

红外光谱学的 实验方法

[英] R. G. J. 密勒 B. C. 斯特斯 主编

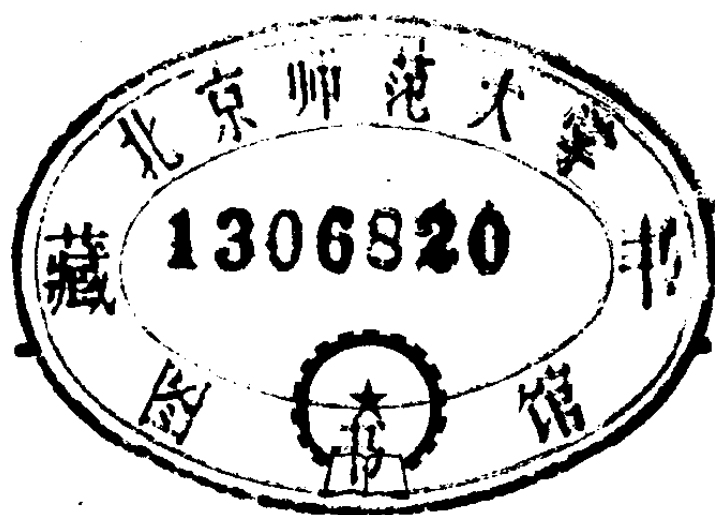


机械工业出版社

红外光谱学的实验方法

[英] R. G. J. 密勒 主编
B. C. 斯特斯

于 铨 林 译
王 宝 兴 校



机械工业出版社

本书系统地阐述了常规红外光谱仪、远红外光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪、喇曼光谱仪和其它各类红外分析仪器的基本结构和工作原理；详细介绍了各种常用红外分析技术及其应用。本书作者从实用的角度出发，以较多的篇幅描述了各种样品的制备与处理以及在各种条件下获取光谱的方法，扼要地介绍了有关仪器使用与维修的知识。

本书可供从事光谱仪器研制，物质成分分析与物质结构研究的科技人员及实验室工作人员参考，对大专院校有关专业师生亦有一定参考价值。

**LABORATORY METHODS IN
INFRARED SPECTROSCOPY
SECOND EDITION**

R. G. J. MILLER 主编
B. C. STACE

Heyden & Son Ltd., 1972, 1979

红外光谱学的实验方法

R. G. J. 密勒 主编
〔英〕**B. C. 斯特斯**

于 铨 林 译

王 宝 兴 校

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

中国农业机械出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本787×1092 1/32·印张16 5/8·字数350千字

1985年3月北京第一版·1985年3月北京第一次印刷

印数 0,001—5,150 ·定价 3.45 元

统一书号：15043·5689

序 言

在任何现代化过程中都存在这样的问题，即旧的东西应该在多大程度上予以保留。要作出明智的判断，无疑必须以其获得进展并将疆界推向前沿的速度为依据。我们感到，在最近十年里，红外光谱学的发展是相当缓慢的，并几乎没有取得什么重大进展；仅有的进展主要涉及复杂的仪器装置，而不是取样方法。红外光谱学的停滞不前，多半是由于喇曼光谱学的复兴的缘故，因为一度默默无闻的喇曼光谱学已重新崭露头角而进入其繁盛时期。本书中增加了新的一章以描述这方面的发展。

尽管如此，红外光谱学已经巩固了它自身的地位，其标志是，正如那些描述经典性质例如折射率、熔点、电导率等一样，红外吸收光谱将继续被用作物质特性的表征。红外光谱学使科学界感到振奋的日子可能已一去不复返了，如今它将不会再产生许多新奇的、令人惊异的成果。然而，它作为一种分析方法的实际价值，即对于化学家与物理学家的重要意义无疑已被确认。我们希望鼓励更多的科学家去探索它的可能性，而不感到这是一门陌生的与靠不住的学科。

编者认为，在“实验方法”的第二版中，应该反映出该学科目前的这种稳定性，因此几乎没有作什么删节，这是因为对于初学者来说，关于如何获取良好光谱的实际指导从来也不会过时。显然，由于相同的取样方法至今仍必须使用，我们认为，在第一版中描述的基本过程并不因为过了大约七

年而显得陈旧。

我们希望您会发现，在第二版中主题的涉及范围已更加趋于完整，而这正是第一版的不足之处。这并非由于计划不周，而是因为缺乏自愿的作者。毫无疑问，所有的人都会认为，即使目前也还漏掉了某些内容，但我们提请您对已经增加的内容给予应有的注意。

远红外波长日益广泛的应用使得红外区可提供更多的信息，新增加的两章描述了在使用这一区域时应当了解的某些有用的技术。为与增加的有关高低温技术的一章相对应，在高压下获取光谱的技术也被包括进来。气相色谱法与红外光谱法的结合近来已发展到一定水平，我们专门用了一章来介绍其不寻常的功能，而这样做并不过分，因为正是这种功能使之经常被用于混合物的光谱分析。在绝大多数场合，分析工作的定量结果是由色谱法获得的，但正如在第一版中所预言，在分子聚合物分析的领域，由红外光谱法获得的定量结果居统治地位。聚合物分析是一项专门化的工作，但在大学与工业部门对它的需要是如此频繁，以致包括在新的一章中的这一已被充分证明的分析方法，也许是本书中最有价值的部分。如果仅需定性地确定聚合物材料的组分，则可由衰减全反射法获得神奇的结果。这种技术业已证明，它在处理微量样品方面用途极广，而且是卓有成效的。本书用了整整一章来介绍这方面的情形，这新的一章是由这一技术的重要倡导人及先驱者撰写的。

其它被认为值得包括进来的专业内容是吸附物质与基体隔离。这些内容或许与普通的光谱学工作者无关，包括这些内容的目的在于，尽管要获得结果可能是困难的（因而某些指导是必不可少的），其结果却能提供独特的信息。在我们所

列举的新增加的内容中，最后是有用于高活性材料的方法的讨论。在第一版中，由于没有作者，因而不得不略去这部分内容。第二版的新撰稿人都是经验丰富的专家，在这方面他们至少不比第一版的作者差。我们肯定这些见解具有同样高的水平。我们相信，由于仪器已变得更加安全可靠，并由于接受本书中提出的忠告，光谱的质量会继续不断改善。

R.G.J.密勒

B.C 斯特斯

第一版序言摘录

在本书中，我们力图把一些多年来一直在光谱学的某一领域从事研究的专业人员的经验、见解、别出心裁的方法以及有用的忠告全部收集汇拢。他们的许多想法虽然至今从未发表，但却是他们数年来所进行的大量实际研究所获得的结果。我们希望，参考本书中所介绍的方法，将不必再进行花费时间的讨论与无价值的实验。

本书的主要目的是向光谱学实验室的工作人员提供一本可以迅速查询的参考书。考虑到这一点，有关章节已被压缩至最短的限度；这样，许多其它观点无疑便可被收罗在其中，而个别章节则可占用较多的篇幅。我们希望以介绍足够多的见解的方式提供建议，并启发人们对进一步的研究进行思考。对于一项特定的分析工作，不可能推荐一种唯一的方法，但光谱学工作者在致力于将一种材料制备成适当的形式时，必须牢记就打算进行的工作所已知的各种不同技术。尽管没有人愿意仅为了了解如何将样品放入光谱仪而用大部分时间查阅文献，但在本书中却能找到可被迅速浏览的参考资料，以及用该资料所提到的方式加以处理的材料。

对红外分析中假谱带的研究

P.J. 劳纳

在解释一种物质的红外光谱时，人们通常是逐个谱带地研究光谱图，并力图对每一吸收频率加以鉴别。但在偶然情

况下，还会剩有一些似乎难以鉴别的谱带或凸肩。此时，最好的办法往往是稍停片刻，以对它们是否可能是假谱带作出判断。所谓假谱带就是实际上不属于被分析样品，而是由一种仪器效应、样品处理方法、或某些意料不到的现象所引起的谱带。

寻求这些假谱带的起因是有趣的，但同时也是耗费时间的。而将过去的分析实例加以完善的记录将大有裨益，因为这正如Sherlock Holmes所指出：

“…每一类情形都有极大的相似之处，如果你对一千种这类情形有详细了解，却不能对第一千零一种情形作出解释，那将是不可思议的”。

在特定波长出现的假谱带

谱带位置 (μm) (cm^{-1})		化合物或 结构族	说明
2.70	3700	H_2O	在近红外区使用厚样品池的情况下，四氯化碳或烃溶剂中的痕量水分将在 $2.7\mu\text{m}$ (3700cm^{-1}) 处产生一条O—H带。
2.74	3650	H_2O	某些熔融石英窗口在 $2.74\mu\text{m}$ (3650cm^{-1}) 处呈现由吸留水产生的锐带。
2.8	3570	?	最早的氟化锂棱镜含有一种杂质，这种杂质在单光束记录时将在 $2.8\mu\text{m}$ (3570cm^{-1}) 处产生一强谱带。最近的氟

2.9~3.0 3450 H₂O
)
 3330

4.26 2345 CO₂

4.3 2325 CO₂

5.01 1995 BO₂⁽⁻⁾

化锂棱镜不呈现这一吸收，所以目前在 2.8μm (3570 cm⁻¹) 处的假谱带大概仅具有历史上的意义。

Coblentz在其开创性的红外研究中曾指出：样品中夹杂的水分将在接近 3 μm (3330cm⁻¹) 处产生一谱带。在 2.9μm (3450cm⁻¹) 处的一谱带几乎存在于所有溴化钾压片的光谱中〔见 6.1μm (1640cm⁻¹)〕。

如果双光束光谱仪的两光束不完全平衡，则将出现由大气中的二氧化碳所产生的一条谱带〔见 14.98 μm (667cm⁻¹)〕。

保存于干冰之上的液体样品有时会呈现由溶解的二氧化碳引起的一条额外的谱带。在液体聚甲基硅酮的情况下，精确的谱带位置是在 4.29μm (2330cm⁻¹) 处。

在过去几年里，某些由Harshaw获得的人工氯化钠晶体在5.01μm(1995cm⁻¹)处呈现一条由少量偏硼酸盐离

5~7.7 2000 H_2O
 {
 1280

子引起的锐吸收线。

在此区域，大气中的水蒸气有许多锐利的强谱带。即使用双光束光谱仪将水的吸收平衡掉，记录笔在通过这些水谱带之一时也可能瞬时停顿。这可以解释在 $\text{C}=\text{O}$ 谱带附近看到的某些“反常的”凸肩。这种效应在光栅仪器上更为明显。这可通过放慢扫描速度或用干燥空气吹洗光谱仪来加以校正。

5.52 1810 COCl_2

通过去除醇抑制剂而制备成红外溶剂的氯仿，当暴露于空气中或阳光下时将氧化而生成光气。由光气的 $\text{C}=\text{O}$ 基产生的一条谱带出现于 $5.52\mu\text{m}(1810\text{cm}^{-1})$ 处，其强度随时间缓慢增加。

5.7 1755 酞酐

在色谱分离过程中意外地获得的酞酐已被发现是二烃基酞酸盐增塑剂在与色谱柱连接的管路中的分解产物

〔见 $5.8\mu\text{m}(1725\text{cm}^{-1})$ 〕。

5.7~5.9 1755 $\text{C}=\text{O}$
 {
 1695

某些种类的瓶帽衬里上的涂层或釉质会被溶剂所溶解，从而产生假 $\text{C}=\text{O}$ 谱带。

X

5.8 1725 酞酸盐

在用聚氯乙烯制成的软管中的二羟基酞酸盐增塑剂，很容易被有机溶剂由管道上浸出，并偶尔作为样品中的杂质出现〔见 $5.7\mu\text{m}$ (1755cm^{-1})〕。

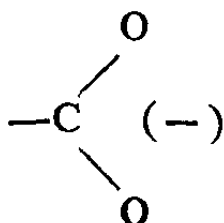
6.1 1640 H_2O

夹带的液态水存在于许多物质之中。这在某些无机盐、矿物、纤维材料、碳水化合物与磺酸烷·芳酯表面活性剂中是特别讨厌的〔见 $2.9\sim 3\mu\text{m}$ ($3450\sim 3330\text{cm}^{-1}$)〕。

6.2~6.6 1610

}

1515



卤化碱窗口(特别是溴化钾)可与羧酸或金属羧酸盐反应而生成羧酸的一种碱金属盐，并产生由羧酸盐阴离子引起的假谱带。这类情况也偶然在溴化钾压片上发现。

7.0 1425 $\text{CO}_3^{2-} (?)$

某些碱晶体和许多溴化钾压片在靠近 $7\mu\text{m}$ (1425cm^{-1}) 处呈现一弱谱带。该谱带也许是由一种无机碳酸盐杂质所造成的。

7.38 1355 NaNO_3

在 $7.38\mu\text{m}$ (1355cm^{-1}) 处的假谱带与在 $11.95\mu\text{m}$ (837cm^{-1}) 处较弱但较锐的谱带一道被归因于在靠近能斯脱

灯的氯化钠窗口上的硝酸钠淀积物。该淀积物是由硝酸与窗口的反应产生的，硝酸则来自能斯脱灯上氮与氧在1900℃左右的温度下直接结合所产生的氧化氮。

7.55 1325 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

出现于某些矿物光谱中的一条 $7.55\mu\text{m}$ (1325cm^{-1}) 锐带被归因于在红外样品沉积法中所使用的草酸钠分散剂。

7.9 1265 $\text{Si}-\text{CH}_3$

硅酮管塞润滑脂将被芳香与氯化溶剂所浸蚀。在 $7.9\mu\text{m}$ (1265cm^{-1}) 出现的锐带以及 $9 \sim 10\mu\text{m}$ ($1100 \sim 1000\text{cm}^{-1}$) 范围出现的宽吸收是管塞润滑脂中的硅酮所特有的。在所有细致的分离工作中应严格排斥硅酮润滑脂。

9.0 1100 ?

溴化钾压片在 $9\mu\text{m}$ (1100cm^{-1}) 处的一浅谱带是甚至在某些红外级溴化钾样品中也存在的一种杂质的证据。

9.0~9.5 1100 玻璃
(
1050

有些人通过用矿物油在毛玻璃接头的两表面之间研磨样品的方法制备糊剂。在少数情况下，我们可在最终获得

9~10	1100 } 1000	Si-O-Si	的光谱中观察到由粉末状玻璃产生的一条宽带。
9.1	1090	Si-O-Si	除非特别小心, 氯硅烷在空气中很容易水解而生成硅氧烷聚合物与氯化氢。在吸收池窗口上的硅氧烷沉淀将在9~10 μm (1100~1000 cm^{-1})处产生很强的Si-O-Si宽带。
9.2~9.3	1085 } 1075	SiO ₂	在半导体研究中, 晶体硅中的少量氧将在9.1 μm (1090 cm^{-1})附近产生一强 Si-O-Si谱带。
10.2	980	K ₂ SO ₄	气体池被用于盛四氯化硅的样品后, 将出现由池窗上的二氧化硅引起的宽背景吸收。
10.7	935	仲甲醛	在无机硫酸盐的溴化钾压片光谱中, 有时可观察到额外的谱带。这是由溴化钾与无机硫酸盐的双分解反应产生的硫酸钾所造成的。
11.02	907	CCl ₂ F ₂	在含有甲醛的气体池窗口上形成的仲甲醛 (CH ₂ O) _x 白色沉淀在10.7 μm (935 cm^{-1})处有一极强的谱带。
			用过的致冷器油常常在11.02 μm (907 cm^{-1})处呈现

11.95	837	NaNO_3
12.15	823	KNO_3
12.6	793	CCl_4 (气体)
12.7	788	CCl_4

一出乎意料的强谱带，这是由溶解的 CCl_2F_2 （“Arcton”或“Freon”12）所造成的。尽管这是一种室温下的气体（沸点为 -29.2°C ），但在长时间加热后仍能溶解于油中。

〔见 $7.38\mu\text{m}$ (1355cm^{-1})〕。

此谱带有时出现于无机硝酸盐的溴化钾压片的光谱中。它是由溴化钾与无机硝酸盐的双分解反应生成的硝酸钾所造成的。

已知由盛有四氯化碳溶液的液池的泄漏产生的四氯化碳蒸气将形成被截留于光谱仪中的“气团”。

四氯化碳在样品池中被分析之后，如果对样品池的冲洗不够充分，则可能遗留某些四氯化碳，这将在 12.7 与 $13.1\mu\text{m}$ (788 与 763cm^{-1})处产生假谱带。在 $12.7\mu\text{m}$ (788cm^{-1})带（两者中之较强）的情况下，在 0.1mm 池中， 0.1% 容积的四氯化物将给出大约为 0.1 的吸光度。

13.7	730	聚乙烯	聚乙烯目前已如此广泛地用于制造各种实验室器皿，以致使其往往会作为样品中的杂质而出现。聚乙烯具有很强的双线，分别在 13.7 与 13.9 μm (730与720 cm^{-1})。
13.75	727	Na_2SiF_6	四氟化硅将腐蚀氯化钠窗口而生成氟硅酸钠。
13.9	720	聚乙烯	〔见 13.7 μm (730 cm^{-1})〕。
14.35	697	聚苯乙烯	用于机械振动器上将固体样品与溴化钾混合的聚苯乙烯管形瓶是很容易磨损的，最终得到的溴化钾压片往往在 14.35 μm (697 cm^{-1}) 处呈现聚苯乙烯谱带。我们应预料到用其它塑料制成的混料管也会产生类似的情形。
14.98	667	CO_2	如果双光束光谱仪的两光束不完全平衡，将出现由大气中的二氧化碳所引起的谱带〔见 4.26 μm (2345 cm^{-1})〕。

可能发生于任何波长的假谱带

原因	说明
克里斯蒂森效应	在使用晶体的悬浮液或糊剂时，如颗粒尺寸与辐射波长具有相同的数量级，则在真

晶体取向

实吸收带的短波一侧有时可观察到一假吸收带。

晶体取向可对光谱产生某些显著的影响。例如,在定向结晶薄膜中,一种振动基可能固定在不与光源辐射发生相互作用的位置。此外,在光谱仪中,入射辐射是部分偏振的,当转动结晶样品时,吸收带的相对强度将发生变化。

差示分析

当在参考光束中使用充满溶剂的液池作差示分析时,记录笔在较强的溶剂吸收区将停止不动。由于某些人在过后查看光谱图时可能会认为他在这里看到一条“谱带”,所以在将该光谱图存档之前,最好是对这类不能使用的区域作出明显的标记。

杂质气体

由于现代光谱仪的双光束特性,实验室空气中的少量杂质气体很少造成干扰。然而,在一种情况下,即在一标准实验程序(单光束,测试信号)过程中,将遇到某些意料不到的谱带。已证明它们是由致冷部件泄漏的氟利昂

干涉条纹

引起的。

一些叠在一起的固体薄片常常会呈现干涉条纹，这可被误认为吸收带。当用反射技术分析金属上的有机涂层时也是如此。干涉条纹是很讨厌的，但有许多方法可将其消除。

熔融固体

对熔融物的分析很容易产生误差。例如，突然结晶（乃至结晶后的相变）可导致透过率的迅速下降，这可能被误认为是吸收带。

光学衰减器

光楔楔齿的缺口或不直度将在吸收带附近产生不真实的台阶或凸肩。此效应在 0~10% 透过率范围最为显著。

同质多晶现象

相同物质的不同结晶形状在其红外光谱中也将呈现差别。在解释结晶固体的红外光谱时，应经常考虑到这一点。有时，不同形状的晶体只能通过使晶体在溶剂中溶解，然后在平板上挥发溶剂使之淀积而获得。制备糊剂或溴化钾压片可使原始材料的晶形发生改变。