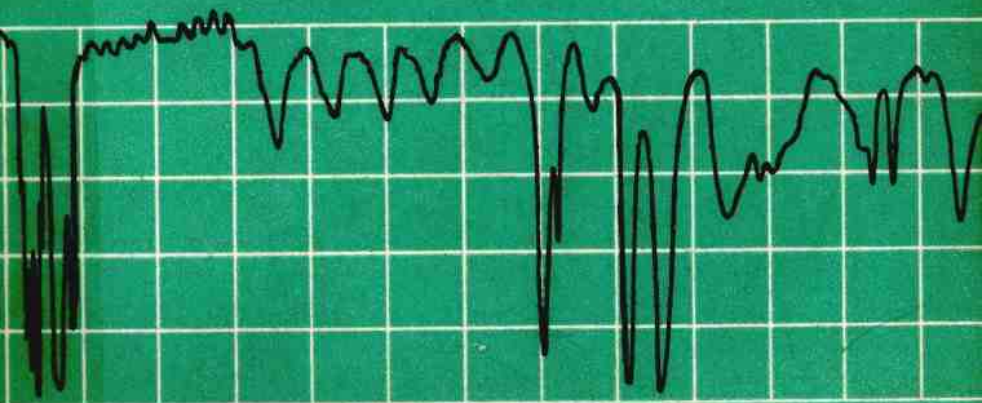


实用红外光谱学

王宗明 何欣翔 孙殿卿 编



石油化学工业出版社

实用红外光谱学

王宗明 何欣翔 孙殿卿编

石油化学工业出版社

內 容 提 要

在通俗的《红外光谱法》出版之后，我们从实际应用的角度出发，又编辑出版了本书。

本书介绍红外光谱法在有机化合物鉴定和组成分析中的应用，并举了许多例子说明。为了帮助读者掌握红外分光光度计的原理和使用，对仪器的结构、使用和维护，以及制样技术也作了较为详细的介绍。对于红外活性振动的计算和仪器的新进展也作了扼要的说明。

本书可供石油、化工和医药等方面的红外光谱分析工作者，有机结构研究工作者和大专院校师生参考。

实用红外光谱学

王宗明 何欣翔 孙殿卿编

*

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 14 字数367千字 印数1-12,750

1978年6月北京第1版 1978年6月北京第1次印刷

书号15063·油124 定价1.35元

序 言

在以华主席为首的党中央英明领导下，全国人民贯彻抓纲治国的伟大战略决策，深入揭批“四人帮”，掀起“农业学大寨”、“工业学大庆”的新高潮，革命和生产形势一片大好。

社会主义建设的蓬勃发展必然会促进科学研究事业的发展，正如恩格斯所说：“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”随着我国石油化学工业的迅速发展，各种新工艺、新产品的不断涌现，需要有快速、灵敏、微量的分析方法与之相配合。在这一方面，用红外光谱法鉴定分析各种有机合成产品、医药、农药、染料和助剂的结构和组成，已成为不可缺少的手段。在炼油工业方面，从原油评价、石油产品和添加剂的组成分析，到石油产品在使用过程中性能变化的考察，都用红外光谱做了很多工作。为了促进红外光谱分析技术在分析化学领域中，更广泛地应用和发展，我们遵照毛主席“要认真总结经验”的教导，重点结合在石油化工部门的应用，按照“在普及基础上的提高”和“在提高指导下的普及”的方针，编写了这本《实用红外光谱学》。

理论和实践相结合，是我们党一贯倡导的学风，理论来自实践，又指导实践，并在实践中不断充实和提高。红外光谱学是在研究物质结构中成长起来的一门学科，但是它现在已发展成为仪器分析方法中鉴定有机化合物结构最成熟的手段。本书在导论一章中对红外光谱的基础理论作了概括地阐述，同时列举了用这些基本原理来计算振动类型基频的数目，用相关法计算基频选律等实例。在定性分析一章中，又介绍了对未知物进行鉴定的步骤和方法，使读者在识别谱图时尽可能从经验性的“指纹”分析中，总结出一些规律。本书在第二章叙述仪器的性能和结构时，从光学、电子学和机械系统三个方面，概括了在安装、调试、使用和

维修实践中的经验，供读者在遇到实际问题时参考。在化工生产过程中，常常要用红外定量分析方法来控制成品或半成品的质量。因此，比较详细地介绍了各种定量方法、误差来源及分析中要注意的一些问题。

本书是用业余时间编写的。在大庆革命精神的鼓舞下，坚持“抓革命，促生产”的方针，顶住“四人帮”的干扰和破坏，白天工作，晚上写作。脱稿后，经分子光谱组同志们讨论。室主任汪燮卿同志对本书的编写工作积极地支持，热情地帮助和指导，在百忙中审阅了我们的手稿；室党支部和副主任刘希尧同志对本书给予关怀；姜玉春、王昭雯、蒋芙蓉同志为本书绘制了许多插图；郎勿赤、石雅贞、高占庚、陈志明、钱菊芳、杨家雷、刘凤仁等同志帮助抄写手稿；广大光谱学界同志们多次来信询问和鼓励，在此作者谨表示衷心的感谢。由于我们的政治觉悟和工作水平不高，缺点错误一定不少，希读者指正。

作者

一九七七年三月

目 录

序言

第一章 导论	1
第一节 引言	1
第二节 分子的转动光谱	4
第三节 分子的振动光谱	8
第四节 振动-转动光谱	9
一、双原子分子	9
二、多原子分子	11
三、由谱带的轮廓推断分子的形状	16
第五节 分子的对称性与振动选律	17
一、分子的对称性	17
二、点群	17
三、群的不可约表象与振动类型	21
四、每种振动类型基频的数目	26
五、红外活性振动	27
六、莱曼活性振动	28
七、倍频和合频	30
八、用相关法计算分子振动基频的选律	34
第二章 红外分光光度计	43
第一节 红外分光光度计的基本结构	43
第二节 红外分光光度计的光学系统	43
一、辐射源	43
二、单色器	47
(一) 红外透光材料	47
(二) 分光元件	52
(三) 滤光片	62
(四) 反射镜	63

(五) 狭缝	65
三、探测器	66
(一) 真空热电偶	66
(二) 高莱盒	67
(三) 热电量热计	67
第三节 红外分光光度计的电学线路	69
一、放大器	69
二、双 T 滤波器和选频放大器	74
三、相敏检波器	76
四、调制器	78
五、移相电路	80
六、以可逆电机绕组为负载的功率放大器	81
第四节 红外分光光度计的机械系统	86
一、波数 (或波长) 驱动机构	86
二、狭缝程序	88
第五节 红外分光光度计的工作原理	88
一、双光束光学自动平衡系统	88
二、双光束电学平衡系统	96
三、光学自动平衡系统与电学自动平衡系统的比较	98
第六节 红外分光光度计的安装与调试	99
一、安装	99
二、仪器的性能检查与调整	101
(一) 光谱分辨能力	101
(二) 杂散辐射	104
(三) 波长 (或波数) 准确度	107
(四) 波长 (或波数) 重复性	109
(五) 透过率的线性和再现性	109
(六) 100% 透过率线	110
第七节 傅利叶变换红外光谱仪	111
一、基本原理	112
二、傅利叶变换红外光谱仪的结构	114
三、主要优点	116
第八节 自旋反转莱曼激光高分辨红外光谱仪	120

第三章 红外附件及制样技术	123
第一节 气体	123
一、气体槽	124
二、最小体积气体槽	124
三、长光程气体槽	125
四、可加热的气体槽	125
第二节 液体	126
一、可拆式液体槽	126
二、固定式液体槽	127
三、可变层厚液体槽	129
四、微量液体槽	130
五、可加热的液体槽	130
六、压力槽	132
第三节 溶液	132
第四节 固体	141
一、浆糊槽	141
二、压片装置	144
第五节 特殊附件和技术	146
一、红外显微镜	146
二、多重衰减全反射装置	147
三、偏振器	150
第六节 红外透光窗的抛光	152
第四章 有机化合物的特征吸收谱带	154
第一节 特征吸收谱带	154
第二节 烷烃	158
第三节 环烷	163
第四节 烯烃	164
第五节 炔烃	166
第六节 芳烃	170
第七节 醇和酚	179
第八节 醚	189
第九节 过氧化物	193
第十节 酮	199

第十一节	醌	206
第十二节	醛	207
第十三节	羧酸	211
第十四节	酸酐	213
第十五节	酰卤	215
第十六节	酯和內酯	217
第十七节	胺	224
第十八节	酰胺	230
第十九节	氨基酸及蛋白质	238
第二十节	氮氧化物	240
第二十一节	氮杂环化合物	243
第二十二节	含氮三键和聚集双键化合物	250
第二十三节	含硫有机化合物	254
第二十四节	有机磷化合物	263
第二十五节	有机卤化合物	266
第二十六节	硅有机化合物	269
第二十七节	硼有机化合物	273
第五章	定性分析	275
第一节	红外定性分析的特点	275
第二节	定性分析中要注意的问题	277
第三节	在红外光谱中可能出现的“鬼谱带”和“假谱带”	279
第四节	影响红外特征谱带的因素	282
一、外部因素		282
(一) 态效应		282
(二) 溶剂效应		283
(三) 氢键		284
二、内部因素		286
(一) 电效应		286
(二) 立体效应		290
(三) 振动的偶合		292
第五节	功能基定性分析	295
第六节	化合物的鉴定	296
第七节	未知化合物结构的鉴定	297

第八节 红外标准谱图及其检索	298
一、标准红外谱图集	298
(一) API 光谱图片	298
(二) 萨特勒 (Sadtler) 红外谱图集	300
(三) Coblenz 学会谱图集	301
(四) DMS 周边缺口光谱卡片	302
(五) IRDC 周边缺口光谱卡片	302
(六) Wyandotte-ASTM 穿孔卡片	303
(七) NRC-NBS 穿孔光谱集	305
(八) 其他谱图集	305
二、光谱图的检索	306
第九节 红外定性分析的例子	308
第六章 定量分析	346
第一节 兰柏-比耳 (Lambert-Beer) 定律	347
第二节 在实际测量时红外辐射强度的变化	349
第三节 测量方法	351
一、补偿法	351
二、差示法	356
三、基线法	361
四、光密度比法	365
第四节 对兰柏-比耳定律的偏差	371
第五节 定量分析中的几个问题	377
一、液槽厚度的测定	377
二、最适透过率	380
三、一般分析的准确度	381
四、使用参比吸收体时对于狭缝宽度的调节	383
五、分析的精密度与准确度的表示	383
第六节 红外谱带的真实吸收强度	386
一、真实吸收度和真实吸收系数	388
二、真实积分吸收强度	389
(一) 威尔逊-威尔斯 (Welson-Wells) 法	389
(二) 鲍根 (Bourgin) 法	392
(三) 兰赛 (Ramsay) I 法	393

(四) 兰赛Ⅱ法	395
(五) 兰赛Ⅲ法	397
(六) 卡伯纳-山德菲 (Cabana-Sandorfy) 法	400
(七) 卢瑟勒 (Röseler) 法	401
(八) 德尔吐 (Deltour) 法	402
附录	419
附录1 群的征数(迹)表	419
附录2 群的类相关表	428
附录3 倒数表	436

第一章 导 论

第一节 引 言

电磁辐射与物质的分子相互作用时,在其能量 ($E = h\nu$, E 为光子能量, h 为普朗克常数, ν 为光子频率) 与分子的电子、振动或转动能量差相当的情况下,能引起分子由低能态过渡到高能态,发生所谓能级跃迁,结果某些特定波长的电磁辐射被物质的分子所吸收。如果将透过物质后的电磁辐射用单色器予以色散,使其波长(或波数)依序排列,并测量在不同的波长处的辐射强度,就得到了吸收光谱。

由于分子的电子能级跃迁引起的光谱,通常出现在紫外和可见光区,称作紫外和可见光谱。由于分子的振动-转动能级跃迁引起的光谱,通常出现在红外区,称作红外光谱。纯转动能级的跃迁引起远红外及微波谱。

习惯上,往往把红外区按波长分为三个区域(图1-1)。波长由0.78微米至2.5微米称作近红外区,分子化学键振动的倍频和组合频(设基频为 ν_1 和 ν_2 ,倍频则为 $m\nu_1$ 和 $n\nu_2$,组合频则为 $m\nu_1 \pm n\nu_2$, m 和 n 为整数),多出现在此区域,所形成的光谱叫做近红外光谱。波长由2.5微米至25微米称作中红外区,绝大多数的有机化合物和许多无机化合物的化学键振动的基频均出现在此区域,因此在结构和组成分析中非常重要。在此区域出现的光谱叫做红外光谱,近20余年来,对于物质在此区域的光谱—结构关系已研究得相当详细。由于所有的化合物在 $1600 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 均有互异的谱,有如人的指纹,可用来鉴定各种化合物,因此特称作“指纹区”。波长由25微米至1000微米称作远红外区,金属有机化合物的金属有机键振动,许多无机物的键振动,晶架振动以及

分子的纯转动光谱均出现在此区域，在此区域的光谱叫做远红外光谱。

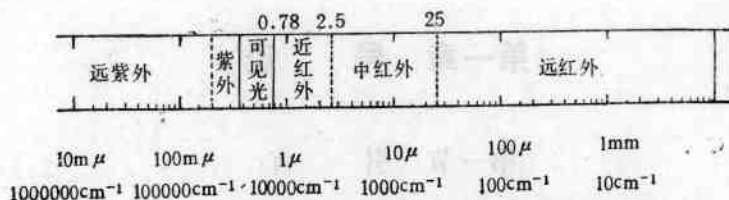


图 1-1 红外区的划分

图1-2是聚苯乙烯的光谱图。谱图横轴可以用波长表示，这是传统的表示方法，波长是按微米(μ)等间隔分度的，称作线性波长表示法。但是，近来人们多趋于用波数来代替波长。波数是以厘米表示的波长的倒数，记作 cm^{-1} ，也叫开瑟(Kayser)，它的物理意义是单位厘米长度所含辐射波长的数目，亦即

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\text{cm})} = \frac{10000}{\lambda (\mu)} \quad (1-1)$$

按波数等间隔分度的谱图，称作线性波数表示法。用公式(1-1)可以将波长与波数互换。更方便的是使用书中所附的倒数表(或互换表)。两种表示法各有优缺点。谱图的纵轴通常用透过率表示，它的定义是辐射透过物质的百分率，即 I/I_0 ， I_0 是辐射的入射强度， I 是辐射的透射强度。也有的谱图同时标出百分吸收值，其定义为 $100 - I/I_0$ 。最近生产的仪器也能用光密度 E 表示吸收强度：

$$E = \lg \frac{I_0}{I}$$

这种表示法的好处是光密度直接与浓度呈线性关系(理想的情况)。目前表示吸收谱带强度的方法是多种多样的，而名称和符号则是异常混乱的，有的学术组织和个人曾作过统一名称和符号的努力，但均未收效，在阅读文献时必须注意。

现在要问，红外光谱是如何产生的，它与分子结构的关系如

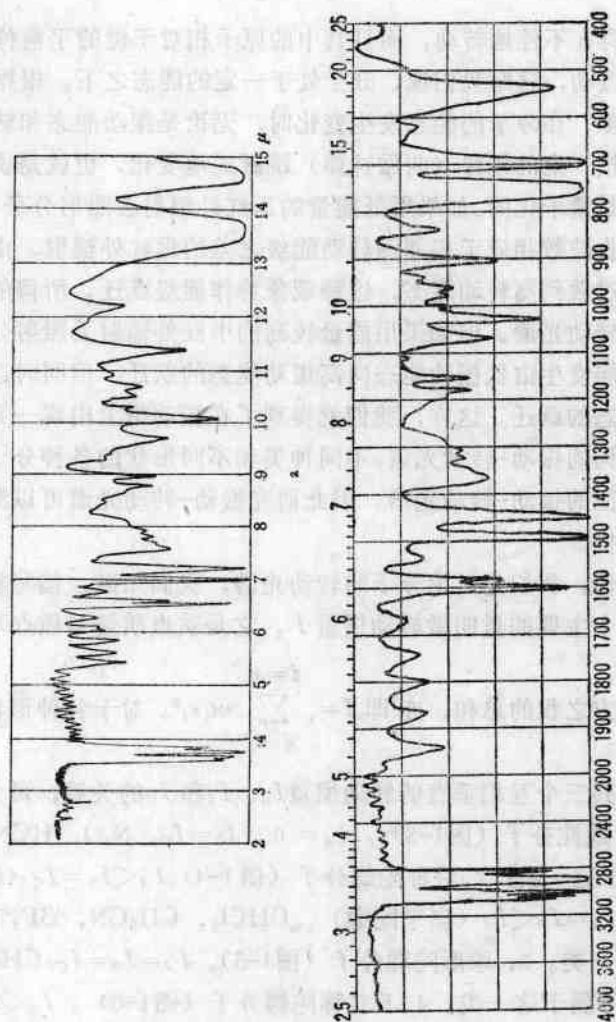


图 1-2 聚苯乙烯的红外吸收光谱

a—线性波数表示; b—线性波数表示

何？下面来说明这一问题。

第二节 分子的转动光谱

分子本身在不停地转动，而且其中的原子相对于键的平衡位置在不断地振动，这时我们说，分子处于一定的能态之下。根据量子力学原理，在分子的能态发生变化时，无论是振动能态和转动能态都是按一定的规律（叫做选律）跳跃式地变化，也就是说分子的能级是量子化的。如果用低能量的远红外辐射去照射分子，则分子能吸收波数相应于相邻两转动能级之差的远红外辐射，由低转动能态过渡到高转动能态，这种现象称作能级跃迁。所得的光谱则为纯转动光谱。但如果用能量较高的中红外辐射去照射分子，则分子能发生由低振动能态向高振动能态的跃迁，但同时还伴有转动能态的跃迁。这样，我们就得到了在振动带上出现一系列的转动结构的振动-转动光谱。不同种类和不同形状的各种分子在气态有特征的振动-转动光谱，因此研究振动-转动光谱可以测定分子的结构。

为了方便，我们先讨论分子的转动光谱。我们知道，描写物体转动的一个主要的量叫做转动惯量 I ，它是质点质量与质点与

转轴距离平方之积的总和，亦即
$$I = \sum_{i=1}^{i=n} m_i r_i^2$$
。对于各种形状

的分子，按其三个互相垂直的转动惯量 I_A 、 I_B 和 I_C 的关系，可分为四类：1. 线性分子（图1-3）。 $I_A = 0$ ， $I_B = I_C$ 。 N_2O ， HCN ， CO_2 等均属于这一类；2. 对称陀螺分子（图1-4）。 $I_A < I_B = I_C$ （狭长陀螺）或 $I_A = I_B < I_C$ （扁平陀螺）。 $CHCl_3$ ， CH_3CN ， BF_3 和苯等均属这一类。3. 球形陀螺分子（图1-5）。 $I_A = I_B = I_C$ 。 CH_4 ， CCl_4 ， UF_6 等属于这一类。4. 不对称陀螺分子（图1-6）。 $I_A < I_B < I_C$ 。 H_2O ，乙烯，吡啶等均属这一类。习惯上，如果 I_A 、 I_B 和 I_C 不相等，都规定 $I_A < I_B < I_C$ 。

线性分子的转动能级可表示成（以波数表示）：

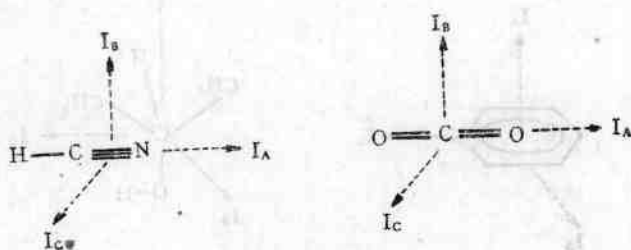


图 1-3 线性分子 $I_A=0$ $I_B=I_C$

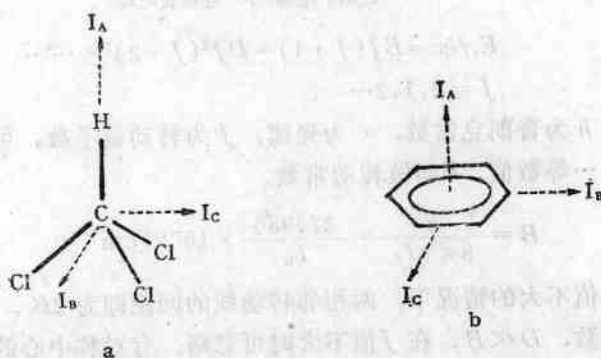


图 1-4 对称陀螺分子

α -狭长陀螺, $I_A < I_B = I_C$; β -扁平陀螺, $I_A = I_B < I_C$

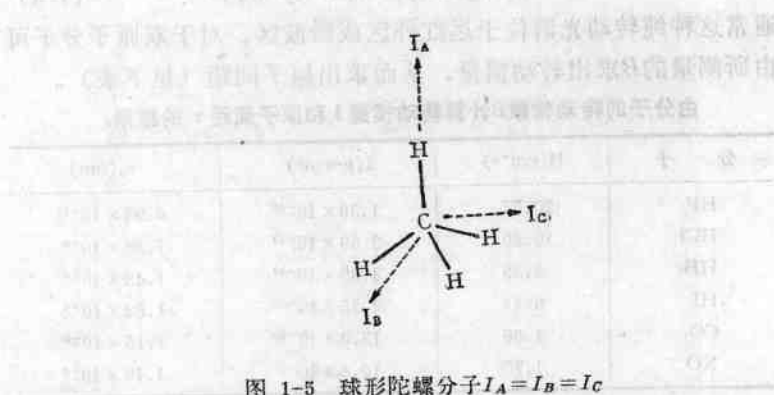


图 1-5 球形陀螺分子 $I_A = I_B = I_C$

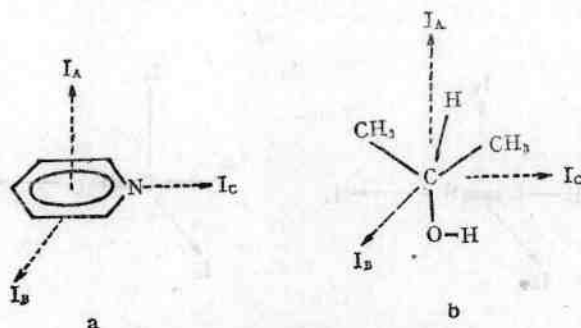


图 1-6 不对称陀螺分子 $I_A < I_B < I_C$
 a—近扁平陀螺; b—近狭长陀螺

$$E_J/hc = BJ(J+1) - DJ^2(J+2)^2 + \dots$$

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad (1-2)$$

其中 h 为普朗克常数, c 为光速, J 为转动量子数, 可取 $0, 1, 2, \dots$ 等数值。 B 叫做转动常数。

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B} = \frac{27.986}{I_B} \times 10^{-40} [\text{cm}^{-1}] \quad (1-3)$$

在 J 值不大的情况下, 两相邻转动线的间距即为 $2B$ 。 D 为离心力常数, $D \ll B$, 在 J 值不大时可忽略。有对称中心的线性分子因无永久偶极, 故无纯转动光谱。对于无对称中心的线形分子, 其能级跃迁选律为 $\Delta J = \pm 1$, 所以发射或吸收的辐射波数为

$$\nu = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad (1-4)$$

通常这种纯转动光谱位于远红外区或微波区。对于双原子分子可由所测量的 B 求出转动惯量, 从而求出原子间距 (见下表)。

由分子的转动常数 B 计算转动惯量 I 和原子间距 r_e 的结果:

分 子	$B(\text{cm}^{-1})$	$I(\text{g}\cdot\text{cm}^2)$	$r_e(\text{cm})$
HF	20.57	1.36×10^{-40}	0.93×10^{-8}
HCl	10.40	2.69×10^{-40}	1.29×10^{-8}
HBr	8.35	3.35×10^{-40}	1.43×10^{-8}
HI	6.42	4.35×10^{-40}	1.62×10^{-8}
CO	1.86	15.0×10^{-40}	1.15×10^{-8}
NO	1.70	16.4×10^{-40}	1.15×10^{-8}