

红外光谱分析与新技术

张叔良 易大年 吴天明 编著



中国医药科技出版社

红外光谱分析与新技术

张叔良 易大年 吴天明 编著

中国医药科技出版社

登记证号: (京)075号

内 容 提 要

本书共十二章,分两大部分。第一部分论述红外光谱的基本原理、经典红外光谱仪、常规实验技术、图谱解析以及定量分析等基础知识。第二部分则重点介绍傅里叶变换红外光谱法、微量及超微量分析、色谱红外联用等特殊技术以及红外光谱的某些特殊应用。

本书内容丰富,叙述清楚,以浅显易懂的方式介绍红外光谱的各项基本内容,并以一定的篇幅介绍红外光谱的各种新技术。本书除可供从事红外光谱分析人员使用外,还可作教学参考用书。对于其他诸如药物、香料、农药、染料、涂料、试剂、助剂以及基本有机合成、高分子材料等部门的科技人员也同样适用。

红外光谱分析与新技术

张叔良 易大年 吴天明 编著

中国医药科技出版社 出版

(北京海淀区文慧园北路甲22号)

(邮政编码100088)

北京市卫顺印刷厂 印刷

全国各地新华书店 经销

开本787×1092mm^{1/16} 印张18^{1/8}

字数408千字 印数1—1700

1993年10月第1版 1993年10月第1次印刷

ISBN 7-5067-0767-5/R·0682

定价: 15.00元

序 言

红外光谱分析是一门历史悠久并且还在不断发展着的实用技术科学,广泛用于化合物的鉴别和质量控制。在药物、染料、香料、农药、有机试剂、感光材料、炸药、助剂以及橡胶、塑料、合成纤维等高分子合成材料领域中,它都是重要的分析手段。此外在环境监测、法医检验、未知物剖析等项工作中红外光谱也是不可缺少的工具。各国药典都将红外光谱作为法定的药物鉴别主要方法。随着红外光谱的各种新的实验技术的开发,其应用范围日益广泛。当前国内各个实验室拥有的红外光谱仪已多达数千台,其中包括不少国产仪器。国家药典委员会编辑的药品红外光谱集中的标准图谱,就是选用上海分析仪器厂研制生产的4010型红外光谱仪与国外仪器绘制的。国产设备条件的逐步解决,将有力地推动我国红外光谱的研究与应用的迅速发展。

本书试图用深入浅出的方法,理论与实际相结合,更多地注重实验技术。希望读者阅后能独立地掌握图谱识别的基本方法,对仪器有所了解,并能按所述方法完成各种实验操作。本书可作为直接从事红外光谱分析以及希望自红外光谱获得测试信息的科技人员的参考用书,也可作教学参考书。

全书分两大部分。第一部分包括红外光谱基本理论、经典红外光谱仪、常规实验技术图谱解释及定量方法。其中仪器部分以4010型红外光谱仪为范例,对各个部件的性能作了详细的介绍,以期读者能正确调试和使用同类常规仪器。第二部分为红外光谱新技术及其应用,主要介绍将成为仪器主流的傅里叶红外光度计、以微量和超微量分析为主的特殊操作技术,其中全反射、漫反射、红外显微、光声技术、色谱联用等已在科研工作中显示出卓有成效的作用,此外尚包括红外光谱在立体化学、表面化学、药物晶型研究等领域的应用以及数据处理等,多数内容是一般书刊较少收集的新技术,可在一定程度上满足读者要求。

由于我们的水平有限,而且红外光谱技术涉及的学科也较多,错误、不当之处热忱欢迎读者和各方面的专家指正。姚玉琪同志参加了本书的全面整理工作,特此致谢。

张叔良 易大年 吴天明

1993年于上海

目 录

第一章 红外光谱基本原理	1
一、红外光谱中的几种振动形式及其表示符号	3
(一) 伸缩振动	3
(二) 弯曲振动	4
(三) 变形振动	4
二、振动方程式及其应用	5
三、分子的振动光谱	6
四、分子的转动光谱	8
五、振转光谱	10
六、红外光谱与分子结构间的关系	12
七、红外光谱的吸收强度	13
第二章 红外分光光度计	14
一、红外分光光度计的基本部件	14
(一) 光源	15
(二) 色散系统	15
1. 窗材料	16
2. 透射镜与反射镜	17
3. 单色器	17
4. 滤光片	22
(三) 检测器	23
(四) 放大系统	25
(五) 光谱的扫描机构	25
二、红外分光光度计整机	25
(一) 仪器工作原理	26
1. 光学零位红外分光光度计	26
2. 电学比例红外分光光度计	27
(二) 放大器测试信号的调整	29
(三) 红外分光光度计的主要性能及指标测试	31
1. 波数精度	31
2. 波数重现性	32
3. 仪器分辨率	32
4. 100%线的平直性	32
5. 透过率精度及其重现性	32
6. 狭缝程序线性	33
7. 杂散光	33

8. 其它指标	34
(四) 红外分光光度计的使用与维护	34
三、国产红外分光光度计的现状	35
(一) 元器件的研制	35
(二) 整机的研制	35
(三) 4010型红外分光光度计仪器部分	35
1. 4010型仪器的技术指标	35
2. 仪器的工作原理	37
3. 仪器光学系统	37
4. 仪器的电子系统	38
5. 传动系统	38
(四) 4010型仪器的操作	39
1. 仪器的面板显示及控制键部分	39
2. 仪器常规操作方法	40
第三章 红外光谱法的常规实验技术	42
一、红外光谱仪与样品的相互依赖关系	42
(一) 色散型红外分光光度计对样品的要求	42
(二) 干涉型仪器对制样的要求	42
二、红外光谱实验的基础	42
(一) 红外摄谱中的能量关系	42
(二) 由被测样品及其它因素引起的能量损失或叠加	43
三、红外光谱分析对样品的广泛适应性和样品处理方法的多样性	46
四、制样方法的选用和谱形的差异	47
(一) 根据被测样品的实际情况选择制样方法	49
(二) 依照实验目的选定制样方法	49
五、透红外晶体材料	49
(一) 常用透红外晶体材料	49
(二) 用于水溶液的透红外晶体材料	50
(三) 高折射率的红外全反射晶体材料	50
六、常用透红外晶体材料的实验室加工方法	50
(一) 晶体分割	51
1. 寻找解理面	51
2. 切割	51
(二) 粗加工(成型)	51
1. 边加工的几种方法	51
2. 面加工	52
(三) 抛光	52
1. 绸面酒精抛光法	52
2. 蜡磨抛光	53

(四) 晶体平度的检查方法	54
七、常规红外光谱分析样品的处理方法	54
(一) 气体样品	55
1. 气体进样系统	55
2. 气体吸收池及其制作	55
3. 气体样品进样前处理和进样方法	55
4. 适用于少量样品的小型气体吸收池	56
5. 少量气体样品的进样方法	56
6. 长程气体池及适用样品	57
7. 流动气体样品的分析	58
8. 气体样品分析的几点注意事项	58
(二) 液体样品	59
1. 液膜制样法及厚度测量	59
2. 液体吸收池装样和池厚测量	60
3. 粘液涂膜法	63
4. 蒸气态制样	64
5. 全反射法制样	64
6. “液-液”溶液制样	64
(三) 固体样品	64
1. 溶液制样法	64
2. 糊状法	66
3. 压片法	68
4. 熔融成膜法	73
5. 其它方法	74
(四) 聚合物	74
1. 粘稠液体	74
2. 膜片状样品	74
3. 其它形态的高聚物	75
第四章 红外光谱图谱解释之一——含碳氢氧的化合物	76
一、烷烃化合物的特征吸收	76
(一) 正构烷烃	76
(二) 异构烷烃	80
(三) 环烷	81
二、烯烃与炔烃的红外吸收光谱	82
(一) 烯烃	82
1. 烯烃的CH伸缩振动	82
2. C=C键的伸缩振动	82
3. =CH的面外弯曲振动 γ	84
4. =CH的面内弯曲振动 β	84

(二) 环烯	85
(三) 连烯与炔烃	87
1. 连烯的特征吸收	87
2. 炔类化合物的特征吸收	88
三、芳烃化合物	89
(一) 苯环CH的伸缩振动	89
(二) 苯环的骨架变形振动	91
(三) 苯环CH的面外弯曲振动	92
(四) 2000~1660cm ⁻¹ 区域的CH面外振动泛音区	93
(五) 苯环CH的面内弯曲振动	94
(六) 稠环化合物	94
四、醇及酚的特征吸收	94
(一) 醇及酚的OH伸缩振动	95
(二) 醇及酚的CO伸缩振动	96
(三) 羟基的OH弯曲振动	99
五、醚类、缩醛与缩酮	100
(一) 醚类	100
(二) 缩醛与缩酮	103
六、含羰基化合物红外吸收的共同特性	103
(一) 影响羰基吸收波数位移的若干因素	103
1. I、M和F效应	104
2. 羰基键角 θ  C=O 对 $\nu_{C=O}$ 的影响	106
3. 物相对于 $\nu_{C=O}$ 的影响	106
(二) 导致羰基吸收产生裂分的若干因素	107
1. 构象异构体导致 $\nu_{C=O}$ 产生裂分	107
2. 氢键的形成使 $\nu_{C=O}$ 产生裂分和位移	108
3. 羰基的振动偶合	109
4. 费米效应	110
七、酮和醛	112
(一) 酮类	112
(二) 醛类	116
八、羧酸和羧酸盐	116
(一) 羧酸	116
(二) 羧酸盐	118
九、酯和内酯	119
(一) 酯类	119
(二) 内酯	121
十、其它含羰基的化合物	123
(一) 酸酐	123

(二) 酰卤化合物	125
(三) 醌	126
(四) β -二酮、 β -酮酸及 β -酮酯的特征吸收	128
(五) 乙酰过氧化物与过氧化物	128
第五章 红外光谱图谱解释之二——含氮、硫、磷、硅及卤素等的	
有机化合物	130
一、含氮化合物	130
(一) 胺、亚胺与铵盐	130
1. 氮氢键的伸缩振动	130
2. 氮氢键的弯曲振动	133
3. 碳氮键的伸缩振动 ν_{C-N}	133
4. 铵盐	135
(二) 酰胺与内酰胺	136
1. 伯酰胺	136
2. 仲酰胺	137
3. 叔酰胺	140
4. 内酰胺	140
5. 其它酰胺类似化合物	140
(三) 氮氧化合物	142
1. 硝基化合物	142
2. 亚硝基化合物	143
3. 其它含氮化合物	144
4. 含氮芳香化合物	144
二、有机硫化合物	145
三、有机磷化合物	148
四、有机卤素化合物	149
五、有机硅化合物	150
第六章 红外定量分析	152
一、工作原理	152
二、特征吸收谱带的选择和基线取法	153
三、定量工作步骤	153
四、误差来源	154
五、几种定量方法的介绍	154
(一) 直接计算法	155
(二) 工作曲线法	155
(三) 吸收度比例法	155
(四) 内标法	156
(五) 示差法	157
(六) 解联立方程法	158

六、定量分析的计算机处理	159
(一) 曲线拟合法	159
(二) K 矩阵法	160
(三) P 矩阵法	161
第七章 傅里叶变换红外光谱法	163
一、时间域与频率域图谱	163
二、时间域图谱的优越性	163
三、傅里叶变换红外光谱的原理	165
(一) 麦克斯干涉仪及单色辐射干涉谱	165
(二) 多色光源及宽带光源干涉谱	167
(三) 傅里叶变换红外光谱法的优点	170
1. Jacquinot功率输出优点	170
2. Fellgett优点	170
3. Connes优点	171
4. 其它优点	172
(四) 傅里叶变换红外光谱法的缺点	172
1. 发射光束的影响	172
2. 相位校正	172
3. 其它缺点	173
四、傅里叶变换红外光度计	173
五、红外干涉谱的切趾法处理	175
(一) 车厢切趾法	175
(二) 三角形切趾法	176
(三) 梯形切趾法	177
(四) 其它切趾法	177
六、傅里叶变换红外光度计的操作参数	177
(一) 分辨率 $\Delta\sigma$	177
(二) 移动镜扫描时间及噪声	177
七、傅里叶变换红外光度计的应用	178
第八章 红外光谱法的特殊实验技术	179
一、微量样品分析技术	179
(一) 样品处理	179
(二) 常用微量制样方法	180
1. 压片法	180
2. 其它方法	180
(三) 特种附件及使用	180
1. 微量样品压片模具	180
2. 微量液体池	181

3. 红外聚光附件	181
(四) 仪器条件的设定及计算机的应用	182
(五) 微量样品分析的注意事项	183
二、全反射方法	183
(一) 使用方法和基本参数、公式	184
(二) 全反射原理、术语及其相互关系	185
1. 入射角与临界角	185
2. 衰减全反射	187
3. ATR光谱强度	187
(三) 全反射的用途和谱形	188
三、漫反射方法	190
(一) 原理和装置	190
(二) 光路调整和操作使用	191
1. 粗调	191
2. 调节装置的能量	191
3. 制样与测谱	192
(三) 定量关系	193
四、其它特殊附件及红外光声法	194
第九章 红外光谱联用技术	198
一、气相色谱与红外光谱联用 (GC/IR)	199
(一) GC/IR联用仪器	199
(二) GC/IR联用的应用实例	200
二、超临界流体色谱与红外光谱联用 (SFC/IR)	204
(一) 流通池接口法	205
(二) 去除溶剂的SCF/IR法	207
三、高效液相色谱与红外光谱联用 (LC/IR)	209
四、热失重与红外光谱联用 (TGA/IR)	210
(一) TGA/IR联用仪器	210
(二) TGA/FTIR应用举例	211
1. 草酸钙典型TGA/FTIR实验	211
2. 药物残留溶剂的定性测定	214
第十章 红外光谱与立体化学	216
一、顺式与反式异构体分析	216
(一) 顺式双键化合物	216
(二) 反式双键化合物	216
(三) Bohlmann吸收带	217
二、环状化合物的平展取代与直立取代的区分	218
(一) 卤元素取代的PST命名规则	218
(二) 卤元素的平展与直立取代	219

(三) 羟基的平展与直立取代的区分	220
(四) 烷氧基及乙酰氧基的取向	220
三、氢键	221
(一) 1,2-相互作用	221
(二) 1,3-相互作用	221
(三) 1,4-相互作用和其它形式的相互作用	222
四、外消旋化合物与外消旋混合物及三点作用原理	222
五、苏式与赤式非对映异构体的红外光谱	224
第十一章 新开发的红外光谱分析的几种重要方法和用途	226
一、表面研究中的红外光谱方法及其应用	226
(一) 红外反射吸收光谱法 (RAS)	226
(二) 红外全反射法和表面电磁波光谱法	228
1. 极薄样品层外覆盖金属薄膜法	229
2. 表面电磁波 (SEW) 增强法	229
(三) 偏光双调制 FTIR 法	230
二、显微红外光谱法	231
(一) 显微红外的仪器设备	231
(二) 显微红外的应用	233
1. 有机化合物晶型混合物分析	233
2. 复合材料和混纺纤维微区分析	233
3. 医学及法医检验分析	235
三、药物的红外光谱分析	235
(一) 红外光谱用于药物检定的特殊要求	235
(二) 药物的多晶现象对红外光谱的影响	237
四、红外光谱与拉曼光谱的关联	239
(一) 拉曼光谱法简介	240
(二) 傅里叶变换拉曼光谱仪	241
(三) 应用	243
1. 拉曼光谱与红外光谱的互为补充作用	243
2. 水溶液测定拉曼光谱	243
3. FT-IR 与 FT 拉曼光谱仪的硬件与软件的通用	245
第十二章 红外光谱分析数据处理	248
一、数据格式变化	248
(一) 纵坐标变换	248
(二) 横坐标变换	249
二、提高信噪比	249
(一) 累加法	249
(二) 平滑	250
三、示差方法	251

(一) 原理	252
(二) 方法	252
(三) 实例	252
(四) 影响示差的因素	253
1. 仪器条件	253
2. 样品的相互作用	254
3. 样品的状态因素	254
四、定量计算程序	254
五、图谱检索	255
六、其它数据处理方法	255
附录	259
一、萨特勒 (Sadtler) 谱图及其人工查阅法	259
(一) Sadtler 红外光谱简介	259
(二) 常用查谱方法简介	260
1. 分子式索引查谱	260
2. 字顺索引	261
3. 化学分类索引	261
4. 谱线索引	264
二、常用溶剂的红外光谱	266
三、各种基团与吸收频率的相关表	268
主要参考文献	271
一、书目和参考资料	271
二、手册与标准图谱	273
三、杂志	274

第一章 红外光谱基本原理

世界上任何物质都是运动着的，除了人们所直接察觉到的宏观运动外，构成物质的分子和原子还存在微观的运动过程，这些运动一般是以间接的方式被认识 and 研究的。与宏观现象一样，微观世界的物质运动必然也伴随着能量的变化及转移，这些变化直接与电磁波发生联系，并且可用简单的关系式表示之，即：

$$\Delta E = h\nu$$

式中 ΔE 为能量的变换值， h 为普朗克常数， ν 为电磁波的频率。

可以根据电磁波的波长范围分成不同类型的光谱，它们各自反映出物质的不同类型的运动形式。在有机分析化学中迄今经常用到的有几种电磁波，表 1-1 列出这些电磁波的波长、其所在区域的光谱名称，以及对应的运动形式。红外光谱、近红外光谱以及远红外光谱研究的内容涉及的是分子运动，因此称之为分子光谱。通常红外光谱系指 $2 \sim 25\mu$ 之间的吸收光谱，这段波长范围反映出分子中原子间的振动和变角运动。分子在振动运动的同时还存在转动运动，虽则转动运动所涉及的能量变化较小，因而处在远红外区，但转动运动影响到振动运动所产生偶极矩的变化。在红外光谱区实际所测得的图谱是分子的振动与转动运动的加和表现，即所谓振转光谱。

表 1-1 常用的有机光谱及其对应的微观运动

波 长	$5 \times 10^5 \sim 10\mu$	$1000 \sim 100\mu$	$50 \sim 2.5\mu$	$2.5 \sim 0.75\mu$	$750 \sim 400m\mu$	$400 \sim 100m\mu$	$100m\mu$ 以下
光谱名称	核磁共振波谱	远红外光谱	红外及拉曼光谱	近红外光谱	可见光谱	紫外光谱	X 光光谱
运动形式	原子核的转动	分子的转动及长波振动	分子中原子的相对振动及振转光谱	分子中涉及氢原子的振动	分子中外层电子的转移	分子中外层电子的转移	原子的内层电子的转移

某一特定的化合物其分子中所含各个原子之间存在种种形式的振转运动，即使是一个甚为简单的化合物其红外光谱的形态也是很复杂的。每一化合物都有其特有的光谱，因此使我们有可能通过红外光谱对化合物作出鉴别。必须指出，只有在极少数的情况下（特别是同系物中高阶相邻的二个化合物），由于结构十分相象，才使不同的化合物具有几乎完全相同的吸收光谱。在表 1-1 所列出的这些有机光谱中，以红外光谱的谱带最为众多和复杂。通过对光谱图的分析可以获得许多反映分子结构的信息。红外光谱与其它有机光谱相比较，其光谱图中各个吸收带能够得到解释的是最少的。一个化合物的红外光谱只有少数的吸收带可以得到解释和归属，特别是在 $1430 \sim 830\text{cm}^{-1}$ 之间的所谓指纹区几乎绝大多数吸收带是得不到肯定的解释的。人们通过对大量的有机化合物的光谱进行整理归纳，发现许多官能团的基团频率以及骨架振动频率都存在着一一定的规律，这种规律对未知化合物的结构测定将提供十分有用的参考信息。

红外光谱所用的单位与其它光谱法有许多相似之处，但也有其独特的地方。为便于表达，除了用波长 μ 为单位外，还广泛地使用波数 cm^{-1} 为单位。

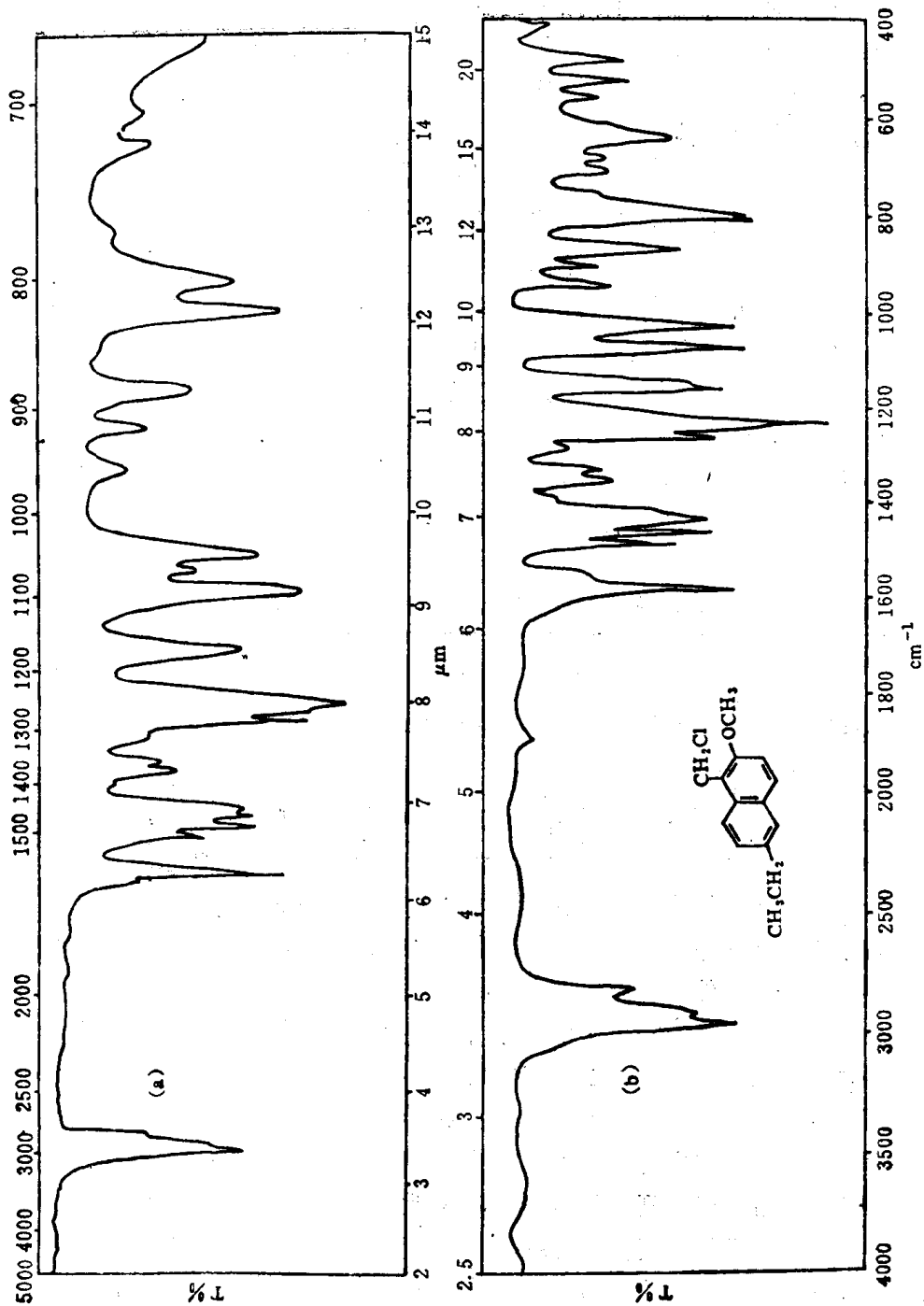


图 1-1 1-氯甲基-2-甲氧基-8-乙基萘的红外光谱图

(a) 波长等间隔; (b) 波数等间隔

光学中的一个基本公式是 $\lambda\nu=C$ ，式中 λ 为波长， ν 为频率， C 为光速 (3×10^{10} cm/s)。

设 $\bar{\nu}$ 为波数，其含义是单位长度 (1cm) 中所含的波的个数，并应具有以下关系：

$$\text{波数 (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\text{波长 (cm)}}$$

红外光谱通常以 μ 为波长单位 ($1\text{cm}=10^4\mu$)，上式改写为：

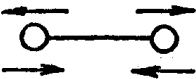
$$\text{波数 (cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^4}{\text{波长 (\mu)}}$$

波长和波数都被用于表示红外光谱的吸收位置，目前倾向于普遍采用波数为单位(拉曼光谱也采用波数为单位，二者统一)，而在图谱的上方标以对应的波长值。需要指出的是以波数为线性刻度和以波长为线性刻度时，同一化合物其光谱的表观形状有所不同。图1-1(a)和(b)分别为 1-氯甲基-2-甲氧基-6-乙基萘的波长等间隔和波数等间隔的红外光谱图，前者为棱镜分光，后者则为光栅色散，扫描范围也不一致，图谱外观相去甚远。核对应要特别注意。

一、红外光谱中的几种振动形式及其表示符号

分子中原子的振动形式可分为三种类型，即：伸缩振动、弯曲振动和变形振动，后两种振动又统称为变角振动。伸缩振动以符号 ν 表示之，变角振动的符号为 δ 。每一大类又可分为若干分类。为便于叙述红外光谱吸收带的归属，某些专著常标以特殊的符号。以下列出若干常见的振动形式，某些特殊的振动将在以后有关部分专门讨论。

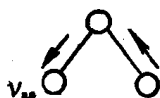
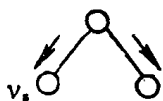
(一) 伸缩振动

(1) 双原子伸缩振动 AX 型  这种振动属于面内伸缩振动，以 ν_s 表示之。

(2) 三原子伸缩振动 AX_2 型 这种振动也属于面内伸缩振动 ν_s ，存在着对称与非对称两种类型。

对称伸缩振动 (Symmetrical stretching vibration) 以 ν_s 表示。

非对称伸缩振动 (Asymmetrical stretching vibration) 以 ν_{as} 表示之。

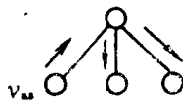
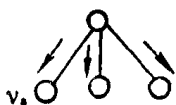


通常非对称伸缩振动较之对称伸缩振动在较高的波数处出现。

(3) 四原子的伸缩振动 AX_3 型 这种振动属于面外伸缩振动 ν_r ，也有对称与非对称之分。

对称伸缩振动 ν_s

非对称伸缩振动 ν_{as}

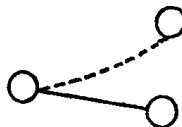


(二) 弯曲振动

(1) 双原子弯曲振动 AX 型 这种振动分面内与面外两种形式。

面内弯曲振动 β (in plane bend) $\oplus$ — $\ominus$ $\oplus$ 为离开纸面向前, $\ominus$ 为离开纸面向后。

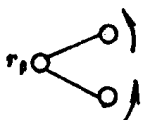
面外弯曲振动 γ (out of plane bend)



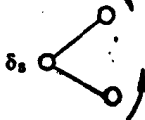
以上两种模型, 分子平面均与纸面垂直。

(2) 三原子弯曲振动 AX_2 型 这种振动也分面内与面外两种类型, 各有两种形式。它们是面内摇摆振动 r_p (in plane rocking bend)、剪式振动 δ_s (Scissoring vibration)、面外摇摆振动 (out of plane rocking) 和扭曲振动 (twisting vibration)。

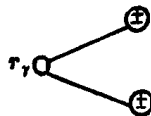
面内摇摆



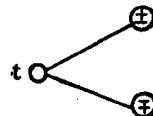
剪式振动



面外摇摆



扭曲振动

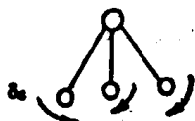


(3) 四原子弯曲振动 AX_3 型 分对称与非对称振动两种形式。

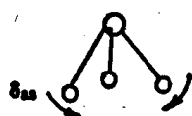
对称变角振动 δ_s , 这种振动其三角夹角永远相等, 同时产生相同的变化。外围的三个原子同时向中心原子或离开中心原子作振动。

非对称变角振动 δ_{as} , 实际上存在两种形式, 一种是外围的三个原子中的一个保持不动, 另外两个原子对第一个原子作相对的变角运动。另一种形式是外围的三个原子中的二个保持不动, 另一原子对前二个作相对运动。可以证明这两种非对称的变角振动存在同样的能量变化, 因此具有相同的吸收频率, 在实用中可以认为只有一种变角振动。

对称变角振动



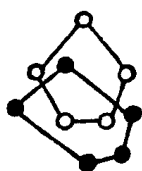
非对称变角振动



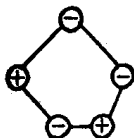
(三) 变形振动 δ' (deformation vibration)

芳环化合物、环烷以及其它类型的环状化合物, 其光谱图中不少谱带与骨架的变形振动有关, 这种振动也分面内及面外变形振动两种形式。以五元环为例, 它们的振动方式为:

面内变形振动



面外变形振动



$\oplus$ 向你靠近

$\ominus$ 向你离去