

分析仪器使用与维护丛书

傅里叶变换 红外光谱仪

翁诗甫 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

分析仪器使用与维护丛书

傅里叶变换红外光谱仪

翁诗甫 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

傅里叶变换红外光谱仪/翁诗甫编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 5

(分析仪器使用与维护丛书)

ISBN 7-5025-6930-8

I. 傅… II. 翁… III. 傅里叶变换-红外光谱仪
IV. TH744. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 046401 号

分析仪器使用与维护丛书
傅里叶变换红外光谱仪
翁诗甫 编著

责任编辑: 杜进祥

文字编辑: 刘志茹 李姿娇

责任校对: 陈 静 李 军

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 21½ 字数 435 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6930-8

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

分析仪器使用与维护丛书

邓 勃 主编

各分册主要编写人员

〈分析仪器与仪器分析概论〉	邓 勃	王庚辰	汪正范
〈电化学分析仪器〉	朱果逸		
〈傅里叶变换红外光谱仪〉	翁诗甫		
〈近红外光谱仪器〉	袁洪福	陆婉珍	
〈离子色谱仪器〉	朱 岩	王少明	
〈气相色谱仪器系统〉	武 杰	庞增义	
〈高效液相色谱仪器系统〉	李 彤	张庆合	张维冰
〈热分析仪器〉	刘振海	徐国华	张洪林
〈生化分析仪器〉	敬 华		
〈物性分析仪器〉	李五忠		
〈样品前处理仪器与装置〉	李攻科	胡玉玲	
〈有机元素分析仪器〉	杨德凤		
〈原子吸收光谱仪〉	章诒学	何华焜	陈江韩
〈紫外可见分光光度计〉	李昌厚		
〈X射线荧光光谱仪〉	罗立强	李国会	

序 (一)

科学技术发展的历史表明,科学仪器对认识自然界的规律,促进生产技术的进步和革命,起着非常重要的作用。科学仪器水平直接反映了一个国家科学技术和工业发展水平。世界发达国家都将科学仪器作为信息产业源头,列入新兴产业范畴,把发展科学仪器工业作为提高整个社会劳动生产力和社会经济效益的强有力的支柱。所以发展科学仪器对我国科技进步和经济、社会发展具有极为重要的战略意义。

分析仪器是科学仪器的重要组成部分。当前,分析仪器的仪器拥有量增加很快,据统计,2002年分析仪器全球销售额比2000年增长了23%。我国分析仪器进口额,2002年比2000年增长了78%。分析仪器的应用范围也越来越广,特别在营养与食品安全、药物与代谢产物、生态环境、材料科学、石化与油田化学、公共卫生等直接关系到人类生存和发展的各学科和领域的应用,更受到普遍的关注。同时,由于新原理、新技术、新材料和新工艺的广泛采用,分析仪器得到了日新月异的发展。仪器的小型化、微型化、智能化发展十分迅速;为适应过程分析要求,各种实时、非侵入式在线分析仪器得到快速发展,科学仪器也正从通用型转向专用型;各种新技术、新方法的广泛应用,使仪器灵敏度更高、分析速度更快、适用范围更广;仪器可靠性和自动化程度不断提高,仪器的操作更为简便。因此,加强分析仪器知识的继续教育,对分析仪器研究、开发、生产、使用者,乃至一切关心我国分析仪器发展的同志都是一个极为重要的问题。

为此目的,经化学工业出版社提议,中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写了《分析仪器使用与维护丛书》。这套丛书以“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂”为主导思想,着重介绍分析仪器结构、原理、应用领域,也扼要介绍仪器的使用方法、维护要点、故障处理与校正,力图反映分析仪器领域的基本知识、基本方法以及最新成果。这套丛书由长期从事仪器分析或分析仪器实际工作的专家撰写,其完整性、实用性非常突出,不失为从事和关心仪器分析的人员更好地了解和掌握分析仪器及其使用和维护保养知识的专业参考书。

中国仪器仪表学会分析仪器学会

王顺昌理事长

2004年10月

序（二）

现代科技和产业的发展，促进了分析测试仪器的迅猛发展和推广应用。当今发展最快的科技领域如生命科学、生物工程、环境科学和生态保护、现代医学和中医药物、纳米科技等领域的基础研究和应用工作，都离不开各种类型的分析测试仪器，分析仪器已成为最基础的设备之一，其对国民经济的重要作用是其他任何方法与手段所无法替代的。

分析测试是科技与生产的眼睛，是衡量一个国家经济与科技发展水平的主要标志。随着我国科学技术的飞速发展，分析仪器的应用领域越来越广阔，越来越深入，从事分析仪器使用和管理工作的人员也在迅速增多。为了适应这一形势的需要，化学工业出版社与中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写了《分析仪器使用与维护丛书》，以帮助有关科技人员了解和掌握分析仪器的使用和维护保养，提高仪器使用效率与使用寿命。

这套丛书贯穿了“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂”的主导思想。不仅对于不同分析仪器的基本知识和基本方法扼要介绍，也重点对不同类型、用途分析仪器的使用方法、维护要点、故障处理与校正等作了较为详尽的介绍，为广大分析工作者提供了一套实用、便捷的案头书。

这套丛书的所有执笔者皆为长期从事仪器分析或分析仪器实际工作的专家学者，也有在第一线工作的年轻人。他们欲通过这套丛书把自己的经验与大家分享，因此当作者提出请我为《分析仪器使用与维护丛书》做序时便欣然应允。我真切地希望广大分析工作者可以通过这套书能更好地掌握和利用分析仪器，为各领域科研与生产，为提高国民经济总体目标服务。

张永本 2004.10.29

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

内 容 提 要

本书是《分析仪器使用与维护丛书》之一。

本书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、傅里叶变换红外光谱仪的结构、红外光谱样品的制备和测试技术、红外光谱数据处理技术、红外附件原理和使用技术、基团的振动频率分析、红外光谱的定量分析和未知物的剖析以及红外光谱仪的保养和维护技术。

本书可供教学、科研、厂矿企业、分析测试部门从事红外光谱分析测试的工作者学习参考，也可作为高等院校与红外光谱相关的各学科教师、研究生和本科生的教学或参考用书。

目 录

第 1 章 红外光谱的基本概念	1
1.1 分子内部的能级	1
1.2 分子的转动光谱	2
1.2.1 转动能级	3
1.2.2 转动频率	4
1.3 分子的纯振动光谱	6
1.3.1 双原子分子的伸缩振动	6
1.3.2 多原子分子的振动	8
1.4 分子的振-转光谱	10
1.5 振动模式	14
1.5.1 伸缩振动	14
1.5.2 弯曲振动	16
1.6 倍频峰	19
1.7 合(组)频峰	21
1.8 振动耦合	23
1.8.1 伸缩振动之间的耦合	23
1.8.2 伸缩振动和弯曲振动之间的耦合	25
1.8.3 弯曲振动之间的耦合	25
1.9 费米共振	26
1.10 诱导效应	26
1.11 共轭效应	28
1.11.1 π - π 共轭效应	28
1.11.2 p - π 共轭效应	29
1.11.3 超共轭效应	30
1.12 氢键效应	30
1.13 稀释剂效应	31
1.14 基团频率和指纹频率	32
1.14.1 基团频率	32
1.14.2 指纹频率	33
第 2 章 傅里叶变换红外光谱学的基本原理	34
2.1 单色光干涉图和基本方程	34

2.2	二色光干涉图和基本方程	36
2.3	多色光和连续光源的干涉图和基本方程	38
2.4	红外光谱仪器的分辨率	40
2.5	红外光谱仪器最高分辨率的测定方法	42
2.6	干涉图数据的采集	46
2.7	干涉图数据的采集方式	48
2.7.1	单向采集数据方法	48
2.7.2	双向采集数据方法	49
2.7.3	动镜移动方式	49
2.8	分辨率与傅里叶变换数据点个数的关系	49
2.9	切趾(变迹)函数	51
2.10	相位校正	54
2.10.1	干涉图数据点采集漂移引起相位误差	54
2.10.2	干涉图的余弦分量相位滞后引起相位误差	54
2.11	噪声和信噪比	56
2.11.1	傅里叶变换红外光谱的噪声	56
2.11.2	傅里叶变换红外光谱的信噪比 SNR	58
第3章	傅里叶变换红外光谱仪	69
3.1	FTIR 光谱仪的基本组成	69
3.1.1	红外光学台	69
3.1.2	计算机	70
3.2	FTIR 光谱仪的光学系统	71
3.2.1	红外光源	71
3.2.2	光阑	72
3.2.3	干涉仪	73
3.2.4	检测器	80
第4章	红外光谱样品制备和测试技术	83
4.1	固体样品的制备和测试	84
4.1.1	压片法	84
4.1.2	糊状法	90
4.1.3	薄膜法	92
4.2	液体样品的制备和测试	94
4.2.1	液池窗片材料	94
4.2.2	液池种类	96
4.2.3	纯有机液体样品光谱的测试	100
4.2.4	有机溶液样品光谱的测试	100
4.2.5	水和重水溶液样品光谱的测试	107

4.3	超薄样品的测试	110
4.4	气体样品的测试	112
第5章	红外光谱数据处理技术	114
5.1	红外光谱的表示方法	114
5.1.1	纵坐标的变换	114
5.1.2	横坐标的变换	117
5.2	基线校正	120
5.3	光谱差减	124
5.3.1	背景扣除法	124
5.3.2	吸光度光谱差减法	126
5.4	光谱归一化、乘谱和加谱	130
5.4.1	光谱归一化	130
5.4.2	乘谱	133
5.4.3	加谱	133
5.5	生成直线	134
5.6	改变光谱数据点间隔和填充零	135
5.6.1	改变光谱数据点间隔	135
5.6.2	填充零	136
5.7	光谱平滑	137
5.8	导数光谱	138
5.8.1	一阶导数光谱	138
5.8.2	二阶导数光谱	139
5.8.3	四阶导数光谱	140
5.9	傅里叶退卷积光谱	142
第6章	红外光谱仪附件	145
6.1	红外显微镜	145
6.1.1	红外显微镜的种类、原理和结构	145
6.1.2	红外显微镜的附件	154
6.1.3	红外显微镜的使用技术	155
6.2	傅里叶变换拉曼光谱附件	159
6.2.1	傅里叶变换拉曼附件的结构	159
6.2.2	拉曼光谱和红外光谱的区别	160
6.2.3	FT-Raman 光谱的应用	162
6.2.4	FT-Raman 光谱测试技术	163
6.2.5	FT-Raman 光谱的波数校正	168
6.3	气红联用附件	170
6.3.1	气红联用接口	170

6.3.2	样品的测定和分析	171
6.4	漫反射附件	173
6.4.1	漫反射附件的工作原理	173
6.4.2	漫反射附件的种类	173
6.4.3	漫反射附件的使用技术	175
6.5	衰减全反射附件	178
6.5.1	ATR 附件工作原理	179
6.5.2	水平 ATR (HATR) 附件	182
6.5.3	可变角 ATR 附件	184
6.5.4	圆形池 ATR 附件	185
6.5.5	单次反射 ATR 附件	185
6.6	镜面反射 (掠角反射) 附件	188
6.6.1	镜面反射 (掠角反射) 附件工作原理	188
6.6.2	镜面反射附件的种类	190
6.6.3	镜面反射附件使用技术	191
6.7	红外偏振器	194
6.7.1	偏振光	194
6.7.2	红外偏振器	194
6.7.3	偏振红外光谱原理	197
6.7.4	红外偏振器的使用技术	198
6.8	变温红外光谱附件	200
6.8.1	液氮温度红外光谱附件	201
6.8.2	液氮温度红外光谱附件	201
6.8.3	变温红外光谱附件	202
6.8.4	变温红外光谱的应用	204
6.9	红外光纤附件	207
6.9.1	中红外光纤附件	207
6.9.2	近红外光纤附件	209
6.10	光声光谱附件	210
6.11	高压红外光谱附件	211
6.12	样品穿梭器附件	214
6.13	样品振荡器附件	215
第 7 章	远红外光谱和近红外光谱简介	218
7.1	远红外光谱简介	218
7.1.1	仪器配置	218
7.1.2	远红外光谱样品制备技术	221
7.1.3	影响远红外光谱测量的因素	222
7.1.4	远红外光谱的应用	224

7.2 近红外光谱简介	233
7.2.1 仪器配置	233
7.2.2 近红外光谱的特点	234
7.2.3 近红外光谱测试技术	236
第8章 基团的振动频率分析	239
8.1 碳氢振动	239
8.1.1 CH_3 振动	239
8.1.2 CH_2 振动	241
8.1.3 CH 振动	243
8.2 碳碳振动	245
8.2.1 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动	245
8.2.2 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动	246
8.2.3 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动	247
8.3 碳氧振动	247
8.3.1 CO_3 振动	247
8.3.2 CO_2 振动	248
8.3.3 CO 振动	250
8.4 碳氮振动	258
8.4.1 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动	258
8.4.2 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动	259
8.4.3 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动	260
8.5 氧氢振动	262
8.5.1 OH 伸缩振动	262
8.5.2 COH 面内弯曲振动	263
8.5.3 COH 面外弯曲振动	264
8.5.4 H_2O 和 D_2O 的有关振动	264
8.6 氮氢振动	266
8.6.1 NH_4 振动	266
8.6.2 NH_3 振动	266
8.6.3 NH_2 振动	267
8.6.4 NH 振动	268
8.7 氮氧振动	270
8.7.1 NO_3 振动	270
8.7.2 NO_2 伸缩振动	271
8.7.3 NO 伸缩振动	271
8.8 硫的有关振动	272
8.8.1 SO_4 振动	272
8.8.2 SO_3 振动	273

8.8.3	SO ₂ 和 S=O 伸缩振动	275
8.8.4	硫氢、硫氧和硫碳伸缩振动	276
8.9	磷的有关振动	277
8.9.1	P=O 伸缩振动	277
8.9.2	P—O 伸缩振动	277
8.9.3	P—OH 伸缩振动	278
8.9.4	P—H 伸缩振动	278
8.9.5	P—C 伸缩振动	278
8.9.6	P—F 伸缩振动	278
8.9.7	P—Cl 伸缩振动	278
8.9.8	P=S 伸缩振动	278
8.10	卤素的有关振动	280
8.10.1	C—F 伸缩振动	280
8.10.2	C—Cl 伸缩振动	281
8.10.3	C—Br 和 C—I 伸缩振动	282
8.11	硅的有关振动	282
8.11.1	硅氢伸缩振动	282
8.11.2	硅碳伸缩振动	283
8.11.3	硅氧伸缩振动	283
8.11.4	硅氮伸缩振动	283
8.12	无机化合物的有关振动	284
8.12.1	中性分子的振动频率	284
8.12.2	简单无机盐的振动频率	284
8.12.3	复杂阴离子的振动频率	284
8.12.4	金属氧化物的振动频率	287
第9章 红外光谱的定量分析和未知物的剖析		288
9.1	红外光谱的定量分析	288
9.1.1	朗伯-比耳定律	288
9.1.2	峰高和峰面积的测量	289
9.1.3	曲线拟合法测量峰高和峰面积	294
9.1.4	固体混合样品的定量分析	296
9.1.5	有机液体混合物的定量分析	299
9.1.6	高分子共聚物和共混物的定量分析	301
9.1.7	有机溶剂中溶解固体溶质混合物的定量分析	302
9.1.8	同系物多组分的定量分析	302
9.2	未知物的红外光谱剖析	303
9.2.1	固体未知物样品的剖析	303
9.2.2	液体未知物样品的剖析	307

9.2.3 聚合物未知样品的剖析	309
第10章 红外光谱仪的保养和维护	311
10.1 红外仪器的安装	311
10.1.1 安装条件	311
10.1.2 仪器验收	312
10.2 红外光谱仪的日常管理和维护	315
10.3 红外光谱仪常见故障的处理	317
10.4 红外光谱仪档案资料的建立和保管	318
附录 有机化合物基团振动频率表	320
主要参考文献	327

第 1 章 红外光谱的基本概念

1.1 分子内部的能级

一切物质都有运动，分子是由共价键把原子连接起来的、能独立存在的物质微粒，因而分子也有运动。分子运动服从量子力学规律。按照量子力学的 Born-Oppenheimer 近似，分子运动的能量由平动能、转动能、振动能和电子能四部分组成。因此，分子运动的能量 E 可以表示为

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

分子的平移运动可以连续变化，不是量子化的。分子的电子运动、振动和转动都是量子化的。图 1-1 示出分子的量子化能级。

分子从较低的能级 E_1 ，吸收一个能量为 $h\tilde{\nu}$ 的光子，可以跃迁到较高的能级 E_2 ，但需满足下列能量守恒关系式：

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

式中， h 为普朗克常数，等于 $6.624 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ； $\tilde{\nu}$ 为光的频率， $\tilde{\nu} = \text{光速}(c)/\text{波长}(\lambda)$ ，单位是 s^{-1} ； E_1 和 E_2 分别表示能级 1 和能级 2 的能量， 10^{-7} J 。

反之，分子由较高的能级 E_2 跃迁回较低的能级 E_1 时可以发出一个能量为 $h\tilde{\nu}$ 的光子。

由式 (1-2) 可知，能级 E_2 态与能级 E_1 态之间的能级差越大，分子所吸收的光的频率越高，即波长越短。相反，如果两者之间能级差越小，分子所吸收的光的频率就越低，即波长越长。

从图 1-1 可以看出，分子的转动能级之间比较接近，也就是能级差较小。分子吸收能量低的低频光产生转动跃迁，低频光在红外波段中处于远红外区。所以分子的纯转动光谱出现在远红外区。振动能级间隔比转动能级间隔大得多，所以，振动能级的跃迁频率比转动能级的跃迁频率高得多。分子中原子之间振动所吸收的红外光频率处于中红外区，所以分子中原子之间的纯振动光谱出现在中红外区。电子能级之间的间隔比振动能级间隔大得多，电子能级之间的跃迁频率已经超出红外区，电子光谱落入紫外-可见区，已超出了本书讨论的范围。各个电子能级下面的虚线表示即使在绝对零度时都存在的零点能。零点能是零点振动能，属于转动能。

量子力学指出，并非所有能级间的跃迁都是可能的。有些跃迁是允许的，而有些跃迁是禁阻的。也就是说，能级之间的跃迁要遵循一定的规律，即所谓的选律。而选律是由分子的对称性决定的。