

# 红外光谱法入门

钟海庆 编

.31

化学工业出版社

# 红外光谱法入门

钟海庆 编

化学工业出版社

本书侧重介绍了红外光谱法的基础知识和实际应用。全书共分八章，由浅入深地系统地叙述了红外光谱法的发展简史、原理、仪器、试样的调制方法、分子结构和特征吸收谱带的关系以及红外定性定量分析。最后一章对近红外和远红外光谱法作了简介。

本书可供从事红外光谱分析工作的工人阅读，也可供科技人员、研究人员以及大、中专院校有关专业师生参考。

## 红外光谱法入门

钟海庆 编

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

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 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 $6\frac{3}{8}$ 字数164千字印数1—9,000

1984年4月北京第1版1984年4月北京第1次印刷

统一书号15063·3545定价0.80元

## 前 言

红外光谱作为“分子指纹”，最初被应用于有机化合物的鉴定和分析上，对有机合成化学的发展起了重大的推动作用，引起了光谱学家和化学家的重视。随着红外分光光度计性能的不断f提高，测定技术的日益完善，测定数据的累积以及诸如红外全反射装置等的特殊附件的开发，特别是电子计算机的应用，使得红外光谱法的研究对象已不限于有机化合物，而扩展到金属有机化合物、络合物、无机化合物的鉴定和分析上，其应用范围已渗透到所有的化学及其相关的领域。红外分光光度计已成为现代的化学实验室必备的主要分析仪器。

在国内各科研单位、高等院校、工矿企业的实验室，都已装备有各种类型的红外分光光度计。红外光谱法已被列入高等院校有关系科的教学大纲。为适应我国科学技术现代化的需要，加速这一分析技术的普及，并根据从事红外光谱分析工作者的实际要求，结合编者在大连市科委举办的红外光谱法讲座的基本内容，在广泛征求各方面的意见的基础上，加以修改整理，编写了这本红外光谱法入门书。

本书着重介绍了红外光谱法的基础知识和实际应用。全书共分八章，由浅入深地系统地叙述了红外光谱法的发展简史、原理、仪器、样品制备技术、分子结构和特征吸收谱带的关系以及红外定性定量分析。最后一章对近红外和远红外光谱法作了简单介绍。由于编者的水平和经验有限，定会有些不当之处，望赐指正。

在本书编写过程中，曾得到了大连市科委、辽宁省化工研究所等单位的领导和同志们的支持与鼓励，特别是张健、王益二位工程师，不仅积极协助抄写绘图、而且还对书稿提出了许多具体

修改意见，给编者以很大帮助，谨此一并表示深诚的谢意。

编者  
一九八三年

# 目 录

## 前言

<b>第一章 概论</b> .....	1
第一节 红外光的表征.....	1
第二节 红外光谱法的沿革.....	4
第三节 红外光谱法的特点.....	6
<b>第二章 基本原理</b> .....	8
第一节 分子与光谱.....	8
第二节 双原子分子的振动.....	10
第三节 双原子分子的转动.....	21
第四节 分子的振动与转动.....	25
第五节 多原子分子的振动.....	28
第六节 选律和对称性.....	30
第七节 振动的类型及其表示.....	33
第八节 基团振动频率.....	36
第九节 高分子和无机化合物的红外光谱.....	40
<b>第三章 仪器</b> .....	42
第一节 红外分光光度计的构成.....	43
第二节 单光束红外分光光度计.....	44
第三节 双光束红外分光光度计.....	45
第四节 光学系统.....	46
第五节 光学系统的各部分简述.....	48
一、光源.....	48
二、减光器.....	49
三、反射镜和狭缝.....	49
四、色散元件.....	50
五、滤光片.....	53
六、检测器.....	53

第六节 红外分光光度计的光学、电学、机械系统 .....	57
第七节 傅里叶变换红外分光光度计 .....	59
一、傅里叶变换红外分光光度计的构成 .....	59
二、傅里叶变换红外分光光度计的原理 .....	59
三、傅里叶变换红外分光光度计的特点 .....	63
第八节 计算机化色散型红外分光光度计 .....	64
一、电学自动平衡系统的双光束红外分光光度计 .....	65
二、计算机化色散型红外分光光度计 .....	67
第九节 波数校正 .....	69
第十节 仪器的设置和性能检查 .....	72
一、仪器的设置 .....	72
二、性能检查 .....	73
第十一节 附属装置 .....	78
一、红外显微镜 .....	78
二、红外偏振器 .....	80
三、红外衰减全反射装置 (A.T.R) .....	81
<b>第四章 试样的调制方法 .....</b>	<b>84</b>
第一节 试样的精制和前处理 .....	84
第二节 池 (试样容器) .....	84
一、池的窗板 .....	84
二、池的种类 .....	85
三、池的维护 .....	90
第三节 固体试样的操作法 .....	91
一、加压錠剂法 .....	91
二、糊状法 .....	94
三、溶液法 .....	96
四、薄膜法 .....	98
五、全反射光谱测定法 .....	99
第四节 液体试样的操作法 .....	99
一、液膜法或夹层法 .....	99
二、溶液法 .....	100
第五节 气体试样的操作法 .....	100
<b>第五章 特征吸收谱带和分子结构的关系 .....</b>	<b>102</b>

第一节 根据测定状态的不同特征吸收谱带的变化	102
一、试样状态的不同	102
二、溶剂效应	104
三、氢键	107
第二节 根据分子结构的基团不同特征吸收谱带的变化	109
一、电效应	109
二、空间效应	112
三、振动偶合效应	115
第三节 各类化合物的特征吸收谱带	117
<b>第六章 红外定性分析</b>	<b>133</b>
第一节 红外定性分析的特点	133
一、特征性高——分子指纹	133
二、不受试样相态、熔点、沸点和蒸气压的限制	133
三、所需试样量少且分析时间短	134
四、非破坏分析	134
第二节 谱图的测绘	134
第三节 谱图的解析	135
一、确定所含的基团或键的类型	136
二、推定分子结构	137
第四节 标准红外光谱及其检索	141
一、红外标准谱图	142
二、光谱图的检索	146
第五节 红外定性分析实例	148
<b>第七章 红外定量分析</b>	<b>154</b>
第一节 朗伯-比耳 (Lambere-Beer) 定律	154
第二节 混合物的朗伯-比耳定律	157
第三节 定量分析条件的选取和各参量的测定	159
一、分析波长 (或波数) 的选择	159
二、最适透过率的选择	160
三、分光计操作条件的选择	160
四、消光系数的测定	161
五、吸收池厚度的测量	162
六、光密度的测量	164



第四节 红外定量分析的注意事项	167
第五节 定量分析方法	168
一、标准法	168
二、吸收强度比法	173
三、补偿法	174
第八章 近红外光谱法和远红外光谱法简介	176
第一节 近红外光谱法	176
一、近红外光谱法的概况	176
二、测定装置	177
三、测定技术及其问题点	177
四、定性分析的应用	179
五、定量分析的应用	180
第二节 远红外光谱法	182
一、远红外光谱法的概况	182
二、测定装置	182
三、测定技术	187
四、远红外光谱法的应用	187
参考文献	189
主要参考书目	189
附录 I. $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 基团特征频率图表	190
附录 II. 倒数表	191

# 第一章 概 论

## 第一节 红外光的表征

认识来源于实践。远在1800年英国的物理学家赫谢耳 (W·Herschel)<sup>[1]</sup> 用玻璃棱镜把太阳光色散, 研究了太阳光谱各部分的热效应, 发现在红色光外侧有最大的热功率。这一有趣现象向我们揭示出太阳光谱不仅包括人的肉眼所能看到的红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的可见光线, 而且也包括人的肉眼看不见的光线。由于它处在红色光的外侧, 故被命名为“红外线”, 亦称“热线”。研究表明红外线和可见光线一样都是电磁波, 只不过是波长、折射率不同而已。它是介于可见光区和微波区之间的电磁波谱。我们现在已经知道, 电磁波谱包括波长从毫米的极小分数 ( $10^{-12}\text{cm}$ ) 到很多千米 ( $10^6\text{cm}$ ) 之间的多种波。没有一个单一的辐射源或单一的探测机构可适用于整个电磁波谱, 因而这个波谱被分成很多个不太严格确定的波段 (或谱区)。这些波段的区分, 一般是根据产生、分离及探测这些辐射所采用的方法来划分的。其界限如图1-1。

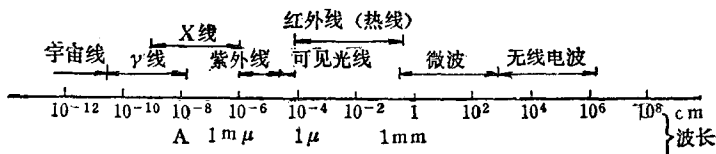


图 1-1 电磁波的种类及其波长的关系

红外光的波长是  $0.75\sim 1000\mu$ 。又根据产生、分离和探测这些辐射所采用的方法以及它的用途, 又将其分成近红外、中红外、

远红外三个波区。其界限如表1-1。

表 1-1 三个波区的波长和波数界限

名 称	波长( $\mu$ )	波数( $\text{cm}^{-1}$ )
近红外 (泛音区)	0.75~2.5	13334~4000
中红外 (基频区)	2.5~25	4000~400
远红外 (转动区)	25~1000	400~10

由于中红外区最能深刻地反映分子内部所进行的各种物理过程以及分子结构方面的各种特性，对于解决分子结构和化学组成中的各种问题最为有效，因而它成为红外光谱中应用最广的部分。一般所说的红外光谱也就是指这一区的红外光谱而言的。

我们知道光现象是由具有振动特性的并以波状传播于空间的电磁场强度的变化所引起的。为了描述这一现象，需要引进几个基本参量即波长、频率、光速，三者之间有如下的关系：

$$\lambda\nu = C \quad (1-1)$$

式中  $\lambda$  —— 波长, cm;

$\nu$  —— 频率,  $\text{s}^{-1}$ ;

$C$  —— 光速,  $\text{cm/s}$ ,  $C = 3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ 。

通常红外波段表示波长的单位是微米 ( $\mu$ )。但在红外光谱分析中却使用波数来表示吸收谱带的位置，其符号记作  $\tilde{\nu}$ 。它代表每厘米距离的波长中所包括波的数目。两者之间的关系如式 (1-2)。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C} \quad (1-2)$$

由于频率的单位是  $\text{s}^{-1}$ ，光速的单位是  $\text{cm/s}$ ，因此波数的单位是  $\text{cm}^{-1}$ 。如红外光的波长以  $\mu$  表示，则由式 (1-2) 可得如下

关系:

$$\text{波数 (cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^4}{\text{波长}(\mu)} \quad (1-3)$$

中红外区的波长是 $2.5\sim 25\mu$ ，代入式(1-3)，则中红外区的波数是 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 。

这样表示的优点在于辐射能随波数的增长而呈线性增长，且吸收谱带形状的数学描述比较简单，谱带轮廓对称规正，也有利于和使用波数的联合散射光谱（拉曼光谱）进行比较。至于对其吸收谱带沿光谱总长度排列不均衡性的弱点，采用不同的线性比例尺予以克服。所以近年来红外光谱都以波数等间隔代替波长等间隔表示其波长。

根据量子理论知道，光是光量子构成的，而光量子是具有一定能量的、不同波长的光具有不同的光量子。光量子的能量与其频率成正比。其数学表达式：

$$E = h\nu \quad (1-4)$$

式中  $E$ ——光量子能量， $\text{erg(eV)}$ ；

$h$ ——比例常数（普朗克常数）。

克常数 $= 6.624 \times 10^{-27} \text{erg}\cdot\text{s}$ （尔格·秒）。

我们由式(1-1)和(1-4)可导出：

$$E = h \frac{C}{\lambda} \quad (1-5)$$

由式(1-5)看出，光量子能量取决于波长，不同波长的光具有不同的能量。波长愈大，光量子能量愈小。这样我们也可以说电磁波谱的排列，也是按其光量子能量大小的顺序排列的。红外光的波长比可见光波长大，而其能量比可见光小。

总括以上，表征红外光的波长、波数、频率及能量之间的值，如表1-2。

表 1-2 红外光的波长、波数、频率及能量的值

波 长	0.75~1000 $\mu$
波 数	13334~10cm <sup>-1</sup>
频 率	3.8 × 10 <sup>14</sup> ~3 × 10 <sup>11</sup> Hz
能 量	1.4892 × 10 <sup>-12</sup> ~1.9856 × 10 <sup>-16</sup> erg 0.924~1.239 × 10 <sup>-3</sup> eV

## 第二节 红外光谱法的沿革

在十九世纪初叶人们发现了红外线，但由于当时缺乏灵敏的和精确的红外检测器，使得红外光谱的研究进展一直比较缓慢。直到1892年朱利叶斯 (Julius)<sup>[2]</sup>利用岩盐棱镜和测热辐射计(电阻温度计)，测定了20多种有机化合物的红外光谱，发现凡含有甲基的物质均在3.45 $\mu$ 有一吸收。继这一开拓性实验后，又有许多学者陆续地测定了含有羟基、羰基的化合物的红外吸收光谱。这里应特别提到科伯伦茨 (Coblentz)<sup>[3]</sup>在1905年发表了128种有机和无机化合物的红外吸收光谱，引起了许多光谱学家的极大兴趣。以此作为一个新起点，红外吸收光谱与分子结构之间的特定联系才被确认，导致了红外光谱法的诞生。到1930年前后，由于有关光的二象性和量子理论的提出，使红外光谱法的研究得以全面深入的展开。其后依据测得的大量物质的红外光谱，对其强吸收谱带(基频)的归属作了归纳和总结，并根据分子振动理论计算了多数简单分子的基频和力常数<sup>[4-6]</sup>，进而又利用基频和转动惯量计算了分子的键长、比热和其他热力学常数<sup>[7]</sup>。尽管当时所使用的仪器是比较简陋的，且都是手动的单光束仪器，而测得的数据以现在的观点来看都不够准确，误差也比较大，但红外光谱法作为光谱学的一个新分支已被光谱学家和化学家所公认。随着其他科学的进展，特别是电子放大技术的开发和高灵敏度检测器——热电偶的出现，使红外光谱的测定工作走向一个新的发展阶段。

1947年世界上第一台实用的双光束自动记录的红外分光光度计(棱镜作为色散元件),首先在美国投入使用。这就是我们通称的第一代红外分光光度计的雏型。其后,由于测定数据的积累,测定方法和使用技术的改进和提高,又加上其他科学技术发展的需求,红外光谱法的应用范围日趋扩大。1950年在英国召开了第二次专门的红外光谱讨论会<sup>[8]</sup>。同年科尔苏普(Colthup)<sup>[9]</sup>发表了特征吸收谱带频率表,至今仍被红外光谱分析工作者广为利用。其后又相继出版了许多专著。贝拉米(Bellamy)<sup>[10]</sup>于1954年出版了“复杂分子的红外光谱”一书(1975年黄维垣等根据1958年第二版译成中文),目前仍作为红外光谱解析的工具书,被红外光谱解析工作者所使用。而到60年代,由于光栅刻划和复制技术以及多级次光谱重叠干扰的滤光片技术的解决,使得以光栅代替棱镜作色散元件的第二代红外分光光度计投入了使用。由于它比棱镜色散型仪器的分辨率高,测定波长范围宽,且价格便宜,对周围环境要求亦有所降低,又加上诸如红外全反射装置、红外显微镜和红外偏振光装置等附件的开发和利用,使红外光谱法的应用范围已由有机化合物扩展到络合物、高分子化合物、无机化合物的鉴定和分析上。红外分光光度计已成为近代实验室必备的仪器。但由于光栅色散型仪器的分辨率仍不够高( $0.5\text{cm}^{-1}$ ),灵敏度低(0.01%以下的微量成分检出困难),扫描速度慢(2分钟以上),这就妨碍了它对弱辐射和快速化学反应的跟踪研究。到70年代由于电子计算机技术和快速傅里叶变换技术的发展和运用,使得基于光相干性原理而设计的干涉型傅里叶变换红外分光光度计(FTS)投入了市场,解决了光栅色散型仪器固有的弱点,使红外光谱法发展到一个崭新的阶段。然而由于制作技术复杂,又采用电子计算机,价格昂贵,尚不能被普遍应用。70年代中期,随着微计算机的发展,将其与光栅色散型仪器(以电学平衡原理设计的双光束自动记录的红外分光光度计)联用,出现了计算机化色散型红外分光光度计(CDS)。它除了扫描速度(1分以上)不如傅里叶变换红外分光光度计外,其他大部分性能均可和

傅里叶变换红外分光光度计相媲美。加之由于价格适中（是傅里叶变换红外分光光度计的一半），这就给光栅色散型仪器的发展提供了广阔的前景。傅里叶变换红外分光光度计和计算机化色散型红外分光光度计亦被称为第三代红外分光光度计。最近由于激光技术的进展，已采用可调激光器作红外光源来代替单色器，研制成功了激光红外分光光度计，即第四代红外分光光度计。它具有更高的分辨本领（ $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ ），扩大了红外光谱法的应用范围。而在红外谱图解析方面，已开始利用电子计算机进行光谱的贮存和检索以及进行光谱的自动解析的探讨<sup>[11-14]</sup>。

从红外光谱法沿革的概述，不难看出，红外光谱法的确立、发展和应用，除了依赖于光谱理论、测定方法和技术以及实验数据的积累外，在很大程度上还取决于光谱仪器的性能，因而红外分光光度计性能的提高与完善，就标志红外光谱法进展的尺度。然而，对从事红外光谱分析工作者应特别强调实践的重要性。这是因为现在红外光谱法所沿用的有关分子结构与特征频率的规律，不是通过理论上由数学模型计算导出的，而是通过大量实验数据的累积基础上加以归纳和总结而成的。所以注重实践经验的累积和操作技术的细致，则是掌握和运用红外光谱法解决物质分子结构及其组成等的基础研究和应用研究的重要前提。

### 第三节 红外光谱法的特点

红外光谱作为“分子指纹”被广泛地用于分子结构的基础研究和化学组成的研究上。

依据分子红外光谱的吸收谱带频率的位置、强度、形状以及吸收谱带和温度、聚集态、溶剂等的关系，便可确定分子的空间构型，求出化学键的力常数、键长和键角等。但从红外光谱分析的角度，主要是利用特征吸收谱带的频率，推断分子中存在某一基团或键，进而再由特征吸收谱带频率的位移，推断邻接基团或键，确定分子的化学结构以及由特征吸收谱带强度的改变，可对其混合物和化合物进行定量。红外光谱对化学组成的研究和应用

是非常广泛的。诸如对未知物的剖析，化学反应过程的控制和反应机理研究，芳香族异构体、互变异构体、顺反异构体的鉴定，催化剂表面结构及其反应机理的探讨，尤其在高分子物质结构的测定上，更具有独特的指纹特征，成为研究高分子物质的有力手段。再者，由于远红外区和近红外区的利用，成功地解决了某些无机化合物、金属有机化合物、络合物的分析鉴定。因而作为红外光谱法的特点，首先是应用面广，提供信息多且具有特征性，故把红外光谱通称谓“分子指纹”。其次，它不受样品相态的限制，无论是固态、液态以及气态都能直接测定，甚至对一些表面涂层和不溶、不熔融的弹性体（如橡胶）也可直接获得其光谱。它亦不受熔点、沸点和蒸气压的限制，样品用量少且可回收，是属于非破坏分析。而作为红外光谱的测定工具——红外分光光度计，与其他近代分析仪器（如核磁共振波谱仪、质谱仪等）比较，构造简单，操作方便，价格便宜。但色散型仪器还存在着灵敏度低，不适于弱辐射的研究，对水溶液尚不能直接测定，对一些旋光性物质的左旋和右旋镜体以及消旋体有相同的光谱（所谓光学异构）。此外，对象长键的正二十三烷（ $C_{23}H_{48}$ ）和正二十四烷（ $C_{24}H_{50}$ ）的红外光谱其差别不大。但这些弱点，随着红外分光光度计性能的改进，特别是傅里叶变换红外分光光度计的出现，使其灵敏度低、扫描速度慢等弱点均能得到解决。

现代分析方法相互渗透，不同分析方法的联用是现代分析化学发展的趋势之一。譬如：红外分光光度计和气相色谱仪的直接联用。它既能发挥气相色谱的高分离效能，又能突出红外光谱的独特技术的指纹鉴定特长，以解决复杂多组分混合物的分离、鉴定。对于单组分的鉴定，可和元素分析、分子量的测定以及一些物化常数的测定相配合，推定单组分化合物的化学结构。对一些新、难的有机化合物（如天然产物等）的鉴定，也可以和核磁共振波谱仪、质谱仪等联用，推定化学结构。总之，要根据具体的研究对象，充分发挥各种分析方法的特点，加以灵活的运用。



## 第二章 基本原理

第一章我们对红外光谱法的概况作了粗略的叙述，不难看出红外光谱做为“分子指纹”，它在化学及其相关的领域中获得了极其广泛的应用。本章力图从红外光谱分析的角度，对所涉及到的有关红外光谱法的理论作一入门的介绍，注重其理论的结果与实际的联系，而对其理论的数学推导不作重点阐述，以期更好地利用这些规律进行有效的“光谱诊断”。

### 第一节 分子与光谱

我们知道，分子是由原子组成的，而原子是由原子核和围绕它的电子所构成。原子中的电子有一定的运动状态，每种运动状态都有相应的能级。不同结构的原子具有不同的原子能级图，因而当与电磁波（光）作用时均可产生其特征的原子光谱。原子光谱主要是由原子外层的电子能级跃迁而产生的辐射或吸收，它的表现形式为线状光谱。分子光谱主要是由分子中电子能级和振-转能级的跃迁而产生的辐射或吸收，它的表现形式为带状光谱。如果原子或分子的能级的跃迁，是由初始态能级（ $E'$ ）跃迁到激发态能级（ $E''$ ）而吸收部分电磁波（光），就可获得其吸收光谱。反之，从激发态能级（ $E''$ ）跳回到初始态能级（ $E'$ ）而辐射出部分电磁波（光），就可获得其发射光谱。根据量子力学的观点，原子或分子吸收或发射光的频率可用玻尔（Bohr）频率方程式描述：

$$E'' - E' = h\nu = hC\tilde{\nu} \quad (2-1)$$

式中  $E'$  —— 初始态能级 (erg)；

$E''$  —— 激发态能级 (erg)；

$h$  —— 普朗克常数  $6.24 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$ ；