

# 建筑材料微观测试分析基础

秦力川 杨峻峰 编著

重庆大学出版社

# 建筑材料微观测试分析基础

秦力川 杨峻峰 编著

重庆大学出版社

## 内 容 简 介

本书系统阐述建筑材料微观特性分析的基本测试技术。包括红外光谱分析、 $x$ 射线衍射分析、电子显微分析、高温物相分析和穆斯堡尔效应分析等内容，在介绍基本原理、实验方法及结果分析的同时，侧重于介绍分析方法在建筑材料和无机非金属材料方面的应用，但对于其它类型材料的研究，其原理同样是适用的。

本书是为建筑材料专业或无机非金属材料专业编写的教材，亦可供从事材料研究的科技人员和从事材料检验分析的专业人员参考。

### 建筑材料微观测试分析基础

秦力川 杨峻峰 编 著

责任编辑 姚利民

重庆大学出版社出版发行  
新华书店经销  
重庆大学出版社印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：10.5 字数：262千

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数：1—3500

标准书号：ISBN 7-5624-0300-7 定价：2.14元  
TU·10

# 目 录

## 前 言

<b>第一章 红外光谱分析</b> .....	( 1 )
第一节 红外光谱的基本原理.....	( 2 )
第二节 红外光谱仪结构及试样制备.....	( 6 )
第三节 红外光谱解释和分析.....	( 8 )
第四节 红外光谱的应用.....	( 11 )
<b>第二章 x 射线衍射分析</b> .....	( 22 )
第一节 x 射线物理基础.....	( 22 )
第二节 x 射线对晶体的衍射效应.....	( 30 )
第三节 x 射线的衍射强度.....	( 36 )
第四节 多晶体衍射的基本方法.....	( 42 )
第五节 x 射线物相分析方法.....	( 54 )
第六节 x 射线物相分析的应用.....	( 64 )
<b>第三章 电子显微分析</b> .....	( 71 )
第一节 电子光学基础.....	( 71 )
第二节 透射电镜(TEM)显微分析.....	( 78 )
第三节 扫描电镜(SEM)显微分析.....	( 84 )
第四节 电子探针(EPM)显微分析.....	( 91 )
第五节 电子显微图象的应用.....	( 99 )
<b>第四章 高温物相分析</b> .....	( 107 )
第一节 差热分析.....	( 107 )
第二节 热重分析.....	( 111 )
第三节 高温 x 射线热分析.....	( 113 )
第四节 高温热分析在建筑材料中的应用.....	( 116 )
<b>第五章 穆斯堡尔效应分析</b> .....	( 127 )
第一节 原子核的基本知识.....	( 127 )
第二节 穆斯堡尔效应.....	( 131 )
第三节 穆斯堡尔谱学.....	( 138 )
第四节 穆斯堡尔谱仪和实验技术.....	( 148 )
第五节 穆斯堡尔效应在建筑材料中的应用.....	( 153 )
<b>参考文献</b> .....	( 162 )

# 第一章 红外光谱分析

1800年, W.Herschel发现了电磁波的红外光部分。红外光是指波长在 $0.77\sim 1000\mu\text{m}$ 范围内的电磁波, 如图1-1所示。物质被红外光线照射时, 物质结构中的质点会吸收一部分红外线的能量, 引起质点振动能量的跃迁, 由此产生的谱图叫做红外光谱或称红外吸收光谱。

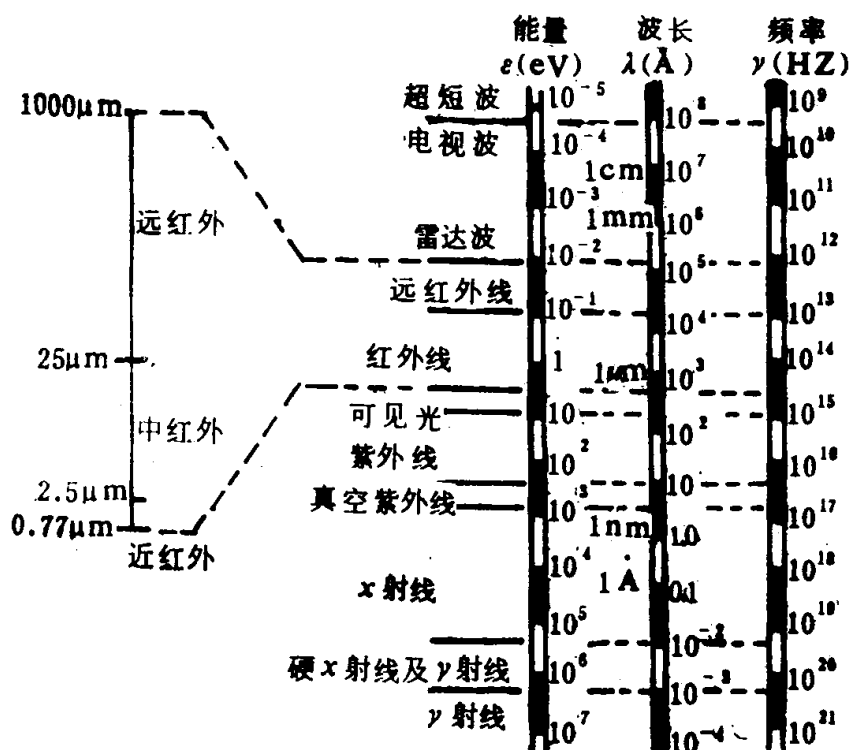


图1-1 各种电磁波辐射的波长范围

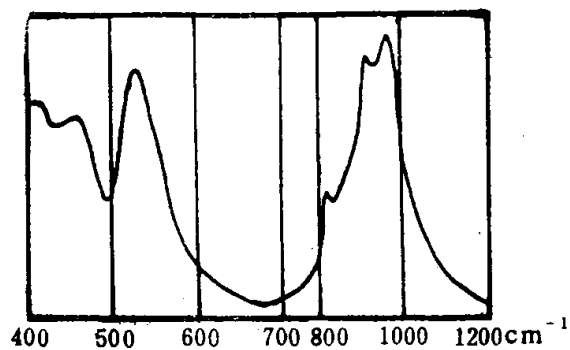


图1-2 硅酸三钙红外吸收光谱

通常把红外光分为三个区：波长 $0.77\sim 2.5\mu\text{m}$ 是近红外区，分子化学键振动的红外吸收和电子光谱出现在这一区段；波长 $2.5\sim 25\mu\text{m}$ 为中红外区，许多无机化合物和绝大多数有机化合物的分子振动出现在这一区域，物质的红外光谱主要是指这一区段的光谱；波长 $25\sim 1000\mu\text{m}$ 为远红外区，分子的一部分键振动、纯转动及晶格振动光谱在此区段出现。

红外光谱图的表示方法如图1-2所示。图谱的横坐标用波数表示, 其单位为厘米 $^{-1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) 它的物理意义是在一厘米长的距离内所含辐射的数目, 即

$$\text{波数}(\text{cm}^{-1}) = 10^4 / \text{波长}(\mu\text{m}) \quad (1-1)$$

纵坐标表示辐射透过物质的百分率, 即  $(I/I_0) \times 100\%$ ,  $I_0$ 是入射强度,  $I$ 是透射强度。

每一种具有确定化学组成和结构特征的物质, 都有其各自特征的谱带位置、谱带数目、

谱带宽度和强度的红外图谱。我们可以根据各异的红外图谱对物质进行分析鉴定，尤其对于具有结晶水或含水化合物的物质、晶体等结构分析更为有效。

## 第一节 红外光谱的基本原理

一切固体物质结构中的质点相对化学键的平衡位置在不停地振动，即固体中的质点是处于一定的能态之中。当物质在入射光的照射下吸收光能时，其能量的增加按一定的规律不连续地变化。根据量子学说原理，能量的转变必须符合下列关系。

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

式中  $h$  ——  $6.626 \times 10^{-34}$  焦耳·秒 (普朗克常数)；

$\nu$  ——  $c/\lambda$  秒<sup>-1</sup> (频率)；

$E_1$ 、 $E_2$  —— 分别是初始能态和终能态的能量。

由式 (1-2) 可知，质点受激发从低能级向高能级跃迁时吸收电磁辐射，从高能级跳回低能级时放出电磁辐射。若初能态与终能态之间的能量差愈大，则吸收光的频率愈高 (即波长愈短)，反之两者能量差愈小，则所吸收光的频率愈低。光谱就是由特定能级间的跃迁产生的，它反映出原子或分子能级的变化，不同能级的跃迁就产生不同的光谱。

### 一、分子光谱

组成物质的分子是在不停地运动着，分子的运动所具有的能量形式为 4 种，即分子内部电子的运动能 ( $E_e$ )；构成分子的原子所具有的振动能 ( $E_v$ )；整体分子的转动能 ( $E_r$ ) 以及分子的平动能 ( $E_t$ )。除平动能外，电子能、振动能和转动能都是量子化的，故相应的分子光谱分为电子光谱、振动光谱和转动光谱。

#### (一) 电子光谱

电子能级的间距一般在  $1 \sim 20$  eV 之间，波长在  $0.06 \sim 1.25 \mu\text{m}$  之间，相当于紫外光和可见光部分。由于电子能级跃迁要求以大的能量辐射去照射分子，即需要用紫外—可见光辐射源照射分子，使电子能级间跃迁引起的吸收出现在紫外及可见光区段，形成的光谱称为电子光谱。

#### (二) 振动—转动光谱

电子能级的间距一般在  $0.05 \sim 1$  eV，波长在  $1.25 \sim 25 \mu\text{m}$  之间，相当于红外光部分。由于分子的振动能级比转动能级大，用红外光照射分子时，可引起分子振动能级跃迁，同时伴随有转动能级跃迁，得到振动—转动光谱或称红外光谱。

#### (三) 转动光谱

电子能级的间距在  $0.05$  eV 以下，相当于远红外部分。用远红外光照射分子时，由于分子转动能级跃迁所需能量较小，故能得到转动光谱。

图 1-3 表示双原子分子的能级示意图，其中  $A$ 、 $B$  为两种不同的电子能级， $A$  是基态， $B$  是激发态。图中一系列长水平线表示振动能级，用振动量子数  $\nu = 0, 1, 2, 3 \dots$  表示，短水平线表示转动能级，用转动量子数  $J = 0, 1, 2, 3 \dots$  表示。能级间的跃迁服从一定的规律，这就是在两个能级间的电偶极改变必须不等于零才能产生。当用红外光照射分子时，如果红外光的能量与分子由基态到激发态所需的能量相同，且在两个能级间电偶极的改变不等于零，物质分子就吸收红外光而产生红外光谱。其中，由  $\nu' = 0$  的基态跃迁至  $\nu'' = 1$  的激

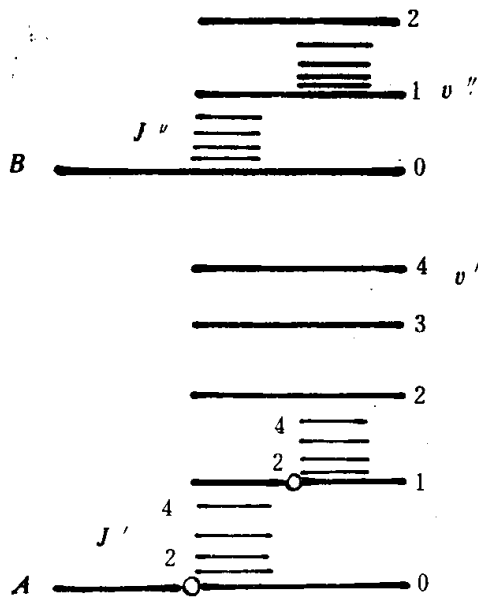


图1-3 双原子分子能级示意图

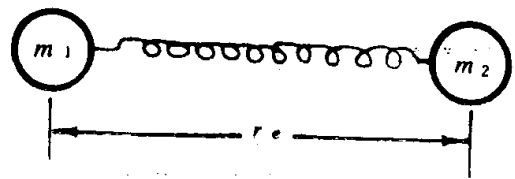


图1-4 刚性小球的振动

发态时产生的谱带称为基本谱带（基频）；由  $v' = 0$  的基态跃迁至  $v'' = 2, 3, \dots$  的谱带称为倍音谱带（泛频），一般都是弱峰。

## 二、红外光谱

红外光谱起因于分子振动能级间的跃迁，但并非所有分子振动形式都能用红外光谱观测到。因为分子是呈电中性的，分子内的正、负电荷中心可以重合，也可以不重

合，即所谓非极性分子和极性分子。分子极性的大小可以用偶极矩 ( $\mu = qd$ ) 来描述。分子振动过程中若能引起偶极矩改变，则为红外活性振动。例如同质双原子分子  $H_2, O_2, N_2$  等由于分子的对称性，振动时无偶极变化，故无红外吸收光谱。而  $CO_2$  三原子分子虽无永久偶极，但其部分振动能引起偶极矩改变，成为红外活性振动。

研究分子振动时，设分子位于直角坐标系中，组成分子的每个原子都有三个运动自由度。如果由  $n$  个原子组成的分子就包含有  $3n$  个自由度，其中三个自由度是整个分子沿  $x, y, z$  轴转动，不引起分子内部原子间相对位置的变化，另外三个自由度是整个分子沿同一方向 ( $x, y$  或  $z$ ) 平移，也不引起分子内部原子间相对位置的改变，这两种运动同分子的振动无关。所以，真正的振动自由度为  $3n - 6$ 。对于线型分子来说，绕分子轴的转动也不会改变分子内部原子间的相对位置，故其振动自由度只有  $3n - 5$  个。

分子振动可分为伸缩振动和弯曲振动。伸缩振动是沿键方向的振动，它改变键长。伸缩振动又分为对称和非对称伸缩振动；弯曲振动是垂直键方向的振动，它改变键角。依其与某一对称面的关系分为面内及面外弯曲振动，依振动形式又可分为剪式、摆式、扭转等弯曲振动。

### (一) 双原子分子的振动

双原子分子的振动可以看成弹簧两端系着刚性小球的振动来近似地描述，即两个原子以平衡位置为中心产生的伸缩振动，可以近似地看作质量为  $\mu$  的单个质点的简谐振动，如图 1-4 所示。

该体系的振动频率取决于化学键的强度和原子的质量，用经典力学的方法得出计算式为

$$\bar{\nu} = (1/2\pi) \sqrt{K/\mu} \quad (1-3)$$

式中  $\bar{\nu}$  —— 振动频率；

$K$  —— 化学键的键力常数；

$\mu$  —— 折合质量  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ 。

采用波数表示为

$$\bar{\nu} = (1/2\pi c) \sqrt{K/\mu} \quad (1-4)$$

根据质量与原子量的关系, 上式可写成

$$\bar{\nu} = (\sqrt{N_A}/2\pi c) \sqrt{K/M} \quad (1-5)$$

式中  $N_A$ ——阿佛加德罗常数  $N = 6.024 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ;

$M$ ——折合原子量  $M = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ ;

$c$ ——光速  $c = 2.998 \times 10^8 \text{m/s}$ 。

将已知物理量代入(1-5)式化简得出

$$\bar{\nu} = 1.304 \times 10^3 \sqrt{K/M} \quad (1-6)$$

$K$ : 常以  $\text{md/nm}$  为单位,  $1 \text{md} = 10^{-8} \text{牛顿}$ ,  $1 \text{nm} = 10^{-9} \text{米}$ 。

单键  $K = 40 \sim 60 \text{md/nm}$ ;

双键  $K = 80 \sim 120 \text{md/nm}$ ;

叁键  $K = 120 \sim 200 \text{md/nm}$ 。

从式(1-6)可知, 键能大的化学键有较高的振动频率, 质量大的原子则有较低的振动频率。

用经典力学方法讨论分子的振动是为了得到宏观的图象, 实际上, 分子的振动能量是量子化的而不是连续的。为了解决分子的能级问题, 应借助于量子力学的计算, 即总振动能为

$$E = h\nu(v + 1/2) \quad (1-7)$$

式中  $v$ ——振动量子数;

$h$ ——普朗克常数  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{焦耳} \cdot \text{秒}$ ;

$\nu$ ——振动频率。

由(1-7)式可见, 相邻的两个能级间的能量差是相等的, 总是等于  $h\nu$ 。由于只有  $\Delta v = \pm 1/2$  的跃迁是允许的, 故谐振子的光谱中只有一条频率为  $\nu$  的谱带等于其自身的振动频率  $\bar{\nu}$ , 即  $\nu = \bar{\nu} = 1/2\pi c \sqrt{K/\mu}$ 。

由于简谐振动模型只能说明光谱的某些特征, 但不够完善, 当振动的能级随着振动量子数的增加, 其间隔会越来越小, 振子的振幅增大时, 便不能视为简单的谐振动, 这时应对谐振子的总振动能加以修正, 即

$$E_v = h\nu(v + 1/2) - h\nu X(v + 1/2)^2 \quad (1-8)$$

式中  $X$ ——非谐振系数, 表示分子振动的非谐性大小, 而且  $\nu X \ll \nu$ 。

由(1-8)式可以求出

$$v = 0 \rightarrow v = 1 \quad E_{0-1} = h\nu - 2h\nu X \quad (1-9)$$

$$v = 0 \rightarrow v = 2 \quad E_{0-2} = 2h\nu - 6h\nu X \quad (1-10)$$

$$v = 0 \rightarrow v = 3 \quad E_{0-3} = 3h\nu - 12h\nu X \quad (1-11)$$

式(1-9)为基频谱带, (1-10)、(1-11)为泛音谱带。双原子分子是线性分子, 其振动自由度为

$$3n - 5 = 3 \times 2 - 5 = 1。$$

## (二) 多原子分子的振动

双原子分子的振动只发生于键轴方向, 并且只有一种振动形式, 但多原子分子的振动就



要复杂得多，现以三原子分子、四原子分子和五原子分子为例叙述如下：

### 1. 三原子分子的振动

线性三原子分子有  $3n - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$  个振动自由度。例如  $\text{CO}_2$  分子，它有  $C_{\infty v}$  对称。图1-5为  $\text{CO}_2$  分子的基频振动，其中  $\nu_1$  是对称伸缩振动，属非红外活性，位于  $1383\text{cm}^{-1}$ ； $\nu_2$  是面内弯曲振动（相对于低平面对称面），属红外活性，位于  $667\text{cm}^{-1}$ ； $\nu_3$  是非对称伸缩振动，属红外活性，位于  $2349\text{cm}^{-1}$ ； $\nu_4$  是面外弯曲振动（相对于低平面的对称面），属红外活性，位于  $667\text{cm}^{-1}$ 。

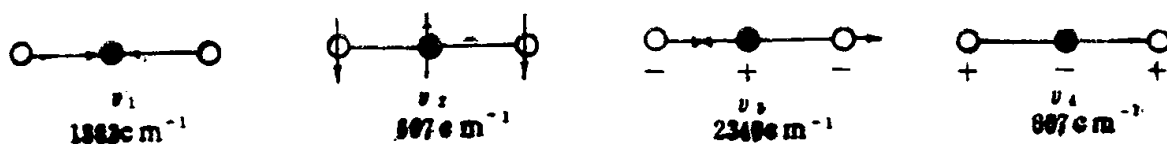


图 1-5 线性三原子分子的基频振动

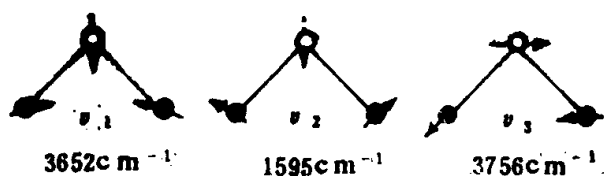


图 1-6 水分子的基频振动

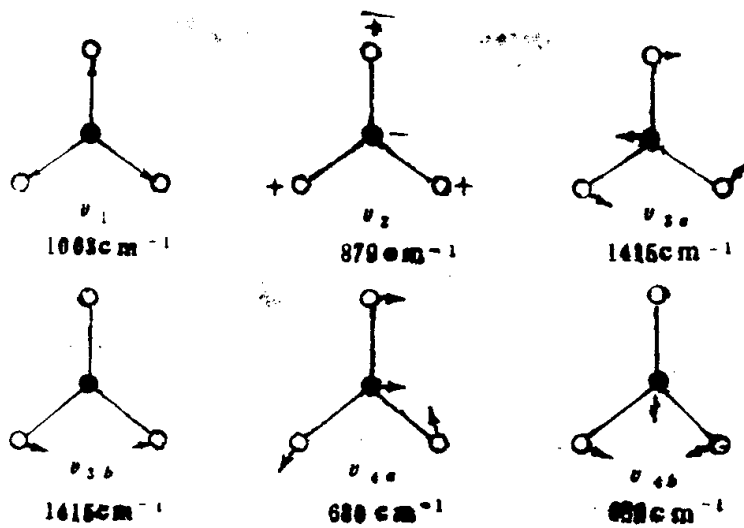


图 1-7  $\text{CO}_3^{2-}$  的基频振动

每一种型式的基频振动对应一个特征频率，在红外光谱上有一个相对应的谱带。除了红外活性振动外，凡基频振动频率相同而取向不同的振动，在红外光谱上只能显示一个谱带，如  $\text{CO}_2$  的  $\nu_2$  和  $\nu_4$  的振动，这种现象叫简并。简并现象与分子的对称性有关，高对称分子中，经常出现简并。

非线性三原子分子有  $3n - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3$  个振动自由度。如水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 有  $C_{2v}$  对称，图1-6是水分子的基频振动。 $\nu_1$  为对称伸缩振动，属非红外活性，位于  $3652\text{cm}^{-1}$ ； $\nu_2$  为剪式弯曲振动，属红外活性，位于  $1595\text{cm}^{-1}$ ； $\nu_3$  为非对称伸缩振动，属红外活性，位于  $3756\text{cm}^{-1}$ 。

### 2. 四原子分子的振动

四原子分子的振动自由度为  $3n - 6 = 3 \times 4 - 6 = 6$  个，如  $\text{CO}_3^{2-}$  有  $D_{3h}$  对称，图1-7是  $\text{CO}_3^{2-}$  的基频振动。其中  $\nu_1$  是对称伸缩振动，属非红外活性，位于  $1063\text{cm}^{-1}$ ； $\nu_2$  是面外弯曲振动，红外活性，位于  $879\text{cm}^{-1}$ ； $\nu_3$  是非对称伸缩振动，红外活性，位于  $1415\text{cm}^{-1}$ ，为二重简并振动； $\nu_4$  是面内弯曲振动，红外活性，位于  $680\text{cm}^{-1}$ ，为二重简并振动。

### 3. 五原子分子的振动

五原子分子有  $3n - 6 = 3 \times 5 - 6 = 9$  个基频振动。如  $\text{SO}_2^{2-}$ ，它有  $T_d$  对称，图1-8是它的基频振动。 $\nu_1$  为对称伸缩振动，属非红外活性，位于  $981\text{cm}^{-1}$ ； $\nu_2$  是二重简并弯曲振动，红外活性，位于  $451\text{cm}^{-1}$ ； $\nu_3$  是三重简并非对称伸缩振动，红外活性，位于  $1104\text{cm}^{-1}$ ； $\nu_4$  是三

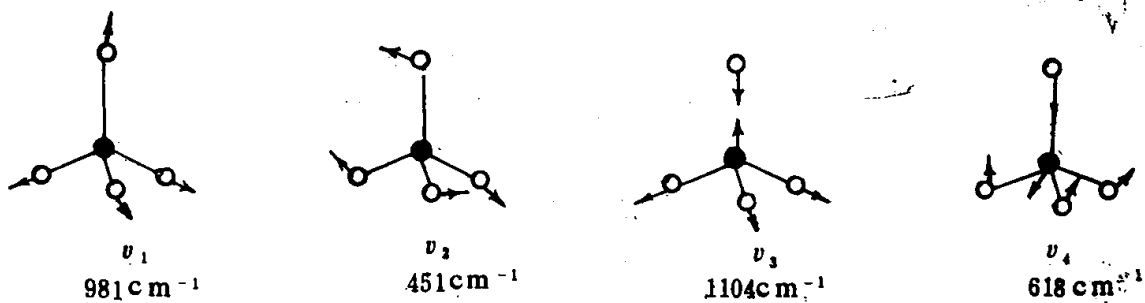


图1-8  $\text{SO}_4^{2-}$ 的基频振动

重简并弯曲振动，红外活性，位于 $618\text{cm}^{-1}$ 。出现二重或三重简并，说明分子或基团内含有二次或三次对称轴。

以上各类分子的红外光谱，是指分子或基团内原子的振动形式。这种基团内原子间的结合力比基团间的结合力强得多。所以，基团内原子的振动形式决定了分子振动的主要特征，称之为内振动。目前所说的某物质的红外光谱，一般就是指它的基团振动（内振动）光谱。基团间的运动方式称为外振动或晶格振动。基团振动由于基团内结合力强而频率较高，一般在 $4000\sim 200\text{cm}^{-1}$ 范围内；晶格振动一般出现在 $400\text{cm}^{-1}$ 以下的远红外区。通常情况下，整个红外光谱大致可分为两个区，即官能团区（特征频率区），位于 $1330\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ，基团的鉴定主要在该区进行；指纹区，位于 $1330\sim 600\text{cm}^{-1}$ ，该区的特征性差，但对分子结构十分敏感，分子结构的微小变化都会引起该区光谱的明显变化。

各种含氧盐，如硅酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐等矿物分子中含有一种或多种络阴离子团，既有基团振动也有晶格振动。离子型化合物，如简单卤化物、氮化物、硅化物、锌化物及重金属氧化物、硫化物等只有晶格振动，因这些物质晶格中没有任何分子基团，故无基团振动。

## 第二节 红外光谱仪结构及试样制备

### 一、红外光谱仪结构

红外光谱仪是用来记录红外光谱的仪器。最早的红外光谱仪是单光路红外分光光度计，现在较通用的是色散型红外光谱仪。色散型红外光谱仪主要由红外光源、单色器、检测器、放大器及数据处理和显示记录等组成。

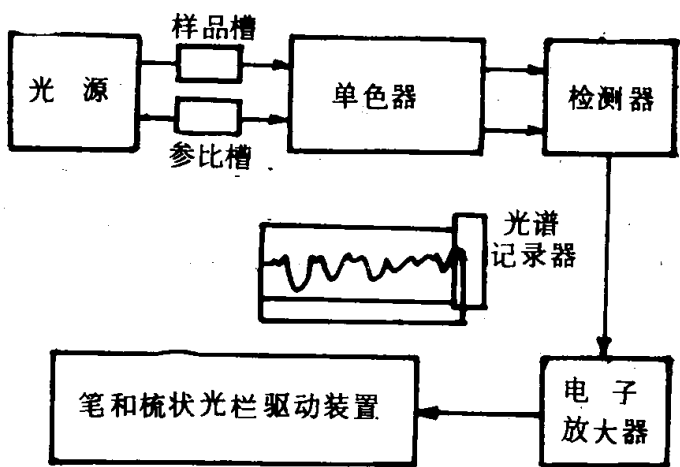


图1-9 色散型双光束红外光谱仪框图

仪器结构组成的方框图如图1-9所示，其光路图示见图1-10。

在图1-10中，光源为S发出的红外光，经 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 、 $M_4$ 反射镜组后分成两光束（样品光束和参考光束），两光束经 $M_5$ 、 $M_6$ 反射镜反射到 $M_7$ 反射镜上，由 $M_7$ 把参比光束通过滤光调节器F经狭缝 $S_1$ 和反射镜 $M_8$ 、 $M_9$ 送到光栅G上，经光栅G色散分光后，又通过 $M_9$ 聚焦进入检测器TC。当切光器C由图上位置转动 $90^\circ$ 或 $180^\circ$ 后，由 $M_5$ 反射出的样品光束即穿过切光器射向 $M_7$ ，再经F、 $S_1$ 、 $M_8$ 、 $M_9$ 、G而达到TC，而同时参比光束则达不到 $M_7$ ，故不能与样品光

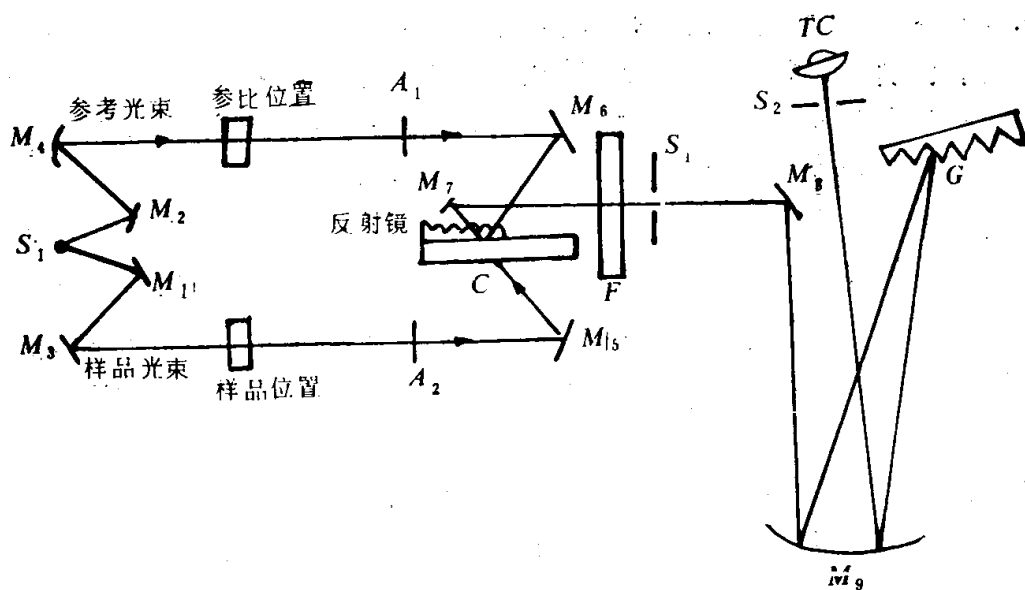


图 1-10 双光束红外光谱仪光路图

S—光源；M—反射器 F—滤光旋转调节器；C—切光器；G—光栅或单色器；  
A<sub>1</sub>—衰减器；S<sub>1</sub>—入口光狭缝；S<sub>2</sub>—出口狭缝；TC—热电偶检测器；A<sub>2</sub>—100%调节器。

束同时进入 TC。由于切光器 C 按匀速转动，这样，样品光束和参比光束交替到达检测器上转变成电信号，经放大器放大后通过伺服系统进行记录。

通常，样品光束和参比光束是等强度的，其光路也是等长的，仪器自动保持平衡，检测器将不产生信号。若在样品光路中放置了样品，则由于样品吸收了一定频率的红外辐射，转变为分子振动，因而在光束中相应频率的光或者减弱或者消失，这就造成参比光路相应频率辐射强度与样品光路中辐射强度的强度差，破坏了两光束的平衡，检测器就有信号发生。检测器接收到强度差的信号经放大后用来驱动衰减器（梳状光栅或双向剪式光栏）A<sub>1</sub>，以衰减参比光路的光束强度，直到两光束的辐射强度相等为止，达到自动补偿而保持平衡。同时，衰减器和记录笔同属一个驱动装置连接，因此，当衰减器 A<sub>1</sub> 移动时，记录笔同时进行绘图，直到平衡时记录笔停止记录，这样便能获得所测样品的红外吸收光谱。

## 二、试样的制备

在红外光谱分析中，试样的制备很重要。如果试样处理方法不当，即使很好的仪器也得不到满意的红外光谱图。对于固体试样尤其是这样。试样制备时，应注意以下问题：

(1) 试样的浓度和测试厚度要选择适当。因为浓度过低或测定厚度过薄会使弱峰甚至中等强度峰消失。反之，则会使峰的高度超过标尺刻度而无法确定其真实位置。

(2) 试样不应含有游离水。水的存在会干扰试样的吸收，而且会腐蚀试样槽红外光的盐窗。

(3) 多组分试样应预先进行组分分离。否则各组分的红外光谱将互相叠合在一起，增加了分析的困难。

固体样品的制备有粉末法、糊状法、压片法、薄膜法、反射法和热裂法等，对于无机非金属材料，多应用粉末法、糊状法和压片法，分别介绍如下：

### (一) 粉末法

将固体试样粉末与一种易挥发的液体混合均匀成悬浮状态。然后将悬浮液移至检测器窗口(盐窗)上,当溶剂挥发后即形成一均匀的薄膜。为了防止粉末颗粒对入射红外光的散射作用,试样颗粒应磨至0.2微米以下,当颗粒直径小于入射光的波长时,散射现象会大大降低。此外,溶剂的折射率与试样的折射率应接近,以进一步减少散射现象。

### (二) 糊状法

将固体试样的粉末悬浮在糊剂(如石蜡油、氟化煤油等)中进行测定。它不需要把糊剂挥发,是用折射率与试样相近的糊剂和试样同时置于盐窗片上,压上前窗片使呈均匀薄层即可进行测试。试样厚度由间隔片的厚度来控制,试样颗粒大小以2微米为宜。

### (三) 压片法

把固体试样的粉末分散在碱金属卤化物中(如KBr、KCl、PbI、CsI等),并把它压成透明薄片。在压片法中,固体试样的粉末与光谱纯的KBr按比例在玛瑙研钵中混磨至粉末大小为2微米左右,然后在专用模具或压机上压成透明的薄片,即可置于仪器中进行分析。固体试样以及水泥等不溶于有机溶剂的一些无机化合物常采用压片法。

## 第三节 红外光谱解释和分析

红外光谱主要反映分子中振动能级的变化,同时又是分子结构的一种反映。通过对红外光谱的分析,能够鉴定分子所含有的基团,推断分子结构。一张红外光谱图,其横坐标代表着吸收峰的位置,根据吸收峰位置和形状进行定性分析,推断未知物的结构。同时可以根据吸收峰的强度进行定量分析,测定混合物中各组分的含量。

### 一、定性分析

如前所述,红外光谱和分子结构之间存在着严格的关系。通常把代表某基团存在并有较强的吸收峰称为特征吸收峰,其波数位置称为特征频率,这种特有的吸收称为特征吸收。每一结构基团或化合物都具有其特征的光谱,其谱带数目、频率、常形和强度均随化合物及其聚集状态的不同而异。人们把红外光谱定性分析称为指纹分析,当取得了红外光谱图后,即可进行分析鉴定。在实际定性分析中遇到的问题可以归为两类,即①对已知物的验证和纯度的定性鉴定;②对未知物结构的测定。

对已知物的验证和纯度的鉴定,只需选择合适的样品制备方法测绘其图谱,并和纯物质的标准谱图相对照。对照时,可先观察最强的吸收峰位置和形状是否一致,然后按顺序检查中等强度峰和弱峰能否相对应。总之,当两张图的吸收峰位置、形状和相对强度均能一一对应时,即认为样品就是某已知物;反之,若在某些波数处出现纯物质所没有的吸收峰,则表示两者不是同一物质或样品中含有杂质。

测定未知物的结构,除了绘出谱图外,最重要的还在于运用前面所学的知识及基团振动频率对谱图进行分析。总的说可以把中红外区分成两个区域来观察,即官能团区和指纹区,然后从高频区入手,因为基团的特征吸收大多集中在该区。通常,无机化合物的红外光谱图比有机化合物简单得多。在 $5000\sim 650\text{cm}^{-1}$ 区只显示少数几个宽吸收峰,甚至许多无机化合物在此区内没有吸收峰出现,却在 $650\sim 40\text{cm}^{-1}$ 区内显示强烈的吸收。根据指纹区吸收峰的进一步验证,能对未知物结构的细节提供可靠的信息。结合元素分析数据及其它物理指标,最后提出可能的结构式与相应图谱对照。

不同化学分类的矿物，其红外光谱的最强谱带也不相同。矿物的红外光谱分类包括：

(一) 包含平面阴离子  $XO_3$  的矿物

这类矿物包括含有  $BO_3$  和  $B(O, OH)_3$  的硝酸盐和硼酸盐，它们都在  $1300\text{cm}^{-1}$  和  $1480\text{cm}^{-1}$  之间至少出现一个强吸收谱带，在  $900\sim 1200\text{cm}^{-1}$  范围内通常有弱的吸收或无吸收。而  $NO_3$  和  $CO_3$  的面内及面外弯曲频率在  $900\sim 1200\text{cm}^{-1}$  范围的吸收可能是无水化合物的特征。

(二) 包含四面体原子团  $XO_4$  的矿物

这些矿物包括硫酸盐、铬酸盐、磷酸盐和含有  $BO_4$  或  $B(O, OH)_4$  阴离子的硼酸盐、硅酸盐等。它们的伸缩频率都在  $800\sim 1250\text{cm}^{-1}$  之间，弯曲频率为  $300\sim 650\text{cm}^{-1}$  之间。当弯曲频率为  $500\text{cm}^{-1}$  以下时，则几乎不能区分它们。

(三) 同时含有  $XO_3$  和  $YO_4$  原子团的矿物

这些矿物在  $1300\sim 1480\text{cm}^{-1}$  和  $800\sim 1200\text{cm}^{-1}$  范围内有强吸收。它们包括和硫酸盐、磷酸盐或硅酸盐共生的碳酸盐以及  $BO_3$  和  $BO_4$  的硼酸盐矿物。

(四) 无络阴离子的简单及复杂的氧化物

在这些矿物中，不出现  $800\text{cm}^{-1}$  以上的强吸收谱带。

(五) 氢氧化物的矿物

在  $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$  之间有 OH 伸缩振动；在  $400\sim 1200\text{cm}^{-1}$  范围内还存在 OH 振动吸收以及  $300\sim 700\text{cm}^{-1}$  范围内 OH 的平移振动。这一类最典型的矿物是羟基卤化物。

(六) 卤化物矿物

这类矿物分为含络阴离子的氟化物，无水卤化物和水化卤化物。卤化物矿物的振动频率大多在  $400\text{cm}^{-1}$  以下，而且所提供的光谱质量不好。

## 二、定量分析

红外光谱作定量分析的原理可采用朗伯—比尔吸收定律。设有一束平行的单色红外光线，垂直通过具有一定厚度的物质，如图 1-11 所示。

当单色光通过某一物质时，入射光强度为  $I_0$ ，穿过样品后的光强为  $I$ ，被吸收的光强取决于样品的浓度，用数学式表示为

$$E = \log(I_0/I) a \cdot b \cdot c \quad (1-12)$$

式中  $E$ ——吸光度（或称消光度），无量纲；

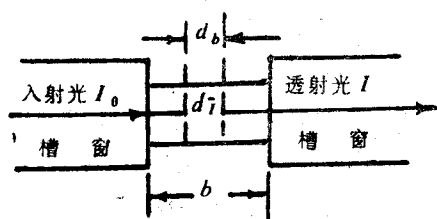


图 1-11 样品吸收对入射光能量的影响

$b$ ——样品槽厚度（厘米）；

$c$ ——样品浓度（摩尔数）；

$a$ ——吸收系数（或称消光系数），表示物质在单位浓度和单位厚度下的吸光度（克分子/升）。

吸光度  $E$  具有两方面性质：

(1) 吸光度与样品浓度成正比，但透光

率和样品浓度无正比关系；

(2) 吸光度具有加合性，若二元或多元化合物的各组分在某波数处都有吸收时，则该波数处的总吸光度等于各组分吸光度的加权和，用公式表示为

$$E = a_1 b c_1 + a_2 b c_2 + \dots + a_n b c_n$$

$$= b \sum_{i=1}^N a_i c_i \quad (1-13)$$

在红外光谱定量分析中，大多数借助测定吸收峰顶处的吸光度来表示，即所谓高峰法测定吸光度，如图1-12所示。

通常，定量分析多采用标准法，包括标准曲线法和求解法等，这种方法要求用标准物质作出定量分析用的标准曲线。

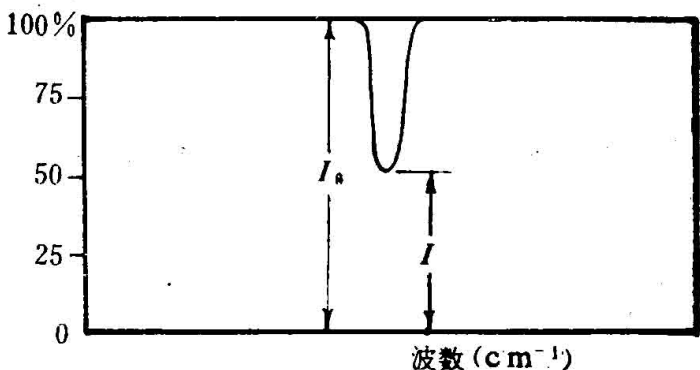


图1-12 吸光度测定  $E = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{100}{50} = 0.301$

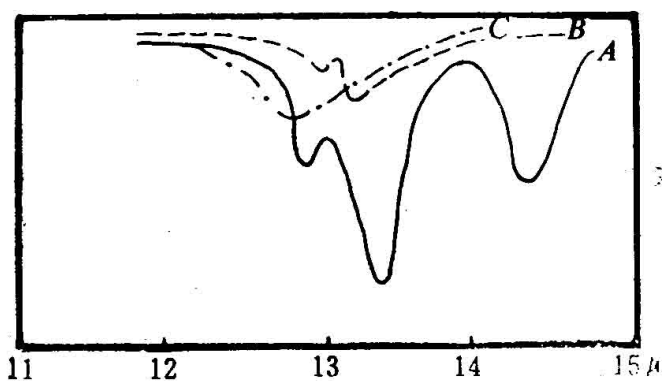


图1-13 分析谱带的选择

标准曲线法适用于分析混合物中的主要成分。首先要选择合适的供分析用的谱带，谱带的选择为具有一定的强度、无其它成分对谱线的干扰、谱带有较好的峰形。图1-13划出了三种成分的部分红外光谱，从图中可以看出，选择1416μ的谱带作为A成分的分析谱带是较合适的；其次应选择标准样品的浓度和吸收池的厚度（0.1~0.5mm之间），按照样品的透射率在30%~70%范围内选择浓度和测试点；第三是调整仪器的100%和0%的透过率；第四要绘制定量分析用的标准曲线，如图1-14所示。图中为纯A组分配成各种不同浓度的溶液，

一般在30~70%透过率范围内等间隔选5~6个测试点，计算在1416μ处的吸光度，以吸光度作横坐标绘成标准曲线。

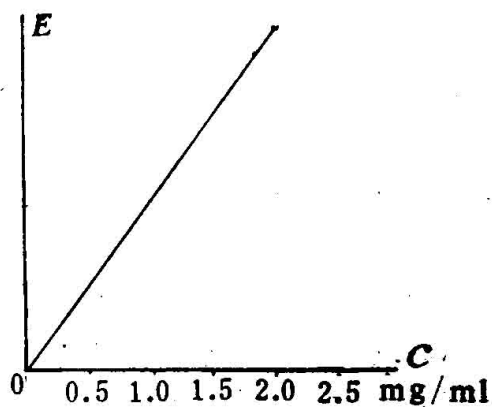


图1-14 吸收度—浓度曲线

需要指出的是，随着组分元素的增加，在分析波数处各组分的相互干扰使得分析谱带很难选择，这时要利用吸光度的加和性进行计算。例如对三组分的混合物求其中各组分的含量，可列出三个联立方程求解

$$E_1 = b (a_{11}C_1 + a_{12}C_2 + a_{13}C_3)$$

$$E_2 = b (a_{21}C_1 + a_{22}C_2 + a_{23}C_3)$$

$$E_3 = b (a_{31}C_1 + a_{32}C_2 + a_{33}C_3)$$

式中  $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  表示 1、2、3 组分在选定波长处的吸光度； $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$  表示三组分的浓度； $a_{11}$ 、 $a_{21}$ 、 $a_{31}$  表示三组分在  $\lambda_1$  处的吸收系数； $a_{12}$ 、 $a_{22}$ 、 $a_{32}$  表示三组分在  $\lambda_2$  处的吸收系数； $a_{13}$ 、 $a_{23}$ 、 $a_{33}$  表示三组分在  $\lambda_3$  处的吸收系数； $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$  表示 1、2、3 组分的分析谱带的波长。 $a$  值可利用三种组分的纯物质，配成不同浓度的样品，在波长  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$  处分别

对吸光度作图，所得各直线的斜率即为  $a \times b$ 。

## 第四节 红外光谱的应用

红外光谱法具有节省样品、测试速度快、分析的物质状态不受限制等许多优点，目前已在许多部门得到广泛应用。在材料科学研究中，较多的应用红外光谱作定性分析，包括物质鉴定及结构分析。由于红外光谱主要反映分子中振动能级变化，所以定性鉴定分析很大程度靠熟练。每种物质都有自己特征的红外光谱，掌握各种特征官能团的振动频率范围，可以加快分析的速度和准确性。

### 一、物质的特征红外光谱

#### (一) 碳酸盐类矿物

这类矿物是围绕  $\text{CO}_3^{2-}$  离子构成的一个复杂矿物族，包括具有方解石结构和霏石结构的碳酸盐矿物等。

##### 1. 方解石结构型化合物

方解石结构型化合物以中等大小的二价阳离子碳酸盐构成，采用粉末测得的红外光谱数据列于表1-1中，其代表性光谱如图1-15所示。

表1-1 方解石结构的矿物振动频率( $\text{cm}^{-1}$ )

矿物名称	振 动 类 型			
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
方解石 $\text{CaCO}_3$	—	876	1435	712
菱 镉 矿 $\text{CdCO}_3$	—	862	1462	724
菱 锰 矿 $\text{MnCO}_3$	—	867	1433	727
菱 铁 矿 $\text{FeCO}_3$	—	866	1422	737
菱 锌 矿 $\text{ZnCO}_3$	—	870	1440	743
钴方解石 $\text{CoCO}_3$	—	869	1485	747
菱 镁 矿 $\text{MgCO}_3$	—	887	1450	748
菱 镍 矿 $\text{NiCO}_3$	—	876	1429	751

晶体的完整性对于解释红外光谱比较重要，例如  $\nu_1$  对具有方解石结构的晶体来说是严格禁止的，然而在许多方解石结构的粉末光谱中是一个弱谱带。禁带的出现原因与颗粒大小以及研磨过程中产生结构损伤等有关。

##### 2. 霏石结构型的化合物

霏石结构型的化合物为离子半径大的二价元素结晶的碳酸盐。霏石结构碳酸盐的红外光谱数据列于表1-2中，其典型的光谱如图1-16所示。

霏石结构的红外光谱与方解石结构红外光谱总体上的相似性一看就很清楚，非对称伸缩

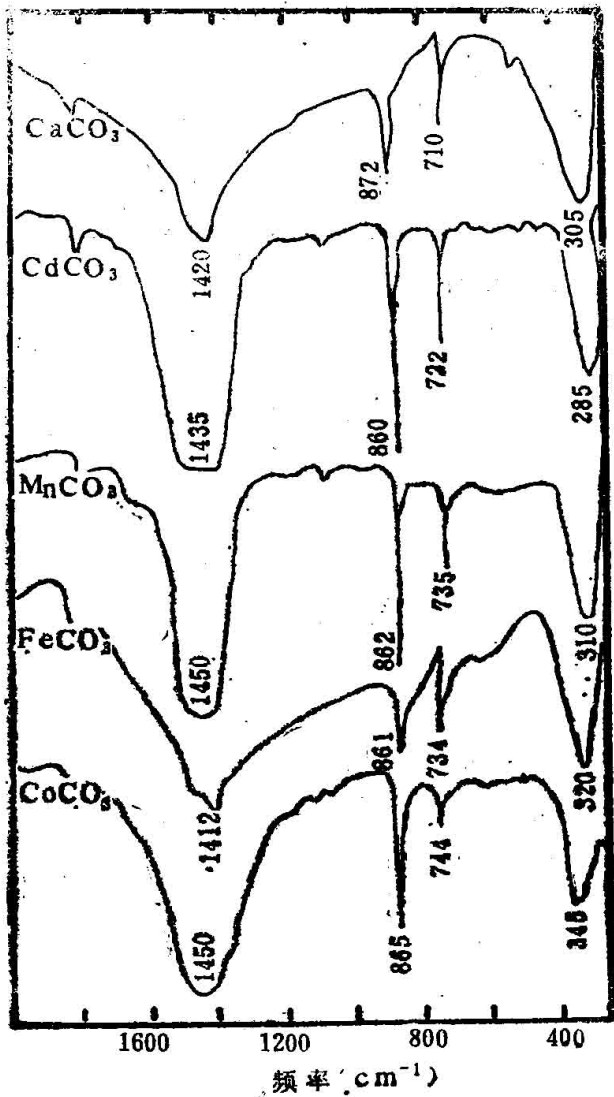


图 1-15 冷压成KBr粉末的方解石结构矿物红外光谱

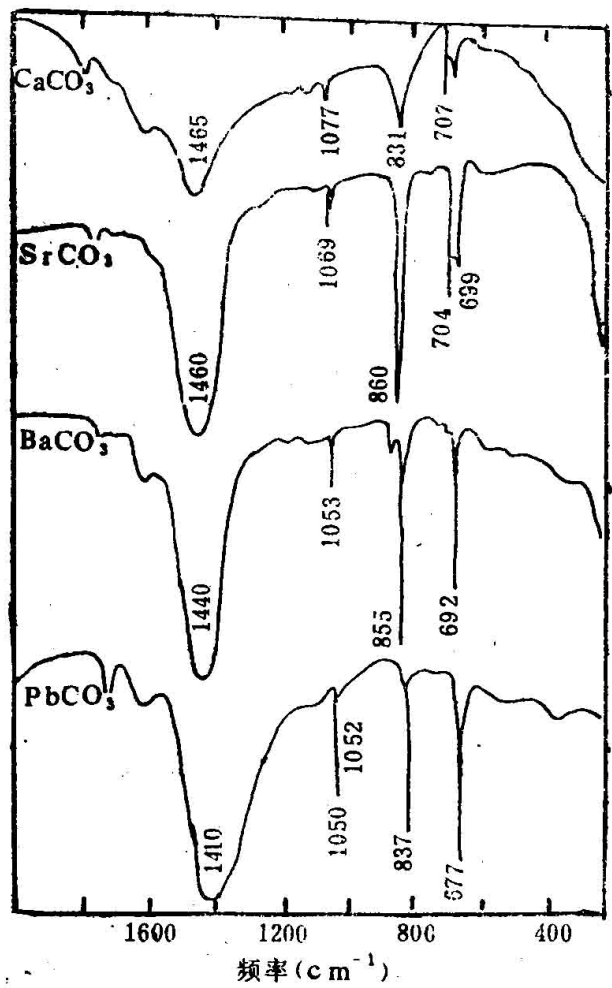


图 1-16 由粉末获得的霏石结构矿物的红外光谱

表 1-2 霏石结构矿物的振动频率( $\text{cm}^{-1}$ )

矿物名称	振 动 类 型			
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
霏石 $\text{CaCO}_3$	1085	875 870	1490	712 699
菱 锶 矿 $\text{SrCO}_3$	1075	860	1470	707 699
毒 重 石 $\text{BaCO}_3$	1064	860	1445	693
白 铅 矿 $\text{PbCO}_3$	1055	841	1440 1404	677

吸收和方解石一样是宽而强的。在阳离子由 $\text{Ca}^{2+}$ 变成 $\text{Ba}^{2+}$ 或 $\text{Pb}^{2+}$ 时， $\nu_3$ 的谱带宽度变得较窄。对称伸缩 $\nu_1$ 出现在霏石光谱中，并且随阳离子质量加大而逐渐变得比较强。 $\nu_2$ 是一个尖锐的强谱带，并且有一些强度较小的亚谱带。在钙和锶的碳酸盐中， $\nu_4$ 明显地分裂成两个谱带。关于谱带分裂的原因，还没有清楚的解释。

### 3. 白云石结构型的碳酸盐矿物



表1-3 白云石结构矿物的振动频率( $\text{cm}^{-1}$ ),

矿物	化学式	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
白云石	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	—	879	1435	728
铁白云石	$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$	—	877	1450	726
菱锰矿	$\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$	—	869	1435	721
碳酸钙镁矿	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$	1112	870	1445	743

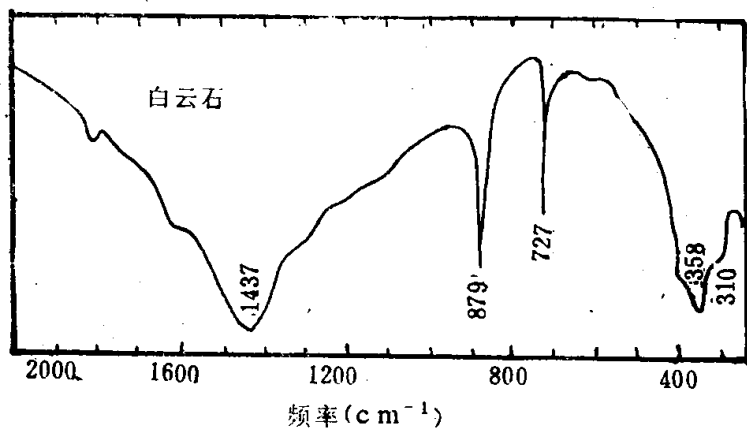


图1-17 压成KBr片的粉末样品上测的白云石红外光谱

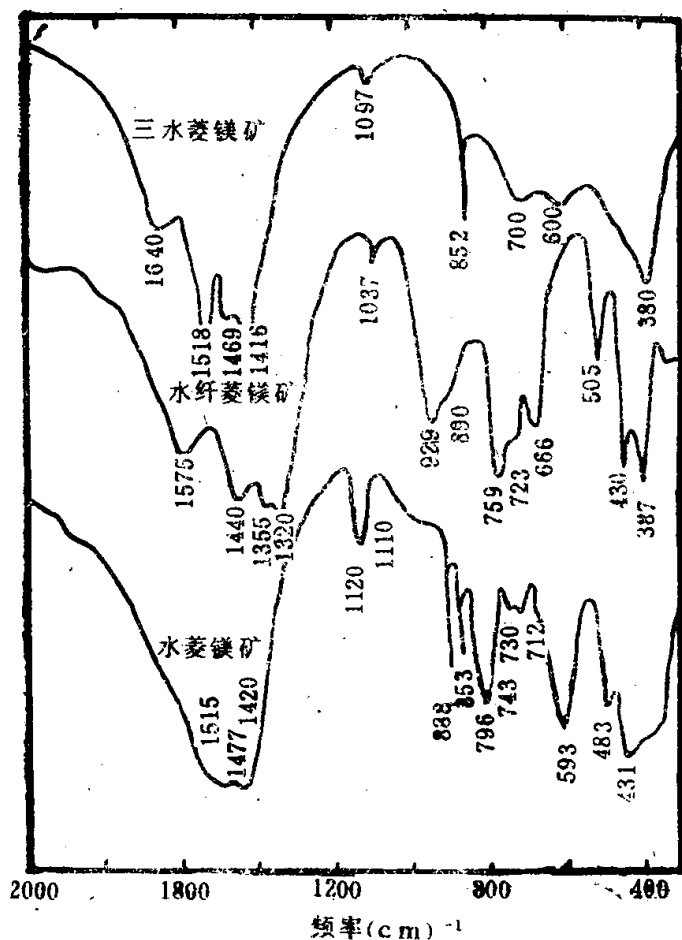


图1-18 矿物粉末的红外光谱

层状硅酸盐的振动可近似地分成各组式单元(羟基团、硅酸盐阴离子、八面体阳离子和层间阳离子)的振动。这样划分,对位于 $3400\sim 3750\text{cm}^{-1}$ 区间的高频OH伸缩振动基本上是

白云石结构型的碳酸盐矿物是以有序方解石结构为基础的菱面体碳酸盐。这类矿物的红外光谱数据列于表1-3中,其典型矿物白云石的光谱如图1-17所示。

4. 碱土金属碳酸盐的水化物矿物  
碱土金属碳酸盐的水化物矿物包括钙、镁以及碳酸镁和氢氧化镁的碳酸盐,这些矿物的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子的振动频率数据列于表1-4中;其红外光谱如图1-18所示。

从表中可看出,单水方解石的光谱是低对称位置上孤立  $\text{CO}_3^{2-}$  离子特有的谱线。 $\nu_1$  是一个弱谱带,  $\nu_3$  和  $\nu_4$  都分裂成两个分谱带。三水菱镁矿、水纤菱镁矿和水菱镁矿的振动频率比较复杂。如三水菱镁矿  $\nu_1$  和  $\nu_2$  是锐谱,  $\nu_3$  至少包含三个分谱,而  $\nu_4$  区内出现两个宽的和轮廓不清的谱带。

### (二) 粘土类矿物

这类矿物大多属层状含水硅酸盐或铝硅酸盐。在结构上它们由四面体配位阳离子( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )和八面体配位阳离子( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )结合而成。层状硅酸盐的基本结构单位是硅氧四面体片和Al-(O, OH)八面体片。这两种基本结构单位以不同方式结合,构成不同型式的结构单位层。