


分析化学手册

[美] J.A.迪安 主编

 科学出版社
www.sciencep.com

第 6 章 红外光谱法与拉曼光谱法

表 6.1 波数-波长转换表	6.4
6.1 近红外区	6.5
6.1.1 近红外光谱与分子结构的关系	6.5
图 6.1 近红外区光谱-结构关系及平均摩尔吸光系数	6.7
表 6.2 近红外区吸收频率	6.8
6.1.2 近红外区的溶剂	6.9
图 6.2 近红外光谱仪用溶剂	6.10
6.2 中红外区	6.10
6.2.1 红外透明材料	6.10
表 6.3 红外透明材料	6.11
6.2.2 光源	6.11
6.2.3 红外光谱仪	6.12
6.2.4 检测器	6.13
6.2.5 样品制备	6.14
图 6.3 某些溶剂的红外透过特性	6.15
6.2.6 全反射	6.18
6.3 中红外区红外吸收光谱与分子结构的关系	6.19
6.3.1 C—H 频率	6.19
6.3.2 烯烃	6.19
图 6.4 中红外区光谱与结构关系图	6.20
表 6.4 烷烃的吸收频率	6.22
表 6.5 烯烃的吸收频率	6.23
6.3.3 炔烃	6.24
表 6.6 叁键的吸收频率	6.24
6.3.4 醇和酚	6.25
表 6.7 醇与酚的吸收频率	6.25
6.3.5 胺类	6.26
表 6.8 伯、仲、叔胺的吸收频率	6.26
6.3.6 羰基	6.28
表 6.9 羰基的吸收频率(所列峰均为强峰)	6.29

6.3.7 醚	6.31
6.3.8 其他官能团	6.31
表 6.10 醚与过氧化物的吸收峰	6.32
表 6.11 含硫化合物的吸收频率	6.32
表 6.12 芳香及杂环芳香峰的吸收频率	6.34
表 6.13 硝基化合物的吸收频率	6.37
表 6.14 含氮原子的双键化合物的吸收频率	6.38
表 6.15 多重双键的吸收频率	6.39
表 6.16 含硼化合物的吸收频率	6.40
表 6.17 含磷化合物的吸收频率	6.41
表 6.18 含硅化合物的吸收频率	6.42
表 6.19 卤素化合物的吸收频率	6.43
6.3.9 化合物鉴定	6.44
6.4 定量分析	6.44
图 6.5 透过率计算时的基线方法	6.45
6.5 远红外区	6.45
6.5.1 光源、光学材料和检测器	6.45
6.5.2 溶剂和制样技术	6.45
图 6.6 远红外区光学材料、光源及检测器适用区域	6.46
图 6.7 远红外区溶剂	6.47
6.5.3 光谱-结构的关系	6.47
图 6.8 远红外区烷、烯、环烷及芳香烃的结构与信号关系	6.48
图 6.9 杂环及金属有机化合物和烷基衍生物远红外区光谱与结构关系	6.50
图 6.10 无机离子远红外区光谱-结构关系	6.52
6.6 拉曼光谱	6.53
6.6.1 原理	6.53
6.6.2 色散型拉曼光谱仪	6.53
6.6.3 傅里叶变换拉曼光谱仪	6.54
6.6.4 样品制备	6.54
图 6.11 拉曼光谱仪常用溶剂的透明区	6.55
6.6.5 特征结构分析	6.55
表 6.20 烷烃的拉曼频率	6.56
表 6.21 烯烃的拉曼频率	6.57
表 6.22 叁键的拉曼频率	6.58
表 6.23 累积双键的拉曼光谱	6.59
表 6.24 醇及酚的拉曼频率	6.59
表 6.25 氨与酰胺的拉曼频率	6.60
表 6.26 羰基化合物拉曼频率	6.61

表 6.27 其他双键的拉曼频率·····	6.62
表 6.28 硝基化合物的拉曼频率·····	6.63
表 6.29 芳香化合物的拉曼频率·····	6.63
表 6.30 含硫化合物的拉曼频率·····	6.67
表 6.31 醚的拉曼频率·····	6.69
表 6.32 卤代化合物的拉曼频率·····	6.69
6.6.6 定量分析·····	6.70
参考书目·····	6.71
参考文献 ·····	6.71

电磁波谱中红外区域的波长范围在 $0.7\sim 400\mu\text{m}$, 以波数表示为 $14\ 000\sim 20\text{cm}^{-1}$, 波长与波数之间的转换关系列于表 6.1. 分子中红外特征频率对应于分子的振动与转动, 来源于分子中键的振转能级对红外频率的吸收, 若分子振动产生的转动偶极矩可以与照射的电磁场发生相互作用, 就会发生电磁耦合吸收辐射. 诸如氢气、氮气、氧气等同核双原子分子在键长任意变化时都不会产生偶极矩, 因此不会产生这种作用. 这种变化只与相邻原子或基团的共振结构、氢键、环链结构等有关, 这就使得每一个分子随波长不同得出的吸收变化的所谓红外吸收光谱具有特异性, 同时产生的多重振动也使得产生的光谱十分复杂, 并与构成分子的官能团及其构象相关, 这就是说可以用红外光谱进行分子鉴定^[1].

在进行定量分析时, 最好的办法就是利用红外光谱的吸收值或特定剪切或弯曲转动频率下的吸收, 以无吸收区值校正后的吸收值来进行, 有时这种吸收只与分子中的某些官能团相关. 因此在解释图谱时, 可以得出材料中存在某种官能团而不存在另一种官能团的结论. 红外光谱与分子结构的关系将在 6.3 节中予以叙述.

表 6.1 波数-波长转换表

转换公式: $\text{波数}/\text{cm}^{-1} = 10\ 000/\text{波长}/\mu\text{m}$, 例如 $15.4\mu\text{m} = 649\text{cm}^{-1}$.

波长 $/\mu\text{m}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
	波数/ cm^{-1}									
1.0	10 000	9091	8333	7692	7143	6667	6250	5882	5556	5263
2.0	5000	4762	4545	4348	4167	4000	3846	3704	3571	3448
3.0	3333	3226	3125	3030	2941	2857	2778	2703	2632	2564
4.0	2500	2439	2381	2326	2273	2222	2174	2128	2083	2041
5.0	2000	1961	1923	1887	1852	1818	1786	1754	1724	1695
6.0	1667	1639	1613	1587	1563	1538	1515	1493	1471	1449
7.0	1429	1408	1389	1370	1351	1333	1316	1299	1282	1266
8.0	1250	1235	1220	1205	1190	1176	1163	1149	1136	1124
9.0	1111	1099	1087	1075	1064	1053	1042	1031	1020	1010
10.0	1000	990	980	971	962	952	943	935	926	917
11.0	909	901	893	885	877	870	862	855	847	840
12.0	833	826	820	813	806	800	794	787	781	775
13.0	769	763	758	752	746	741	735	730	725	719
14.0	714	709	704	699	694	690	685	680	676	671
15.0	667	662	658	654	649	645	641	637	633	629
16.0	625	621	617	613	610	606	602	599	595	592
17.0	588	585	581	578	575	571	568	565	562	559
18.0	556	552	549	546	543	541	538	535	532	529
19.0	526	524	521	518	515	513	510	508	505	503
20.0	500	498	495	493	490	488	485	483	481	478
21.0	476	474	472	469	467	465	463	461	459	457
22.0	455	452	450	448	446	444	442	441	439	437
23.0	435	433	431	429	427	426	424	422	420	418
24.0	417	415	413	412	410	408	407	405	403	402
25.0	400	398	397	395	394	392	391	389	388	386

续表

波长 / μm										
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
	波数/ cm^{-1}									
26.0	385	383	382	380	379	377	376	375	373	372
27.0	370	369	368	366	365	364	362	361	360	358
28.0	357	356	355	353	352	351	350	348	347	346
29.0	345	344	342	341	340	339	338	337	336	334
30.0	333	332	331	330	329	328	327	326	325	324
31.0	323	322	321	319	318	317	316	315	314	313
32.0	313	312	311	310	309	308	307	306	305	304
33.0	303	302	301	300	299	299	298	297	296	295
34.0	294	293	292	292	291	290	289	288	287	287
35.0	286	285	284	283	282	282	281	280	279	279
36.0	278	277	276	275	275	274	273	272	272	271
37.0	270	270	269	268	267	267	266	265	265	264
38.0	263	262	262	261	260	260	259	258	258	257
39.0	256	256	255	254	254	253	253	252	251	251
40.0	250									

资料来源: J. A. Dean, ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., McGraw-Hill, New York, 1992.

6.1 近红外区

近红外区 (near-infrared, NIR) 与可见区相邻, 对应的波数范围为 $12\,500\text{cm}^{-1}$ (800nm) 至约 4000cm^{-1} ($2.5\mu\text{m}$), 包括主要谐波及 C—H, N—H, O—H 键的振动频率, 因而常用于研究有机化合物. 近红外区仪器一般使用熔融石英光学器件, 配有一个石英棱镜或光栅单色器及光学检测器等, NIR 可以使用覆盖 $700\sim 2500\text{nm}$ ($4000\sim 14000\text{cm}^{-1}$) 波长范围的钨灯光源, 从某种意义上来说, NIR 更接近于紫外-可见光谱, 例如都使用长样品池 ($0.1\sim 10\text{cm}$) 及稀溶液等. 石英、玻璃或 Corex 样品池使用上限可达 $2.4\mu\text{m}$, 高纯硅池使用上限更可达 $3\mu\text{m}$. 因为 NIR 键的吸收峰非常尖锐, 一般定量分析时建议使用高分辨率仪器, 狭缝宽度一般在数个波数量级.

6.1.1 近红外光谱与分子结构的关系

近红外区的吸光率一般比中红外区低 10 到 1000 倍, 因此测定时必须使用厚一些的样品层 ($0.5\sim 10\text{cm}$), 当然另一方面样品中不纯物的干扰相对较小.

近红外区的分析应用主要集中在有机化合物, 特别是官能团定量分析方面, 这主要是因为近红外区主要涉及的是分子中氢原子的振动, 如 C—H, S—H, O—H 及 N—H 等, 而与分子中碳及无机骨架的相关性很小, 此区域中不同官能团的吸收范围及吸收键的平均强度列于图 6.1 及表 6.2. 图 6.1 所示的数据大部分是在四氯化碳溶液中得到的^[2].

主要的吸收光谱如下:

1. O—H, 振动在 7140cm^{-1} ($1.4\mu\text{m}$) 附近;
2. N—H, 振动在 6667cm^{-1} ($1.50\mu\text{m}$);
3. C—H, 烷烃上的振动在 4548cm^{-1} ($2.20\mu\text{m}$) 及 3850cm^{-1} ($2.60\mu\text{m}$);
4. 水的吸收峰为 2.76 , 1.90 及 $1.40\mu\text{m}$, 相应为 3623 , 5263 及 7143cm^{-1} ;
5. 芳香胺.

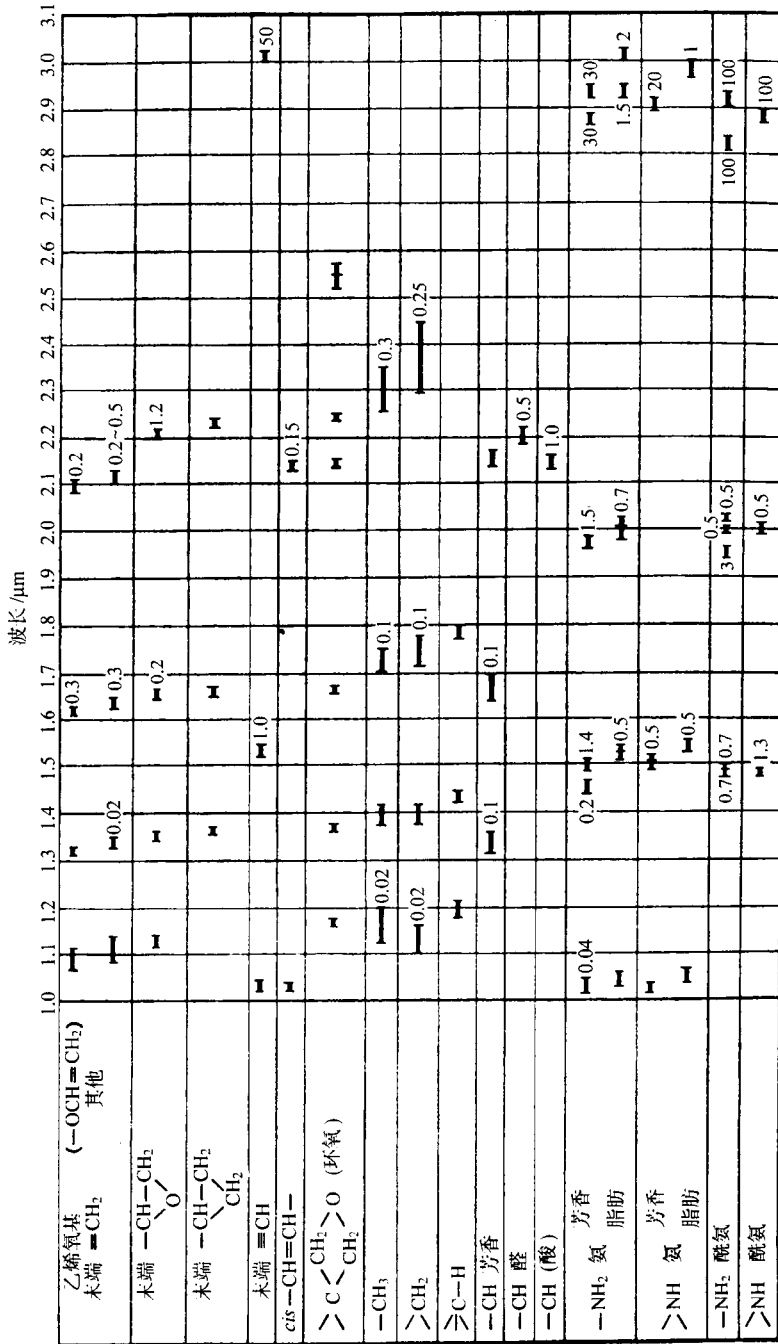


图 6.1 近红外区光谱-结构关系及平均摩尔吸光系数
 [摩尔吸光系数单位为 L·mol⁻¹·cm⁻¹ (由 Analytical Chemistry 提供)]

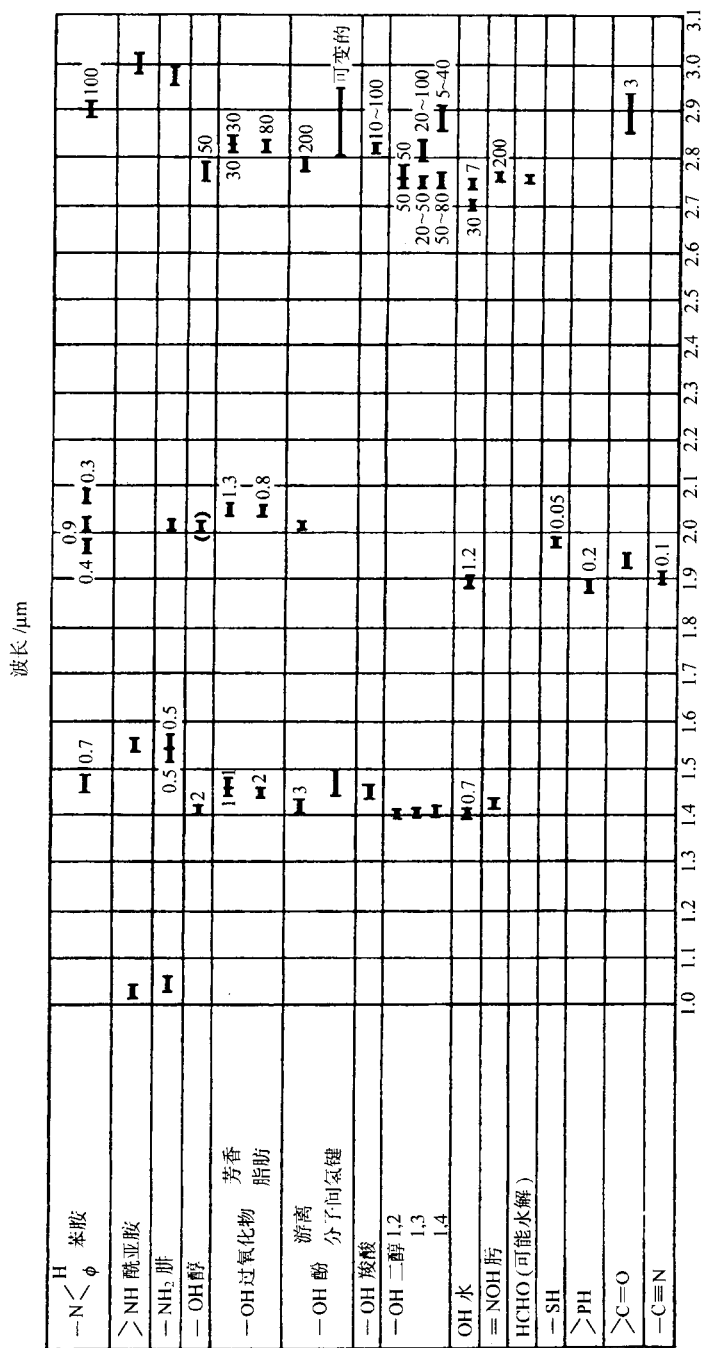


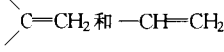
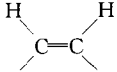


图 6.1(续)

表 6.2 近红外区吸收频率
括号中的数据为摩尔吸光系数

类 型	波 数/cm ⁻¹	备 注
炔	9 800~9 430 6 580~6 400(1.0)	≡CH 的伸缩谐波
醇(无氢键)	7 140~7 010(2.0)	OH 的伸缩谐波
醛		
脂肪	4 640~4 520(0.5)	C=O 和 CH 伸缩振动组合
芳香	约 8 000 约 4 525 约 4 445	
甲酸盐	4 775~4 630(1.0)	
烷		
—CH ₃	9 000~8 350(0.02) 5 850~5 660(0.1) 4 510~4 280(0.3)	
—CH ₂ —	9 170~8 475(0.02) 5 830~6 640(0.1) 4 420~4 070(0.25)	
	8 550~8 130 7 000~6 800 5 650~5 560	所有吸收都弱
环丙烷	6 160~6 060 4 500~4 400	
烯		
	6 850~6 370(1.0)	
	7 580~7 300(0.02) 6 140~5 980(0.2) 4 760~4 700(1.2)	
	4 760~4 660(0.15)	反式异构体无特定峰
—O—CH=CH ₂	6 250~6 040(0.3)	
—CO—CH=CH ₂	7 580~7 410(0.02) 6 190~5 990(0.3) 4 820~4 750(0.2-0.5)	
酰胺		
伯	7 400~6 540(0.7) 5 160~5 060(3.0) 5 040~4 990(0.5) 4 960~4 880(0.5)	双峰, NH 伸缩谐波 C=O 伸缩二次谐波; NH 变形的二次谐波; C=O 与 NH 组合
仲	7 330~7 140(0.5) 5 050~4 960(0.4)	NH 振动谐波 NH 伸缩与弯曲振动组合
脂肪胺		
伯	9 710~9 350	NH 伸缩二次谐波

续表

类型	波数/cm ⁻¹	备注
伯	6 670~6 450(0.5)	双键, NH 伸缩谐波
	5 075~4 900(0.7)	双键, NH 及弯曲振动组合
仲	9 800~9 350	NH 伸缩二倍频
	6 580~6 410(0.5)	NH 伸缩倍频
芳香胺		
伯胺	9 950~9 520(0.4)	
	7 040~6 850(0.2)	
	6 760~6 580(1.4)	
	5 140~5 040(1.5)	
仲胺	10 000~9 710	
	6 800~6 580(0.5)	
芳基—H	7 660~7 330(0.1)	
	6 170~5 880(0.1)	CH 伸缩倍频
羧基	5 200~5 100	
羧酸	7 000~6 800	
环氧化物(端基)二元醇	6 135~5 960(0.2)	
	4 665~4 520(1.2)	环丙烷的峰在同一范围
二元醇	7 140~7 040	
氢过氧化物	6 940~6 750(2.0)	
脂肪族	4 960~4 880(0.8)	
芳香族	7 040~6 760(1.0)	双峰
	4 950~4 850(1.3)	
二酰亚胺	9 900~9 620	
	6 540~6 370	
腓	5 350~5 200(0.1)	
肟	7 140~7 050	
腓	5 350~5 260(0.2)	
酚		
未键合	7 140~6 800(3.0)	
	5 000~4 950	
分子内键合	7 000~6 700	
硫醇	5 100~4 950(0.05)	

(a) 伯胺吸收在 1.97 及 1.49 μm (5076 及 6711 cm^{-1});

(b) 仲胺只在 1.49 μm 有峰;

(c) 叔胺在此区无吸收.

除了测量单一性质或浓度外,一般可以获得含有更多信息的全光谱,用更复杂的数学模型(化学计量学)可以进行多参数计算.通过标准参照法可以从测量的整个光谱的不同位置获得不同样品的校正曲线,每一个样品类型需使用不同的模型,因此实验室需要花费大量人力和时间来进行大量的类似样品分析来建立模型^[3].

6.1.2 近红外区的溶剂

除了 2.7~3.0 μm 区域外大多数溶剂都可以在近红外区使用,几种代表性溶剂的光谱区如图 6.2 所示,同时附有最佳使用光程^[3].因为分子间键合作用存在,近红外光谱带

受溶剂影响很大,因此在进行未知物分析时,标准物与样品必须使用同一种溶剂.

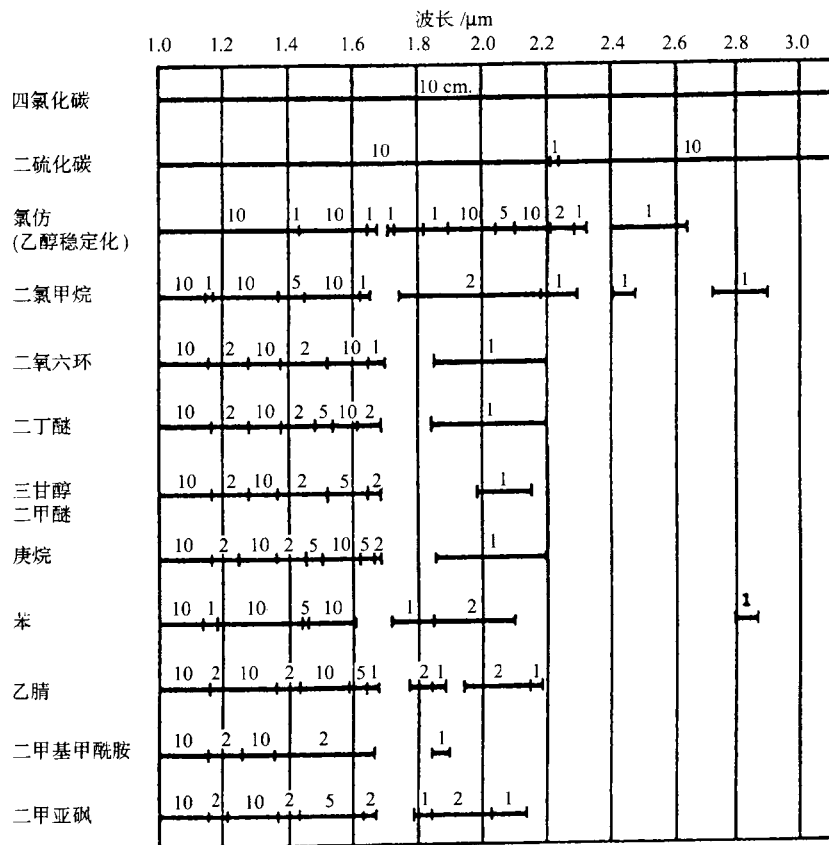


图 6.2 近红外光谱仪用溶剂

直线部分表示可用光谱区间,线上的数据表示最大合适光程,单位 cm.

(引自 Analytical Chemistry)

6.2 中红外区

中红外区分成“官能团频率区”(4000~1300 cm^{-1})及指纹区(1300~650 cm^{-1}),在官能团区吸收峰的大小及位置主要与相应官能团相关而与整个分子无关,而指纹区则涉及取代基与分子其余部分之间的键运动,包括单键的伸缩振动及高分子体系里的弯曲振动等.

6.2.1 红外透明材料

红外光谱中主要使用卤化钾、钠等,都是吸湿性特强的物质,不用时应存放在保干器中.要进行湿润或水溶液样品分析时,使用石英、氟化钙或氟化钡,当然这些材料在长波区透明性不佳,使用 ZnS, ZnSe 或 CdTe 窗口可以在一定程度上克服透明性的限制.

虽然软性氯化银也可用于潮湿或水溶液样品分析,但低价且宽透过范围的溴化银更

为适用,而且溴化银光敏性比氯化银差.聚四氟乙烯材料因为只有 C—C 及 C—F 吸收带也可使用.红外透明材料的性质比较列于表 6.3.

在选择红外池窗口材料时,应考虑下述因素:

1. 必须记录的波长范围及此波长区窗口材料的透过率;
2. 窗口材料在样品及溶剂中的溶解度及其他可能产生的与样品的反应等,由卤化钠或卤化钾构成的窗口在潮湿环境中容易模糊而需要经常抛光;
3. 窗口材料的折光系数,在应用内反射方法时更应注意.高折射率材料会产生强烈、持续干涉条纹并在空气-晶体界面产生大量反射损失;
4. 窗口材料的机械特性,例如氯化银比较软,易变形及在可见光光照下易变黑等,掺锗的碲化锌片(Irtran IV)在酸性溶液中可能释放出 H_2Se .没有一种既惰性又适用于全波段的材料可以用于制成比色池或应用于内反射法.

表 6.3 红外透明材料

材 料	波长范围/ μm	波数范围/ cm^{-1}	$2\mu m$ 处折射率
NaCl, 食盐	0.25~17	40 000~590	1.52
KBr, 溴化钾	0.25~25	40 000~400	1.53
KCl, 氯化钾	0.30~20	33 000~500	1.5
AgCl, 氯化银 ¹⁾	0.40~23	25 000~435	2.0
AgBr, 溴化银 ¹⁾	0.50~35	20 000~286	2.2
CaF ₂ , 氟化钙(Irtran-3)	0.15~9	66 700~1 110	1.40
BaF ₂ , 氟化钡	0.20~11.5	50 000~870	1.46
MgO, 氧化镁(Irtran-5)	0.39~9.4	25 600~1 060	1.71
CsBr, 溴化铯	1~37	10 000~270	1.67
CsI, 碘化铯	1~50	10 000~200	1.74
TlBr-TlI, 溴碘化铊(KRS-5) ¹⁾	0.50~35	20 000~286	2.37
ZnS, 硫化锌(Irtran-2)	0.57~14.7	17 500~680	2.26
ZnSe, 硒化锌 ¹⁾ (真空沉积)(Irtran-4)	1~18	10 000~556	2.45
CdTe, 碲化镉(Irtran-6)	2~28	5 000~360	2.67
Al ₂ O ₃ , 蓝宝石 ¹⁾	0.20~6.5	50 000~1 538	1.76
SiO ₂ , 熔融石英	0.16~3.7	62 500~2 700	
Ge, 锗 ¹⁾	0.50~16.7	20 000~600	4.0
Si, 硅 ¹⁾	0.20~6.2	50 000~1 613	3.5
聚乙烯	16~300	625~33	1.54

1) 用于内反射研究.

资料来源: J. A. Dean, ed., *Handbook of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1987.

6.2.2 光源

6.2.2.1 能斯特灯

能斯特灯是常用的光源之一,是由氧化锆、氧化钇或氧化钍混合物制成的长 2~5 cm 内径的空心棒,通过棒两头嵌上的铂头加热,当然棒材本身是易脆的,由于该材料的电阻随温度上升而减小,因此需要预热以保证其电导性能,而且必须在电路中加入一限流装置以避免灯管烧坏.能斯特灯操作温度在 900~1200 °C,光强为其他光源的两倍.为避免漂移,必须装备合适的通风设备以带走余热及蒸发出的氧化物和黏合剂.

6.2.2.2 硅碳棒

硅碳棒尺寸一般为长 5cm、直径 5mm,工作温度 1300℃,其不足之处是需要水冷来避免放电现象.但在 $5\mu\text{m}$ 以下及 $15\mu\text{m}$ 以上的远红外区使用较能斯特灯为好.

6.2.2.3 白炽灯丝

这是将镍铬丝(丝外形成一层黑膜)缠绕在陶瓷芯上形成的光源,以其便宜、长寿及稳定性见长,由电阻加热至工作温度(1000℃),不需要冷却且维修容易,在要求可靠性好的场合,如过程控制、滤光片型及非色散型光谱仪中,推荐使用这种光源.与其他光源相比,镍铬丝辐射强度较低,若使用光栅或反射镜等可能进一步降低其强度.用铼丝可替代镍铬丝,其强度较高但较为昂贵.

白炽钨灯光源主要用于近红外区,其寿命可达 2000h,且价格低廉,输出范围在 750~2500nm($12\ 800\sim 4000\text{ cm}^{-1}$).

6.2.2.4 二氧化碳激光

二氧化碳激光辐射范围为 $1100\sim 900\text{ cm}^{-1}$ ($9\sim 11\mu\text{m}$),在此范围内可产生约 100 条强且纯的光谱线,而且大多数化合物在此区域中都有吸收峰,此光源经改装可用于诸如环境监测等需要长光程的场合.

6.2.3 红外光谱仪

红外光谱仪分成色散型及傅里叶变换光谱仪,色散型仪器除光源及检测器不同之外,与紫外可见分光光度计构造十分相似.

6.2.3.1 色散型光谱仪

大多数色散型光谱仪都是双光束仪器,从光源发出的两束平行光分别通过参比及样品通道,在整个光学系统中,检测器只响应两束光的差异之处,在参比光路上连接一个光梳或复合快门,与记录笔联动,上下移动以保证光平衡.另外一种测量技术是电光束比方法.为尽量覆盖更宽的范围,需要使用几块不同闪耀强度并配上高阶过滤器的光栅,两块光栅背靠背安装,都使用其第一级,中红外仪器调整到 2000cm^{-1} (5.00mm),用前置棱镜或合适滤光片减少其他级别光谱线的干扰,微处理器的大量应用使获取有用数据更为容易,使用者只需要选择简单的记录参数(扫描时间、狭缝设定及响应),微机自动优化其他测量参数.

6.2.3.2 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)

FTIR 测量速度快且灵敏度较高,其基本组成单元是两块反射镜及一分束器组成的迈克尔孙干涉仪(Michelson interferometer),分束器将所有共振光辐射的一半透过至动镜上,剩下的一半反射至固定镜上,经两镜反射的光束回到分束器上,形成波幅叠加或相消的干涉图纹并被检测器检测,干涉图谱经数学方法—傅里叶变换成频谱.

与传统的色散型光谱仪相比,傅里叶变换仪器有一些突出的优点:

1. 在中等分辨率时,获得一张图谱只需要几分之一秒,且全谱范围内分辨率一样,在需要快速、重复扫描(例如与气相色谱或 HPLC 联用)时,这一点十分重要;

2. 光谱仪同时获得全波长信息,可以多次扫描, N 次扫描后的信号增加 N 倍,噪声增加 $N^{1/2}$ 倍,信噪比增加了 $N^{1/2}$ 倍;

3. 干涉仪无需狭缝或光栅,光通量很高,则到达检测器的光能量更多.

6.2.4 检测器

在 $1.2\mu\text{m}$ 以下时,检测方法与紫外可见辐射测量方法相同,在长波区检测器分为两大类:(1) 热检测器;(2) 光子或量子检测器.

6.2.4.1 热检测器

热检测器是利用检测器受红外辐射后产生的加热效应而导致的某种物化性质变化,其受热元件往往经黑化处理以保证吸收最大,同时与支持体热隔离,当辐射消失之后,受热元件可以在极短的时间内(一般为数毫秒)放出热量并回到背景温度,这种回到基线的过程产生的延迟决定了响应速度并限制了信号的调制(脉冲或斩波),但这些不足为其可在室温并可在宽范围内工作的优点所弥补.

6.2.4.1.1 热电偶

热电偶由两种不同金属如铋和碲制成,当连续辐射照射到结点时,则相应结点温度变化时可产生一个小的电势,结点表面通常镀以氧化铋或铋黑以增加灵敏度,响应时间为 30ms 左右,一般热电偶阵由六组热电偶组成,其中一半作检测器,另一半作参比使用.

6.2.4.1.2 热敏电阻

由氧化锰、氧化钴及氧化镍烧结而成,其电阻温度响应系数很高,加热时电阻会发生变化,两块 $10\mu\text{m}$ 厚的热敏薄片置于检测器中,一块黑化并活化,另一块保护起来作为参比或置于不受室温变化影响的空间里,以一定电压通过的桥路测量,响应时间为几毫秒.

6.2.4.1.3 压电检测器

压电传感器测量的是检测器温度变化的速率而不是温度本身,响应时间比上述检测器要快,是傅里叶变换光谱仪选用的检测器之一,但这也意味着压电检测器只对调制(斩波或脉冲)信号响应.同时压电检测器可以消除稳定的背景辐射的影响.

6.2.4.1.4 戈莱气动检测器

戈莱(Golay)池利用的是一密封腔内氙气的膨胀来进行检测,密封腔的一端为可伸缩的外涂银的薄膜,银膜将照射到其表面的光束反射到光电二极管上,由于密封腔受热膨胀导致膜变形时将减少反射到光电管上的光强,其响应时间约为 20ms ,是最适用于远红外区的检测器.

6.2.4.2 光子检测器

在光子检测器中,入射光子与一半导体作用,结果产生电子及空穴——内部光电效应,一具能光子轰击检测器中一个电子,使其由不导电状态变成导电状态,一般此类检测器需要外置制冷冷却,响应时间小于 $1\mu\text{s}$,在需要快速傅里叶变换或高灵敏度检测时,必须使用这种检测器.

6.2.4.2.1 光电检测器

在光电检测器中,导带中存在的电子将使其电阻下降,这种变化可以用一差分电流或电压进行测量.

6.2.4.2.2 光电压检测器

此类检测器中不同 p-n 结受辐照时产生一个小电势,液氮冷却的 InSb 单晶的响应范

围只到 $5.5\mu\text{m}$, 铅锡碲合物在液氮冷却条件下可以覆盖 $5\sim 13\mu\text{m}$ 区域, 用液氮冷却时最佳响应范围在 $6.6\sim 18\mu\text{m}$. 其中最灵敏的器件是由汞、镉及碲组成, 后者一般与一电流放大器耦合, 在与同类检测器灵敏度相当时响应速度可达 20ns .

6.2.5 样品制备

6.2.5.1 液体与溶液

纯液体样品可以装到一个具有合适厚度的样品池中直接分析, 样品厚度相当薄, 约为 $0.001\sim 0.05\text{mm}$.

溶液样品则常用 10% 浓度, 0.1mm 样品厚度, 使用一些红外区没有吸收的溶剂, 其中一些溶剂的红外透过性能示于图 6.3. 在可能的情况下, 使用 0.1mm 池, $10\% \text{CCl}_4$ 溶液测定 $4000\sim 1333\text{cm}^{-1}$ ($2.50\sim 7.50\mu\text{m}$) 及 $10\% \text{CS}_2$ 溶液测定 $1333\sim 650\text{cm}^{-1}$ ($7.50\sim 15.38\mu\text{m}$) 区的吸收光谱, 若样品在上述溶剂中不溶, 可选用氯仿、二氯甲烷、乙腈或丙酮, 不管用何种溶剂都需要将一个充满溶剂且厚度与样品池一样的参比池置于参比光路上.

液体样品池一般非常易碎, 使用时必须十分小心. 装样一般用毛细现象, 而纯样或参比液以注射器装入, 每一个池都将其经干涉测得的池厚度标示出来, 固定的液体池为一夹有汞浸润的铜或铅薄片的一对窗片组成, 整个组件拧在一起置于一个架子中. 非固定池则使用 Teflon 作为分隔材料, 池子插入一个板夹中并用手拧螺丝固定.

微池则由一组螺丝、两片塑料池体及两块有 0.025 或 0.100mm 深圆型压槽的氯化银窗片组成, 窗口压入池的一侧, 再将第二片拧上, 形成一垫圈(氯化银在压力作用下可少许流动), 窗口可以是(1)膜或糊状时背靠背放置, (2)其中一片靠在压槽, 或(3)面对压槽放置.

6.2.5.2 池厚度

可用干涉法测量池的厚度, 将空样品池置于光谱仪的样品侧且参比侧空置, 池窗必须高度抛光, 在接近 100% 透过线附近进行测定, 进行多次测定产生 $20\sim 50$ 个条纹, 池厚度 b , 单位为厘米, 可由下式计算:

$$b = \frac{1}{2\eta} \left(\frac{n}{\nu_1 - \nu_2} \right) \quad (6.1)$$

式中: n 为两波数 $\nu_1; \nu_2$ 之间的条纹数目(峰或谷), 注意第一峰数为 0 ; η 为样品物质的折射率, 若以波长来测量, 则

$$b = \frac{1}{2\eta} \left(\frac{n\lambda_1\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) \quad (6.2)$$

式中: λ_2 为起始波长; λ_1 为结束波长. 膜厚度也可用干涉法测量.

标准吸收剂法可用于不同抛光、笼型或微池厚度测定, 在池中装入纯苯, 对 $\leq 0.1\text{mm}$ 池使用 1960cm^{-1} 吸收带测定, 每 0.01mm 厚吸收为 0.10 , 厚度较大时利用 845cm^{-1} 吸收峰, 此时的比例为 $0.24\text{ABS}/0.1\text{mm}$.

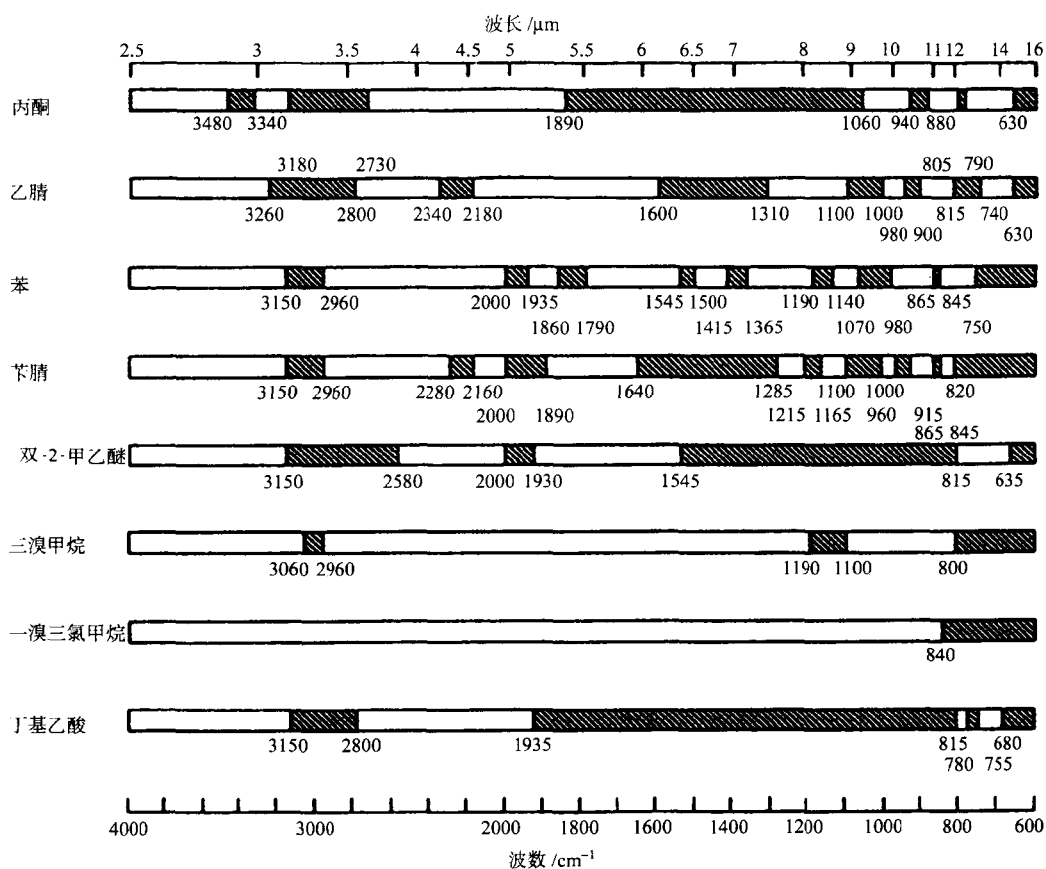


图 6.3 某些溶剂的红外透过特性
(0.10mm 厚度时透过率低于 80% 区用阴影表示)

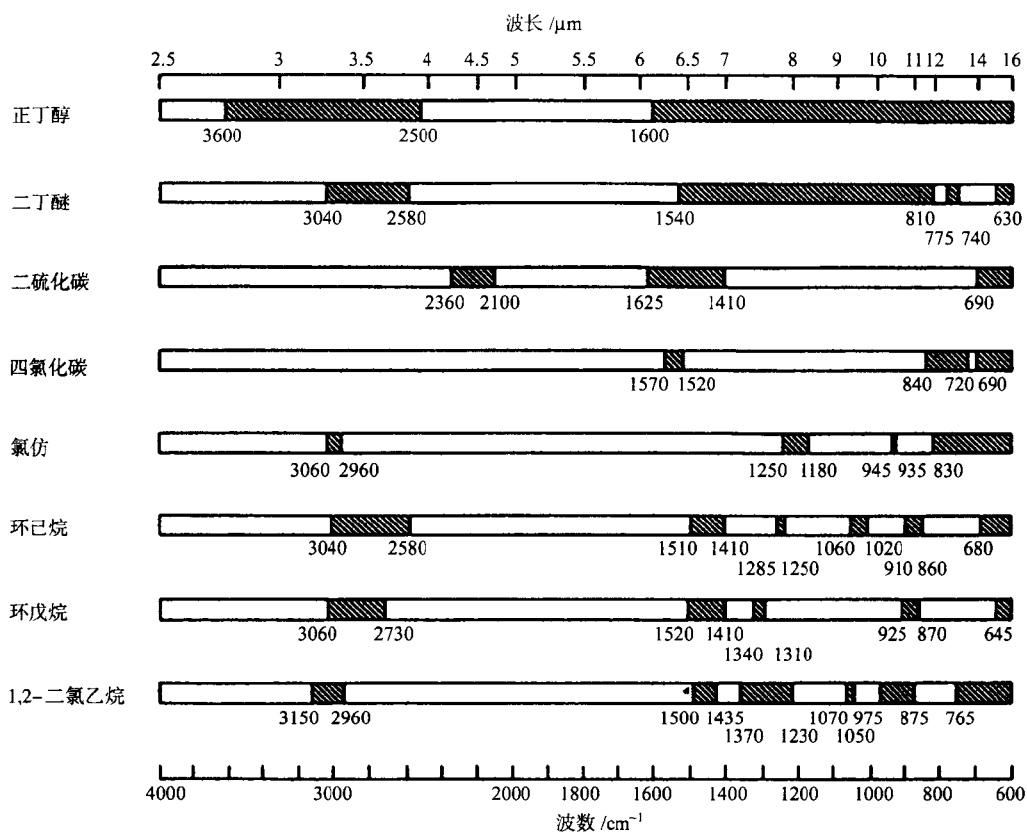


图 6.3 (续)