

傅里叶变换红外光谱分析

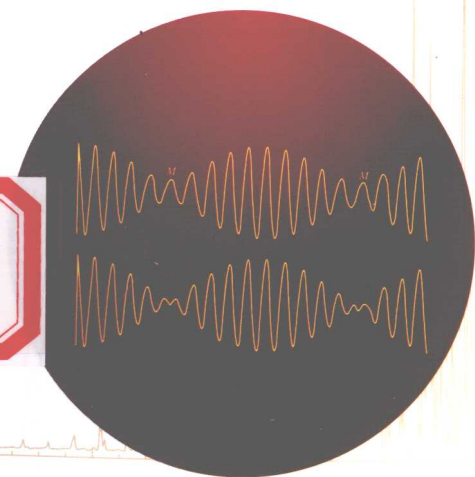
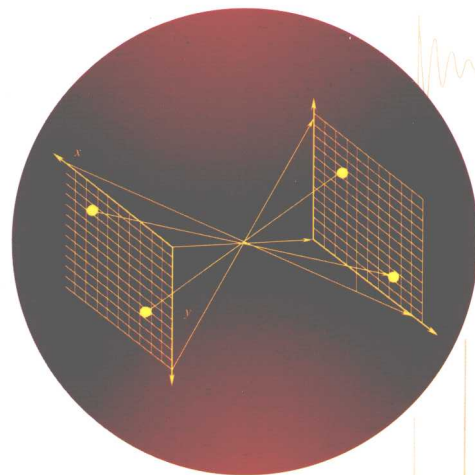
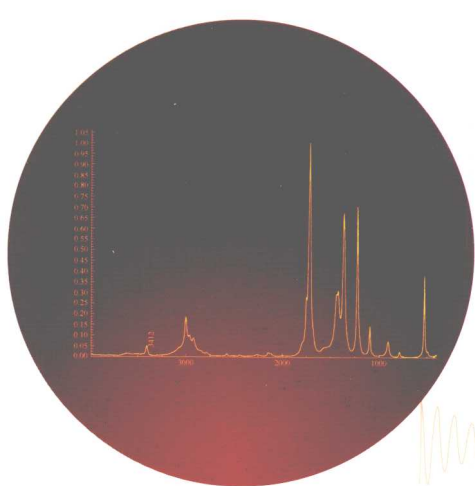
第二版

翁诗甫 编著

FULIYE BIANHUAN HONGWAI GUANGPU FENXI



化学工业出版社

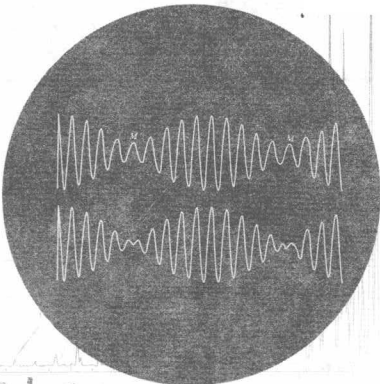
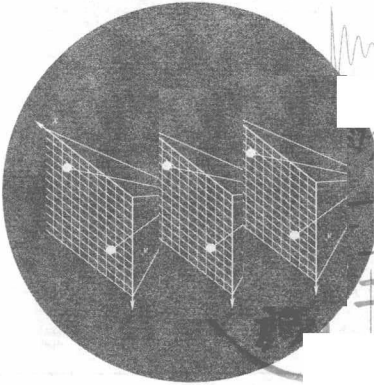
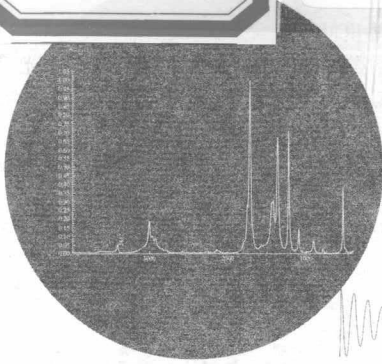


傅里叶变换红外光谱分析

第二版

FULIYE BIANHUAN HONGWAI GUANGPU FENXI

907
翁诗甫 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

TH744.1
W693.02

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、傅里叶变换红外光谱仪附件原理和使用技术、红外光谱样品制备和测试技术、红外光谱数据处理技术、红外光谱的定量分析和未知物的剖析、基团的振动频率分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工作者学习参考。本书既可作为红外光谱培训班的教学用书，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。

图书在版编目 (CIP) 数据

傅里叶变换红外光谱分析/翁诗甫编著. —2版. —北京: 化学工业出版社, 2010.3
ISBN 978-7-122-07638-0

I. 傅… II. 翁… III. 傅里叶变换-红外分光光度法 IV. 0657.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 011111 号

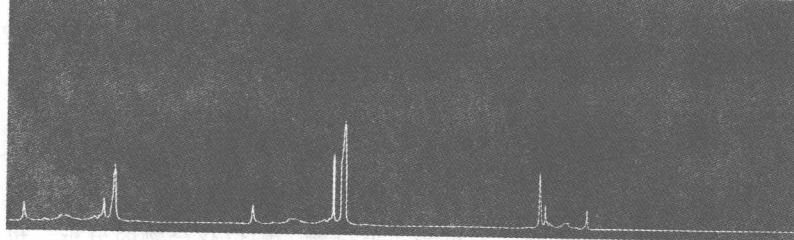
责任编辑: 杜进祥 向东 装帧设计: 尹琳琳
责任校对: 陈 静

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京市兴顺印刷厂
850mm×1168mm 1/32 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 338 千字
2010 年 5 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究



第一版前言

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



第二版前言

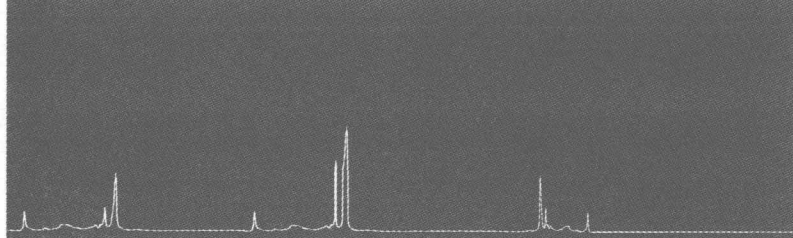
本书第一版《傅里叶变换红外光谱仪》自 2005 年发行以来，受到红外光谱分析测试工作者的广泛欢迎，成为高等院校红外光谱教学的参考用书，也成为红外光谱培训班的教学和参考用书。几年来，我们认真收集读者的反馈意见，针对这几年来出现的新红外光谱仪器和新的红外光谱仪附件，为了反映最新的红外技术，对本书第一版进行了修改。

本次修订书名改为《傅里叶变换红外光谱分析》。本书第二版仍保留了第一版深入浅出、通俗易懂、注重实例的特色，在第一版的基础上删除了一部分内容，增加了一些新内容。为了节省篇幅，删除了一部分不重要的图片。原书的第 8 章和第 10 章内容基本上没有改动。将原书第 3 章“傅里叶变换红外光谱仪”和第 7 章“远红外和近红外光谱简介”合并为一章，其中一些内容作了修改或删除。其他章节的排列顺序作了调整，变动较大，具体内容也作了适当精简。有些章节删除了，有些章节合并了，有些章节重新编写了。

在本书编写过程中，吴瑾光、杨健、徐怡庄、杨展澜、李维红、张元福、刘建华等提供了大力帮助和支持，在此谨向他们表示真诚的谢意。本书有不尽如人意的地方，敬请读者批评指正。

翁诗甫

2009 年 10 月于北京大学



目 录

■ 第 1 章 红外光谱的基本概念	1
1.1 红外光谱的产生和红外光谱区间的划分	1
1.2 分子的量子化能级	3
1.3 分子的转动光谱	5
1.3.1 转动能级	5
1.3.2 转动频率	7
1.4 分子的纯振动光谱	10
1.4.1 双原子分子的伸缩振动	10
1.4.2 多原子分子的振动	12
1.5 分子的振-转光谱	15
1.6 振动模式	20
1.6.1 伸缩振动	20
1.6.2 弯曲振动	22
1.7 振动频率、基团频率和指纹频率	25
1.7.1 振动频率	25
1.7.2 基团频率	25
1.7.3 指纹频率	26
1.8 倍频峰	26
1.9 合(组)频峰	29
1.10 振动耦合	31
1.10.1 伸缩振动之间的耦合	31
1.10.2 伸缩振动和弯曲振动之间的耦合	32
1.10.3 弯曲振动之间的耦合	33

1.11	费米共振	33
1.12	诱导效应	34
1.13	共轭效应	36
1.13.1	π - π 共轭效应	37
1.13.2	p - π 共轭效应	37
1.13.3	超共轭效应	39
1.14	氢键效应	39
1.15	稀释剂效应	41

■ 第2章 傅里叶变换红外光谱学的基本原理 42

2.1	单色光干涉图和基本方程	42
2.2	二色光干涉图和基本方程	46
2.3	多色光和连续光源的干涉图及基本方程	48
2.4	干涉图数据的采集	51
2.4.1	干涉图数据点间隔	51
2.4.2	单向采集数据	53
2.4.3	双向采集数据	54
2.4.4	动镜的移动速度	54
2.5	切趾(变迹)函数	55
2.6	相位校正	58
2.6.1	干涉图数据点采集漂移引起相位误差	59
2.6.2	干涉图的余弦分量相位滞后引起相位误差	59
2.7	红外光谱仪器的分辨率	62
2.7.1	分辨率的定义	62
2.7.2	分辨率的测定方法	65
2.8	噪声和信噪比	67
2.8.1	红外光谱仪的噪声和信噪比	69
2.8.2	红外光谱的噪声和信噪比	70
2.8.3	影响红外光谱信噪比的因素	72

■ 第3章 傅里叶变换红外光谱仪	78
3.1 中红外光谱仪	78
3.1.1 红外光学台	78
3.1.2 红外光源	80
3.1.3 光阑	82
3.1.4 干涉仪	83
3.1.5 检测器	92
3.2 近红外光谱仪和近红外光谱	94
3.2.1 仪器配置	94
3.2.2 近红外光谱的特点	96
3.2.3 近红外光谱测试技术	99
3.3 远红外光谱仪和远红外光谱	102
3.3.1 仪器配置	102
3.3.2 远红外光谱样品制备技术	106
3.3.3 影响远红外光谱测试的因素	109
3.3.4 远红外光谱的应用	111
■ 第4章 傅里叶变换红外光谱仪附件	121
4.1 红外显微镜	121
4.1.1 红外显微镜的种类、原理和结构	122
4.1.2 红外显微镜的附件	133
4.1.3 红外显微镜的使用技术	135
4.2 傅里叶变换拉曼光谱附件	140
4.2.1 傅里叶变换拉曼附件的结构	140
4.2.2 拉曼光谱和红外光谱的区别	141
4.2.3 FT-Raman 光谱的热效应和荧光效应	144
4.2.4 FT-Raman 光谱的波数校正	147
4.2.5 FT-Raman 光谱的应用	149

4.3	气红联用 (GC/FTIR) 附件	151
4.3.1	气红联用接口	151
4.3.2	样品的测定和分析	152
4.4	衰减全反射附件	155
4.4.1	ATR 附件工作原理	155
4.4.2	水平 ATR (HATR) 附件	161
4.4.3	单次反射 ATR 附件	162
4.5	漫反射附件	163
4.5.1	漫反射附件的工作原理	164
4.5.2	漫反射附件的种类	165
4.5.3	漫反射附件的使用技术	165
4.6	镜面反射和掠角反射附件	170
4.6.1	镜面反射和掠角反射附件工作原理	170
4.6.2	镜面反射附件的种类	174
4.6.3	镜面反射和掠角反射附件使用技术	175
4.7	变温红外光谱附件	177
4.7.1	变温红外光谱附件的种类	178
4.7.2	变温红外光谱的应用	180
4.8	红外偏振器附件	183
4.8.1	偏振光	183
4.8.2	红外偏振器	184
4.8.3	偏振红外光谱	188
4.9	光声光谱附件	192
4.10	高压红外光谱附件	193
4.11	样品穿梭器附件	197
<hr/>		
■	第 5 章 红外光谱样品制备和测试技术	199
<hr/>		
5.1	固体样品的制备和测试	200
5.1.1	压片法	200

5.1.2	糊状法	208
5.1.3	薄膜法	211
5.2	液体样品的制备和测试	214
5.2.1	液池窗片材料	215
5.2.2	液池种类	218
5.2.3	纯有机液体样品光谱的测试	222
5.2.4	有机溶液样品光谱的测试	222
5.2.5	水和重水溶液样品光谱的测试	226
5.3	超薄样品的测试	230

■ 第6章 红外光谱数据处理技术

6.1	基线校正	232
6.2	光谱差减	237
6.2.1	背景扣除法	237
6.2.2	吸光度光谱差减法	238
6.3	光谱归一化、乘谱和加谱	244
6.3.1	光谱归一化	244
6.3.2	乘谱	247
6.3.3	加谱	248
6.4	生成直线	248
6.5	改变光谱数据点间隔和填充零	249
6.5.1	改变光谱数据点间隔	250
6.5.2	填充零	251
6.6	光谱平滑	252
6.7	导数光谱	254
6.7.1	一阶导数光谱	254
6.7.2	二阶导数光谱	255
6.7.3	四阶导数光谱	257
6.8	傅里叶退卷积光谱	259

■ 第7章 红外光谱的定量分析和未知物的剖析 262

7.1 红外光谱的定量分析	263
7.1.1 朗伯-比耳定律	263
7.1.2 峰高和峰面积的测量	264
7.1.3 曲线拟合法测量峰高和峰面积	269
7.1.4 固体样品的定量分析	272
7.1.5 液体样品的定量分析	273
7.1.6 高分子共聚物和共混物的定量分析	279
7.1.7 同系物多组分的定量分析	280
7.2 未知物的红外光谱剖析	281
7.2.1 固体未知物样品的剖析	281
7.2.2 液体未知物样品的剖析	285
7.2.3 聚合物未知样品的剖析	289

■ 第8章 基团的振动频率分析 291

8.1 碳氢振动	291
8.1.1 CH_3 振动	291
8.1.2 CH_2 振动	293
8.1.3 CH 振动	297
8.2 碳碳振动	300
8.2.1 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动	300
8.2.2 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动	301
8.2.3 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动	303
8.3 碳氧振动	304
8.3.1 CO_3 振动	304
8.3.2 CO_2 振动	305
8.3.3 CO 振动	308
8.4 碳氮振动	320

8.4.1	$C\equiv N$ 伸缩振动	320
8.4.2	$C=N$ 伸缩振动	321
8.4.3	$C-N$ 伸缩振动	323
8.5	氧氢振动	325
8.5.1	OH 伸缩振动	325
8.5.2	COH 面内弯曲振动	327
8.5.3	COH 面外弯曲振动	328
8.5.4	H_2O 和 D_2O 的有关振动	328
8.6	氮氢振动	332
8.6.1	NH_4 振动	332
8.6.2	NH_3 振动	332
8.6.3	NH_2 振动	333
8.6.4	NH 振动	335
8.7	氮氧振动	338
8.7.1	NO_3 振动	338
8.7.2	NO_2 伸缩振动	338
8.7.3	NO 伸缩振动	339
8.8	硫的有关振动	341
8.8.1	SO_4 振动	341
8.8.2	SO_3 振动	343
8.8.3	SO_2 和 $S=O$ 伸缩振动	345
8.8.4	硫氢、硫氧 ($S-O$, $S-OH$) 和硫碳 伸缩振动	347
8.9	磷的有关振动	348
8.9.1	$P=O$ 伸缩振动	348
8.9.2	$P-O$ 伸缩振动	349
8.9.3	$P-OH$ 伸缩振动	349
8.9.4	$P-H$ 伸缩振动	350
8.9.5	$P-C$ 伸缩振动	350
8.9.6	$P-F$ 伸缩振动	350

8.9.7	P—Cl 伸缩振动	350
8.9.8	P=S 伸缩振动	350
8.10	卤素的有关振动	353
8.10.1	C—F 伸缩振动	353
8.10.2	C—Cl 伸缩振动	354
8.10.3	C—Br 和 C—I 伸缩振动	355
8.11	硅的有关振动	357
8.11.1	硅氢伸缩振动	357
8.11.2	硅碳伸缩振动	357
8.11.3	硅氧伸缩振动	357
8.11.4	硅氮伸缩振动	358
8.12	无机化合物的有关振动	359
8.12.1	中性分子的振动频率	359
8.12.2	简单无机盐的振动频率	359
8.12.3	含氧酸盐阴离子的振动频率	360
8.12.4	金属氧化物的振动频率	362

■ 第9章 红外光谱仪的保养和维护 365

9.1	红外仪器的安装	365
9.1.1	安装条件	365
9.1.2	仪器验收	367
9.2	红外光谱仪的日常管理和维护	371
9.3	红外光谱仪常见故障的处理	373
9.4	红外光谱仪档案资料的建立和保管	375

■ 附录 有机化合物基团振动频率表 377

■ 参考文献 389

第 1 章

红外光谱的基本概念

1.1 红外光谱的产生和红外光谱区间的划分

采用傅里叶变换红外 (Fourier transform infrared, FTIR) 光谱仪测定样品的红外光谱时, 使用的红外光源是连续波长的光源。连续波长光源照射红外样品后, 样品中的分子会吸收某些波长的光。没有被吸收的光到达检测器, 检测器将检测到的光信号经过模数转换, 再经过傅里叶变换, 即可以得到样品的单光束光谱。为了得到样品的红外光谱, 需要从样品的单光束光谱中扣除掉背景的单光束光谱, 也就是需要测试红外光不经过样品的情况下得到的背景单光束光谱。这样得到的背景单光束光谱中包含了仪器内部各种零部件和空气的信息。在测试样品的单光束光谱和测试背景的单光束光谱时, 这些信息是完全相同的。所以, 从样品的单光束光谱中扣除掉背景的单光束光谱后就得到样品的红外透射光谱。

在红外光谱中, 在被吸收的光的波长或波数位置会出现吸收峰。某一波长的光被吸收得越多, 透射率就越低, 吸收峰就越强。当样品分子吸收很多种波长的光时, 在测得的红外光谱中就会出现许多吸收峰。

红外透射光谱的纵坐标有两种表示方法, 即透射率 T (% , Transmittance) 和吸光度 A (Absorbance)。纵坐标采用透射率 T 表示的光谱称为透射率光谱, 纵坐标采用吸光度 A 表示的光谱称

为吸光度光谱。

某一波长（或波数）光的透射率 $T_{(\nu)}$ 是红外光透过样品后的光强 $I_{(\nu)}$ 和红外光透过背景（通常是空光路）的光强 $I_{0(\nu)}$ 的比值。通常采用透射率（ T ）表示。

$$T_{(\nu)} = \frac{I_{(\nu)}}{I_{0(\nu)}} \times 100\%$$

某一波长（或波数）光的吸收强度即吸光度 $A_{(\nu)}$ 是透射率 $T_{(\nu)}$ 倒数的对数

$$A_{(\nu)} = \lg \frac{1}{T_{(\nu)}}$$

透射率光谱和吸光度光谱之间可以相互转换。透射率光谱虽然能直观地看出样品对不同波长红外光的吸收情况，但是透射率光谱的透射率与样品的质量不成正比关系，即透射率光谱不能用于红外光谱的定量分析。而吸光度光谱的吸光度值 A 在一定范围内与样品的厚度和样品的浓度成正比关系，即吸光度光谱能用于红外光谱的定量分析，所以现在的红外光谱图大都采用吸光度光谱表示。

光谱图的横坐标通常采用波数（ cm^{-1} ）表示，也可以采用波长（ μm ）或（ nm ）表示。

$$1\mu\text{m} = 1000\text{nm}$$

$$1\text{cm} = 10000\mu\text{m}$$

波长和波数的关系为

$$\text{波长} (\mu\text{m}) \times \text{波数} (\text{cm}^{-1}) = 10000$$

红外光谱工作者通常将红外光谱区间划分为三个区域，即近红外区、中红外区和远红外区。测试这三个区间的红外光谱所用的红外仪器或仪器内部的配置是不相同的，这三个区间所获得的光谱信息也不相同。表 1-1 列出了这三个红外区所对应的波长和波数。

表 1-1 不同红外区对应的波长和波数

区间	波长/ μm	波数/ cm^{-1}	区间	波长/ μm	波数/ cm^{-1}
近红外区	0.78~2.5	12800~4000	远红外区	25~1000	400~10
中红外区	2.5~25	4000~400			

这三个红外区之间的划分没有非常严格的界线。近红外区出现的是倍频峰和合频峰，但倍频峰和合频峰也会在中红外区出现。中红外区出现的振动频率主要是基频频率和指纹频率。气体分子的转动光谱、氧化物的光谱主要出现在远红外区和中红外区的低频区。

1.2 分子的量子化能级

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 $h\nu$ 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：

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

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

反之，分子由较高的能级 E_2 跃迁回到较低的能级 E_1 时可以发出一个能量为 $h\nu$ 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，如果二者之间能级差越小，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