}$ 。

$E_1$ 、 $E_2$  分别是初能态和终能态的能量。由式(1-2)可知, 若初能态与终能态之间的能量差愈大, 则所吸收的光的频率愈高 (即波长愈短); 反之若两者能量差愈小, 则所吸收的光的频率愈低 (即波长愈长)。

量子学说还指出, 并非任意两能级间都能进行跃迁, 这种跃迁需要遵循一定的规律 (即所谓选律), 这就是在二个能级间, 电偶极改变必然不等于零方能发生。这一点使得观察到的光谱大为简化。

但实际上分子的吸收光谱仍然相当复杂, 它们不是呈线状条纹, 而是以吸收带的形式出现, 这是因为分子运动本身很复杂的

缘故。作为一级近似，分子的运动可以分为平动、转动、振动和分子内电子的运动。每个运动状态都属于一定的能级，因此分子的能量可以写成：

$$E = E_0 + E_{\text{平}} + E_{\text{转}} + E_{\text{振}} + E_{\text{电}} \quad (1-3)$$

$E_0$  是分子内在的、不随分子运动而改变的能量，即所谓“零点能”，而平动能 ( $E_{\text{平}}$ ) 只是温度的函数，由于在平动时不会发生偶极变化，所以不会因分子的平动而产生光谱。这样，和光谱有关的能量变化是分子的转动能量，振动能量及分子的电子能量。

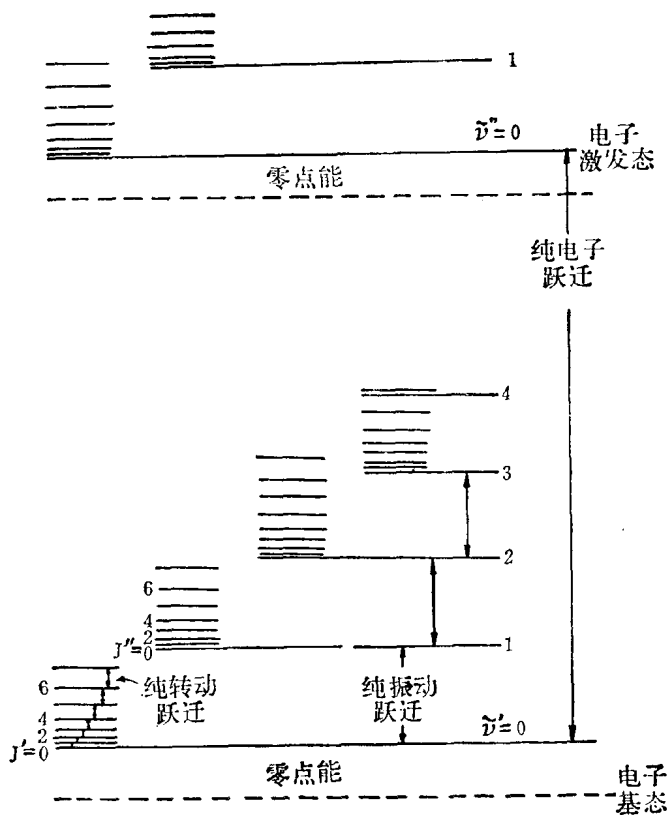


图 1-1 双原子分子能级示意图(实际上电子能级间隔要比图示大得多，而转动能级间隔要比图示小得多)

每一种能量都是量子化的，每个分子只能存在一定数目的转动能级、振动能级和电子能级，也就是说有它自己的特征能级图。图 1-1 是一个双原子分子的能级示意图。

由图 1-1 可见，转动能级间的间隔最小 ( $\Delta E < 0.05 \text{ eV}$ )，欲使转动能级发生跃迁，仅需长波长的远红外光或微波照射即行，所以远红外光谱或微波谱又称分子转动光谱。振动能级间的间隔较大 ( $\Delta E = 0.05 \sim 1.0 \text{ eV}$ )，从而欲产生振动能级的跃迁需要吸收较短波长的光，振动光谱也就出现在中红外区。由于在振动跃迁的过程中还伴随有转动跃迁的发生，因此中红外光谱也称分子的振-转光谱。电子能级间的间隔更大 ( $\Delta E = 1 \sim 20 \text{ eV}$ )，由电子跃迁得到的光谱只能出现在可见、紫外或波长更短的光谱区。

下面就与红外光谱有关的分子转动吸收和振动吸收作进一步讨论。

### 第三节 分子的转动光谱

一个分子可以围绕许多不同的轴转动，例如一个简单的氯化氢分子，它可以围绕价键轴转动(图 1-2 中的 a 轴)，也可以围绕

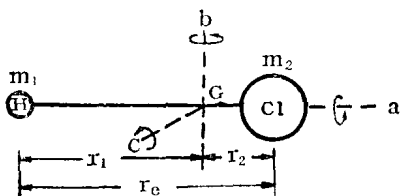


图 1-2 氯化氢刚性转子

通过分子重心并垂直价键的轴转动(图 1-2 中的 b 轴或 c 轴)。在后者的情况下，分子偶极发生变化，吸收红外光并以高频率速度转动，从而在红外光谱区出现吸收。对大多数分

子来说，这些吸收多出现在远红外区。

任何分子的转动能量是和它的惯性矩  $I$  有关的，如果：

- 1) 电子的质量忽略不计，且将原子核看成质点；
- 2) 分子是刚性的，则：

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (1-4)$$

这里， $r_i$  是原子核  $m_i$  离转动轴的垂直距离，对于双原子分子 HCl

来说(见图 1-2),

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (1-5)$$

其中  $m_1$  和  $m_2$  分别是氢原子和氯原子的质量,  $r_1$  和  $r_2$  分别是它们与转动轴的距离, 若令

$$r_e = r_1 + r_2 \quad (1-6)$$

则惯性矩

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_e^2 = \mu r_e^2 \quad (1-7)$$

其中,  $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$  称分子的折合质量。由经典力学可知, 体系的动能

$$T = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{P_0^2}{2I} \quad (1-8)$$

式中  $\omega$  = 转动角速度;  $P_0 = I\omega$  称角动量。因为转动是自由的, 所以势能

$$V = 0$$

体系总能量则为

$$E_{\text{转}} = T + V = T = \frac{P_0^2}{2I} \quad (1-9)$$

在经典力学中, 刚性转子的角动量可以连续变化, 但是量子学说认为这个角动量是量子化的, 其值为

$$P_0 = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1-10)$$

式中  $J$  是转动量子数,  $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ 。若把式 (1-10) 代入式 (1-9) 中则得二原子分子的转动能量为:

$$E_{\text{转}} = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (1-11)$$

或写成

$$E_{\text{转}} = BhcJ(J+1) \quad (1-12)$$

式(1-12)中  $c$  是光速,  $B$  称转动常数:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \quad (1-13)$$

对于其它构型分子，其转动能有异于式(1-12)的表示式。

量子学说表示，非极性的双原子分子转动时因无偶极变化，故不吸收也不发射光， $\Delta J = 0$ ，无转动光谱。对于极性的双原子分子，允许转动能量跃迁的选律是 $\Delta J = \pm 1$ ，但在吸收光谱中 $\Delta J = -1$ 无意义。若令 $J$ 为初能态的转动量子数， $(J+1)$ 为邻接高能态的转动量子数，则当 $J$ 向 $(J+1)$ 跃迁时要吸收红外光，所吸收红外光的能量应等于分子所增加的转动能量。若用 $(J+1)$ 代式(1-12)中的 $J$ ，则得邻接高能级的能量

$$E_{\text{转}} = Bhc(J+1)(J+2) \quad (1-14)$$

式(1-14)减去式(1-12)得

$$\Delta E_{\text{转}} = 2Bhc(J+1) \quad (1-15)$$

由式(1-2)可知，当 $J$ 向 $(J+1)$ 跃迁时，所吸收的光波数为

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{\Delta E_{\text{转}}}{hc} = 2B(J+1) \quad (1-16)$$

所以，对于刚性双原子分子而言：

- 1) 转动能级的距离是不等的；
- 2) 以波数表示时，转动光谱应该是一系列等距离的谱线，二线相距 $2B$ (图1-3)。

但实际上转动时出现的离心力会引起价键伸长，特别是 $J$ 值较大即转动激烈时，离心力的影响就要考虑，因此式(1-12)必须

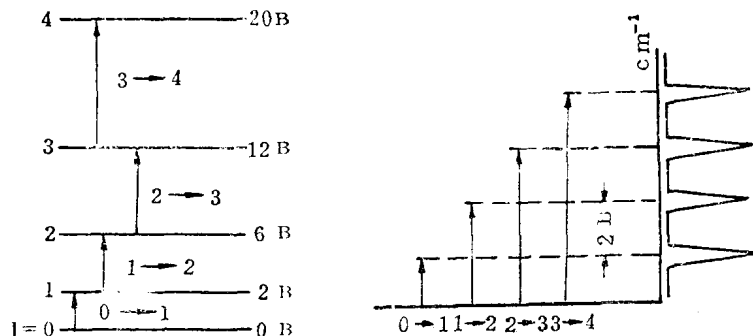


图 1-3 刚性双原子分子的转动能级和纯转动光谱

加以修正:

$$E_{\text{转}} = BhcJ(J+1) - Dhc[J(J+1)]^2 \quad (1-17)$$

式中  $D$  称离心畸变常数

$$D = \frac{h^3}{32\pi^4\mu^2 r_0^6 c k} \quad (k \text{ 为力常数}) \quad (1-18)$$

3) 由式(1-16)可知, 观察转动光谱可以求得  $B$  值, 由此算出分子的转动惯量(式 1-13)和键长(式 1-7)。

4) 分子转动惯量愈大, 则  $B$  值愈小(式 1-13), 转动光谱的谱线波长愈长(式 1-16)。轻的分子转动惯量小, 谱线波长较短, 它们的转动光谱在远红外区, 重的分子转动光谱则落在微波区。

#### 第四节 分子的振动光谱

由于分子的振动能级比转动能级大, 当振动能级跃迁时, 不可避免地伴随着转动能级的跃迁, 所以无法测得纯粹的振动光谱, 得到的只能是分子的振动-转动光谱。但为便于讨论, 先考虑不带转动能变化的纯振动光谱。

为简单起见, 仍以双原子分子 HCl 为例。若组成 HCl 分子的两原子(氢原子和氯原子)以较小的振幅围绕其平衡位置振动, 则可近似地把它看作是一谐振子。设在平衡位置其核间距为  $r_e$ , 两原子至质量中心  $G$  的距离为  $r_1$  和  $r_2$ (图 1-4 A); 再设在某一瞬间核间距为  $r$ , 两原子至质量中心距分别为  $r'_1$  和  $r'_2$ (图 1-4 B),

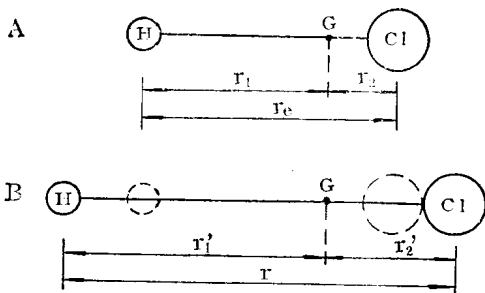


图 1-4 双原子分子振动: A—平衡状态; B—伸展振动



则体系动能

$$T = \frac{1}{2}m_1 (\dot{r}'_1)^2 + \frac{1}{2}m_2 (\dot{r}'_2)^2 = \frac{1}{2}\mu (\dot{r}')^2 \quad (1-19)$$

体系势能

$$U = \frac{1}{2}k(r-r_e)^2 \quad (1-20)$$

量子力学证明，分子振动总能量

$$E_{\text{振}} = \left( n + \frac{1}{2} \right) h c \nu' \quad (\text{尔格}) \quad (1-21)$$

式中  $n$  是振动量子数  $n=0, 1, 2, 3, \dots$ ,  $\nu'$  是振动频率，根据虎克定律

$$\nu' = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{秒}^{-1}) \quad (1-22)$$

所以

$$E_{\text{振}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{尔格}) \quad (1-23)$$

双原子分子谐振子模型的选律是：

1) 非极性的同核双原子分子在振动过程中偶极距不发生变化， $\Delta n=0$ ，无振动光谱；

2) 极性分子  $\Delta n = \pm 1$

若振动能级由  $n=0$  向  $n=1$  跃迁，其能量变化为

$$\Delta E_{\text{振}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1-24)$$

从而根据式(1-2)可以计算出基频吸收位置

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \nu' \quad (1-25)$$

即当振动量子数由  $n=0$  变到  $n=1$  时，双原子分子所吸收光的波数值等于谐振子的振动频率。

若力常数  $k$  以毫达因/埃为单位，折合质量  $\mu$  以原子质量单