

红外光谱法入门

钟海庆 编

.31

化学工业出版社

红外光谱法入门

钟海庆 编

化学工业出版社

本书侧重介绍了红外光谱法的基础知识和实际应用。全书共分八章，由浅入深地系统地叙述了红外光谱法的发展简史、原理、仪器、试样的调制方法、分子结构和特征吸收谱带的关系以及红外定性定量分析。最后一章对近红外和远红外光谱法作了简介。

本书可供从事红外光谱分析工作的工人阅读，也可供科技人员、研究人员以及大、中专院校有关专业师生参考。

红外光谱法入门

钟海庆 编

化学工业出版社出版

(北京和平门七区十六号)

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850×1168 1/32印张6³/₈字数164千字印数1—9,000

1984年4月北京第1版1984年4月北京第1次印刷

统一书号15063·3545定价0.80元

前 言

红外光谱作为“分子指纹”，最初被应用于有机化合物的鉴定和分析上，对有机合成化学的发展起了重大的推动作用，引起了光谱学家和化学家的重视。随着红外分光光度计性能的不不断提高，测定技术的日益完善，测定数据的累积以及诸如红外全反射装置等的特殊附件的开发，特别是电子计算机的应用，使得红外光谱法的研究对象已不限于有机化合物，而扩展到金属有机化合物、络合物、无机化合物的鉴定和分析上，其应用范围已渗透到所有的化学及其相关的领域。红外分光光度计已成为现代的化学实验室必备的主要分析仪器。

在国内各科研单位、高等院校、工矿企业的实验室，都已装备有各种类型的红外分光光度计。红外光谱法已被列入高等院校有关系科的教学大纲。为适应我国科学技术现代化的需要，加速这一分析技术的普及，并根据从事红外光谱分析工作者的实际要求，结合编者在大连市科委举办的红外光谱法讲座的基本内容，在广泛征求各方面的意见的基础上，加以修改整理，编写了这本红外光谱法入门书。

本书着重介绍了红外光谱法的基础知识和实际应用。全书共分八章，由浅入深地系统地叙述了红外光谱法的发展简史、原理、仪器、样品制备技术、分子结构和特征吸收谱带的关系以及红外定性定量分析。最后一章对近红外和远红外光谱法作了简单介绍。由于编者的水平和经验有限，定会有些不当之处，望赐指正。

在本书编写过程中，曾得到了大连市科委、辽宁省化工研究所等单位的领导和同志们的支持与鼓励，特别是张健、王益二位工程师，不仅积极协助抄写绘图、而且还对书稿提出了许多具体

修改意见，给编者以很大帮助，谨此一并表示深诚的谢意。

编者

一九八三年

目 录

前言

第一章 概论	1
第一节 红外光的表征.....	1
第二节 红外光谱法的沿革.....	4
第三节 红外光谱法的特点.....	6
第二章 基本原理	8
第一节 分子与光谱.....	8
第二节 双原子分子的振动	10
第三节 双原子分子的转动	21
第四节 分子的振动与转动	25
第五节 多原子分子的振动	28
第六节 选律和对称性	30
第七节 振动的类型及其表示	33
第八节 基团振动频率	36
第九节 高分子和无机化合物的红外光谱	40
第三章 仪器	42
第一节 红外分光光度计的构成	43
第二节 单光束红外分光光度计	44
第三节 双光束红外分光光度计	45
第四节 光学系统	46
第五节 光学系统的各部分简述	48
一、光源	48
二、减光器	49
三、反射镜和狭缝	49
四、色散元件	50
五、滤光片	53
六、检测器	53

第六节 红外分光光度计的光学、电学、机械系统	57
第七节 傅里叶变换红外分光光度计	59
一、傅里叶变换红外分光光度计的构成	59
二、傅里叶变换红外分光光度计的原理	59
三、傅里叶变换红外分光光度计的特点	63
第八节 计算机化色散型红外分光光度计	64
一、电学自动平衡系统的双光束红外分光光度计	65
二、计算机化色散型红外分光光度计	67
第九节 波数校正	69
第十节 仪器的设置和性能检查	72
一、仪器的设置	72
二、性能检查	73
第十一节 附属装置	78
一、红外显微镜	78
二、红外偏振器	80
三、红外衰减全反射装置 (A.T.R)	81
第四章 试样的调制方法	84
第一节 试样的精制和前处理	84
第二节 池 (试样容器)	84
一、池的窗板	84
二、池的种类	85
三、池的维护	90
第三节 固体试样的操作法	91
一、加压錠剂法	91
二、糊状法	94
三、溶液法	96
四、薄膜法	98
五、全反射光谱测定法	99
第四节 液体试样的操作法	99
一、液膜法或夹层法	99
二、溶液法	100
第五节 气体试样的操作法	100
第五章 特征吸收谱带和分子结构的关系	102

第一节 根据测定状态的不同特征吸收谱带的变化	102
一、试样状态的不同	102
二、溶剂效应	104
三、氢键	107
第二节 根据分子结构的基团不同特征吸收谱带的变化	109
一、电效应	109
二、空间效应	112
三、振动偶合效应	115
第三节 各类化合物的特征吸收谱带	117
第六章 红外定性分析	133
第一节 红外定性分析的特点	133
一、特征性高——分子指纹	133
二、不受试样相态、熔点、沸点和蒸气压的限制	133
三、所需试样量少且分析时间短	134
四、非破坏分析	134
第二节 谱图的测绘	134
第三节 谱图的解析	135
一、确定所含的基团或键的类型	136
二、推定分子结构	137
第四节 标准红外光谱及其检索	141
一、红外标准谱图	142
二、光谱图的检索	146
第五节 红外定性分析实例	148
第七章 红外定量分析	154
第一节 朗伯-比耳 (Lambert-Beer) 定律	154
第二节 混合物的朗伯-比耳定律	157
第三节 定量分析条件的选取和各参量的测定	159
一、分析波长(或波数)的选择	159
二、最适透过率的选择	160
三、分光计操作条件的选择	160
四、消光系数的测定	161
五、吸收池厚度的测量	162
六、光密度的测量	164

第四节 红外定量分析的注意事项	167
第五节 定量分析方法	168
一、标准法	168
二、吸收强度比法	173
三、补偿法	174
第八章 近红外光谱法和远红外光谱法简介	176
第一节 近红外光谱法	176
一、近红外光谱法的概况	176
二、测定装置	177
三、测定技术及其问题点	177
四、定性分析的应用	179
五、定量分析的应用	180
第二节 远红外光谱法	182
一、远红外光谱法的概况	182
二、测定装置	182
三、测定技术	187
四、远红外光谱法的应用	187
参考文献	189
主要参考书目	189
附录 I. $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 基团特征频率图表	190
附录 II. 倒数表	191

第一章 概 论

第一节 红外光的表征

认识来源于实践。远在1800年英国的物理学家赫谢耳 (W. Herschel)^[1] 用玻璃棱镜把太阳光色散, 研究了太阳光谱各部分的热效应, 发现在红色光外侧有最大的热功率。这一有趣现象向我们揭示出太阳光谱不仅包括人的肉眼所能看到的红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的可见光线, 而且也包括人的肉眼看不见的光线。由于它处在红色光的外侧, 故被命名为“红外线”, 亦称“热线”。研究表明红外线和可见光线一样都是电磁波, 只不过是波长、折射率不同而已。它是介于可见光区和微波区之间的电磁波谱。我们现在已经知道, 电磁波谱包括波长从毫米的极小分数 (10^{-12}cm) 到很多千米 (10^6cm) 之间的多种波。没有一个单一的辐射源或单一的探测机构可适用于整个电磁波谱, 因而这个波谱被分成很多个不太严格确定的波段 (或谱区)。这些波段的区分, 一般是根据产生、分离及探测这些辐射所采用的方法来划分的。其界限如图1-1。

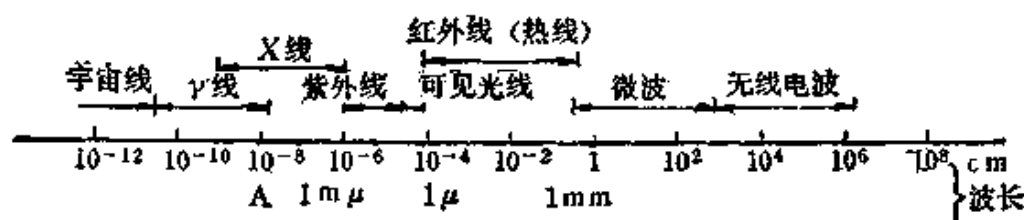


图 1-1 电磁波的种类及其波长的关系

红外光的波长是 $0.75 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。又根据产生、分离和探测这些辐射所采用的方法以及它的用途, 又将其分成近红外、中红外、

远红外三个波区。其界限如表1-1。

表 1-1 三个波区的波长和波数界限

名 称	波长(μ)	波数(cm^{-1})
近红外 (泛音区)	0.75~2.5	13334~4000
中红外 (基频区)	2.5~25	4000~400
远红外 (转动区)	25~1000	400~10

由于中红外区最能深刻地反映分子内部所进行的各种物理过程以及分子结构方面的各种特性,对于解决分子结构和化学组成中的各种问题最为有效,因而它成为红外光谱中应用最广的部分。一般所说的红外光谱也就是指这一区的红外光谱而言的。

我们知道光现象是由具有振动特性的并以波状传播于空间的电磁场强度的变化所引起的。为了描述这一现象,需要引进几个基本参量即波长、频率、光速,三者之间有如下的关系:

$$\lambda \nu = C \quad (1-1)$$

式中 λ —— 波长, cm ;

ν —— 频率, s^{-1} ;

C —— 光速, cm/s , $C = 3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ 。

通常红外波段表示波长的单位是微米 (μ)。但在红外光谱分析中却使用波数来表示吸收谱带的位置,其符号记作 $\tilde{\nu}$ 。它代表每厘米距离的波长中所包括波的数目。两者之间的关系如式 (1-2)。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C} \quad (1-2)$$

由于频率的单位是 s^{-1} , 光速的单位是 cm/s , 因此波数的单位是 cm^{-1} 。如红外光的波长以 μ 表示, 则由式 (1-2) 可得如下

关系:

$$\text{波数 (cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^4}{\text{波长}(\mu)} \quad (1-3)$$

中红外区的波长是 $2.5 \sim 25\mu$ ，代入式(1-3)，则中红外区的波数是 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 。

这样表示的优点在于辐射能随波数的增长而呈线性增长，且吸收谱带形状的数学描述比较简单，谱带轮廓对称规正，也有利于和使用波数的联合散射光谱（拉曼光谱）进行比较。至于对其吸收谱带沿光谱总长度排列不均衡性的弱点，采用不同的线性比例尺予以克服。所以近年来红外光谱都以波数等间隔代替波长等间隔表示其波长。

根据量子理论知道，光是光量子构成的，而光量子是具有一定能量的、不同波长的光具有不同的光量子。光量子的能量与其频率成正比。其数学表达式：

$$E = h\nu \quad (1-4)$$

式中 E ——光量子能量， erg(eV) ；

h ——比例常数（普朗克常数）。

克常数 $=6.624 \times 10^{-27}\text{erg}\cdot\text{s}$ （尔格·秒）。

我们由式（1-1）和（1-4）可导出：

$$E = h \frac{C}{\lambda} \quad (1-5)$$

由式（1-5）看出，光量子能量取决于波长，不同波长的光具有不同的能量。波长愈大，光量子能量愈小。这样我们也可以说电磁波谱的排列，也是按其光量子能量大小的顺序排列的。红外光的波长比可见光波长长，而其能量比可见光小。

总括以上，表征红外光的波长、波数、频率及能量之间的值，如表1-2。

表 1-2 红外光的波长、波数、频率及能量的值

波 长	0.75~1000 μ
波 数	13334~10cm ⁻¹
频 率	$3.8 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{11}$ Hz
能 量	$1.4892 \times 10^{-12} \sim 1.9856 \times 10^{-15}$ erg
	$0.924 \sim 1.239 \times 10^{-3}$ eV

第二节 红外光谱法的沿革

在十九世纪初叶人们发现了红外线,但由于当时缺乏灵敏的和精确的红外检测器,使得红外光谱的研究进展一直比较缓慢。直到1892年朱利叶斯 (Julius)^[2]利用岩盐棱镜和测热辐射计(电阻温度计),测定了20多种有机化合物的红外光谱,发现凡含有甲基的物质均在3.45 μ 有一吸收。继这一开拓性实验后,又有许多学者陆续地测定了含有羟基、羰基的化合物的红外吸收光谱。这里应特别提到科伯伦茨 (Coblentz)^[3]在1905年发表了128种有机和无机化合物的红外吸收光谱,引起了许多光谱学家的极大兴趣。以此作为一个新起点,红外吸收光谱与分子结构之间的特定联系才被确认,导致了红外光谱法的诞生。到1930年前后,由于有关光的二象性和量子理论的提出,使红外光谱法的研究得以全面深入的展开。其后依据测得的大量物质的红外光谱,对其强吸收谱带(基频)的归属作了归纳和总结,并根据分子振动理论计算了多数简单分子的基频和力常数^[4~6],进而又利用基频和转动惯量计算了分子的键长、比热和其他热力学常数^[7]。尽管当时所使用的仪器是比较简陋的,且都是手动的单光束仪器,而测得的数据以现在的观点来看都不够准确,误差也比较大,但红外光谱法作为光谱学的一个新分支已被光谱学家和化学家所公认。随着其他科学的进展,特别是电子放大技术的开发和高灵敏度检测器——热电偶的出现,使红外光谱的测定工作走向一个新的发展阶段。

1947年世界上第一台实用的双光束自动记录的红外分光光度计(棱镜作为色散元件),首先在美国投入使用。这就是我们通称的第一代红外分光光度计的雏型。其后,由于测定数据的积累,测定方法和使用技术的改进和提高,又加上其他科学技术发展的需求,红外光谱法的应用范围日趋扩大。1950年在英国召开了第二次专门的红外光谱讨论会^[8]。同年科尔苏普(Colthup)^[9]发表了特征吸收谱带频率表,至今仍被红外光谱分析工作者广为利用。其后又相继出版了许多专著。贝拉米(Bellamy)^[10]于1954年出版了“复杂分子的红外光谱”一书(1975年黄维垣等根据1958年第二版译成中文),目前仍作为红外光谱解析的工具书,被红外光谱解析工作者所使用。而到60年代,由于光栅刻划和复制技术以及多级次光谱重叠干扰的滤光片技术的解决,使得以光栅代替棱镜作色散元件的第二代红外分光光度计投入了使用。由于它比棱镜色散型仪器的分辨率高,测定波长范围宽,且价格便宜,对周围环境要求亦有所降低,又加上诸如红外全反射装置、红外显微镜和红外偏振光装置等附件的开发和利用,使红外光谱法的应用范围已由有机化合物扩展到络合物、高分子化合物、无机化合物的鉴定和分析上。红外分光光度计已成为近代实验室必备的仪器。但由于光栅色散型仪器的分辨率仍不够高(0.5cm^{-1}),灵敏度低(0.01%以下的微量成分检出困难),扫描速度慢(2分钟以上),这就妨碍了它对弱辐射和快速化学反应的跟踪研究。到70年代由于电子计算机技术和快速傅里叶变换技术的发展和应用,使得基于光相干性原理而设计的干涉型傅里叶变换红外分光光度计(FTS)投入了市场,解决了光栅色散型仪器固有的弱点,使红外光谱法发展到一个崭新的阶段。然而由于制作技术复杂,又采用电子计算机,价格昂贵,尚不能被普遍应用。70年代中期,随着微计算机的发展,将其与光栅色散型仪器(以电学平衡原理设计的双光束自动记录的红外分光光度计)联用,出现了计算机化色散型红外分光光度计(CDS)。它除了扫描速度(1分以上)不如傅里叶变换红外分光光度计外,其他大部分性能均可和

傅里叶变换红外分光光度计相媲美。加之由于价格适中（是傅里叶变换红外分光光度计的一半），这就给光栅色散型仪器的发展提供了广阔的前景。傅里叶变换红外分光光度计和计算机化色散型红外分光光度计亦被称为第三代红外分光光度计。最近由于激光技术的进展，已采用可调激光器作红外光源来代替单色器，研制成功了激光红外分光光度计，即第四代红外分光光度计。它具有更高的分辨本领（ 10^{-4}cm^{-1} ），扩大了红外光谱法的应用范围。而在红外谱图解析方面，已开始利用电子计算机进行光谱的贮存和检索以及进行光谱的自动解析的探讨^[11-14]。

从红外光谱法沿革的概述，不难看出，红外光谱法的确立、发展和应用，除了依赖于光谱理论、测定方法和技术以及实验数据的积累外，在很大程度上还取决于光谱仪器的性能，因而红外分光光度计性能的提高与完善，就标志红外光谱法进展的尺度。然而，对从事红外光谱分析工作者应特别强调实践的重要性。这是因为现在红外光谱法所沿用的有关分子结构与特征频率的规律，不是通过理论上由数学模型计算导出的，而是通过大量实验数据的累积基础上加以归纳和总结而成的。所以注重实践经验的累积和操作技术的细致，则是掌握和运用红外光谱法解决物质分子结构及其组成等的基础研究和应用研究的重要前提。

第三节 红外光谱法的特点

红外光谱作为“分子指纹”被广泛地用于分子结构的基础研究和化学组成的研究上。

依据分子红外光谱的吸收谱带频率的位置、强度、形状以及吸收谱带和温度、聚集态、溶剂等的关系，便可确定分子的空间构型，求出化学键的力常数、键长和键角等。但从红外光谱分析的角度，主要是利用特征吸收谱带的频率，推断分子中存在某一基团或键，进而再由特征吸收谱带频率的位移，推断邻接基团或键，确定分子的化学结构以及由特征吸收谱带强度的改变，可对其混合物和化合物进行定量。红外光谱对化学组成的研究和应用

是非常广泛的。诸如对未知物的剖析，化学反应过程的控制和反应机理研究，芳香族异构体、互变异构体、顺反异构体的鉴定，催化剂表面结构及其反应机理的探讨，尤其在高分子物质结构的测定上，更具有独特的指纹特征，成为研究高分子物质的有力手段。再者，由于远红外区和近红外区的利用，成功地解决了某些无机化合物、金属有机化合物、络合物的分析鉴定。因而作为红外光谱法的特点，首先是应用面广，提供信息多且具有特征性，故把红外光谱通称谓“分子指纹”。其次，它不受样品相态的限制，无论是固态、液态以及气态都能直接测定，甚至对一些表面涂层和不溶、不熔融的弹性体（如橡胶）也可直接获得其光谱。它亦不受熔点、沸点和蒸气压的限制，样品用量少且可回收，是属于非破坏分析。而作为红外光谱的测定工具——红外分光光度计，与其他近代分析仪器（如核磁共振波谱仪、质谱仪等）比较，构造简单，操作方便，价格便宜。但色散型仪器还存在着灵敏度低，不适于弱辐射的研究，对水溶液尚不能直接测定，对一些旋光性物质的左旋和右旋镜体以及消旋体有相同的光谱（所谓光学异构）。此外，对象长键的正二十三烷（ $C_{23}H_{48}$ ）和正二十四烷（ $C_{24}H_{50}$ ）的红外光谱其差别不大。但这些弱点，随着红外分光光度计性能的改进，特别是傅里叶变换红外分光光度计的出现，使其灵敏度低、扫描速度慢等弱点均能得到解决。

现代分析方法相互渗透，不同分析方法的联用是现代分析化学发展的趋势之一。譬如：红外分光光度计和气相色谱仪的直接联用。它既能发挥气相色谱的高分离效能，又能突出红外光谱的独特技术的指纹鉴定特长，以解决复杂多组分混合物的分离、鉴定。对于单组分的鉴定，可和元素分析、分子量的测定以及一些物化常数的测定相配合，推定单组分化合物的化学结构。对一些新、难的有机化合物（如天然产物等）的鉴定，也可以和核磁共振波谱仪、质谱仪等联用，推定化学结构。总之，要根据具体的研究对象，充分发挥各种分析方法的特点，加以灵活的运用。

第二章 基 本 原 理

第一章我们对红外光谱法的概况作了粗略的叙述，不难看出红外光谱做为“分子指纹”，它在化学及其相关的领域中获得了极其广泛的应用。本章力图从红外光谱分析的角度，对所涉及到的有关红外光谱法的理论作一入门的介绍，注重其理论的结果与实际的联系，而对其理论的数学推导不作重点阐述，以期更好地利用这些规律进行有效的“光谱诊断”。

第一节 分子与光谱

我们知道，分子是由原子组成的，而原子是由原子核和围绕它的电子所构成。原子中的电子有一定的运动状态，每种运动状态都有相应的能级。不同结构的原子具有不同的原子能级图，因而当与电磁波（光）作用时均可产生其特征的原子光谱。原子光谱主要是由原子外层的电子能级跃迁而产生的辐射或吸收，它的表现形式为线状光谱。分子光谱主要是由分子中电子能级和振-转能级的跃迁而产生的辐射或吸收，它的表现形式为带状光谱。如果原子或分子的能级的跃迁，是由初始态能级（ E' ）跃迁到激发态能级（ E'' ）而吸收部分电磁波（光），就可获得其吸收光谱。反之，从激发态能级（ E'' ）跳回到初始态能级（ E' ）而辐射出部分电磁波（光），就可获得其发射光谱。根据量子力学的观点，原子或分子吸收或发射光的频率可用玻尔（Bohr）频率方程式描述：

$$E'' - E' = h\nu = hc\tilde{\nu} \quad (2-1)$$

式中 E' —— 初始态能级 (erg)；

E'' —— 激发态能级 (erg)；

h —— 普朗克常数 $6.24 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ ；

C ——光速 $\sim 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$;

ν ——吸收或发射光频率 (Hz, s^{-1});

$\tilde{\nu}$ ——吸收或发射光的波数 (cm^{-1})。

从式中可看出, 若两能级间能量差愈大, 则所吸收或发射光的频率愈高 (即波长愈短); 反之, 若两能级间能量差愈小, 则所吸收或发射光的频率愈低 (即波长愈大)。

分子能级的跃迁, 并非任意两能级间都能进行, 它必须满足所谓量子化条件 (选律) 方能发生。图2-1给出一个分子能级的示意图。

由图2-1看出, 分子能级是由电子能级、和分子的振动能级、转动能级所组成 (分子平动能级是连续变化的, 在光谱中得不到反映, 故略去)。每种类型的能级都有一定的基能级或基态, 同时还有一列或多列的激发能级或激发态。其中电子能级间隔最大, 两者间的能级差一般为 $1 \sim 20 \text{ eV}$, 电子能级跃迁所吸收的辐射能是在电磁波谱的可见区和紫外区。因是价电子能级跃迁而产生的光谱就称电子光谱。振动能级间隔要小些, 两能级间的能量

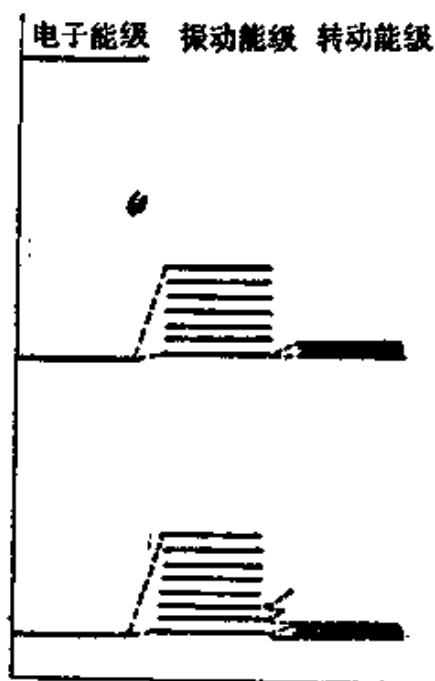


图 2-1 分子能级示意图

差一般为 $0.05 \sim 1 \text{ eV}$, 振动能级跃迁所吸收的辐射能是在电磁波谱的中红外区 (主要指有机化合物而言)。因是原子振动能级跃迁而产生的光谱就称振动光谱。转动能级间隔最小, 两能级间的能量差一般为 $0.001 \sim 0.05 \text{ eV}$, 转动能级跃迁所吸收的辐射能是在电磁波谱的远红外区和微波区。因是分子转动能级跃迁而产生的光谱就称转动光谱。

由于获得电子光谱所需的能量远较振动转动光谱大, 当发生

电子能级跃迁时，亦伴随振-转能级的改变，因而实际上测得的电子光谱也包括分子的振-转光谱。而振动光谱也包括转动光谱。这种现象的直观结果，导致紫外可见光谱的吸收谱带最宽，红外的吸收谱带较宽，而转动光谱的吸收谱带较锐（低压的简单气体分子的转动光谱近似线吸收）。

从以上的引述不难看出，我们通常所说的分子红外吸收光谱是分子的振-转光谱。亦即是说分子的红外吸收光谱是起源于分子的振动转动能级跃迁而引起的吸收。那么我们就可从理论上预言实测分子吸收红外光，能级跃迁的情况或有多少吸收谱带以及它们的强度、形状如何？进而可推算这些吸收谱带的频率将出现在什么位置？为此，必须对有关分子的振-转模型及其规律作一恰如其分的讨论，以便满足从事红外光谱分析工作的实际需要。

第二节 双原子分子的振动

最简单的分子是双原子分子，如能搞清双原子分子的振-转光谱理论，就可以把多原子分子看成是双原子的集合，而加以讨论。

为了便于理解和讨论的方便，我们暂先忽略分子的转动，并把双原子看成是由质量 m_1 与 m_2 ，其间的化学键看成是由无重量的弹簧连结的两个小球（质点）。

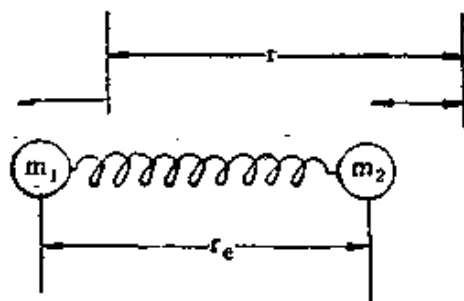


图 2-2 双原子分子的振动

当分子吸收红外光时，两个原子将在连接的轴线上作振动，在弹簧伸长或受压缩时将产生一线性恢复力 f ，这力与两个质量之间的平衡距离 r_e 的位移 Δr 成正比，其关系用 (2-2) 表示。

$$f = -K\Delta r \quad (2-2)$$

式中 K ——弹性系数或称化学键的力常数。

负号表示力与位移的方向相反。根据谐振动的定义和力学中众所周知的力、质量以及加速度之间的关系 ($f=ma$)，可用下列的微分方程表示。

$$m \frac{d^2(\Delta r)}{dt^2} = -K\Delta r \quad (2-3)$$

如果双原子分子的振动是谐振动，那么就可以把它考虑为匀速圆周运动的物体在其直径上的投影运动，因而它的位移与时间的关系可用式 (2-4) 表示。

$$\Delta r = A \cos 2\pi \nu t \quad (2-4)$$

式 (2-4) 恰是式 (2-3) 的解，而谐粒子的运动的加速度是位移对时间的二次微商。按照式 (2-4) 其值：

$$\frac{d^2(\Delta r)}{dt^2} = -4\pi^2 \nu^2 A \cos 2\pi \nu t \quad (2-5)$$

将式 (2-4) 及式 (2-5) 代入式 (2-3) 中，并约去 $A \cos 2\pi \nu t$ ，得式 (2-6)。

$$4\pi^2 \nu^2 m = K \quad (2-6)$$

在式 (2-6) 的条件下，则其振动频率：

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (2-7)$$

用波数表示，即

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (2-8)$$

式中 m ——分子的折合质量。

对双原子分子来说用 M 表示，其值：

$$M = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2-9)$$

代入式 (2-7) 和式 (2-8) 则:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (2-10)$$

用波数表示, 即

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (2-11)$$

利用式 (2-11) 就可以计算作谐振动的双原子分子的振动频率。将 π 、 C (光在真空中的速度) 代入式 (2-11) 中, 化简得到式 (2-12)。

$$\tilde{\nu} = 1304 \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (2-12)$$

如果知道了化学键力常数 K , 就可求出作谐振动的双原子分子的伸缩振动频率。反之, 由振动光谱的振动频率也可求出化学键的力常数 K 。有关化学键的力常数 K 的求法, 文献上提出了许多经验式, 来表示 K 值和离解能以及原子间距的关系。限于我们所述的内容, 不一一列举, 可参阅本书所列的文献。

以 HCl 分子为例:

$$K = 5.1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$$

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{35.5 \times 1.0}{35.5 + 1.0} = 0.97$$

代入式 (2-12) 中, 则其振动频率:

$$\tilde{\nu} = 1304 \sqrt{\frac{5.1}{0.97}} = 2990 \text{ cm}^{-1}$$

实验上测得的 HCl 分子的振动频率是 2886 cm^{-1} , 与我们根据式 (2-12) 的计算值较接近。从而说明把双原子视作一个谐振

子，利用经典力学的方法，讨论双原子分子的振动，是能够说明振动光谱的主要特征。

式(2-12)的另一个重要用途是用来测定同位素质量。这是因为振动及转动与分子质量(折合质量)有关，同位素现象也就能够直接在振-转光谱中反映出来。分子中的原子被它的同位素取代后，几乎不影响原子间距离和化学键的力常数。这样就可以通过两个同位素的振动频率与分子的折合质量的关系 $\left(\frac{\tilde{\nu}_1}{\tilde{\nu}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}\right)$ ，求出同位素的质量。在这方面已报道过用红外光谱法成功地测定了硼¹⁰和硼¹¹的同位素等许多例子。总之，利用分子的振-转光谱可以有效地鉴定同位素分子的存在及其相对含量。

上面仅限于把双原子分子做为谐振子模型，并用经典力学的方法加以讨论的。它较圆满地解释了振动光谱的强吸收谱带(基本振动谱带)，对一些弱的吸收谱带不能给予解释。其原因是它将微观粒子(电子、质子等)，当做古典粒子描述的，而对微观粒子的波动性未予考虑的结果。为了研究物质波这一运动状态，必须引入量子力学的概念。依据量子力学的观点，当分子吸收红外光，引起分子的振动与转动，其能级间的跃迁，要满足一定的量子化条件(选律)。对于双原子的振动，我们可以从振动势能和原子间距离变化的关系加以讨论。无论分子中键的性质如何，都具有图2-3所示的形式。

原子核势能实际上是分子中电子的总能量(势能加动能)。如图2-3那样，当电子处于最低状态时，两个原子以平衡点为中心进行振动。当相互振动的两个原子间距离大于其平衡距离时，核引力便发生作用，使其向靠近引力的方向移动；当小于其平衡距离

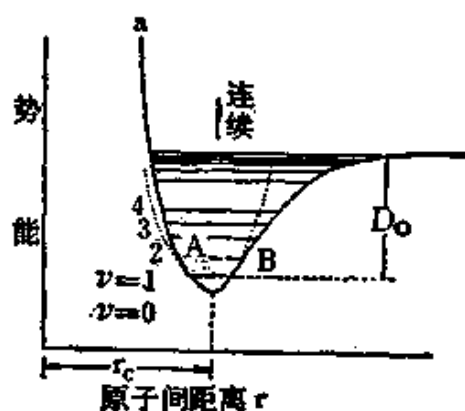


图 2-3 双原子分子的势能曲线

时，斥力又增加，又一次向原来方向移动，而双原子经常是在引力与斥力处于平衡时的平衡距离 r_e 为中心进行振动。这时，动能和势能的总和是一定的。例如在图2-3中进行AB振动的双原子分子处于曲线(a)上的A原子间距离 r_A 时，其总能只有势能而动能是零。原子相互排斥势能沿曲线(a)下降，在平衡点 r_e 时，动能和原子移动速度成为最大，势能最低。随着原子再次离开，势能上升，在B点和A点的势能相同，动能成为零。

在势能曲线上的点，原子间距离 r 和势能可取连续的值，但由于分子的振动能量是量子化的，只可取某些特定的分立值，因而象2-3中AB直线那样的横线表示某分子可能取的振动能态。而根据振动量子数($v=0, 1, 2, \dots$)，可区别各自的振动能级。

如果双原子间的振动是谐振动，则势能曲线象图2-3中点线所示的抛物线。实际的分子中的原子间振动只有在振幅非常小时，才可以大致认为是简谐振动。振幅较大时，原子间的振动已不是谐振动，势能曲线象图2-3中实线所示的抛物线。当原子间距离增加到某一程度以上时，核引力趋于零，最终使两原子完全离开，已经没有恢复力，分子就离解了。这时势能与原子间距离变化无关，再增加其距离，势能也不变化，能量曲线显示出一条水平线。从这个位置到相当 $v=0$ 的能量高度 D_0 是分子的离解能。

分子可能取的最低振动能量是 $v=0$ 的位置，但它不在曲线的最低点。 $v=0$ 和到曲线的最低点的距离相当的能量，称零点能量。如果分子吸收红外光，引起了振动能级跃迁，则其振动量子数上升到较高值($v=1, 2, \dots$)出现了分子的振动光谱。其势能与原子间距关系由(2-13)给出。

$$U = \frac{1}{2} K (r - r_e)^2 \quad (2-13)$$

依据量子力学的观点，描述作谐振动粒子的波动方程是薛定谔(Schrödinger)波动方程。

$$\frac{d\psi}{d(\Delta r)^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left[E - \frac{1}{2} K (\Delta r)^2 \right] \psi = 0 \quad (2-14)$$

由于此时 U 是 Δr 的函数，故其解是相当复杂，不多加讨论。

根据数学理论，要使上列方程的解满足单值、有限、连续的自然条件，则其振动能量应具有下列形式。

$$\begin{aligned} E_{\text{振}} &= \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad v = 0, 1, 2, \dots \\ &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (2-15)$$

由此可见，从量子力学的观点看来，谐振粒子的能量，并不象经典力学那样可以取任意的、连续变化的数值，它应该是一些分立的、不连续的能量。这就是所谓能量的量子化。而量子化就是粒子波动性的产物。

当振动量子数 $v = 0$ 时，代入式 (2-15)，则其对应的振动能量：

$$\begin{aligned} E_{v=0} &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \left(0 + \frac{1}{2} \right) \\ &= \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \end{aligned} \quad (2-16)$$

式 (2-16) 给出的振动能量，就是前边提到的零点能量，亦即谐振子处于最低能级或基态。假如双原子分子的振动，满足其量子化条件即振动量子数由 $v = 0 \rightarrow 1$ 改变，则其对应的能级跃迁的能量差 $\Delta E_{\text{振}}$ ：

$$\begin{aligned} \Delta E_{0 \rightarrow 1} &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \\ &\quad \left(0 + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \end{aligned} \quad (2-17)$$

将式 (2-17) 代入玻尔 (Bohr) 频率方程式 ($\Delta E = E'' -$

$E' = h\nu$), 则其振动频率 ν :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (2-18)$$

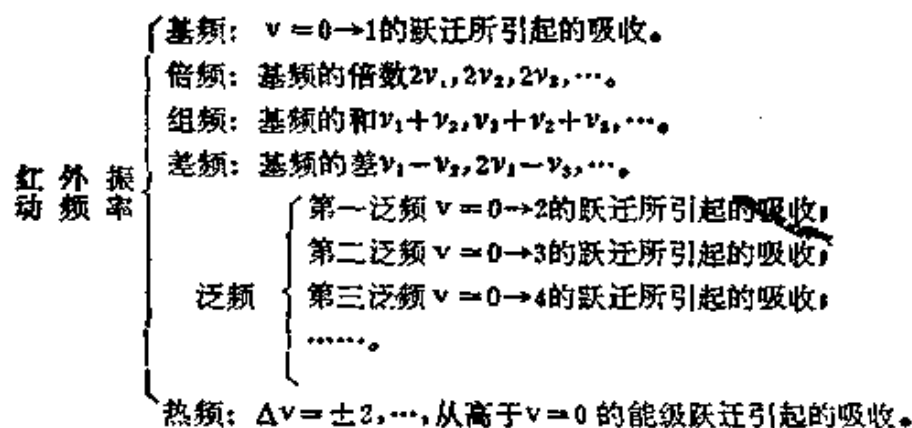
用波数表示, 即

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (2-19)$$

比较式(2-18)与式(2-10)看出, 如将双原子分子视作谐振子模型, 无论是用经典力学或是量子力学的方法进行讨论, 都得到了相同的结果, 说明了振动光谱的主要特征。但实际分子振动时, 其振幅较大时, 不能看作是谐振动。因为谐振子中的恢复力并不能随着振幅的增大而无限的增大, 况且分子间以及分子内各个原子间还要相互作用, 分子的振动能级间隔又不是等距的, 而且在分子振动过程中伴随振动能级跃迁的同时还有转动能级的跃迁, 所以真实分子的振动是非谐振动。而量子化的条件, 已不局限在 $\Delta v = \pm 1$, 还有 $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$, 因而导致在红外光谱上有其对应的弱吸收谱带的出现。

在通常情况下, 分子大都位于基态振动, 一般分子吸收红外光主要属于基态($v=0$)到第一激发态($v=1$)之间的跃迁, 而其对应的谱带称为基频吸收谱带或基本振动谱带(强峰)。由基态到第二、第三、第四激发态之间的跃迁。其对应的谱带称为第一、第二、第三泛频吸收谱带(弱峰)。此外, 尚有从高于 $v=0$ 的能级跃迁, 其对应的谱带称为热频吸收谱带。由于此种跃迁几率非常小, 其谱带强度更弱, 实用价值不大(只有在高分辨的气体时才能观察到)。

多原子分子, 基频吸收谱带较多, 因而在分子振动过程中就有基频的组合, 产生了较基频吸收谱带为弱的倍频、组频、差频等吸收谱带。



一般地说, 双原子分子没有倍频、组频、差频吸收谱带, 而有基频和泛频吸收谱带。例如: HCl 的气态分子出现了一个 2886cm^{-1} 的强吸收谱带, 归属为基频吸收谱带, 而在 5668cm^{-1} 、 8347cm^{-1} 、 10923cm^{-1} 、 13397cm^{-1} 出现一些弱吸收谱带, 归属为第一、第二、第三……泛频吸收谱带。

由于倍频、组频、差频、泛频吸收谱带都是较弱或弱的吸收谱带, 为了观察这些弱谱带, 在红外光谱的实际测定工作中, 往往要将其浓度提高 $10 \sim 20$ 倍 (亦可采用透过率放大装置)。譬如: 为了确定苯环的取代类型, 不仅利用苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 键的面外振动谱带 (基频), 而还要依据苯环在 $1660 \sim 2000\text{cm}^{-1}$ 之间的倍频、组频、差频的吸收谱带的强度与数目的相互关系与之配合, 来综合加以判别。为此, 就必须提高样品的浓度或采用透过率放大装置, 否则吸收谱带较弱, 给“光谱诊断”工作带来困难, 以致造成“误诊”。

对于双原子分子的非谐振子模型, 不准备多加讨论, 但根据量子力学方法, 在非谐振子中, 各种不同振动能级的能量一般是低于对应的谐振子, 求得的非谐振子的振动能量 $E_{\text{非}}$ 可用一级数表示:

$$E_{\text{非}} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 x h\nu + \dots \quad (2-20)$$

$$= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h x}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

式中 x ——非谐性常数。

该值很小，它表示分子非谐性大小的一个量。分子振动的振幅愈大，则非谐性愈大。而构成分子的原子质量增大，振幅变小，非谐性亦小。反之依然。

比较式 (2-20) 与式 (2-15) 看出，两者的区别仅在于 $\left(v + \frac{1}{2} \right)^2 x h \nu$ 这一非谐项，而其相对应的振动频率 (cm^{-1})，

$$v=0 \rightarrow 1 \quad \tilde{\nu}' = \tilde{\nu} - 2\tilde{\nu}x \quad (2-21)$$

$$v=0 \rightarrow 2 \quad \tilde{\nu}'' = 2\tilde{\nu} - 6\tilde{\nu}x \quad (2-22)$$

$$v=0 \rightarrow 3 \quad \tilde{\nu}''' = 3\tilde{\nu} - 12\tilde{\nu}x \quad (2-23)$$

式中 $\tilde{\nu}$ ——作谐振子模型的振动频率；

$\tilde{\nu}', \tilde{\nu}'', \tilde{\nu}'''$ ——非谐振子模型的振动频率。

如果我们仍以 HCl 气态分子为例，利用式 (2-21) 计算非谐振子模型的振动频率为 2938cm^{-1} ，它与实测值 (2886cm^{-1}) 较谐振子模型的振动频率 (2990cm^{-1}) 更为接近一些。这是由于双原子分子作非谐振动频率比作谐振振动频率低 $2\tilde{\nu}x$ 所致。因而利用非谐振子模型讨论双原子分子的振动比谐振子模型更接近于真实分子的振动情况。

下面将一些有关双原子分子的基频数据列在表 2-1 中供参考：

由表 2-1 中大致可以推定出化学键的力常数：

单键 $K = 4 \sim 6 \times 10^5 \text{dyn/cm}$

双键 $K = 8 \sim 12 \times 10^5 \text{dyn/cm}$

叁键 $K = 12 \sim 20 \times 10^5 \text{dyn/cm}$

实际上绝大多数分子是由多原子构成的，如不考虑其他原子对双原子的影响，而把分子的每一个振动频率归属为分子中某一

表 2-1 有关双原子分子的基频数据

分 子	实测值 $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	基频 $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	非谐性 $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	折合质量 M (u)	力常数 K (10^5dyn/cm)
H_2	4162(R)	4395	11.80	0.5041	5.73
HF	3962	4139	90.07	0.9573	9.65
HCl	2886(R, IR)	2990	52.05	0.9779	5.16
HBr	2559(R)	2650	45.21	0.9956	4.12
HI	2230(IR)	2310	39.73	1.0002	3.12
N_2	2331(R)	2360	14.45	7.0038	22.90
NO	1876(IR)	1904	13.97	7.4688	15.90
O_2	1555(R)	1580	12.07	8.0000	11.80

注：实测值中，(R)代表拉曼光谱，(IR)代表红外光谱，其他是电子光谱。

基团或键，这样也可以利用式 (2-19) 近似的计算多原子分子中双原子的振动频率。但由于多原子分子至少有三个以上的基频，就产生了基频的组合，出现了倍频、组频、差频、此外还有泛频的吸收，使其光谱很复杂。即使是在三原子分子的情况下光谱也是相当复杂的。因而非谐性解析的实例并不多。一般都用式 (2-19) 来粗略地计算多原子分子中的双原子的振动频率，亦能反映分子振动光谱的特性。下面举几个实例加以说明。

例 1 计算碳氢化合物中 C—H 键的伸缩振动频率

$$K = 5 \times 10^5 \text{dyn/cm}$$

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12}{13} = 0.923$$

代入 $\tilde{\nu} = 1304 \sqrt{\frac{K}{M}}$ 中，则

$$\tilde{\nu} = 1304 \sqrt{\frac{5}{0.923}} = 3035 \text{cm}^{-1}$$

实际上脂肪族化合物中的甲基吸收的伸缩振动频率在 2960cm^{-1} (反对称)， 2860cm^{-1} (对称)，而烯烃或芳香族中的

C—H 键伸缩振动频率在 3030cm^{-1} 附近。

例 2 计算 C=O 双键的伸缩振动频率。

$$K = 12 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$$

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12 \times 16}{12 + 16} = 6.86$$

$$\tilde{\nu} = 1304 \sqrt{\frac{12}{6.86}} = 1724 \text{ cm}^{-1}$$

实际上含羰基化合物的伸缩振动频率：

$$\text{酮基} \sim 1715 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{醛基} \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{酯基} \sim 1735 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{羧基} \sim 1760 \text{ cm}^{-1}$$

例 3 计算 C≡N 叁键的伸缩振动频率。

$$K = 15 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$$

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12 \times 14}{12 + 14} = 6.46$$

$$\tilde{\nu} = 1304 \sqrt{\frac{15}{6.46}} = 1987 \text{ cm}^{-1}$$

实际上含氰基的化合物的伸缩振动频率出现在 2100cm^{-1} 附近。

综合上述，将双原子分子看作谐振子或非谐振子模型，先后用经典力学和量子力学的方法分别地加以讨论，说明了双原子分子振动的特性，并圆满的解释了振动光谱中的弱吸收谱带产生的原因，给出了不同原子间的振动频率。由理论计算值和实测值的比较，更进一步说明这种讨论是接近真实分子的实际的，亦能满足从事红外光谱分析工作者的需要，故不再加以引深和讨论了。有关多原子分子的振动将在第五节中略加讨论。

第三节 双原子分子的转动

我们已经知道分子的转动能级的跃迁所需的能量较振动能级的跃迁所需的能量小100倍，根据玻尔频率方程式 ($\Delta E = E'' - E' = h\nu$)，可以推知分子的转动光谱出现在远红外区和微波区。为了讨论分子的转动光谱，假定双原子分子的核间距离 r ，固定不变，这样就可把双原子分子视作一个其形状象体育器具的哑铃，两个原子紧缚在一根没有重量的刚性杆两端的质点，亦即是一个刚性哑铃式转子（图2-4）。

这种刚性分子如发生转动，只有在通过分子重心且垂直于价键轴 AB 的旋转才有可能，亦即刚性转子有二个转动自由度。

在图2-4中，设 A 原子的质量为 m_A ，B 原子的质量为 m_B ，两者的核间距离为 r_e ， m_A 和 m_B 距分子的重心距离为 r_A 和 r_B ，则有如下的关系：

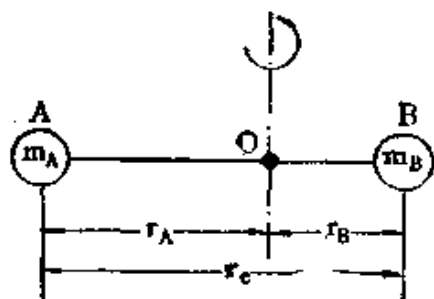


图 2-4 双原子分子的转动

$$r_e = r_A + r_B \quad m_A r_A = m_B r_B$$

$$r_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot r_e \quad r_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot r_e \quad (2-24)$$

体系的转动惯量

$$\begin{aligned} I &= m_A r_A^2 + m_B r_B^2 \\ &= \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \cdot r_e^2 = M r_e^2 \end{aligned} \quad (2-25)$$

式中 $M = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$ —— 分子的折合质量。

由经典力学可知刚体绕定轴转动，由于质点运动是自由的，因而转子没有势能，只有动能，而体系的总能量，等于转动动能

即转子的转动能量。

$$E_{\text{转}} = T + V = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2 \quad (2-26)$$

转子的每一点转动时都描出一个圆周，它的半径等于点到转动轴的距离。因此原子运动的速度 v_A 及 v_B 等于它们离重心的距离 r_A 及 r_B 与角速度（角频率）的乘积。

$$v_A = r_A \omega \quad v_B = r_B \omega \quad (2-27)$$

将其代入式 (2-26) 中，则转子的转动能量：

$$E_{\text{转}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{P^2}{2I} \quad (2-28)$$

式中 $P = I\omega$ ——角动量。

依据经典力学的概念，刚性转子的角动量是可以连续变化的。但从量子力学的观点看，刚性转子的角动量的变化是不连续的，分立的，亦即转动着的转子能量变化是量子化的。量子力学证明角动量：

$$P = I\omega = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)} \quad (2-29)$$

式中 $j = 1, 2, 3, \dots$ ——转动量子数。

将其代入式 (2-28) 中，则双原子分子的转动能量：

$$E_{\text{转}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) \quad (2-30)$$

根据量子力学理论，各转动能级的跃迁，只有当转动量子数 j 改变 ± 1 时才是可能的。与谐振子不同，从相应于不同 j 值的能级产生的跃迁频率是不同的。将式 (2-30) 代入玻尔频率方程式 ($\Delta E = E'' - E' = h\nu$)，则其对应的转动能级跃迁的频率 (cm^{-1})

$$\left. \begin{aligned}
 \tilde{\nu}_{i,i+1} &= \frac{1}{hc} (E_{i+1} - E_i) \\
 &= \frac{h}{8\pi^2 I_C} (2j+2) \\
 &= 2B(j+1) \\
 \tilde{\nu}_{i+1,i+2} &= \frac{1}{hc} (E_{i+2} - E_{i+1}) \\
 &= \frac{h}{8\pi^2 I_C} (2j+4) \\
 &= 2B(j+2) \\
 \tilde{\nu}_{i+2,i+3} &= \frac{1}{hc} (E_{i+3} - E_{i+2}) \\
 &= \frac{h}{8\pi^2 I_C} (2j+6) \\
 &= 2B(j+3)
 \end{aligned} \right\} \quad (2-32)$$

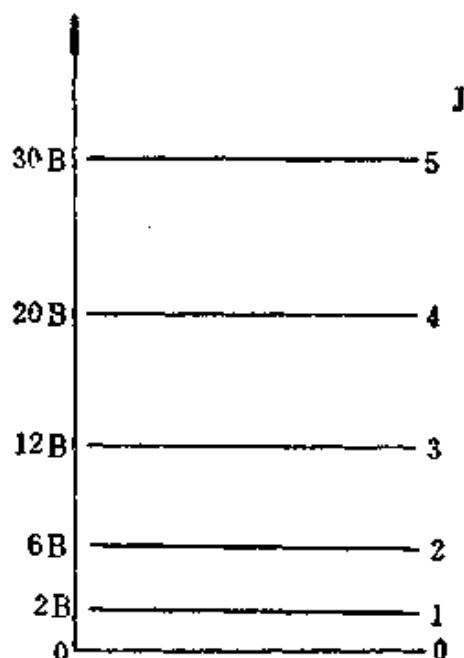


图 2-5 分子的转动能级

$$\left(B = \frac{h}{8\pi^2 I_C} \text{ 是转动常数} \right)$$

由式 (2-31) 看出, 对刚性双原子分子, 转动能级的距离是不等的, 且随转动量子数的增大而增大 (图 2-5)。由式 (2-31) 亦可导出两相邻谱线之间的距离 $\Delta\tilde{\nu}$:

$$\begin{aligned}
 \Delta\tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_{i+2,i+3} - \tilde{\nu}_{i+1,i+2} \\
 &= \tilde{\nu}_{j+1,j+2} - \tilde{\nu}_{j,j+1} \\
 &= \frac{h}{4\pi^2 I_C}
 \end{aligned}$$

(2-32)

因此, 测量了 $\Delta\tilde{\nu}$, 我们就可求出分子转动惯量及原子间距

离即键长。

如果转动量子数 $j = 1 \rightarrow 2$ 时，代入式 (2-31)，就可得到式 (2-34)。

$$\tilde{\nu} = 2B(j+1) = \frac{4h}{8\pi^2 I c} = \frac{h}{2\pi^2 I c} \quad (2-33)$$

由已测得的分子转动惯量代入式 (2-33)，便可求出转动频率及其转动光谱所出现的光谱区。

例如，由 x 射线-衍射法求得分子的转动惯量 $I = 10^{-38} \text{g} \cdot \text{cm}^2$ ，而 $h = 6.6 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$ ， $c = 3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ ，代入式 (2-33)，则其转动频率约 1cm^{-1} ，换算为波长约 1cm 。因而象前边说明的那样纯转动光谱出现在微波区。但分子的转动是与振动有联系的，在分子振动的过程中，原子间的距离 r 也在改变，而分子处于 $r > r_e$ 的时间又较多一些，加之振动的非谐性，使平均原子间的距离增大了。再者，转动本身也增大了这一距离，特别是 j 值较大时，其作用在转动的原子的离心力亦增大，促使核间距离拉得更长一些，因而不能把双原子分子的转动视作刚性转子。对式 (2-30) 必须作一修正，亦即考虑是非刚性转子。

根据量子力学理论，非刚性转子的能级（不考虑非谐振动）可用下式表示。

$$E_n = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) - \frac{h^4}{64\pi^6 I^3 \nu^2} j^2(j+1)^2 \quad (2-34)$$

式中 ν ——谐振子的振动频率。

谐振子振动频率与转动能级是有关的。当 ν 愈小，位能曲线近极小值则愈平，离心力的影响也就愈大。事实上，式 (2-34) 中的第二项几乎总是比第一项小很多，所以除极少数例外，可以将它忽略不计。但也应指出，根据式 (2-34) 可以由转动光谱求其力常数，不过因为第二项很小，一般不由转动光谱求其力常数。

由式 (2-30) 和式 (2-34) 看出，转动惯量愈小，转动光谱

谱线的波数愈小。因而，轻的分子的纯转动波数是在远红外区，重的分子的纯转动波数在微波区。例如：大气中的水蒸气和二氧化碳，水蒸气的转动惯量较二氧化碳小，且吸收谱带间隔较宽，范围较广，分别在 $3900\sim 3600\text{cm}^{-1}$ ， $1950\sim 1350\text{cm}^{-1}$ ， $425\sim 15\text{cm}^{-1}$ （纯转动吸收）范围内有许多吸收，尤其在远红外区，光源能量减弱，水蒸气吸收较强。而对二氧化碳则由于转动惯量较大，且吸收谱带间隔较窄，只在 2360cm^{-1} 和 670cm^{-1} 附近有窄的吸收（在红外区没有纯转动吸收）。因而在红外光谱的测定上要严格地控制水分，而对二氧化碳的控制就宽得多了。

上述的讨论是基于将双原子分子视作刚性转子或非刚性转子，并用量子力学的方法加以处理，由其结果能较好的说明了分子的转动和转动光谱的关系。但分子的纯转动光谱只有在气态时能观察到一系列精细的转动结构。这是由于气态分子之间相互作用较弱，分子可以自由转动的缘故。对于液态、固态分子，由于分子间的相互作用较强，分子不能自由转动，在其红外光谱图上观察不到一系列的精细转动结构，因而一般将分子的红外光谱称谓分子的振动光谱。

对于非线性分子的转动，要采用陀螺模型加以讨论，读者可参阅有关专著。

第四节 分子的振动与转动

前两节我们分别地讨论了双原子分子的振动与转动，但事实上分子的这两种运动是同时进行的。而在其红外谱图上观察不到振动能级跃迁的线吸收。它是以振动谱线的位置为中心，在其两侧对应一系列的转动能级跃迁的线吸收所组成的吸收带。

如果将双原子分子视作一个振动转子，并忽略了分子振动与转动之间的相互影响，则其振动转子的能量，只是谐振子能量和刚性转子的能量之和。根据前面用量子力学的方法讨论结果，其振动转子的能级可用式（2-35）表示。

$$E_{v-j} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu + Bhc j(j+1) \quad (2-35)$$

由于每一振动能级 v 有一系列的不同 j 值的诸转动能级 (图 2-1), 当其振动转子发生振动转动能级跃迁时, 无论是平行分子键轴的振动或是垂直于分子键轴的振动, 依据其量子化的条件 (选律), 对应其跃迁可能产生以下三种的吸收波数 $\tilde{\nu}$ 。

$$\left. \begin{aligned} j' &= j'' + 1 \quad (j'' = 0, 1, 2, 3, \dots) \\ \tilde{\nu} &= \frac{\Delta E_{v-j}}{hc} = \tilde{\nu}_0 + 2B(j'' + 1) \quad \text{R 枝} \\ j' &= j'' \\ \tilde{\nu} &= \frac{\Delta E_{v-j}}{hc} = \tilde{\nu}_0 \quad \text{Q 枝} \\ j' &= j'' - 1 \quad (j'' = 1, 2, 3, \dots) \\ \tilde{\nu} &= \frac{\Delta E_{v-j}}{hc} = \tilde{\nu}_0 - 2Bj'' \quad \text{P 枝} \end{aligned} \right\} \quad (2-36)$$

式中 $\tilde{\nu}_0$ ——纯振动能级跃迁吸收的波数。

该波数位于吸收带的中心, 称为 Q 枝或零枝。而位于 Q 枝的左侧 (高波数的方向) 的各个吸收, 称为 R 枝或正枝, 位于 Q 枝的右侧 (低波数的方向) 的各个吸收, 称为 P 枝或负枝。图 2-6 和图 2-7 是用高分辨的红外分光光度计测定二氧化碳分子的振—转吸收光谱。

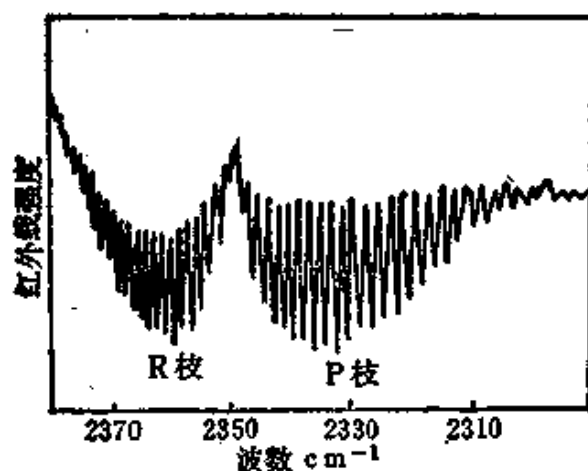


图 2-6 线性分子的红外平行振动带
(CO_2 分子的反对称伸缩振动)

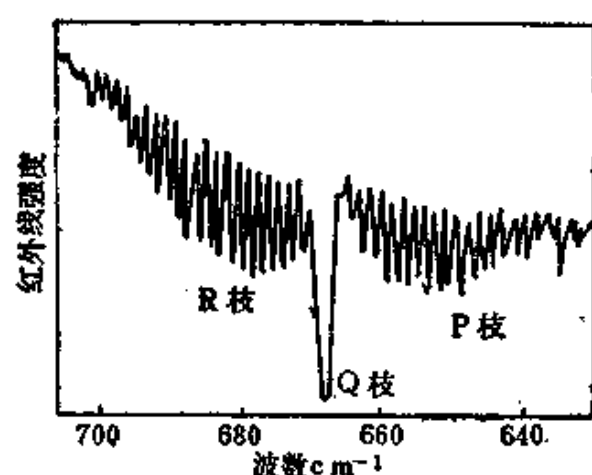


图 2-7 线性分子的红外垂直振动带 (CO_2 分子的变形振动)

由图2-6和图2-7中看出，线性分子的平行振动带只有R和P枝，而它垂直振动带则有R、Q和P枝。对异核双原子分子振动的偶极矩变化，只能平行于键轴，故没有Q枝吸收（图2-8），因而失掉Q枝是异核双原子分子（目前在红外谱带中找到Q枝吸收的只有含奇数电子的数）吸收的特征。

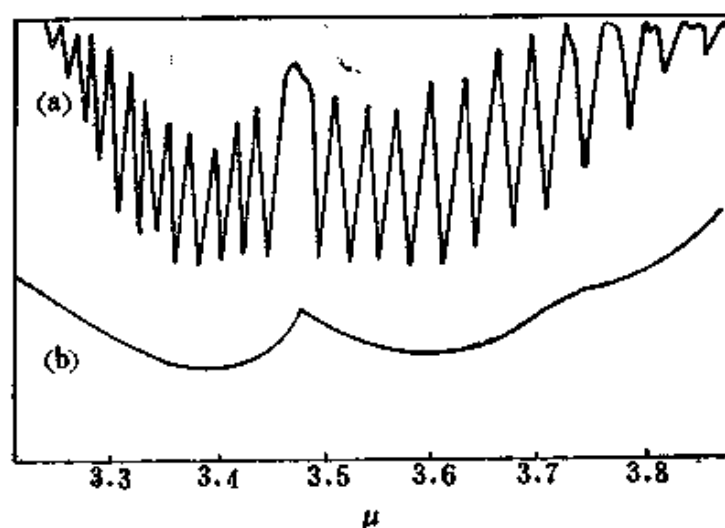


图 2-8 (a) 用窄狭缝和LiF棱镜的HCl光谱
(b) 用宽狭缝和NaCl棱镜的HCl光谱

实际上R枝或P枝的光谱线并非是等间隔的，其强度分布和谱线间疏密也是不同的，而Q枝也还是由更加精细结构组成的一

条谱带。这些现象的产生是由于各转动能级的分子分布上的差异以及振动与转动之间的相互作用所造成的。

各转动能级的分子分布与温度有关。当测定物质的温度改变时，谱带形状亦在改变。温度升高，谱带形状变宽、变平。这在测定同一物质的固态和熔融态的光谱以及气态和液态的光谱时，其谱带的形状亦发生改变。即吸收谱带的形状取决于物质的聚集态。即使有相同的聚集态的物质，由于所使用仪器的分辨率不同，其光谱亦可有差别。因而近年来发表的红外光谱图集，分为棱镜光谱和光栅光谱两类。在进行“光谱诊断”时，要加以注意。

上面是把双原子分子视为一个谐振动的刚性转子，用量子力学的方法讨论了分子同时进行振动与转动的规律。说明了分子的振—转光谱的特征，已能满足从事红外光谱分析的需要。但真实的双原子分子应视为一个非谐振动的非刚性转子，并需补进离心力的改变以及振—转运动之间的相互影响，其结果更为复杂，就不多加讨论了。

第五节 多原子分子的振动

在第二节中我们讨论了双原子分子的振动，而对多原子分子的振动并未涉及。实际上占有分子的绝大多数是多原子分子。由于组成原子数目的增多，加之分子中原子排布情况的不同，亦即是组成分子的键或基团和空间构型的不同，其振动光谱远较双原子分子复杂得多。但在化学和物理学上最有趣的正是多原子分子。这是由于多原子分子的振动光谱能供给我们有关化学键的特性和各键之间的相互作用力以及分子空间构型的大量的信息。分子内部发生的振动过程，就可反映分子的一系列物理和化学性质，因而研究分子的振动，不仅在理论上，而且在实践上都是有很大意义的。

前面我们把双原子分子视作一个单摆的谐振子或非谐振子，用经典力学和量子力学的方法加以讨论。而多原子分子我们可以把它视为双原子分子的集合，利用双摆或多摆的谐振子或非谐振

子而加以讨论。但这种讨论要比双原子分子的振动复杂，我们只能从实用的角度，对有关多原子分子的振动及其规律作些必要的阐述。

在多原子分子振动时，组成分子的所有各原子一般都是同时振动的，其特点是组成分子的所有各原子均以同一频率作简谐或非简谐振动。为了描述这种偶合系统的基本振动方式，一般称为简正振动。每一简正振动都有对应的简正振动频率和对应的吸收谱带。多原子分子的振动，不仅包括双原子分子沿其核—核轴的伸缩振动，还有键角参与的各种可能的变形振动（分子平面内和分子平面外）以及它们间的偶合振动。若想了解简正振动的数目，首先必须确定所有各原子的相对位置，利用其简正坐标才能求得。在 N 个原子所组成的分子中，每个原子在空间的位置需要三个坐标才能确定，那么由 N 个原子组成的分子就需有 $3N$ 个坐标或 $3N$ 个运动自由度。但由于 N 个原子被化学的相互作用力连结成一个分子，成为一个整体。分子本身作为一个整体有三个平动自由度和三个转动自由度（线性分子有二个转动自由度），因而分子振动自由度的数目即简正振动数目就等于 $3N - 6$ （线性分子为 $3N - 5$ ）。

对双原子分子，由于 $N = 2$ ，则振动自由度 $= 3 \times 2 - 5 = 1$ ，因而在其红外谱图上有一个基频吸收谱带（如 $\tilde{\nu}_{\text{HCl}}: 2886\text{cm}^{-1}$ ）。而对三原子分子，其振动自由度 $= 3 \times 3 - 6 = 3$ （线性分子为 $3 \times 3 - 5 = 4$ ）。甲烷分子是五原子分子，则其振动自由度 $= 3 \times 5 - 6 = 9$ 。实际上多原子分子的振动，由于在振动过程中，某些振动方式不伴随偶极矩的改变，没有红外吸收光谱。而分子的对称性又使具有相同的振动频率的简正振动发生了简并现象，造成了退化振动。因而一个多原子分子的简正振动的数目等于或少于 $3N - 6$ （参见下节）。

对于多原子分子振动的描述，可写出原子坐标，质量及原子间力为函数的方程式，这些方程式组合为一组的 $3N$ 个联立微分方程式，其解是相当复杂的。而对简正振动的对称类型的运算，

需要用“群论”加以处理，这就已超出我们所述的内容。但在实际工作中，所利用的简正振动频率并不是由理论计算得出，而是通过实验直接测出的，并把它们归纳整理成常用的规律。不过从实验的角度来观察红外吸收，往往产生红外吸收频率的位移，这是由于分子间力的微扰所致。理想的情况应当来自气相物质，而事实上并非如此。对某一化合物把所观测的频率汇集成表是十分容易的。但如果把这些频率与分子模型的简正振动联系起来，并加以解释是困难的。这里牵涉到振动量子数的改变不只是1，还有2，3，…，所以红外吸收谱带较多，且有强弱之分，对于这些谱带的辨认与确定工作，往往是一个试了再改的过程，这很需要经验的累积和判断力。文献中有很多错误，对这些地方已不断地作了改正。再者由于所使用的仪器的改进，测得的数据会有某些修正，所以在测定多原子分子的振动光谱时要加以注意。

对于多原子分子的转动，也可以和双原子分子的转动的研究完全相似。但一般说多原子分子的转动，由于分子的转动惯量较大，而它们的转动能级间距都比较小，气态测定将看不到这种精细结构，得到不易分辨的谱带包封。而液态和固态时，由于分子聚集在一起，彼此间的相互作用很强，分子的转动受到了阻碍，谱线干扰严重，谱线的包封也看不到。从红外光谱分析的角度，进一步讨论多原子分子的转动已无甚实际意义。

第六节 选律和对称性

上节中已叙述过，对 N 原子组成的分子有 $3N - 6$ （线性分子 $3N - 5$ ）个简正振动，每一简正振动就有其对应的简正振动频率即在红外谱图上有其对应的吸收谱带。实际上不是所有的简正振动频率都能在红外光谱和拉曼光谱（它也是分子的振—转光谱）中观察到。实验结果和量子力学的理论都证明，当分子振动时，只有瞬间偶极矩有改变的那些简正振动才能在红外光谱中观察到。而拉曼光谱（综合散射光谱）中能观察到的简正振动必须伴随着分子极化率的改变。换言之，分子在振动过程中，有偶极

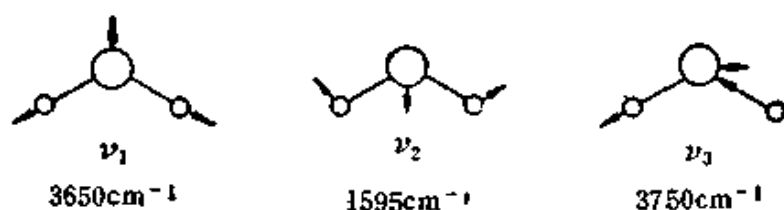
矩的改变才有红外吸收，有极化率的改变才有拉曼吸收。这就是说在光谱学中体系能级的跃迁要服从一定的选律，它包含有两点内容即分子能级是量子化的（振动量子数的跃迁从 $v=0$ 到 $v=1$ ），且在能级跃迁的过程中，必须有偶极矩的改变。有红外吸收的称为红外活性，没有红外吸收的称为非红外活性。一个分子发生不发生红外活性还与分子的对称类型有关。中心对称分子的全对称振动在红外光谱中没有活动性，中心对称分子的非全对称振动，伴随着瞬时偶极矩的出现，在红外光谱中是有活动性的。但中心对称分子的全对称振动在拉曼光谱中是有活动性的。把在红外中是有活动的，而在拉曼中是不活动的这种现象称为“相互排斥原理”。在研究分子结构时，往往将其红外光谱和拉曼光谱联合使用，互为补充，尤其是拉曼光谱对一些分子对称性较高和一些含水的化合物的振一转吸收的测定，具有很大优越性。

从简正振动的对称类型中得到另一个指示就是简正振动的简并度。简并度愈高，分子的对称性愈大。所谓简并振动，就是两个不同的简正振动有相同的频率。其结果造成退化振动，即简正振动频率发生偶合，它主要包括伸缩振动的偶合，变形振动的偶合，伸缩振动和变形振动的偶合以及当一个振动的泛音或合音偶然与同一类型中的基音(频)有差不多相同值时，这两个频率彼此互相作用，使其中一个频率比无互相作用时要高，而另一个频率要降低，发生了共振分裂即所谓费米共振(Fermi resonance)。费米共振发生的简并是偶然的，且与那种分子对称性确定的简并不同，它主要是由分子振动的非谐性引起的。这种情况主要发生在含有 CH_2 和 CH_3 基的分子。

为了说明上述规律，我们不妨举几个分子的简正振动加以说明。

例如 H_2O 分子有 $3 \times 3 - 6 = 3$ 种简正振动，如图2-9所示。

从图2-9可以看出， H_2O 分子的三种简正振动在分子的振动过程中，由于有偶极矩的变化，所以在红外谱图上可以观察到简正振动的三个基频（三个吸收谱带）。 CO_2 分子是线性的三原子

图 2-9 H_2O 分子简正振动及其吸收波数

分子，它应有 $3 \times 3 - 5 = 4$ 种简正振动，如图2-10所示。

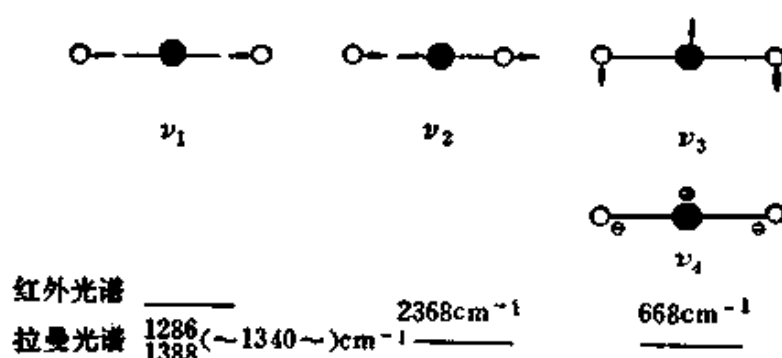
图 2-10 CO_2 分子的简正振动及其吸收波数

图2-10中给出二氧化碳分子的四种简正振动， ν_1 的简正振动是两个C—O键同时伸长或缩短，偶极矩始终等于零（有中心对称分子的全对称振动），因此 ν_1 不能在红外光谱中观察到。但由于分子的极化率随着键长的伸缩而改变，因而它出现在拉曼光谱中。 ν_2 的一个键伸长，另一个键缩短，有瞬时偶极矩的改变（有中心对称分子的非全对称振动），所以可在红外光谱中观察到。一个键伸长另一个键缩短的结果，极化率的改变正好抵消，因而 ν_2 不能在拉曼光谱中观察到。 ν_3 和 ν_4 在分子振动过程中，分子发生了弯曲，有瞬时偶极矩的改变，但由于两个简正振动有相同的频率，发生了简并振动，因而在其红外谱图上只观察到一个基本振动谱带（ 668cm^{-1} 吸收）。由于 ν_3 和 ν_4 中只有键角改变，没有键长改变，极化率变化很小，所以不能在拉曼光谱中观察到。 CH_4 分子是五原子分子，其简正振动是 $3 \times 5 - 6 = 9$ 个。实际上在红外

谱图上只出现了 4 个基本振动谱带。这是由于甲烷分子是一个具有高度对称性的正四面体结构（立方对称系），它有二个三次简并振动，一个二次简并振动和一个不简并振动，其结果是在 9 个简正振动下总共有 4 个不同的振动频率，因而表现在红外谱图上有 4 个基本振动带。这样我们就可以从组成分子的原子数目和对称性，来确定分子应有多少对称和反对称振动及简并振动，进而可以说出那些振动在红外光谱中出现，那些在拉曼光谱中出现。反之便可由其光谱谱线的数目的统计来决定分子的对称类型。换言之，由其对称性的运算（利用群论），可决定简正振动的若干对称类型，由其对称类型推断可能出现的光谱频率。由此可见，红外光谱确实能够提供有关分子结构的大量地丰富的知识，成为研究物质分子结构不可缺少的工具。

再者，根据选律和对称性，同核双原子分子没有红外吸收光谱。例如大气中的 O_2 、 N_2 等气体，由于没有永久偶极矩的存在，且在分子振动过程中，也不产生瞬时的偶极矩，故没有红外吸收。这就给我们实际测定工作带来了很大方便，不必考虑空气中同核双原子分子的影响。

上面在介绍选律时，主要是从谐振子模型出发的，但由于振动的非谐性，已没有严格的选律。振动量子数的改变并非是从 $v=0 \rightarrow 1$ 的跃迁，而还有 $v=0 \rightarrow 2, 3, \dots$ 。因而在红外谱图上观察到的吸收谱带除基频外，尚有倍频、组频、差频和泛频等等。对于一个复杂分子的红外谱带的归属，应侧重在由简正振动而引起的 $3N-6$ （线性分子 $3N-5$ ）的吸收谱带（受非红外活性振动和简并振动引起的退化振动制约），而由倍频、组频、差频和泛频而引起的弱吸收谱带，其归属往往是不易确定，所以要看具体情况，作一相应的考虑。

第七节 振动的类型及其表示

分子吸收红外光，引起了分子的振-转能级的跃迁（要满足其量子化条件）时，分子是怎样进行振动呢？亦即分子的振动类

型又是哪些呢？我们知道价键是分子的主要结构因素，并且必须把分子中的弹性力分为沿价键方向作用的，拉长或缩短了价键力及垂直于这些方向作用的，改变键角的形变力两种。亦即是说当分子振动时，描述分子空间构型的三个基本参量键角、键长、内旋角都要发生变化。当振动是和原子间联接方向垂直发生的，即键角发生变化，称为变形振动（用 δ 表示）。实际上一般振动常常有混合性质，分子的键和角都参加振动，分子内旋角亦在改变。为了进一步说明这个问题，我们将构成一个平面的环上引入一个氢原子，这个分子比没有氢原子的分子增加三个基本振动，其中一个为伸缩振动〔1〕，另外两个是面内变形振动〔2〕和面外变形振动〔3〕（参照图2-11的〔1〕、〔2〕、〔3〕。如果在环上引入两个氢原子就增加到6个基本振动，分别属于〔1〕~〔3〕的振动的对称和反对称振动，作为整体来说是增加6个基本振动。这种关系可用一个六员环上对位氢原子来显示（参照图2-11的〔4〕~〔9〕。

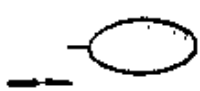
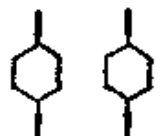
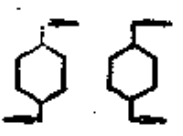
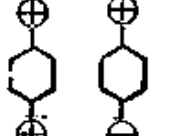
振动的种类	伸缩振动	变形振动 δ CH	
		面内振动	面外振动
表示	ν C-H	β C-H	ρ C-H ₂
基本振动的类型			
	[1]	[2]	[3]
振动的对称性			
	[4] [5] 对称 反对称	[6] [7] 对称 反对称	[8] [9] 对称 反对称

图 2-11 振动类型及其表示图

一般在环上连 n 个氢原子的话, 就表现为 $3n$ 个振动, 每 n 个振动都象图2-11中用 ν 、 β 、 γ 表示, 且出现在光谱的不同区域内。即 CH 伸缩振动 (ν_{CH}) 在 3000cm^{-1} , 面内振动 (β_{CH}) 在 $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$, 面外振动 γ_{CH} 在 $1000\sim 700\text{cm}^{-1}$ 出现。对于不同基团或键还可以进一步划分。以亚甲基 (CH_2) 为例, 它有 6 个基本振动, 其名称和缩写符号如图2-12。

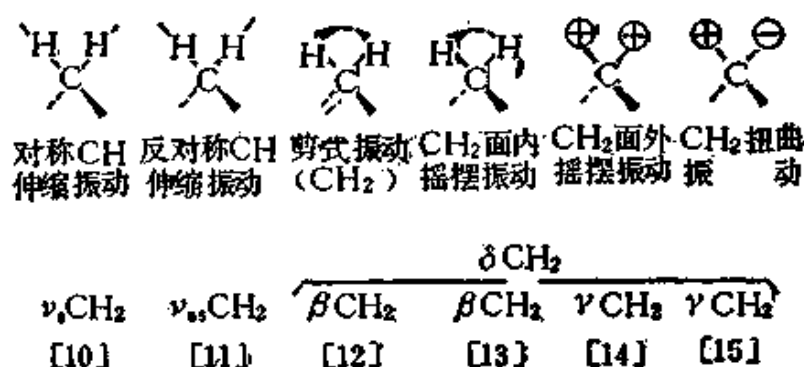


图 2-12 亚甲基的基本振动和名称

图2-12中, [10]、[11]为对称和反对称伸缩振动, [12]、[13]、[14]、[15]统为变形振动。其中[12]是面内变形振动(剪式振动), 吸收频率出现在 1460cm^{-1} 附近, 而其它的变形振动的吸收频率出现在指纹区, 判别较困难。再者, 在实际工作中需经常查阅一些红外光谱文献, 将有关基团或键的各种振动类型和吸收谱带的强度的缩写符号的表示归纳如下:

- ν : 伸缩振动
- δ : 变形振动
- β : 面内变形振动
- γ : 面外变形振动
- τ : 面内摇摆振动 (或用 β 表示)
- ω : 面外摇摆振动 (或用 γ 表示)
- τ : 扭曲振动
- τ : 扭转振动

b: 呼吸振动

P: 折叠振动

ν_{as} 或 ν^{as} : 反对称伸缩振动

ν_s 或 ν^s : 对称伸缩振动

δ_{as} 或 δ^{as} : 反对称变形振动

δ_s 或 δ^s : 对称变形振动

S(Strong): 强的

m(medium): 中等的

W(Weak): 弱的

例如: $\nu_{as}\text{CH}_3$: 2960cm^{-1} (S)

表示甲基基团的反对称伸缩振动, 其吸收频率为 2960cm^{-1} , 并且是强的吸收谱带。

$\delta_s\text{CH}_3$: 1380cm^{-1} (m) 或 $\delta_{\text{CH}_3}^s 1380\text{cm}^{-1}$ (m)

表示甲基基团的对称变形振动, 其吸收频率为 1380cm^{-1} , 且是中等的吸收谱带。

第八节 基团振动频率

由于振动频率的数值对键的相互影响比原子间距和偶极矩更为灵敏。把分子的每一个振动频率归属于分子中一定的键或基团(族), 这样我们可按光谱实际出现的振动频率决定分子中各种不同的键或基团, 从而确定其分子结构。

不同键或基团的不同分子, 不但简正振动的数目和每个简正振动频率(基频)可以不同, 就是在某些键或基团相同的不同分子, 但它们相同的化学键或基团的相应的振动频率也可不同。实验结果表明, 相同的化学键或基团, 在不同构型分子中, 它们的振动频率改变不大。亦即是说某一键或基团的振动频率, 它有其特定值虽受周围环境的影响, 但不随分子构型作过大的改变, 这一频率称为某一键或基团的特征振动频率。而其吸收谱带称为特征吸收谱带。表2-2给出部分原子团的特征振动频率的范围(伸缩振动频率)。

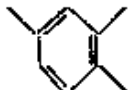
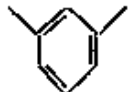
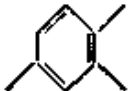
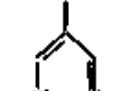
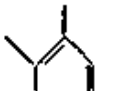
表 2-2 部分原子团的特征振动频率

原子团	基团频率的范围 (cm ⁻¹)
H—O—	3500~3700 (氢键的场合) ~3200
H—N<	3300~3500
H—C≡C—	3300~3400
H—C=C<	3000~3100
H—C<< (芳香族)	3050~3100
H—C—C<<	2800~3000
H—S—	2550~2650
N≡C—	2200~2300
—C≡C—	2170~2270
O=C<	1700~1850
—N=C<	1610~1690
>C=C<	1550~1650
S=C<	1500~1600
F—C<	1100~1300
Cl—C<	700~800
Br—C<	500~600
I—C<	400~500

从表2-2中可以看出, 由于组成原子团的原子质量不同, 其基团的伸缩振动频率亦不同。对于质量大的原子 C—Cl, C—Br, C—I 等的键都有特有的伸缩振动频率 (特征频率)。对于质量有大致相同值的原子 C、N、O 等以单键相连结的分子而言, 没有

特有的基团伸缩振动频率。然而在C—C, C—N, C—O的伸缩振动过程中, 也包括C—H键的变形振动(即碳原子剩余部分的键的振动), 此时对每个分子都在 $1300\sim 800\text{cm}^{-1}$ 区域内显示各自分子的特有振动频率。亦即不同分子在 $1300\sim 800\text{cm}^{-1}$ 区域内都有各自的特有吸收谱带。它是表明组成分子和骨架振动所特有的。犹如象人的指纹一样, 每个人都有自己的特有指纹, 故将 $1300\sim 800\text{cm}^{-1}$ 区域称为“分子指纹区”, 而 $1300\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 区域的谱带有比较明确的基团和频率的对应关系, 因而称该区为“基团判别区”。

表 2-3 苯衍生物的CH面外变形振动(cm^{-1})

	671		825~805 (885~870)
	747~737 (701~694)		850~830 (700~680)
	760~740		810~800
	800~770 (710~690)		850~840
	838~810		870~855
	780~760 (745~706)		870

注 () 内的吸收, 其归属不明。

由表2-2也可看出, 其力常数的不同, 使得 $C \equiv C$, $C \equiv N$, $C=C$, $C=N$, $C=O$ 基的伸缩振动频率亦不同。其关系可由式 $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{M}}$ 近似地求出。而其基团的伸缩振动频率范围如下:

$C-C$, $C-O$, $C-N$ $1300 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$

$C=C$, $C=O$, $C=N$, $N=O$ $1900 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$

$C \equiv C$ $C \equiv N$ $2300 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$

再者, 基团振动频率与取代基数相对位置有关。例如: 苯衍生物的 $C-H$ 面外变形振动。其取代基与对应吸收谱带的位置的

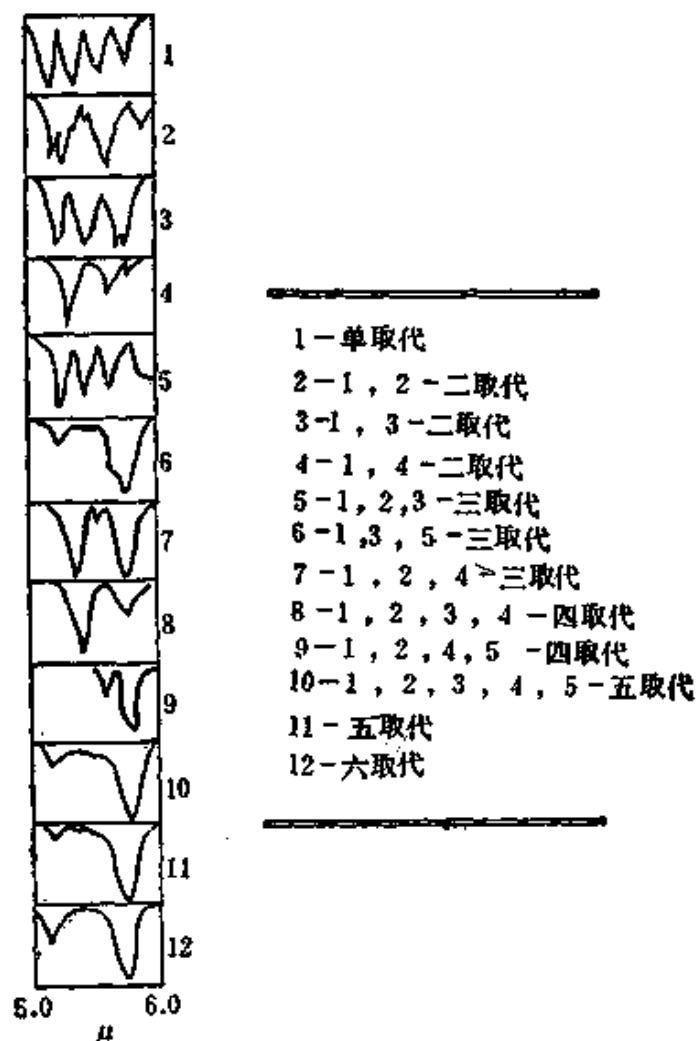


图 2-13 苯环取代类型的倍频和合音频谱带

关系，如表2-3。

根据表2-3所列举 C—H 面外变形振动频率，并配合 $1600 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内 C—H 面外变形振动的倍频、组频、泛频等的个数和形状，就可以确定苯衍生物的取代类型。苯衍生物取代类型的谱图，如图2-13所示。

第九节 高分子和无机化合物的红外光谱

天然和合成的高分子含有的原子数是很大的，因而将有巨大数目的简正振动，而其对应的红外光谱亦将是复杂的。事实上测得的大多数高分子的红外光谱却是比较简单的。图2-14(a)、(b) 给出的聚苯乙烯及其单体苯乙烯的红外光谱。

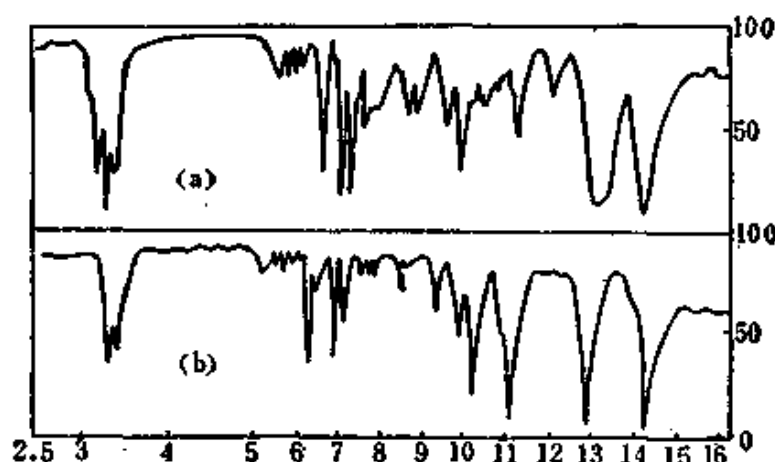
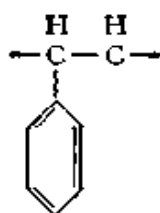


图 2-14 聚苯乙烯（薄膜，a）和苯乙烯（液膜，b）红外光谱

从图2-14(a)、(b) 看出，聚苯乙烯的红外光谱并不比苯乙烯复杂。两者的区别主要表现在一个 C=C 双键及其相邻接的 CH 伸缩和变形振动上，其简正振动的数目并没有较大差别。其原因就是因为高分子键是由许多重复单元组成的。各个重复单元中的原子振动几乎都是相同的，而对应的振动频率亦有相同值。聚苯乙烯的重复单元是



则其基本振动的个数应该为 $3 \times 16 - 6 = 42$ 种简正振动方式，周围链节虽然对它有影响，但仅会引起很小的裂分，因此，对各重复单元的同基团或键的振动，可按低分子予以相同的考虑。而高分子的红外光谱的简正振动的数目，亦可从重复单元得到。但高分子应是直的和无限长的，事实并非如此。由于高分子的结构和构型的不同，在其红外光谱上测得的高分子谱带又分为构象谱带、立体规正性谱带和结晶谱带。基于这样一些特点，红外光谱法在研究高分子物质的结构和组成上获得了极其广泛的应用。

对于无机化合物的红外光谱，以前报道不多。但由于红外光谱仪的改进，波长区的扩大，特别是 400cm^{-1} 以下远红外区的利用，使得无机化合物的红外光谱的测定工作有了新的进展。无机化合物，无机离子，一般说来它们的原子量较大，加之它们的晶格振动力常数小 $\left(\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{M}} \right)$ ，使其红外光谱出现在 650cm^{-1} 以下的区域。由于无机化合物键的种类极多，即使同一键也出现在各种结构中，振动频率变化较大，因而确定基团振动频率和有机化合物的意义不尽相同了。从这一点出发，将无机化合物的红外吸收谱带，按其代表的离子和键的种类进行了归属，制作了特征振动频率的相关图表。再者，利用红外光谱法对络合物、金属有机化合物也进行了重要的研究。

第三章 仪 器

作为测定物质的红外光谱的工具——红外分光光度计的制做虽始于二十世纪初，但由于受当时其他科学技术进展的制约，发展一直较慢。在第二次世界大战前，所使用的红外分光光度计都是单光束手动式仪器。第二次世界大战后，由于电子学技术的飞跃发展以及相应的检测器、辐射源、透光材料的解决，于1947年才研制成功双光束自动记录的红外分光光度计，亦即是第一代红外分光光度计。但由于采用人工晶体棱镜作色散元件，仪器的分辨率和测定波长范围都受到了限制。60年代后，由于光栅刻划和复制技术以及消除多级次光谱的重叠干扰的滤光片技术的发展，以光栅代替棱镜作色散元件的红外分光光度计，即第二代红外分光光度计投入了使用。它不仅具有较高的分辨率，测定波长范围可延伸到近红外区和远红外区，对周围环境的要求亦有所降低，而价格也较棱镜红外分光光度计便宜，因而到60年代末红外分光光度计的生产都是光栅色散型的仪器。随着仪器性能的不断改善（如提高波数、透过率的精度和重复性、杂散光的减少以及纵横坐标的放大或缩小等）和附属装置（红外全反射装置、红外偏光装置和红外显微镜等）的开发和利用，使色散型仪器的性能日趋完善，扩大了红外光谱法的应用范围。但由于其灵敏度低，扫描速度慢，尚不能适于对弱辐射和快速化学反应以及表面化学的精细结构的研究，也不适于和快速高效的分离手段——气液色谱仪直接联用。70年代发展起来的傅里叶变换红外分光光度计和计算机化色散型红外分光光度计以及正在研制的激光红外分光光度计，虽然是红外分光光度计的发展方向，克服了光栅色散型仪器的固有弱点（计算机化的色散型仪器不能用于快速化学反应的追踪）。但由于其价格昂贵，不能普遍采用。再者，从红外光谱法

的应用来看，色散型仪器价格低廉，用途广泛，已能完全满足一般实验室和工厂的需要。即使从长远的观点来考虑，色散型仪器也不可能被淘汰。就犹如象化学分析实验室需配置各种不同感量的分析天秤一样，可根据研究目的和测定要求配置各种不同类型的红外分光光度计。其次，从目前国内外红外分光光度计的制造或使用的角度来统计，色散型仪器仍占90%以上，因而本章将结合国情，以色散型仪器为主加以介绍，以期能了解掌握有关仪器的结构、原理、性能，更有成效的进行红外光谱分析工作。

第一节 红外分光光度计的构成

当一束复合光经过色散元件（棱镜或光栅），按其波长的 大小而分散开来，则在屏幕上可观察到红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的彩色光带。这正如我们偶尔遇到在雨过天晴后，天空中出现美丽的长虹一样。把光的这种现象称为分光现象或光的色散。而按波长（不同彩色光带具有不同的波长）大小排列的光带称为光谱。如果以红外光代替复合光（实际上复合光也包括红外光），则得到是红外光谱。红外分光光度计就是根据分光的原理而设计的。因而红外分光光度计必须有红外光源，能透过红外光的透光材料制成的样品池，能使红外光色散的棱镜或光栅，能接受红外光的检测器以及信号的放大和记录装置所组成。亦即是说由辐射源、样品池、单色器和检测器以及相应的信号放大的记录装置合在一起，通过不可缺少的光学部分与电气—机械系统连接起来，就组成了红外分光光度计。商业上往往把它们组装在一个从外部不易区分的装置中，其概略的示意图如图3-1。

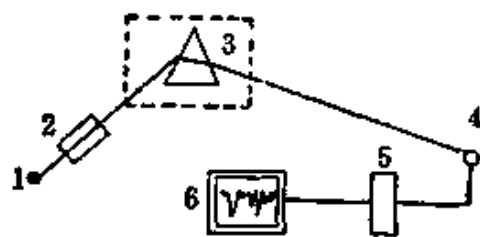


图 3-1 红外分光光度计
构成示意图

1—光源；2—样品池；3—单色
器；4—检测器；5—放大器；
6—记录器

第二节 单光束红外分光光度计

图3-2给出的是单光束红外分光光度计的概略系统图。

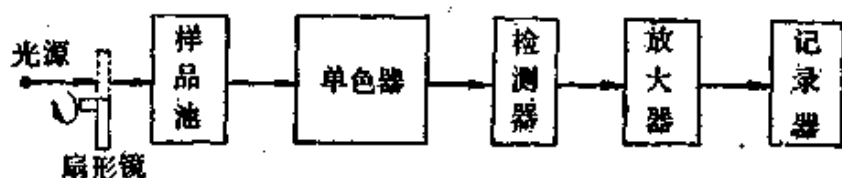


图 3-2 单光束红外分光光度计

自光源发出的光，经半圆形扇形镜断续地通过样品池进入单色器（光学系统）。在单色器中用棱镜或光栅色散成单色光，落到检测器上。使其光能转变成微弱的电能，将其放大，在记录器上自动的描绘出各波长的吸收。其记录的光谱示于图3-3中。

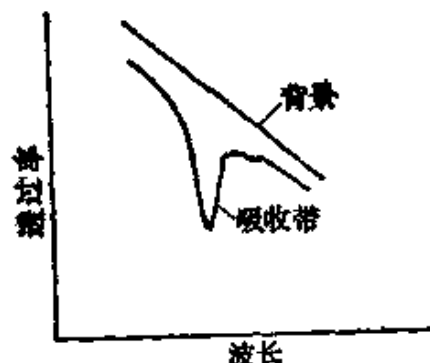


图 3-3 单光束红外分光光度计的光谱

由图3-3看出，用单色光束的仪器获得物质的吸收光谱，必须进行两次测量，亦即将其试样光谱的吸收减去空白的吸收，才能获得样品本身的吸收光谱。两次测量之间，辐射源的发射，检测器的灵敏度，放大倍率以及大气中的二氧化碳和水蒸气的改变，都会影响测定结果，致使误差较大。要想消除这一偶然误差，

要求有稳定的光源，还必须进行多次测量，取其平均值，所以费时间，这就限制了它的应用和发展。现在所用的红外分光光度计几乎都是双光束的红外分光光度计。但单光束的红外分光光度计，可以测定从光源发出的辐射能的波长分布和在红外区的折射率，故在光谱学的基础研究上仍在使用。而在分析上的应用主要在定量分析方面。

第三节 双光束红外分光光度计

图3-4给出的是双光束红外分光光度计概略系统图。

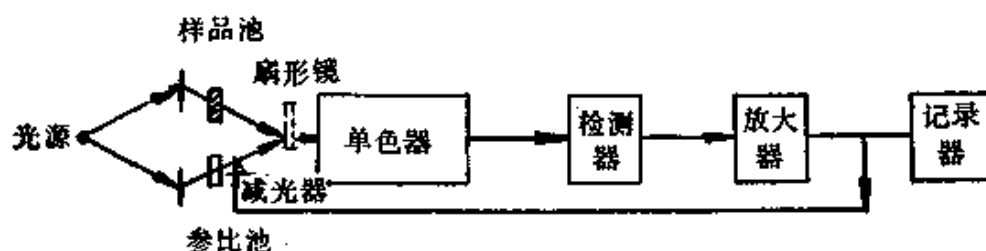


图 3-4 双光束红外分光光度计

自光源发出的光束对称的分成两束，一为样品光束透过样品，另一为参比光束。经半圆形扇形镜调制后进入单色器，两光束交替地落到检测器上。当两光束强度有差别时，则在检测器上产生与光强差成正比的交流讯号电压。此讯号的电压经放大、检波、变频、功率放大等然后推动平衡电机，带动位于参比光束中的减光器（光楔），使之向减小光强差方向移动，直至两光束强度相等，在检测器上没有交流讯号输出，平衡电机处于平衡状态。当然在比较两光束能量时，必须首先在样品光束中置有零点调节器，使某一波长两光路具有相等同的能量，检测器无讯号输出。光楔是这样设计的，其透光面积在全长内由零到最大值是严格的按线性变化，因此位于参比光束中的光楔所在的位置的透过率正好等于样品透过率。亦即是两光束能量差的一种量度同时也是物质吸收的量度。这样与光楔同步的记录笔（由平衡电机带动），就可描绘出物质的吸收情况，把这个两光束强度相等的方法叫做光学零位法或双光束零位平衡原理。而得到的红外吸收光谱如图3-5所示。

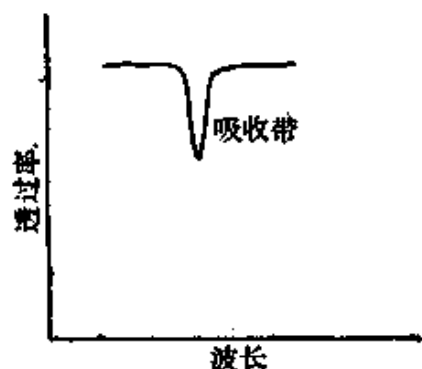


图 3-5 双光束红外分光光度计的光谱

由图3-5看出,用双光束仪器获得的吸收光谱,由于两光束经过了相同的光程,则所得的吸收光谱中并不含有大气中的二氧化碳和水蒸气的吸收,而光源强度的不规则变化,狭缝宽度的变化,检测器灵敏度,放大倍率的变化等,对两光束是完全等同的,因此并不影响测量的精度,从而可使仪器得到高度的重复性。但在测量溶液的光谱时,由于参比光束中放入溶剂作补偿,如果溶剂吸收过强时(大于30%),则往往很难得到高质量的溶质光谱,故在实际工作中应予以注意。

由于采用光学零位法设计的双光束仪器,其结构简单,对电路平衡系统要求不高,价格又较便宜,因而目前国内外生产的双光束仪器大都采用这种光学自动平衡系统,但其光学自动平衡是通过参比光路中的楔形减光器实现的,当光楔接近完全关闭时即样品透过率接近零时,则整个系统处于近乎“死区”,测量误差较大。其次,样品本身的辐射也可能被加载到光路上,到达检测器而被记录(特别是对在低温或高温的样品测定就尤为严重)。为了改善光学零位法设计的双光束仪器的缺点,近年来出现了以电学自动平衡原理即电子比率系统的双光束仪器(参见第八节)。

第四节 光学系统

双光束红外分光光度计的光学系统,国内外大多都采用设计方便的利特洛型(Littrow型)结构。现以国产WFD-J₃型自动记录双光束红外分光光度计的光学系统予以说明。其光学系统如图3-6。

自光源 S_0 处发出的光束经过两对凹面反射镜 M_1 、 M_2 和 M_3 、 M_4 使光束对称的分为两束。其中一束光通过吸收池 C_1 ,称为样品光束,另一束光通过补偿池 C_2 ,称为参比光束。两光束分别由平面反射镜 M_5 、 M_6 和 M_8 反射,再被旋转的半圆型扇形镜 M_7 调制后汇合在一起, M_7 镜旋转一周使样品光束反射一次,参比光束通过一次。两光束分别以相同的入射角度投射到球面镜 M_9 上,经过 M_{10} 镜反射后两光束交替的成像在单色器的入射狭缝 S_1 上。

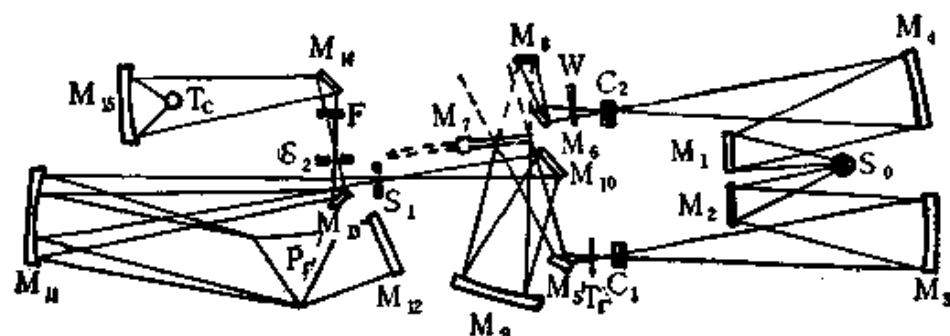


图 3-6 WFD-J₃型红外分光光度计的光路图

S_0 —光源； S_1 , S_2 —狭缝； C_1 —样品池； C_2 —参比池； Pr —棱镜；
 T_c —热电偶； F —滤光片； W —减光器； M_7 —扇形镜； M_{12} —利特洛镜；
 $M_1 \sim M_{16}$ —反射镜； Tr —100%调节

该狭缝位于准光抛物镜 M_{11} 的焦点上。穿过狭缝的光束被抛物镜反射后成为平行光束射入棱镜 Pr 上进行色散（或由衍射光栅分光）。色散后的光束被利特洛反射镜 M_{12} 折回，不同波长的光束再次通过棱镜、抛物镜，经反射镜 M_{13} 在出射狭缝 S_2 上排列成光谱带。当利特洛反射镜 M_{12} 转动时，不同波长的单色光依次通过出口狭缝，经反射镜 M_{14} 后，由椭圆镜 M_{15} 聚焦在热电偶 T_c 的接受面上。在以衍射光栅作为分光元件的单色器中（如图3-7所示），它是通过转动衍射光栅来实现波数扫描的。但采用衍射光栅必须

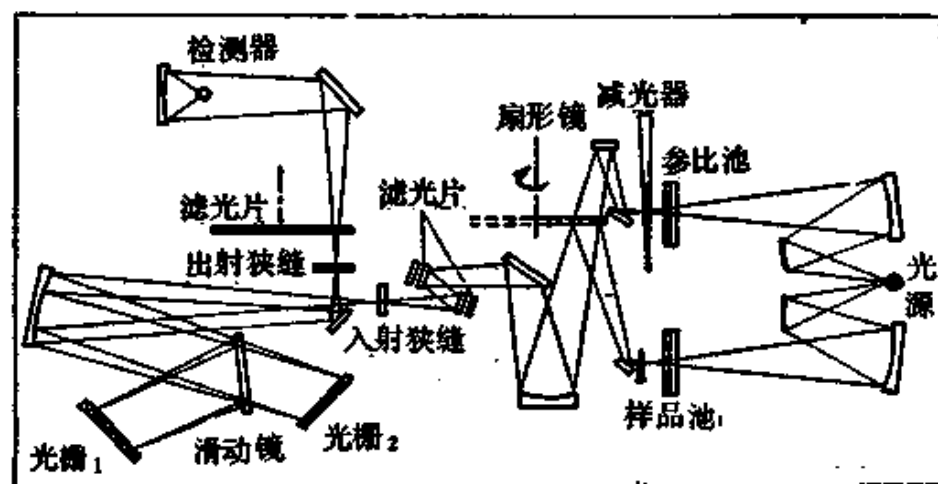


图 3-7 IR-450型红外分光光度计的光路图

考虑多级次光相互重叠的影响，所以在 IR-450 型红外分光光度计中，使用两组滤光片（共八个滤光片），分别安置在入口和出口狭缝处，它可根据波长的变化，自动插入光路，把不需用的级次光滤掉，以满足衍射后的级次光谱的要求。

第五节 光学系统的各部分的简述

一、光源

红外辐射源应该是在整个测定波长领域，并要有均一且平滑的连续的强度分布，即在各波长都能发射出同等强度的光且不随时间而改变，光经色散后到达检测器的能量又不致太弱，故能被检出。实际上这种理想的光源是得不到的，只是在某一光谱区有某些接近于上述条件的发射体。目前对中红外区较实用的红外光源主要有硅碳棒（Globar）和能斯特灯（Nernst lamp）。

1. 硅碳棒

它是一种SiC（硅碳）烧结的两端粗中间细的实心棒。中间发光体 $\phi 3 \times 30\text{mm}$ ，两端 $\phi 7 \times 27\text{mm}$ ，电阻为 $3.6 \sim 4.6\Omega$ ，供电电流为 $4 \sim 5\text{A}$ ，工作温度 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ ，使用寿命可达1000小时。如需大功率的硅碳棒作光源，其两端需要用水冷却电极接触点，由于硅碳棒在长波辐射效率高于能斯特灯，因而使用波长范围较能斯特灯宽。硅碳棒发光面积大，价格便宜，操作方便。

2. 能斯特灯

它是由稀土金属氧化物烧结的空心或实心棒，其主要成分为氧化锆（占75%以上），氧化钇、氧化钍，并含有少量的氧化钠、氧化钙、氧化镁等。棒的直径 $1 \sim 2\text{mm}$ ，长约 25mm ，两端绕铂丝导线，供电电流为 $0.5 \sim 1.2\text{A}$ ，工作温度为 $1300 \sim 1700^\circ\text{C}$ ，使用寿命可达2000小时。能斯特灯具有负的温度系数，在常温下不导电，当温度升高到 500°C 以上时，变为半导体，在 700°C 以上时才变成导体。因而要点亮能斯特灯，事先必须将其预热到 700°C 以上，可在能斯特灯近旁装上几根绕有铂丝的瓷柱进行预热，当能斯特灯点亮后，再切断预热供电。为了使能斯特灯工作

温度稳定并防止有过大电流烧毁光源，一般都在供电电路上串接一个扼流圈或稳流管。能斯特灯寿命较长，稳定性较好，不需水冷，且在短波辐射效率高于硅碳棒，因而在短波使用有利。但其价格较贵，操作不如硅碳棒方便。

上述两种光源的共同弱点，是容易折断。因而在光源的安装或运输过程中要特别小心！尤其是能斯特灯质脆，加热易变形，可能造成应力过分集中而折断。最好在安装前模拟光源条件进行点燃预处理，而后再安装使用或安装在光源架上，固定螺丝先不要拧紧，待点燃后冷却，再调正固紧。为了克服前述弱点，美国珀金—埃尔默（Perkin-Elmer）公司生产一种包在内部的金属元件加热的陶瓷管作光源，它不易折断，其性能和硅碳棒相似。

二、减光器

减光器分为楔形和光圈形两种。目前绝大多数采用楔形减光器。减光器是为了当样品在光路中发生吸收时平衡能量用的，要求在减少光束强度时要均匀且呈线性变化，因而将其透光总宽度分散成六条楔形细缝（类似梳子型），以消除和减少光束强度不均匀性的影响，准确量度样品的透过率。

三、反射镜和狭缝

红外分光光度计都采用镀铝反射镜。这是因为镀铝反射镜反射率高，反射损失小，价格便宜并且凹面反射镜还可以消除透镜所产生的彩色像差，使谱带变锐以及避免透镜在红外区吸湿性大的缺点，所以现代的红外分光光度计均采用反射镜而不用透镜。为了保护镀铝反射膜，有时再在其上真空喷镀几微米厚的氧化膜。反射镜面必须严格防尘、防蚀、特别要防止机械擦伤。如遇有尘埃等污染可采用净化干燥的氮气予以清除。

狭缝是放在分光系统的入口和出口，其开启间隔（狭缝宽度）直接影响分辨率。狭缝大，光的能量增加，但分辨率下降。这是由于出口狭缝出来的光并非是某一种单一波长的光，而还混有邻近波长成分的光。亦即由出口狭缝出来的光并非绝对纯的单色光，而是具有一定波长范围的相对纯的单色光。单色光的纯度

不仅与出口狭缝宽度有关，而且还与入口狭缝宽度有关。当入口狭缝宽度与出口狭缝宽度相等时，透过光只有 $1/4$ 是属于不纯光波。如果入口狭缝宽度小于出口狭缝宽度时，透过光虽然较纯，但光强大为降低。如果入口狭缝宽度大于出口狭缝宽度时，透过光强虽有增加，但不纯光波亦增加。基于要获得较纯的单色光和具有一定光强，因而在红外分光光度计上选择入口狭缝宽度和出口狭缝宽度相等并随波长改变，而光狭缝亦作相应的变宽或变窄（由辐射源的强度分布所决定）。其次，由于光斜射入棱镜，在出口狭缝上所获得的像发生弯曲。为了校正这一情况，一般将入口狭缝做成弧形，而出口狭缝做成直线形。为了保证狭缝呈线性接触，狭缝口都把一边磨成刀刃形式，并且被磨的一边背着光的前进方向，以避免由于刀刃口斜面产生的干涉反射。狭缝也必须当做光学部件处理，并要防止灰尘落于刀刃上，安装和使用中严防狭缝两刀刃相碰或损伤。

四、色散元件

红外分光光度计使用的色散元件有棱镜和光栅。早期的红外分光光度计使用棱镜作色散元件。但由于在获得高色散时，却产生了介质吸收的极大的缺点，使其测定波长和分辨都受到了限制，另方面要获得材质均匀，化学稳定性好，又易于机械加工的大块单晶也较困难。如若测定较宽波段的红外光谱，往往需要将几个棱镜组合起来，这就提高了仪器的价格。而采用光栅作色散元件既可提高分辨率又可扩大测定波长范围。但由于早期的反射式平面光栅的主要光强分布在有色散的零级极大处，而对可利用的一级、二级光谱，能量分布甚少，用这样的光栅分光，所得光谱能量甚弱。为了使衍射光的能量集中到所需的一级上去，改进光栅刻槽的形状，制成了闪耀光栅。而对衍射光的多级次光谱的分离，采用滤光片或和前置棱镜结合起来消除相互干扰。目前光栅红外分光光度计都采用复制闪耀光栅作色散元件。

1. 棱镜

红外分光光度计所使用的棱镜大都是等边三角棱镜。它是基

于棱镜材料对光线的折射率随波长而变化的特性进行分光。其棱镜材料列表3-1中。

表 3-1 棱镜的材料

透过材料	棱镜最适的 波长范围 (μ)	棱镜可能使 用的范围 (μ)	棱镜最 适的 顶角 (α)	备 注
玻 璃	0.3~0.2	0.25~2.0	60°	折射率大， 一般不作棱镜 用。
石 英	0.3~3.5	0.2~4.0	60°	
LiF	0.2~6.0	0.185~6.0	72°	
CaF ₂	3.0~9.0	0.2~10.0	67°	
NaCl	5.0~15.0	0.2~16.0	60°	
KCl	15.0~20.0	0.2~21.0	60°	
KBr	15.0~25.0	0.2~25.0	60°	
KRS-5 (44%TiBr +56TiI)	15.0~40.0	0.6~40.0	27°	
CsBr	25.0~38.0	0.3~40.0	55°	
CsI	25.0~50.0	0.3~54.0	35°	

由表 3-1 中看出，由于采用不同材质，其使用波长范围也不同。一般在中红外区为了获得较高的分辨本领，可采用氟化锂（2~5 μ ），氟化钙（5~9 μ ），氟化钠（9~15 μ ），溴化钾（15~25 μ ）等四个棱镜组合起来，在对应波长范围交换使用。但棱镜材料和形状最终决定棱镜的分辨率。分辨率是指分离开两条邻近谱线的能力。棱镜作色散元件的理论分辨率可用式（3-1）表示。

$$R = t \frac{dn}{d\lambda} \quad (3-1)$$

式中 R——理论分辨率；

n——材质的折射率；

λ ——波长；

t——棱镜的有效底边长度。

由式（3-1）看出，棱镜最大分辨率与棱镜底边长 t 及棱镜材质的色散率 $dn/d\lambda$ 成正比。如若得到最大的分辨本领，必须使

光线通过棱镜平行其底，致使入射光与出射光和棱镜面成相等的角，亦即是式 (3-1) 在最小偏向角的时候， R 才最大。在红外分光光度计上，由于入射光是连续光线，在某一波长获得的最小偏向角，将其棱镜固定。对其他波长为了接近最小偏向角，就转动利特洛反射镜（通过依据棱镜色散特性严格加工的凸轮实现）以获得大的分辨率。

2. 衍射光栅

利用衍射光栅作色散元件，是基于光栅每个缝对光线的衍射和缝间的干涉所产生的衍射花样的极大位置与波长有关这一特性进行分光的。为了增大由衍射光栅分解的单色光能量，在一块光滑的光学平面上，刻上锯齿形的线槽，使光栅的每个缝的平面和光栅平面之间有一个角度，因而每个缝的衍射作用也不同。把这样制作的光栅称为闪耀光栅。当入射光与衍射光对90度槽面处于镜面反射时，衍射光最强，此方向称为闪耀方向，光栅刻线法线与光栅面法线的夹角称为闪耀角，与之对应的波长称为闪耀波长。在其闪耀波长附近能量的利用率可达95%以上，克服了反射式平面光栅的光强分布在有色散的零级极大的弱点，我们可按其波长，选择适宜的闪耀角（转动衍射光栅），但其主要光强分布在所需的每一级光谱上。但衍射光栅产生一级，二级，…到高级次的衍射光，级次愈高，色散愈大，光强愈小，波段变窄，且衍射级次间的波长差也逐渐减小，各衍射级次间的分离也愈加困难。一般在红外分光光度计上大都采用一级，最多也只能使用到二级或三级。而对多级次衍射光的分离，用滤光片就可得到满意的结果。一般地说，光栅光强比棱镜低，但在同一色散度下光栅的光强，也比棱镜大2~20倍，所以衍射光栅的分辨率要比棱镜高。光栅的分辨率可用式 (3-2) 来表示。

$$R = b \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (3-2)$$

式中 R ——分辨率，
 λ ——波长，

θ ——衍射角；

b ——衍射光的宽度。

这与棱镜给出的分辨率具有相同的形式。而根据 b 与光栅常数和光栅刻线总数的关系，式 (3-2) 可改写成式 (3-3)

$$R = mN \quad (3-3)$$

式中 R ——分辨率；

m ——光谱的级数；

N ——光栅的刻线总数。

由此可见，在选定光谱的级数后，可改变光栅的刻栅线总数即光栅常数来提高分辨率。在高分辨的红外分光光度计中，使用几块光栅常数不同的衍射光栅，来提高分辨率，而不是采用同一块光栅提高光谱级次的办法（避开级次分离的困难）

五、滤光片

在红外分光光度计上，为了消除由辐射源来的那种范围加宽或变窄的辐射发射和杂散光以及衍射光栅的多级次光谱的重迭干扰，大都采用滤光片。

滤光片按照透射特性可分为长波通，短波通和带通三类。而按其产生作用的物理性质又可分为透射、反射、干涉、散射、吸收和偏振滤光片。棱镜红外分光光度计多使用透过滤光片，而光栅红外分光光度计除透过滤光片外，还使用干涉滤光片，反射和散射滤光片。

滤光片的材质多半采用碱金属卤化物，在常压或真空下将金属升华喷镀在红外透明或不透明的介质上，作成各种类型的滤光片。也有使用锗、硅等半导体晶体或表面粗糙的溴化钾晶片和未经抛光的平面镜作滤光片的。此外，经过适当挑选的光栅，液体层等也可作滤光片。

六、检测器

红外分光光度计的检测器主要有高真空热电偶、测辐射热计和气体检测计。此外还有光电导池和热释电检测器。

1. 高真空热电偶

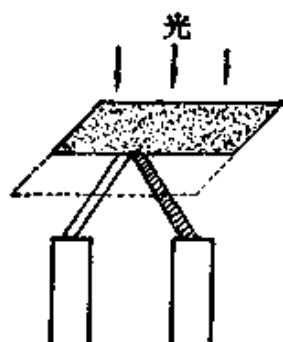


图 3-8 热电偶的模型

现在大多数的红外分光光度计都采用高真空热电偶作检测器(图3-8)。

它可以在波长 $2\sim 50\mu$ 的范围内使用。根据不同波长范围可选用 KBr、KRS-5 (TlBr 42%，TlI 58%)、CsI作红外透过窗。它是由两种不同的温差电势率的金属制成的热容量很小的结点(装

在涂黑的接受面上)。接受面($0.2\sim 0.4\times 2\text{mm}$)吸收的辐射引起结点温度上升。因为温差电动势同温度的上升成正比，对电动势的测量就相当于对辐射强度的测量。为了提高灵敏度和减少热传导的损失，将其热电偶密封在一个可抽真空到达 10^{-5} 毫米汞柱的玻璃容器内。同时为了避免电噪声的引入，连接检测器和前置放大器的电缆也应尽量短。但当高真空热电偶受震或环境温度变化和湿度变化太大，皆可能造成结点断开或黑体脱落，真空度下降，促使高真空热电偶灵敏度下降或失效。因而在使用过程中要特别予以注意。一般未使用的热电偶最好保存在一个真空干燥器中，并加一小灯泡，使干燥器内的温度高于室温 $3\sim 5^{\circ}\text{C}$ ，而真空度亦应与热电偶真空度相近。

2. 测热辐射计

将很薄的黑化的金属片做受光面装在惠斯登电桥的一个臂上，当光照射到受光面上时，由于温度的变化测定的金属的电阻也随之变化，根据电阻变化的测量即是对辐射强度的测量(图3-9)。

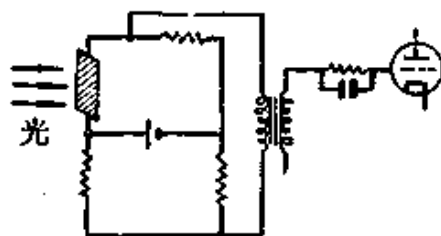


图 3-9 测热辐射计

测热辐射计按其接受元件材料的不同分为金属片电阻测热辐射计和热敏电阻测热辐射计。前者接受元件的材料可采用金、

镍、锑等制成。后者接受元件的材料是采用半导体薄膜（氧化镁、氧化锆的混合物）作敏感原件。但由于测热辐射计作成电桥形式，需给桥路加一非常稳定的电压，因而现在的红外分光光度计已很少使用这种检测器。

3. 高莱池 (Golay cell)

高莱池是一种灵敏度较高的气胀式的检测器。其结构如图3-10所示。在充氮的气室两端各封上一克罗酐（低硝化纤维）膜，前面的膜（厚 0.05μ ）上，在真空下喷镀Au变黑，以接受红外辐射。后面的膜（厚 0.03μ ），经真空喷镀Sb，作为可屈伸性的反射镜用（可挠性膜）。

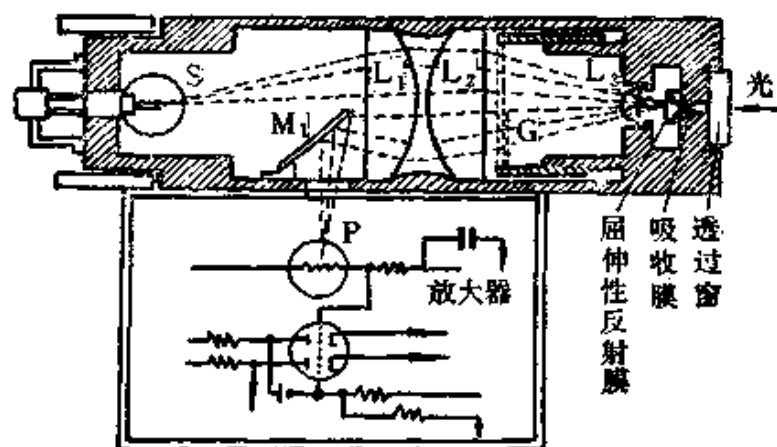


图 3-10 高莱池

S—光源； L_1, L_2, L_3 —透镜；G—光栅； M_1 —平面镜；P—光电管

在图3-10中，当红外光通过透过窗（NaCl、KBr、KRS-5、CsI）射到气室涂黑了的薄膜上被吸收，薄膜温度升高，使气室中的氮气被加热，气体膨胀产生了压力，使位于气室中另一端的可挠性膜的曲率发生变化，导致经线栅射来的光的反射发生变化，造成线栅象的位移，使落到光电管上的光量发生改变即可测出辐射强度的变化。这种检测器可用于整个红外波段。但由于采用的是有机膜，易老化，寿命短。其次由于它的时间常数在0.03秒左右，不适于作高扫描红外检测器，尤其在TGS（硫酸三甘肽）检测器出现以后，高莱池检测器已很少被使用。

4. 光电导检测器

这一类红外检测器主要是利用一些光导性的半导体。如：

TiS、CdS、PbS 等制成的。其构造如图3-11所示。

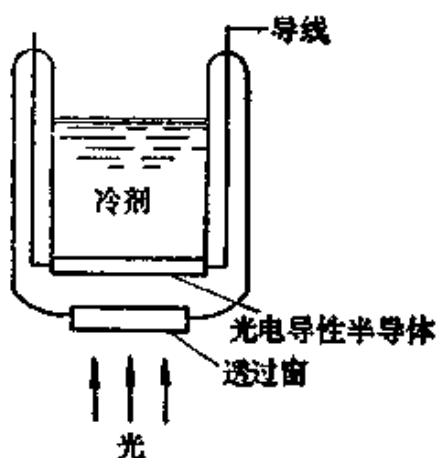


图 3-11 光电导检测器

这种检测器特别适用在低温下使用。它有极高的灵敏度和快的响应时间。因而它和TGS检测器一起被作为傅里叶变换红外光谱仪的检测器。在低温下使用冷却剂时，光是由下部入射的。它主要用于近红外区的探测，而不适用于长波的探测。

5. 热释电检测器

它是利用象硫酸三甘酞 (TGS) 那样的热电材料的单晶薄片作检测元件。由于它是铁电体，在其居里点 (49℃，如经氘化可达62℃) 以下，能产生很大的极化效应，且其极化强度与温度有关 (温度升高，极化强度降低)。故利用这一特性制成了红外检测器。

一般将TGS薄片 (10~20μ厚，3×1mm大小) 的正面真空镀铬 (半透明状)，背面镀金 (淀积层)，形成两电极。其正面的边缘粘结于有矩形孔的金属片上，以限制检测器的孔径，并可散热。薄片一面用一滴冷凝银浆接上导线，另一面用导电胶连于金属片上，连同前级放大器和次级集成电路放大器一起封入带有红外透光窗片的高真空玻璃的外壳中。其结构如图3-12。

当红外辐射光照射到薄片上时，引起了薄片的温度升高，表面电荷减少，这就相当于“释放”了一部分电荷，释放的电荷经放大后，可转变成电压或电流的方式进行测量。因而称这种检测器为热释电检测器。由于它在室温下热电系数大，介电常数低，电压响应品质因子高，其斩光频率可达2000CPS (周/秒)，可实现高速扫描，中红外区扫描一次仅需一秒钟，故被用于傅里叶变

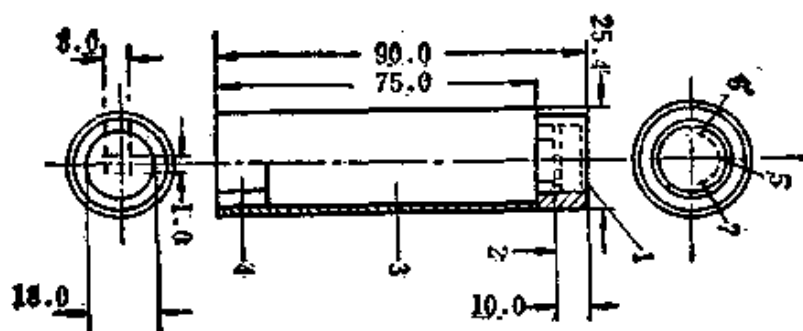


图 3-12 TGS热释电检测器

1—红外透光窗；2—TGS正面；3—固体电路放大器；
4—插座；5—信号；6—地线；7—正电压

换红外分光光度计中。

第六节 红外分光光度计的光学、 电学、机械系统

实用的双光束自动记录红外分光光度计是由光学系统、电学系统、机械系统组成一个不可分割的整体。其间的相互关系如图 3-13 所示。

由图 3-13 看出，试样光束，参比光束经扇形镜调制，交互地到达检测器。在双光束的红外分光光度计中，试样如有吸收，则产生两光束的强度差，即有一个不平衡讯号（8~13CPS）从检测器输出。经前置放大器、主放大器放大后，输入相位检波器与扇形镜同步的发电机给出的参比讯号在此进行比较，输出一脉动直流讯号，正负极性取决于两光束的强度。若试样光束低于参比光束的强度，放大器输出讯号与发电机参比讯号同相，经相位检波器后得到正的脉动直流讯号（光楔将沿进入光路方向移动至光强相等时为止）。由相位检波器输出的脉动直流讯号，输入由电阻和电容组成的 RC 滤波器变成平滑的直流讯号。在改变电容器的容量时可获得不同的笔楔响应速度，经 50CPS（周/秒）的变频器，将 8~13CPS 的直流讯号变成 50CPS 的交流讯号。而后送

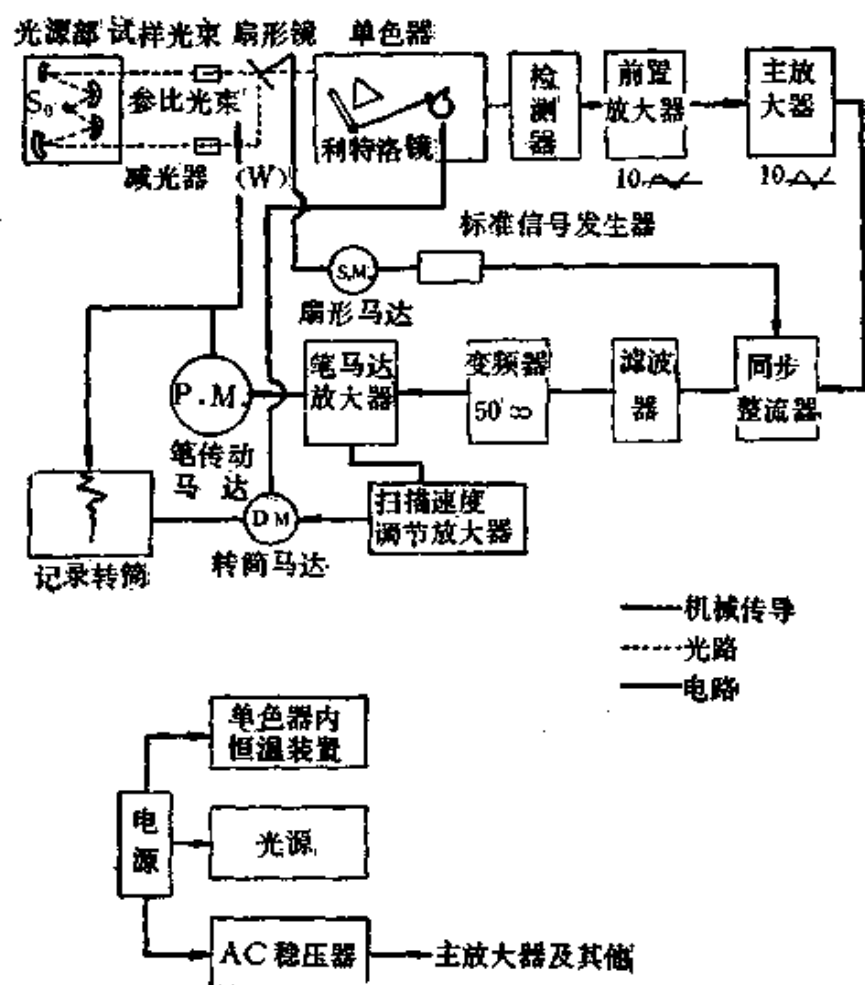


图 3-13 光—电—机系统程序联动图

入功率放大器放大，使笔转动马达（平衡电动机）旋转，带动笔一楔连动，到不平衡讯号消失为止。其样品透过率可由与光楔连动的笔的运动图形给出。笔传动马达旋转方向由输入放大器不平衡讯号相位决定。其次，图3-13中的转筒马达即扫描电动机，它连动波长凸轮和狭缝凸轮（图中未划出），使由功率放大器来的电讯号，经扫描速度调节放大器控制转筒马达的旋转速度，即波长扫描速度，这样就可准确的记录不同波长的吸收谱带。如果试样在没有吸收的波长范围可快速旋转扫描电机（转动马达），对于全波段的扫描时间可以缩短。上述介绍只涉及双光束自动记录红外分光光度计（棱镜型）的光—电—机系统的基本概况，对每一台

具体仪器，都有自己的特点，以参阅每台仪器说明书加以了解。而对光栅型的红外分光光度计的光-电-机系统虽比棱镜型的红外分光光度计稍许复杂一点，但其所涉及的主要内容还是相同的，所以也不作进一步的引述了。

第七节 傅里叶变换红外分光光度计

傅里叶变换红外分光光度计 (Fourier Transform spectrometer) 是70年代问世的。它是基于光相干性原理而设计的干涉型红外分光光度计。它不同于依据光的折射和衍射而设计的色散型红外分光光度计。它与棱镜和光栅的红外分光光度计比较，称为第三代红外分光光度计。但由于干涉计不能得到人们业已习惯并熟知的光源的光谱图，而是光源的干涉图。为此可根据数学上的傅里叶变换函数的特性，利用电子计算机将其光源的干涉图转换成光源的光谱图。亦即是将以光程差为函数的干涉图象变换成以波长为函数的光谱图，故将这种干涉型红外分光光度计称为傅里叶变换红外分光光度计。

一、傅里叶变换红外分光光度计的构成

傅里叶变换红外分光光度计是由光源(硅碳棒和高压汞灯)、干涉计(迈克尔逊干涉仪)、试样插入、检测器(TGS和PbS)、电子计算机和记录计等部分构成(图3-14)。

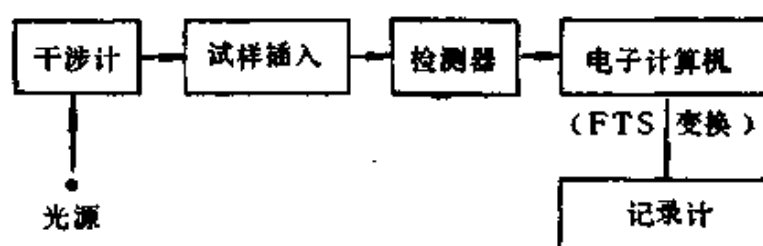


图 3-14 傅里叶变换红外分光光度计构成示意图

二、傅里叶变换红外分光光度计的原理

从傅里叶变换红外分光光度计的构成看，它与色散型红外分光光度计的区别，主要在于干涉计和电子计算机部分。而目前所

使用的干涉计大都是迈克尔逊 (Michelson) 干涉仪。图3-15给出了迪吉拉布 (Digilab) 公司制的 FTS-15_B型的光学系统的原理图。

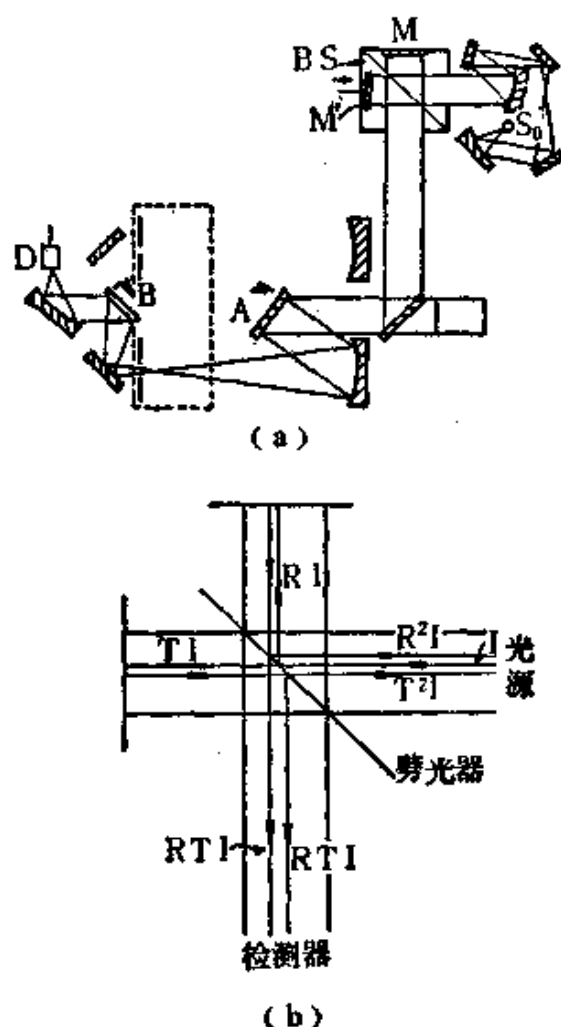


图 3-15 FTS-15型光学系统的原理图

a—全光学系统;

b—干涉计部分模型

当从光源 S_0 辐射出的红外辐射经过凹面镜变成平行光线, 射入迈克尔逊干涉计。干涉计是由劈光器 (或称分光板) BS 和固定反射镜 M 及移动反射镜 M' 组成。BS 把入射光分成两光束, 经过 M 和 M' , 而后重新汇合到一起, 再落到检测器 D 上。这样由一个光源发出的光使其分解, 再使它们经过不同路程会聚到某一

点上，它们之间有了光程差，产生了周相差，使之成相干光。当两光束的光程差为半波长 $\lambda/2$ 的偶数倍时，则落到检测器D上的相干光将相互迭加，产生明线，其相干光的强度有最大值；而当两光束的光程差为半波长 $\lambda/2$ 的奇数倍时，则落到检测器D上的相干光将互相抵消，产生暗线，其相干光的强度有最小值。两光束的光程差即不是半波长 $\lambda/2$ 的偶数倍，也不是半波长 $\lambda/2$ 的奇数倍时，则其相干光的强度介于最强和最弱之间。如果反射镜 M' 连续移动，在检测器D上将得到一个强度为余弦变化的讯号，随着反射镜 M' 每移动 $1/4\lambda$ 距离，讯号强度从明到暗周期性改变一次。如光源为单色光，则其数学表达式可用式(3-4)表示。

$$I(x) = B(\nu) \cos 2\pi x \nu \quad (3-4)$$

式中 $I(x)$ ——干涉图的强度，是光程差 x 的函数；

$B(\nu)$ ——光源（被测对象）的强度，是光源波长的函数；

ν ——频率。

显然，对复合光的干涉图只要将式(3-4)积分就行了。

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi x \nu) d\nu \quad (3-5)$$

由式(3-5)，依据傅里叶变换的可逆性，就可计算出光源的光谱分布。

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi x \nu) dx \quad (3-6)$$

式(3-6)是傅里叶变换光谱学的基本方程。由它记录干涉图并作出傅里叶余弦变换，就可得到在任何波数的光强。但这一变换处理工作是非常复杂和麻烦的，不能写出简单的解析式，因此在计算光谱时必须将傅里叶积分变为加和公式，用电子计算机完成数值的计算。这就是傅里叶变换红外分光光度计，只有在电子计算机出现和发展以后，才可能投入实际使用的缘由。

从傅里叶变换光谱学的基本方程看出，傅里叶变换积分是从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间的整个区间进行的，这就要求反射镜 M' 从 $-\infty$ 移动到 $+\infty$ ，事实上反射镜 M' 移动只能从几厘米到几米，因而

其光谱的分辨率亦受到限制。即使是这样也能达到 0.1cm^{-1} 以上的分辨率。

所用的小型电子计算机是 NOVa3 型通用计算机，其最小容量为 8K，16 位长并可扩展到 36K，20 位长。显示系统采用示波器，x-y 记录仪或笔绘仪。

为了便于理解傅里叶变换红外光谱法的原理，我们以常见的聚苯乙烯光谱为例加以说明。图 3-16(a)、(b) 分别为空白（光源）和聚苯乙烯的干涉光谱图。

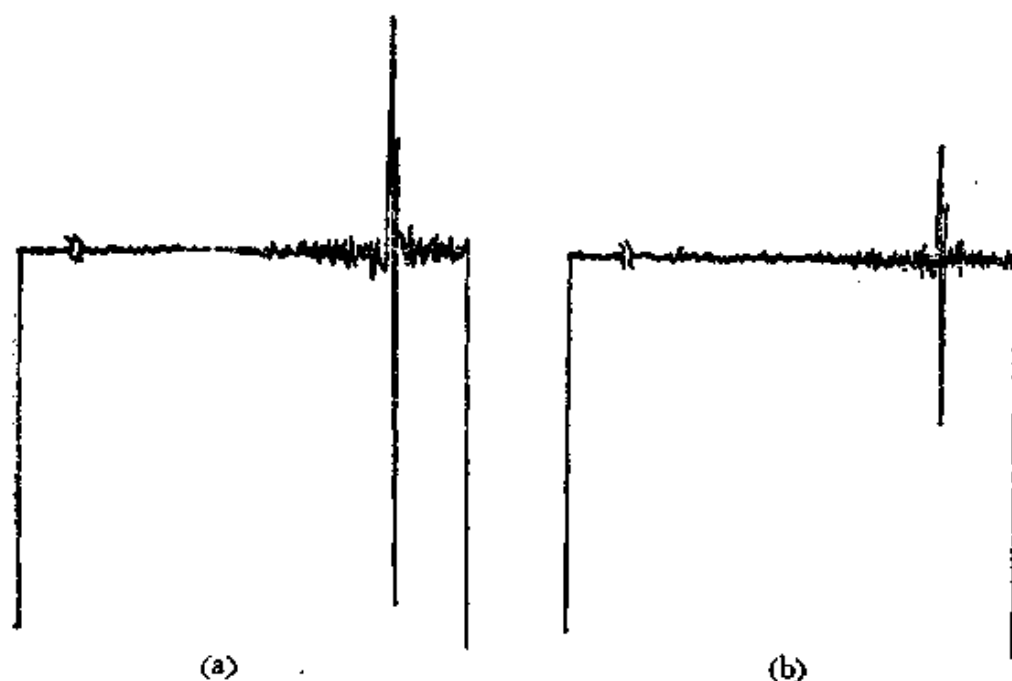


图 3-16
光源 (a) 和聚苯乙烯 (b) 的干涉图

图 3-16(a)、(b) 是干涉光谱图，经由傅里叶变换红外分光光度计内装的电子计算机进行傅里叶变换，得到象图 3-17(a)、(b) 那样的单光束方式的傅里叶变换光谱图，再进一步利用电子计算机算出其比，就得到象图 3-17(c) 那样的通常双光束方式的聚苯乙烯红外光谱。

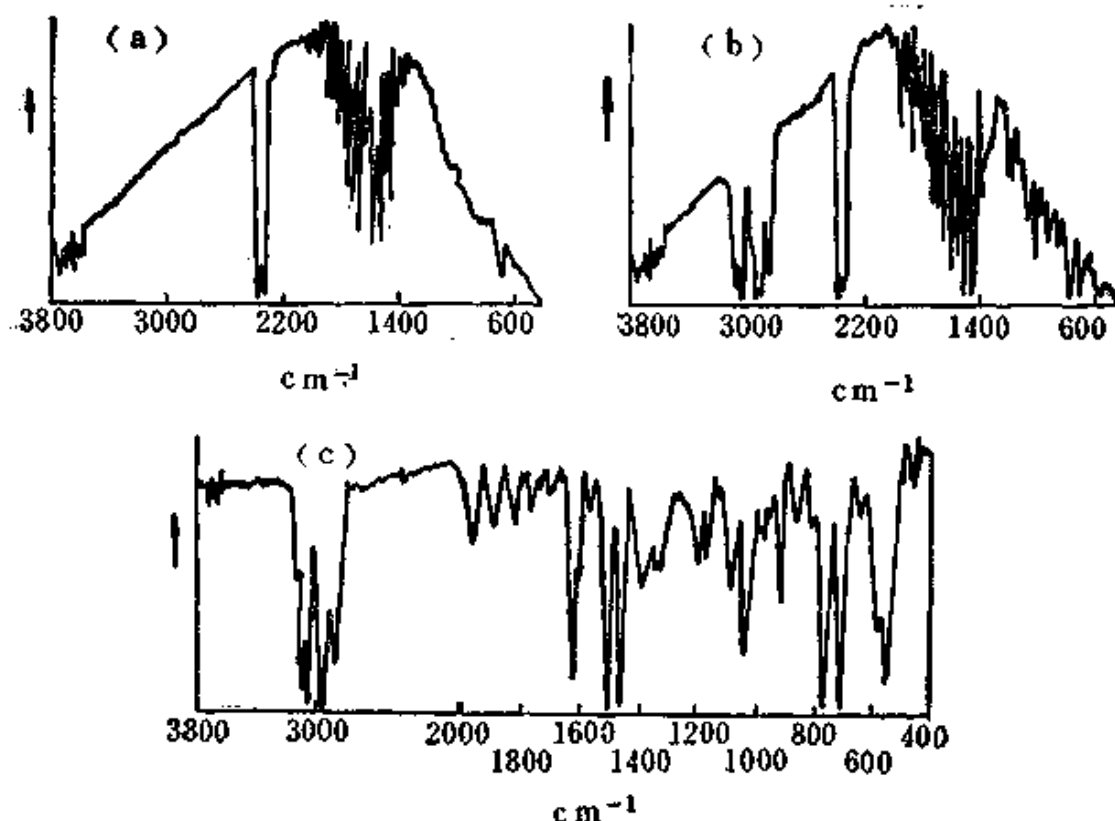


图 3-17

- (a) 光源光谱图 (单光束方式)
 (b) 聚苯乙烯光谱图 (单光束方式)
 (c) 聚苯乙烯光谱图 (双光束方式)

三、傅里叶变换红外分光光度计的特点

由于傅里叶变换红外分光光度计摒弃了狭缝机构, 就使得它在任何测量时间内都能够获得辐射源的所有频率的全部信息, 即所谓的信号“多路传输”, 而同时也消除了狭缝对光谱能量的限制, 使得光能的利用率大大提高, 即所谓能量输出大, 因而导致它在实际使用上的许多优点。

1. 短的测量时间

使用傅里叶变换红外分光光度计可以在不到 1 秒的时间里测得一张分辨很好, 低噪音水平的红外光谱图。其扫描速度比色散型仪器要快上数百倍。它不仅可以用于快速化学反应过程的追踪, 而对多年来未获解决的色谱 (气液色谱、高速液体色谱)

——红外联机使用问题得以实现。

2. 低能量的光谱测量

由于傅里叶变换红外光谱仪能量输出大，信噪比为60:1，加之在较短时间内可进行多次扫描，使得样品信号累加，贮存，噪音又可被平滑掉，因而能够测量透射比极低的样品。换言之，它有极高的灵敏度（可达 $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{g}$ ），对弱辐射的研究和微量组分的测定非常有利。

3. 分辨率高，波数精度高(0.01cm^{-1})，杂散光小(0.01%)，重复性好(0.1%)

由于傅里叶变换红外光谱仪有这些特点，这就扩大了红外光谱法的应用范围，使能深入到许多新的领域。如对有些含水样品的分析就无需加以分离而直接测定等等。

4. 测定光谱范围宽

用一台傅里叶变换红外光谱仪，只要相应地改换劈光器和光源，就可研究整个红外区($10000 \text{cm}^{-1} \sim 10 \text{cm}^{-1}$)的光谱。

总之，我们可以明显地看出，傅里叶变换红外分光光度计比棱镜或光栅红外分光光度计具有许多突出的优点，因而成为现代红外分光光度计的发展方向。但由于使用电子计算机技术进行傅里叶变换，使仪器价格昂贵，且对环境要求较高。再者，色散型红外分光光度计（仍在不断地改进中）现已能满足一般实验室和工厂的要求。所以在目前傅里叶变换红外分光光度计还不能被普遍采用。

第八节 计算机化色散型红外分光光度计

计算机化色散型红外分光光度计(Computerised Dispersive Spectrometer IR)是70年代中期间世的。它是采用电学自动平衡系统设计的光栅色散型红外分光光度计与小型计算机联用的仪器，故称为计算机化色散型红外分光光度计。

由于它的许多功能可和FTS相比，且价格适中，操作使用方便，成为色散型仪器的发展方向。

一、电学自动平衡系统的双光束红外分光光度计

在第三节中提到目前国内外生产的色散型双光束红外分光光度计大都采用光学自动平衡系统。但由于其光学平衡是通过与伺服马达同步连动的机械光楔来实现的，因而当光楔接近完全关闭，即样品透过率接近零时，系统近似处于“死区”，测量误差较大。再者，当样品处于高温状态时，样品本身可视为一个红外辐射源，其红外辐射并不能被常温状态下的参比光束所平衡掉，而被加载到光路中，经半圆形扇形镜调制后到达检测器，作为假信号而被记录。反之若样品处于低温状态，则参比光束的辐射也不被平衡掉，都可造成零点漂移，增大了测量误差。如果以常温且无反射的样品在不透明处的透过率作为0%点的标准，那么由温度不同所造成的零点误差如图3-18所示。

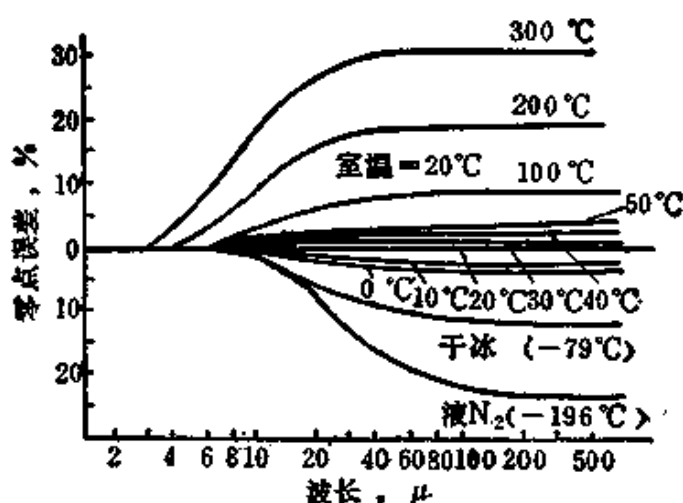


图 3-18 样品温度对透过率0%点的影响

由图3-18看出，0%点漂移的大小，不仅和温度有关，而且也与波长有关。一般而言，在中红外区当样品温度相差不太大时（150℃以下）可以忽略。但若两者温度相差悬殊时，就必须予以考虑，否则会出现谱图失真现象。这在测定熔融态光谱和研究不同温度下催化剂结构变化时尤应注意（实际上大都是将催化剂样品在光路外加热，而后冷却到室温再移入光路中进行测定）。

为了改善和消除以光学平衡原理设计的双光束仪器的缺点，而采用以电学平衡原理设计的双光束仪器。它在参比光束中不放置光楔，根除了所谓死区。对其消光补偿是直接使参比讯号与样品讯号分别正比于两光束的强度（采用双光束电子比率记录系统），到达检测器的光通量大，提高了测量的精度和灵敏度。而对于由样品温度（高温或低温）引起了红外辐射可采用双斩波系统（在光源与样品室中间多加一个斩光器）予以消除。因而最近一些新型号精密的红外分光光度计大都采用电学自动平衡系统。图3-19所示的珀金—埃尔默（Perkin-Elmer）580型红外分光光

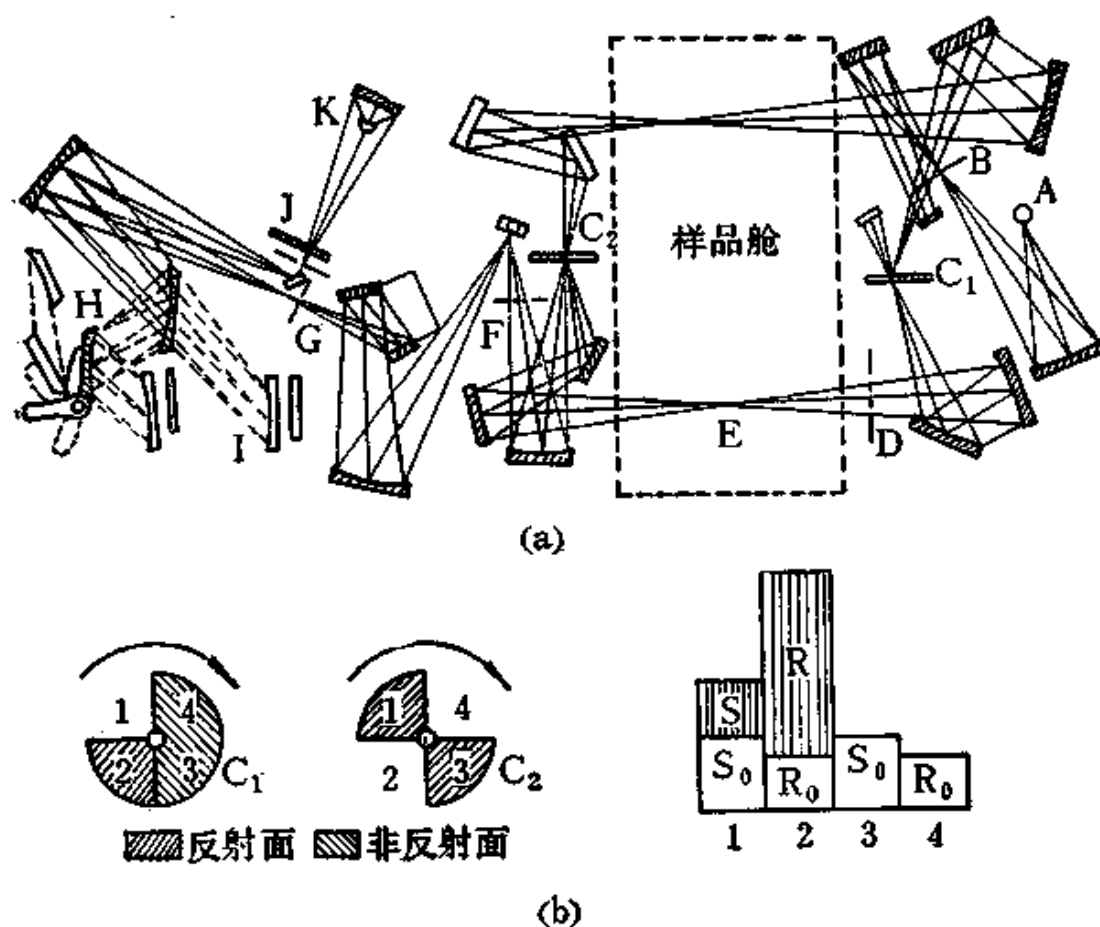


图 3-19

(a) IR-580型光路图

A—光源；B—中间聚焦； C_1, C_2 —双斩光器系统；D—样品光束用光闸；
E—光束聚焦；F—偏振器；G—单色器；H—双面镜组件；I—光栅；
J—滤光器轮；K—热电偶

(b) 双斩光器系统

C_1, C_2 —斩光器；S—样品透过率； S_0 —样品再辐射；R—参比透过率；
 R_0 —参比再辐射

度计就是一例。

由图3-19中，斩光器 C_1 是放置在光源和样品室之间，斩光器 C_2 是放置在样品室和单色器之间。斩光器 C_1 是1/4周开口（1），1/4周镜面（2），1/2周对光闭塞（3，4），断续光的频率为15Hz。斩光器 C_2 是每隔1/4周镜面与开口交替出现的扇形镜，断续光的频率为30Hz。其工作原理是在双斩光器旋转一周时检测器所接受的信号，经放大后，不是驱动光楔，而是利用电子比率记录方式，输入到解调器中，使样品光束和参比光束的电信号解调，并在数字比率器中进行比较，经数字模拟转换器（D/A转换器）变成模拟输出（相应于透过率），用x—y记录器加以记录。由此得到的电信号不是单斩光器中的 $\frac{S+S_0}{R+R_0}$ ，而是获得真

实的 $\frac{S}{R}$ 比，亦即是真实的透过率。这样设计的仪器，不仅保持了光学平衡原理仪器的优点，而且可以获得高的信噪比，提高了透过率测定的准确度、降低了待测样品的热效应（由于两光路均只受到1/4周期光源的照射），也有利于纵坐标的标尺放大机构的简化（由于使用了数字比率器进行比较，可消除标尺放大过程中谱带的畸变），从而改善了仪器的性能。

二、计算机化色散型红外分光光度计

将电学自动平衡系统的双光束红外分光光度计与小型计算机联用，构成了计算机化色散型红外分光光度计。由于采用小型计算机，不仅可以提高仪器的自动化水平，使仪器操作程序自动化、最佳化，进行数据处理、而且可对光谱进行平滑、累加、差谱以及谱图的存贮与检索等，极大的扩展了仪器的应用范围。譬如通过计算机对光谱进行平滑、累加处理，可使噪音水平显著降低，而样品讯号由于有方向性，使其被增强，结果可使很弱的讯号与噪音分离开，并被迭加放大，完成痕量样品的分析。图3-20示出一个痕量增塑剂（约5 μ g溶入CCl₄后涂在直径为35mm的KBr窗片上）的部分光谱，它得到最大谱带强度仅有0.75%的透过率

(图3-20 A)。其值恰好落在光楔补偿仪器中的“死区”而无法检测。可通过计算机对其光谱进行平滑、累加操作,就可获得较满意的光谱(图3-20 B)

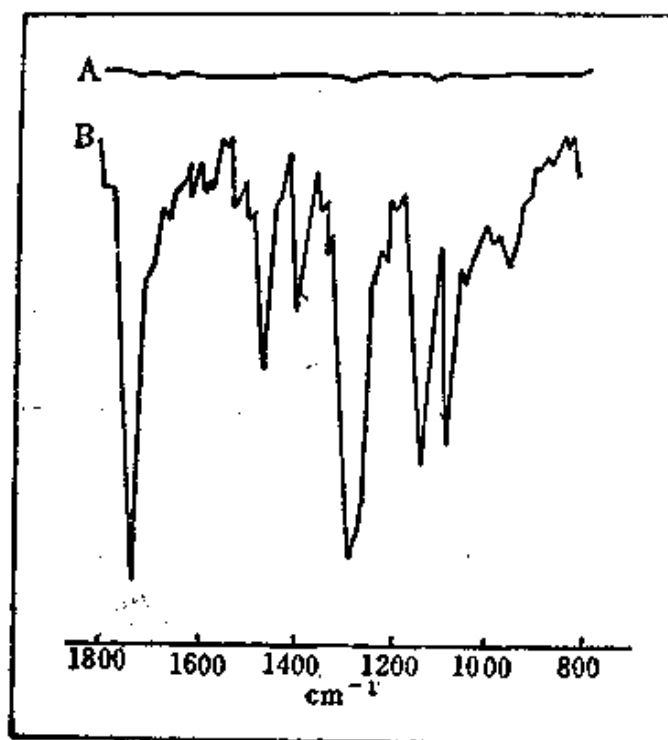


图 3-20 痕量增塑剂的红外光谱图

再者,可通过计算机的差谱技术,无需用经典的双光束补偿抵消方法来获得差示光谱,而仅是对计算机的存贮谱进行数据处理程序,以达到本底,溶剂或基体的扣除以及多元混合物的光谱分离(用一个吸收池,而将其补偿成分的光谱事先输入到计算机的内存贮器上),就可获得所需的光谱。图3-21给出了 $1\mu\text{g}$ 农药毒虫畏Birlane的衰减全反射(ATR)部分光谱(b),当扣除ATR晶体本底(a)后得到差谱(c),并将(c)的吸收经200倍扩展,再换算成透过率,加以平滑给出(d)。为了验证其可靠性,将 $200\mu\text{g}$ 农药的ATR光谱(e)与之比较,由图可以看出采用差谱技术所得的光谱(d)与(e)有极好的相似性,也充分显示计算机化色散仪器的高倍扩展的效率。

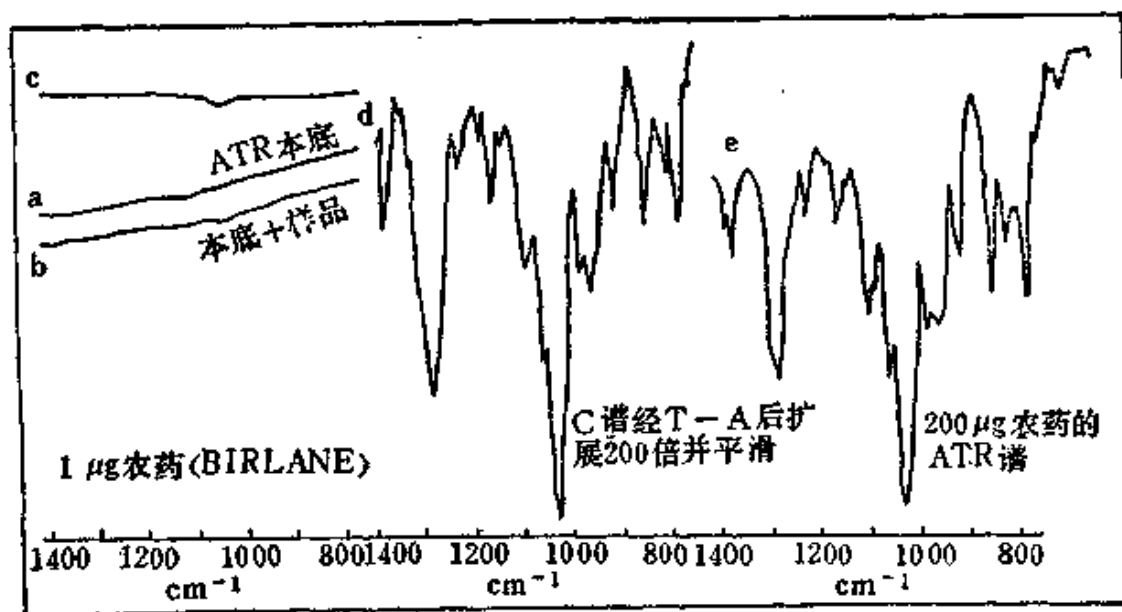


图 3-21 1 μ g 农药的部分 ATR 光谱
(利用计算机差谱程序得到)

计算机化色散型仪器具有“活动零点”，其分辨率可达 0.2cm^{-1} ，加之采用电子比率记录系统，并可通过计算机软件程序进行光谱的累加、平滑，可使其检测灵敏度达 10^{-12}g 。而差谱技术的应用，不仅可以进行多组分的分析研究，而且可以不用标样进行定量分析（避免了定量分析的冗长过程），克服了以前的红外光谱法不适于弱辐射和微量组分以及多元混合物的分离和鉴定的研究。但与傅里叶变换红外分光光度计相比，其扫描速度慢（仍以分级记录）不适于研究快速化学反应，其它的性能均可与之媲美，特别是由于价格较傅里叶变换红外分光光度计便宜一半，操作简便，因而成为色散型仪器的发展方向。

第九节 波数校正

要解释红外光谱，首先必须知道所得的光谱的吸收波数（或波长）以及吸收强度和狭缝宽度。依赖于测量的特点对这些数值的准确的精度提出了不同的要求。一般说仪器在出厂前都已作了校正。但在仪器使用过程中，由于许多因素的变动都可造成波数

(或波长)的位移,这就给红外谱图的解析和与标准谱图的对照产生了困难,以致发生“误诊”。诸如象单色器各元件(特别是棱镜)的温度变化和仪器系统中的松动和间隙以及在仪器运转过程中,机械传动部分之间的摩擦变化,油膜变化,接触面间污染和不正常的操作等变化因素,都是造成波数(或波长)误差的原因。其直观的结果往往是记录纸上的波数刻度与实际的波数不能准确一致重合,因而在仪器使用过程要随时进行波数校正,使仪器处于正常的工作状态。

这种波数(或波长)校正应在严格的恒定条件下,按仪器的使用说明书进行,波数校正大体可分为两种方法即其一是采用表的形式;其二是采用能提供波长与棱镜、利特洛反射镜或光栅转动之间的相互关系的那种曲线形式。这种关系要么是从已知的棱镜材质的色散和棱镜的大小,特别是折射角的大小(或对光栅而言的相应数据)那儿计算,要么是通过已知光谱的一定谱带的位置的测量而在实验上获得,但实际上大都是采用已知光谱的一定谱带的位置与实测得光谱的一定谱带的位置进行对比,而加以校正。

波数(或波长)的校正最初是选择一些简单分子的振-转谱线作标准进行。譬如: H_2O 、 CO 、 CO_2 、 HCl 、 HBr 、 NH_3 、 CH_4 、 N_2O 等标准物。这是由于这些振-转谱线可从理论上加以计算得到。在近红外区是利用 Hg 、 Cd 、 Zn 、 Rb 等原子的发射谱线。而远红外区则利用 H_2O 的转动谱线作标准。但上述物质只包括一个比较小的光谱范围且校正手续麻烦。

通常都使用操作简便且宜保存的聚苯乙烯薄膜进行波数或波长的校正,其吸收谱带的位置列入表3-2中。

此外,对于 400cm^{-1} 以下的波数校正,经常使用聚四氟乙烯薄膜在 202cm^{-1} (波长为 49.505μ) 处的锐谱带进行。茛(indene)在 $3930\sim 696\text{cm}^{-1}$ 范围内有77个较锐的吸收谱带,也可用来校正 $1\sim 2\text{cm}^{-1}$ 分辨率仪器的波长,其吸收谱带的波数见表3-3

对于分辨率在 1cm^{-1} 以下的精密型红外分光光度计的波数校

表 3-2 聚苯乙烯吸收谱带的波数和波长*

编 号	1	2	3	4	5	6
波数(cm^{-1})	3062.0	3027.0	2924.0	2850.7	1944.0	1801.6
波长(μ)	3.2658	3.303	3.4199	3.5079	5.1440	5.5506
编 号	7	8	9	10	11	12
波数(cm^{-1})	1601.4	1494.0	1154.3	1028.0	906.7	698.9
波长(μ)	6.2445	6.6934	8.6632	9.7276	11.0290	14.3081

* 光栅红外分光光度计测定的结果

表 3-3 茚的吸收谱带的波数(cm^{-1})

3926.5	2558.5	1825.5	1106.4
3900.7	2525.9	1796.9	1067.9
3797.5	2490.3	1738.2	1018.6
3747.5	2465.6	1686.0	972.0
3656.7	2439.5	1661.5	947.2
3610.0	2379.0	1609.6	942.3
3455.0	2304.8	1587.7	914.8
3297.0	2271.5	1574.3	861.3
3139.5	2258.0	1553.3	830.5
3110.0	2243.7	1493.2	765.4
3068.5	2223.0	1457.8	730.1
3025.6	2172.8	1393.2	718.2
3015.0	2135.8	1361.3	692.8
2943.8	2113.5	1332.5	
2887.0	2090.2	1312.5	
2812.0	2049.6	1287.8	
2771.0	2027.4	1263.8	
2718.0	1943.2	1226.2	
2673.7	1915.0	1205.2	
2622.3	1884.5	1166.2	
2598.6	1856.7	1154.5	
		1122.7	

正，大都采用已知气体的振-转吸收谱带位置来进行，比较实测值与文献值，可确定仪器波数（或波长）的偏差大小。这些气体是HCl、NH₃、H₂O、其有关吸收谱带的标准值已收集在“Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared spectrometers” (London 1961) 一书中。

第十节 仪器的设置和性能检查

一、仪器的设置

红外分光光度计是由光-电-机系统所组成的光学分析仪器，对安装环境有如下要求。

1. 防湿和恒温

由于在光学系统中使用的检测器窗口，大都是易潮解的KBr或CsI，若单色器内湿度超过50%以上工作时，湿气就会浸蚀窗口，使之潮解变为不透明，检测器灵敏度大大降低。而作为棱镜的材质，又是怕湿的NaCl、KBr、CsI。棱镜的折射率因温度而异，温度的波动不仅影响棱镜的色散亦影响波数的精度，因而在一些仪器上将单色器部分单独恒温恒湿。但使用的样品池窗片仍为怕湿的NaCl、KBr等，故从获得高质量的红外光谱和延长仪器使用寿命的角度出发，还是采用恒温恒湿装置进行空调为宜。

2. 防震

仪器的检测器都是怕震的，特别是在受到较大震动时，检测器窗口易脱落，造成漏气，使其灵敏度降低，以至无法工作。而正在工作的红外光源也易受振动降低使用寿命，甚至电子系统也会因振动而使电子管工作不正常，所以应将仪器设置在防震的台面上和振动甚少的环境。

3. 防电磁干扰

仪器使用的电源应远离火花发射源，而不要与耗电量大的设备在一起，尤其近旁不允许有大功率的变压器。这是由于红外检测器所接受的信号只有 10^{-9} V（伏特），极易受干扰。电源电压波动也会使仪器工作状态不稳定，因而要采用电源稳压装置并有良

好的专用地线。

4. 防尘和防腐

仪器的光学部件和电子元件落上尘埃，都将使仪器工作状态变坏，特别是有腐蚀性气体，会造成镜面受蚀而降低反射率，影响仪器的性能和使用寿命，而大量的溶剂蒸气和二氧化碳气均可导致记录光谱的不正常。

总之，红外分光光度计最好应放置在一个环境清洁、无振动、无电磁干扰的恒温恒湿的实验室中。

二、性能检查

各类型的仪器均具有一定性能指标，在出厂前都经过调试和性能检查，并附有检查结果报告书。用户按装好仪器后，应按其说明书进行复检和必要的调试，使其仪器性能处于较佳状态，一般性能检查前，应确认仪器能正常运转并在整个试验过程中，放大器增益采用正常增益即笔楔系统能给出适当的响应。其性能检查指标有以下10项。

1. 杂散光

非测定所需要的光都统称为杂散光。它在仪器测量上造成的直观结果是透过率基线 (I_0) 不准，特别对定量分析影响较大。一般是在某一波长范围利用不透明的一定厚度的物质进行测定，如有杂散光存在，就可在记录纸上反映出其数值。但要非常准确的测量是困难的，这是因为任何波长处的杂散光使用试样测出的数值，还受试样在整个波长范围内吸收性质的影响，因而只能作为近似的修正值，来估计在该波长处透过率的测量误差。

常用测量杂散光的物质如表 3-4。杂散光值可按仪器测量该项指标予以衡量。

测试时，首先使笔处于平衡状态，而后精确的调节 0% 和 100%，使其与记录纸上的 0% 和 100% 线完全重合，而后将试样放置在样品光束中，按表 3-4 所规定的波数范围，扫描记录 0% 透过率，其记录纸上的透光率值即为杂散光。一般仪器的杂散光应不超过 1~2%。

表 3-4 测量杂散光的材料和波数

材 料 和 厚 度	波 数 (cm^{-1})
玻 璃 板(2mm)	1900~1000
氟化锂板(5mm)	1800~600
氟化钙板(5mm)	750~400
氯化钠板(10mm)	450~200
溴化钾板(5mm)	250~200
溴化铯板(5mm)	200以下

2. 检测器的能量输出

检测器能量输出大小是关系到仪器能否正常进行工作。输出大小主要由检测器的灵敏度和光学系统的调整以及狭缝程序选择是否恰当所决定。能量输出宜在长波 (14μ 以上) 进行为佳, 并要避开水和二氧化碳的吸收区。在测定前应准确地调好100%线, 在单光束状态下, 加 $0.03\mu\text{V}$ 的测试讯号, 读出笔示出的百分透过率, 代入满刻度能量输出公式 (3-7) 中:

$$\text{满刻度能量} = 0.03 \times T\% \quad (3-7)$$

式中 $T\%$ ——百分透过率。

若其能量输出大于 $0.15\mu\text{V}$ 即 $T\%$ 小于20%以下, 则可确认检测器能量输出合格。

3. 狭缝程序

狭缝程序是表明仪器缝宽自动调节机构在不同波长, 落到检测器上能量是否大致相等的状况的一个指标 (缝宽是依据光源辐射能分布与波长的关系而设计的)。狭缝程序不良将造成笔楔响应不正常和分辨率的降低。检定狭缝程序是采用单光束操作, 并加 $0.03\mu\text{V}$ 测试讯号, 画出大气吸收曲线。而其测定结果除了大气中的水蒸气和二氧化碳等吸收外, 在全波段范围内背景曲线的最高透过率值与最低透过率值之比应小于2。有的仪器亦用与基线偏离程度来表示这一性能指标。如规定基线偏离程度 (最大和最小两点), 不超过20%透光率。

4. 分辨率

分辨率是表示仪器分辨极为靠近（即波长或波数相差很小）的两相邻光谱带的能力，它除与仪器色散系统的色散能力、光学系统的象差，狭缝弯曲，检测器性能等这些仪器固有的因素有关外，主要可供选择的因素为狭缝宽度，扫描速度。光谱狭缝宽度愈小，其分辨率愈高。但狭缝宽度变小，会造成到达检测器能量减弱，降低信噪比（S/N）。为了增大能量，虽然可提高放大器增益，而噪音也会按比例的增加，其结果会使某些小的吸收谱带被淹没了，因此在实际操作时，要通过增益和频宽（响应）的配合来改善信噪比，并降低扫描速度等来提高光谱的分辨率。当然棱镜和光栅的色散能力是决定仪器分辨率的首要因素，而狭缝宽度和扫描速度（受记录系统响应速度的限制）对仪器分辨率亦有明显的影响。此外，检测器能量的降低，系统噪声的增加都会造成分辨率的下降。可见分辨率是衡量仪器性能的一个重要标志。

一般依据仪器的给定条件，选择大约 25μ 左右厚度的聚苯乙烯膜和在10厘米气体池中充以15毫米汞柱压力的氮气，于某些波数附近分辨出的谱带个数和谱带深度来决定仪器的分辨率。

例如对棱镜(NaCl)和简易光栅的仪器，当使用聚苯乙烯薄膜时，要求在 3000cm^{-1} 附近能分辨出 3061cm^{-1} 、 3027cm^{-1} 、 2924cm^{-1} 、 2851cm^{-1} 四个峰，且 3061cm^{-1} 和 3027cm^{-1} 间的分辨深度应在3%以上；而 2924cm^{-1} 和 2851cm^{-1} 的分辨深度应在8%以上， 1602cm^{-1} 和 1583cm^{-1} 间的分辨深度在9%以上。使用氮气时，在 1000cm^{-1} 附近能分辨出 951.8cm^{-1} 和 948.3cm^{-1} 的两个吸收峰。对高分辨的仪器，使用聚苯乙烯薄膜时，在 3000cm^{-1} 附近能分辨出 3104.0cm^{-1} 、 3082.6cm^{-1} 、 3062.0cm^{-1} 、 3026.0cm^{-1} 、 3002.5cm^{-1} 、 2924.0cm^{-1} 、 2850.7cm^{-1} 7个峰， 1601.4cm^{-1} 和 1583.1cm^{-1} 间的分辨深度在15%以上。使用氮气时，能分辨开如 1013.20cm^{-1} 和 1012.45cm^{-1} 的两个吸收峰。

5. 100%透过率线性

100% 透过率线性是衡量参比光束和样品光束对消情况的尺度。若两光束平衡，则所得的 100% 透过率线将不出现大气中水

蒸气和二氧化碳的吸收，即 100% 透过率线是一直线。也就是说在全波段扫描时，所给出的透过率与波数（或波长）无关。它依赖于光学系统的对称性，并能反映出光路的调整质量。若两光束对消不足或过剩时，在扫描过程中，光楔就要改变参比光束的通光面积，使之与样品光束取得平衡。这样记录笔画出一条非直线，出现了较大偏差，而大气中水蒸气和二氧化碳的吸收将伴随出现。

测量 100% 透过率线性时，首先关闭两光束，调整好电平衡后，再打开两光束，转动 100% 调节钮使记录笔移至 95% 透过率处，记录全波段扫描情况。一般在全波段允许偏离不超过 $\pm 2\%$ ，而在二氧化碳 (2300cm^{-1} 和 670cm^{-1}) 和水蒸气 ($2000\text{cm}^{-1} \sim 1350\text{cm}^{-1}$) 的吸收区不允许超过 $\pm 1\%$ 。

6. 波数重复性

波数重复性关系到仪器工作的可靠程度。它是指重复扫描某一物质的红外光谱时，吸收谱带波数的重复性而言的。除与仪器质量有关外，亦受操作条件的影响。要想获得良好的波数重复性，就必须有稳定的电源和恒定的室温，特别要保证单色器的恒温尤为重要。放大器没有过大的噪声和干扰，记录系统和机械系统所造成的机械位移误差要尽可能的小。否则都会把波数重复性变坏。

按仪器规定的操作条件，采用聚苯乙烯薄膜，重复扫描 2~3 次（在同一张记录纸上），观察某些吸收谱带位置变动情况，确定波数重复性。一般的红外分光光度计规定波数重复性 $4000\text{cm}^{-1} \sim 2000\text{cm}^{-1}$ 为 2cm^{-1} ， $2000\text{cm}^{-1} \sim 200\text{cm}^{-1}$ 为 1cm^{-1} 。

7. 波数准确度

波数准确度用样品吸收谱带的标准值与波数记数器的示值（或记录纸上的读数）之差来表示。影响波数准确度的因素较多，诸如棱镜顶角和波长凸轮的制造误差，记录纸伸缩（当在记录纸上读数时），传动系统的制造误差、记录笔起始位置，温度变化对棱镜折射率的影响等等。这些误差来源，有的在制造上加以

限制, 有的通过调整予以减少或消除, 有的在使用时予以注意, 以减少对测定的影响。

较常使用已知吸收谱带波数的聚苯乙烯膜和聚四氟乙烯膜来核对波数的准确度(可参阅第九节)。在各波数区的误差, 必须在以下的范围内。

$4000\text{cm}^{-1}\sim 2000\text{cm}^{-1}$	$\pm 5\text{cm}^{-1}$ 以内
$2000\text{cm}^{-1}\sim 700\text{cm}^{-1}$	$\pm 2.0\text{cm}^{-1}$ 以内
$700\text{cm}^{-1}\sim 200\text{cm}^{-1}$	$\pm 2.5\text{cm}^{-1}$ 以内

8. 透过率的准确度

透过率的准确度实际上就是百分透过率的线性误差。它是在固定波数上来考察的。透过率的线性决定了测光的准确度。当仪器调节在最佳状态时, 它主要取决于光楔制造质量和杂散光。理想的光楔其透过率应呈均匀的线性变化。光楔的变形或沾污都会影响透过率的线性, 因而光楔在使用过程中要作为光学原件那样加以精心维护。但透过率较难测量, 较准确的方法是利用一精确刻制的扇形片放在样品光束中, 用马达使之转动, 将记录的透过率值与真实值比较。亦有用已知透过率的筛网放在光路中测定。但一般在实验室中较多的采用一个十进位电阻箱插入测试讯号的方法加以测量的。

由于是单光束的工作方法, 其准确度受到辐射源稳定度以及参比光束中大气吸收率变化、检测器灵敏度的非线性影响, 测量准确度低于1%。一般选用精度为 $\pm 0.1\%$ 的 200Ω (欧姆)标准电阻箱接入测试讯号电路中, 调好0%位置, 选择适当的缝宽和测试讯号挡, 使记录笔由0%~100%移动满刻度。每改变 2Ω (欧姆)相当于1%透过率。测量时, 增益应适当, 限制噪声在0.25%以下。比较透过率改变值与真实值是否一致, 就可测出透过率的准确度。例如有的仪器则规定透过率在0%~20%区间不大于 $\pm 1.5\%$, 20%~30%区间不大于 $\pm 1.0\%$, 40%~60%区间不大于0.5%, 70%~100%区间不大于 $\pm 1.0\%$ 。

9. 透过率重复性

透过率重复性是指重复扫描某一物质的红外光谱时，各吸收谱带的透过率的重复性而言的。它直接与光楔位置的重复性以及光学系统和电子系统工作的稳定性有关。而操作条件选择不当，笔楔响应不好，相位调节不良等皆可影响透过率的重复性。这项指标比透过率准确度更重要，它的误差可通过作为被测样品的已知浓度的工作曲线予以消除，因而获得良好波数重复性的条件对它也适用。测量时往往与波数重复性同时在一张记录纸上进行。其误差范围在0%~20%区间不大于 $\pm 1\%$ ；20%~70%区间不大于 $\pm 0.5\%$ ；70%~100%区间不大于 $\pm 1\%$ 。

10. 噪声

在一个光谱记录中，噪声表现为光谱曲线上出现频繁的小幅度的不合乎样品透过率变化的干扰信号。它直观的结果使记录计扫描出的线不完全平直。测量时，需将仪器固定在某一波数不动（一般用 1200cm^{-1} 附近，这里没有水气和二氧化碳的吸收），将笔调至90%透过率处，扫描5分钟，使峰与峰之间噪声不超过2%。

以上10项是红外分光光度计性能检查的项目。但由于各种型号的仪器性能有所差异，因而性能检查指标也不尽相同，可根据各自说明书进行。

第十一节 附属装置

一、红外显微镜

在红外分析中，有时遇到需要测量象小的结晶、纤维那样的微小试样或微量样品的红外光谱时，用一般的测量方法（对色散型仪器而言）是不能获得其红外光谱，而必须借助于与红外显微镜并用（可测出 $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{g}$ 的样品）。

红外显微镜是通过聚光系统将光源象缩小，照射到微小试样上，而后将透过光以大致相同的倍率放大射入入口狭缝的装置。其缩小或放大倍率 M 可用式（3-8）表示。

$$M = \frac{\text{物镜的孔径}}{\text{分光器的孔径}} \quad (3-8)$$

M通常为8~10，决定了可测定时的最小试样。红外显微镜分为反射式和透射式两种（图3-22，3-23）。

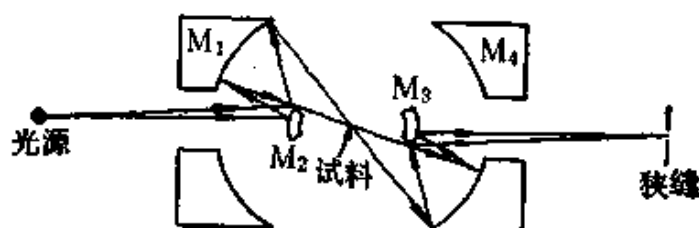


图 3-22 反射式红外显微镜

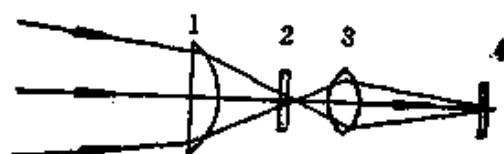


图 3-23 透射式红外聚光器

1—凸透镜；2—试样；3—凸透镜；4—样品象

透射式能量利用效较高，适用于微量液体样品的测定，但由于采用透镜聚光会引起象差，而透镜又是由易潮解的KBr和感光易变黑的AgCl镀膜，因而大多采用西瓦次齐（Sedwarzschild）反射式红外显微镜（如图3-22）。它适于测量晶体和纤维样品。但这种反射式红外显微镜能量利用率低。为了改进能量利用率采用椭球面镜所组成的放大系统（如IR—450型红外分光光度计附属的I型红外显微镜）。

红外显微镜放在光源和入射狭缝之间，参比光束可用同样的光学系统补偿。由光源来的辐射都集中在微小试样上，使试样温度升高（可达70℃），这样会造成熔点低或易升华样品不易测定的困难。为此有的仪器将红外显微镜安装在出口狭缝和检测器之间，以避免过热现象的产生。

使用红外显微镜测定试样时，结晶可利用原晶体或用切片机沿其晶轴方向切开所需的厚度或负载在AgCl、KRS—5薄的结晶板上进行测定。纤维状的样品按其原样或做成一束纤维进行测定。粉末样品最好用KBr固体压片法（用微量KBr压片成形器或在一般的KBr压片成形器上，剪 $\phi 13\text{mm}$ 的滤纸的中央开一个长方形孔洞，将样品放在滤纸孔洞中进行压片）进行测定。液体样品可用AgCl的小圆柱体作成的微量池或用NaCl、KBr作成微型孔穴槽进行测定。气体样品也可用KBr粉末吸收，而后压片进行测定。

二、红外偏振器

对于任何一种透明的电介质，都可以找到某一入射角 θ ，在这个角度下入射时，反射光是全偏振光，而折射光是部分偏振光。这个角度值取决于物质的折射率 n ，可用式（3-9）表示。

$$\tan\theta = n \quad (3-9)$$

式中 θ ——入射角（称为布斯特（Brewster）角）。依据这一原理可制成反射型和透过型的偏振器。但反射型偏振器用于分光装置中有许多缺点。一般很少采用。目前绝大多数红外偏振器都是透过型的。其透过材料主要有Se、AgCl和KRS-5。为了提高其偏振度，采用多片膜片且组成排列方式一定的偏振器。图3-24是硒（或氯化银）的偏振器结构图（采用楔形膜片是为了减少杂散光）。

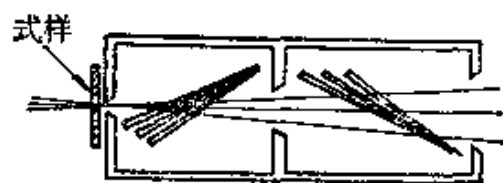


图 3-24 透过型偏振器

其中以硒膜堆的偏振器的偏振特性最好，但硒膜堆易破碎。氯化银薄板虽然可以克服硒膜堆的缺点，但遇紫外光易变黑，需贮存暗处。现在多采用由4片KRS-5薄板作成 $\times$ 形排列的偏振器。此外，新近

发展起来的一种线栅偏振器。它是依据波长在一个透光的材料上用光刻的方法刻划上许多等距离平行的沟而成的偏振器。当其光

栅常数小于光栅狭缝的入射光波长的 $1/4$ 时, 则电矢量方向垂直于光栅狭缝的入射光可以全部通过, 但电矢量方向平行于光栅狭缝的光则被反射, 从而获得偏振度大于98%的偏振光。这种线栅偏振器体积小, 转动灵活, 结构简单。它可以放在扇形镜和单色器之间的某个适当光路中, 使得在测定样品二色性时, 既可消除仪器本身的固有偏振作用 (特别是用光栅作色散元件的仪器) 带来的误差, 从而使样品的偏振光谱测定大为简化, 线栅偏振器只要用旋钮把偏振器带入光路中即可进行测量, 成为红外偏振器的发展方向。

红外偏振光通过光各向异性薄膜或晶粒时, 若红外偏光的电矢量与样品中基团振动偶极矩改变方向平行时, 则基团谱带有很大的吸收强度。若红外偏振光的电矢量与样品中基团振动偶极矩改变方向垂直时, 则基团谱带有最小的吸收强度。把红外偏振光通过样品时, 依据偏振面的方向而吸收强度发生增减变化的现象, 称为红外二色性。因而利用红外偏振器可研究单晶结构、高聚物的立规度、纤维及拉伸高聚物薄膜的取向等。

三、红外衰减全反射装置 (A. T. R)

红外衰减全反射装置是利用光线由光密介质射入光疏介质, 若入射角大于临界角时, 光线将在界面上发生全反射现象的原理而制成的。但实际上光栅发生全反射现象时, 光线要稍许穿入反射表面之下 (穿透深度在 5μ 以下) 才反射回来。如果与光密介质

(高折射指数的晶体) 接触的光疏介质 (低折射指数的样品) 对光线有选择吸收时, 则穿入反射表面之下的光线因被光疏介质吸收而减弱, 从而全反射光在选择吸收波长处能量被衰减, 所得反射光谱也具有吸收光谱的特点, 其差别仅在于光线两次通过样品。这可由图3-25看出。

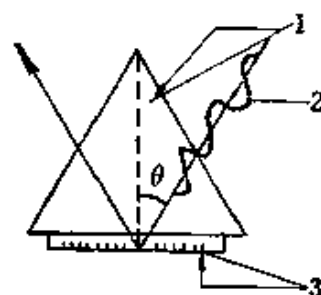


图 3-25 红外衰减全反射原理示意图

1—棱镜; 2—一次全反射; 3—试样

红外衰减全反射装置所使用的光密介质都是高折射指数的KRS-5和锗晶体。但一次反射所获得的样品全反射光谱的谱带较弱，为此采用多次内反射，来获得较强全反射光谱，因而将红外全反射装置亦称为多重内反射装置（MIR）。

目前使用的多重内反射晶体为板状，大小约为 $50 \times 20 \times 2$ 毫米，反射次数约为 25 次左右。图 3-26 给出多次内反射晶体的示意图。

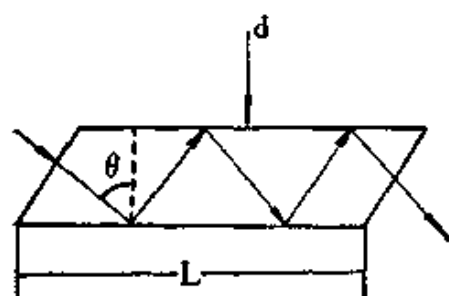


图 3-26 多次内反射晶体的示意图

多次内反射晶体的反射次数可由式 (3-10) 来决定。

$$N = \frac{L}{d} \cos \theta \quad (3-10)$$

式中 N ——反射次数；

L ——多重内反射晶体的长度；

d ——多重内反射晶体的厚度；

θ ——入射角。

由式 (3-10) 可以看出，样品吸收与反射次数成正比。样品吸收弱，可用反射次数多的MIR板，或在MIR板两面放置样品。样品吸收强的可用反射次数少的MIR板。但都应尽量保持样品与MIR板的紧密接触，以提高接触效率，获得较强的全反射光谱。当然也可增加MIR板的长度和减小MIR板的厚度。但一般多是从选择入射角去考虑。入射角可选取 30° 、 45° 和 60° （用可调节的），绝大多数是选用 45° 。而入射角 θ 与穿透深度有关，并受许多因素影响。其穿透深度可用式 (3.11) 表示

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi[\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}} \quad (3-11)$$

式中 d_p ——穿透深度；

λ_1 ——MIR板中的波长；

n_1 ——MIR板的折射率；

n_2 ——样品的折射率，

θ ——入射角。

由式(3-11)看出，在长波时穿透较深，因而全反射光谱在短波与长波反射率不相同。为了获得较好的全反射光谱，必须选择MIR板折射率要大，否则会引起吸收谱带畸变。而入射角的选择还要依据测定物质的折射率来决定。在实际测定时，要反复调整入射角，直到吸收谱带形状正常且有最大的吸收为止（同时要考虑试样与MIR板的接触效率）。此时的入射角称为最适入射角。为了提高试样与MIR的接触效率，获得较好的红外全反射光谱，应尽可能使试样表面光滑，试样面和MIR板的反射面要尽可能地接触严密。若有不接触部分，最好选用与MIR板的折射率相近的流体将空气层置换。

红外全反射装置是利用反射光谱的测定方式，但可获得与吸收光谱同样的全反射光谱，因而它具有许多特点，极大地扩展了红外光谱法的应用范围。诸如对不溶、不熔和粉碎困难的弹性物质（加硫橡胶、合成革、热硬化的树脂）的测定。难以用薄膜法测定的各种原形的高分子厚膜和板，各种金属表面的涂层，纤维与纸张等表面处理剂、粘接剂的鉴定以及表面老化的研究等都具有新的特色。其次，由于水的红外全反射光谱较透过光谱弱很多，而MIR板又是对水溶解度甚小的KRS-5，所以用红外全反射光谱法测定各种水溶液的报道也逐渐增多了。最后还应指出，它是完全的非破坏分析（透过法测定虽然也是非破坏分析，但由于进行样品处理有可能改变样品的形态），这对贵重物品的鉴定是非常有利的。

第四章 试样的调制方法

测定试样的红外光谱时，必须依据试样的状态，分析的目的和测定装置的种类等条件，选择能够得到最满意的结果的试样调制方法。若选择的试样调制方法不合适，也就不能充分发挥测定的效力，甚至还可能导致错误的结论，因而不能轻视试样的调制方法。就其试样调制方法的重要性而言，它仅次于决定研究结果的分光装置。这是因为要获得一个良好的光谱记录，除了与仪器性能有关外，还受到操作技术的影响。而在操作技术中，一是试样的调制技术，一是光谱的记录条件。试样的调制过程，虽然不应引起化学变化，但可能引起某种物理变化（如聚合态的改变等），造成试样光谱的变化。要想对试样光谱做较精细的研究，除了以光谱本身加以推断外，而在其试样的调制过程中，亦需加以注意和预防。下面将对试样调制方法及其有关的问题作一介绍。

第一节 试样的精制和前处理

一般对试样中微量不纯物不需进行精制处理，其主要原因是红外灵敏度低。如果不纯物含量超出0.1~1%，就需精制除去杂质。而对混合物的定性分析，亦应尽可能的减少组分数。

常用的精制和处理方法，可依据试样的状态和性质，采用重结晶、精馏、萃取、柱层析、薄层层析和气液制备色谱等分离精制手段进行。在此过程中应防止试样的污染、变质（发生化学反应）以及水分的混入和相态结构的改变等。

第二节 池（试样容器）

一、池的窗板

选择窗板的种类，一定要根据所测定的波长透明度、机械强

度、稳定性（指与试样不反应）和经济性来考虑。较常用的池窗板的种类和性质列于表4-1中。

表 4-1 窗板的种类和性质

窗板的种类	波长范围(μ)	对水的溶解度(克/100克水, 20℃)	其他的特征
玻璃	~2.5	不溶	依据种类不同多少有些差别
石英	~4.0	不溶	
LiF	~6.0	0.27	
CaF ₂	~9.0	0.0016	机械强度不好, 易断裂
NaCl	~16.0	36.0	
KBr	~25.0	54.0	同上
AgCl	~23.0	0.00015	极柔软, 反射损失大, 遇光黑化
KRS-5	~40.0	0.05	极柔软, 反射损失大, 易着色, 有毒
CsBr	~40.0	124.0	比KRS-5反射损失小, 无色
CsI	~53.0	44.0	

二、池的种类

红外测定用的试样池分为液体池和气体池两大类。

(一) 液体池

它可分为厚度一定的密封固定池和依其垫片可自由改变厚度的可拆池（或称分解型池）。此外还有用微调螺旋可连续改变厚度的密封可变池以及其他的特殊池（如微量池, 加热池、低温池）等。

1. 固定池

它用于易挥发性液体和溶液的定性或定量分析。其结构如图4-1所示。

将一定厚度的垫片夹在抛光的两枚窗片之间, 带孔窗片放在上面, 窗片与金属池架接触部分垫以氯丁橡胶或聚四氟乙烯垫圈, 用四个螺丝将其固紧而成。密封塞是聚四氟乙烯的。垫片采用铅箔（厚度为0.03~0.5mm）。为了保持其密封性, 铅箔需经过汞齐化处理。其方法是首先在300ml烧杯中, 放入140ml蒸馏水, 加入10ml冰醋酸, 经充分搅拌混合而成稀醋酸。将铅箔用

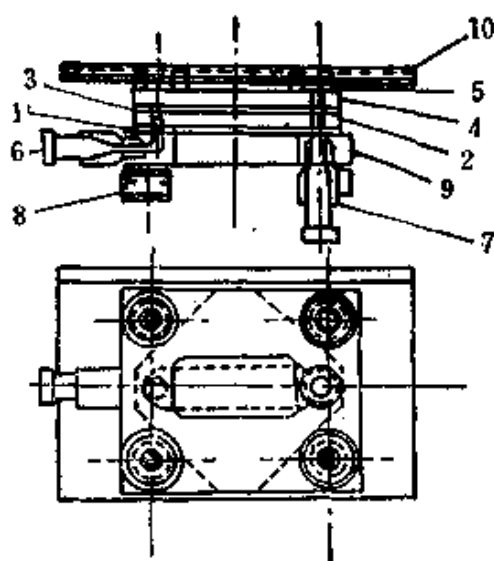


图 4-1 固定池

1—垫片；2—池窗片；3—间隔片；4—池窗片；5—垫片；6—插塞；7—试样注入口；8—固定螺丝；9—池架；10—池架

浸有丙酮或四氯化碳的脱脂棉擦净，去掉所有油脂，擦时要小心，不要将铝箔弄弯。而后放入稀醋酸溶液中，加入2~3滴水银，待2~3分钟后，轻轻擦在铝箔上的水银，使其水银形成的汞齐全部分布在铝箔的表面上（用镊子夹住脱脂棉轻擦）。然后再用水冲洗铝箔的两面，洗后放置90分钟，并用适当的盖子遮盖起来，防止灰尘等落在汞齐化的铝箔上。使用铝箔时，如发现有潮湿，可用棉球吸掉，而后将铝箔放在一块干净的玻璃板上，灰尘用棉球擦干净，就可以放在两枚窗片之间，按对角线方向，交替

将四个螺丝逐渐固紧（注意不要用力过猛或拧得螺丝过紧以防窗片破裂）。但固定池的厚度往往比原来给定的厚度的垫片薄。这是由于按装时受压缩所致。因而在实测时要进行层厚的测量（请参看第七章）。对不使用的汞齐化的铝箔，可贮存在以氯仿作溶剂、乙醇作稳定剂的溶液中。但在使用前必须将已汞齐化的铝箔先经脱水处理而后才能使用。

2. 可拆池

它用于高沸点和粘稠性液体或分散在石蜡油中的固体样品的定性分析。其结构如图4-2。

将一枚池窗片放在后框池架上，放上所需厚度的铅隔片和试样，用另一枚池窗片盖上，并把前框池架放上，而后用螺丝固紧（窗片与池架接触部分最好垫上薄橡胶垫或1mm厚的铅隔片，以防用螺丝固紧时压裂窗片）。如果两池窗片之间的厚度小于0.015mm以下，可借助池窗片间的毛细作用（或附着力）保持

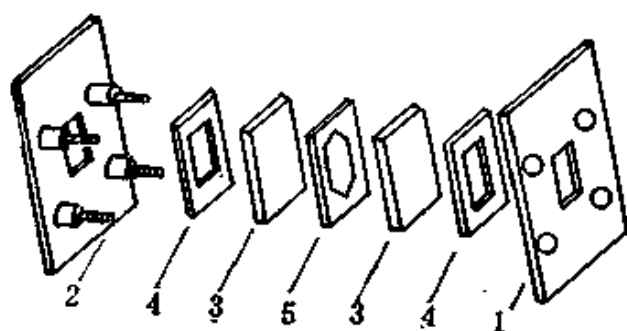


图 4-2 可拆池

1—前框；2—后框；3—红外透光窗片；4—橡胶垫；5—间隔片

住池窗片间液体层，而形成一薄液膜进行测定。这种液膜可根据试样的粘度，通过固紧螺丝进行微小的调节，以获得满意的试样光谱。但由于液膜或用铅隔片所获得的液体层的再现性差，一般不用在定量分析上，即使很慎重的加以处理，其误差也达5%，所以它主要用于定性分析上，亦有助于半定量分析上。对于高沸点粘稠液体如树脂亦可直接将其涂在一枚池窗片上，放在池架上固定，进行定性测定。总之，要依其试样的性质加以处理。

3. 可变厚度池

这种液体池是使一池窗片固定在池体上，而另一池窗片可借助转动测微螺旋使层厚发生从0~1.5mm的连续改变，分度为0.0001mm，它的结构如图4-3。

可变厚度池主要用在定量分析时，作补偿池用，用以消除非分析组分的吸收。例如用双光束仪器在测溶液时，为了得到溶质的光谱，在参比光路中用可变厚度池，放入溶剂，随溶质的不同浓度改变层厚来补偿溶剂的吸收，可获得满意的溶质光谱。如果试样是含有 n 个组分的溶液，可使其中某一种组分存在于参比光路中的补偿池（可变厚度池）的溶液中，以补偿掉此组分的吸收谱带。此外，它经常被用来测定一些易挥发性的低沸点试样的光谱。例如二氯甲烷的液体光谱，虽然可采用密封固定池，但由于

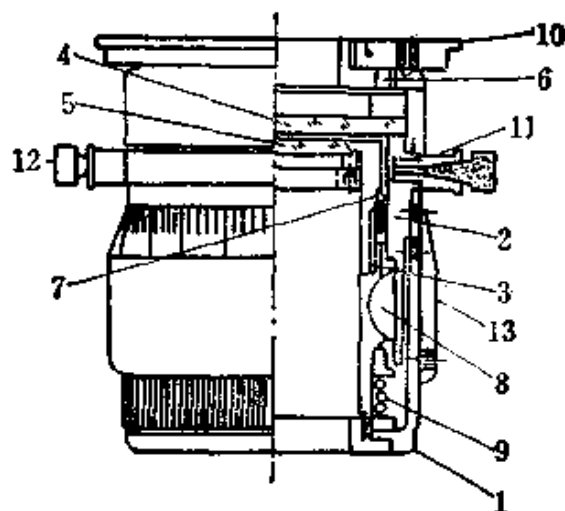


图 4-3 可变液体池

- 1—推进螺旋；2—支撑器的柱体；3—刻齿轮；4—标准窗片；
 5—活塞式窗片；6—平行性调节螺丝；7—聚四氟乙烯垫片；
 8—导向钥匙；9—弹簧；10—框；11—试样注入口；
 12—聚四氟乙烯塞；13—带刻度的套筒

固定池厚度较大（一般均在 0.1mm ），往往得不到满意的光谱图，而采用可拆池又由于密封性太差，也不能得到满意的光谱图。在此种情况下，采用密封可变厚度池，就可方便的获得满意的二氯甲烷的液体光谱。

4. 微量液体池

一般用 0.1mm 厚的液体池，其容积约为 $100\mu\text{l}$ 。如果将其间隔片的形状加以改良，并放在光束的焦点上，可以制成其容积小于 $20\mu\text{l}$ 以下液体池。特别是依据毛细管原理而充满的液体池（图4-4），由于缩小了池的“死空间”，可制成其容积为 $1\mu\text{l}$ 的微量液体池（厚度为 0.025mm ）。

利用这种微量液体池可方便的测定微量液体试样。例如用色谱法收集的小馏分的分析。

此外，尚有加热和低温的变温液体池，请参阅有关仪器的说明书。

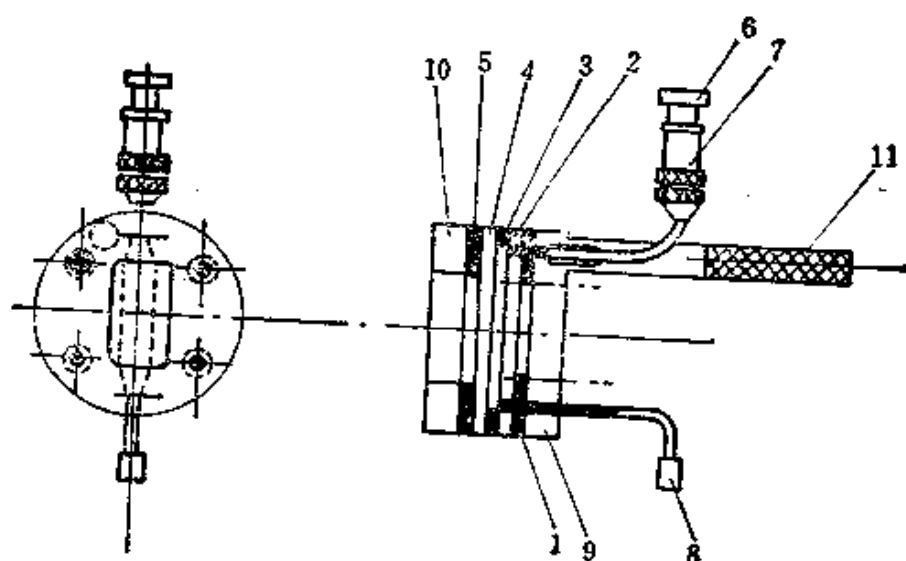


图 4-4 微量液体池

- 1—垫片；2—池窗片；3—间隔片；4—池窗片；5—垫片；
6—聚四氟乙烯塞；7—试样注入口；8—试样排出口；
9—池窗固紧板；10—池窗固紧板；11—手柄

(二) 气体池

气体或蒸气压高的液体以及固体和液体分解所产生的气体，皆可用气体池进行测定。最简单也最常用的气体池象图4-5所示。

一般其长度分为5cm、10cm的玻璃或金属制的圆筒，其两端用粘合剂（环氧树脂或阿贝松-W）和所需的窗片粘合，并在接近圆筒的两端装上两活塞，作为导入气体的进出口。但对高纯度物质中的微量不纯物的检出或对一些非常弱的吸收谱带的测定，为了增加取样效果，可采用象图4-6那样的多重反射的长光路气体池，其光路长度1~10m。

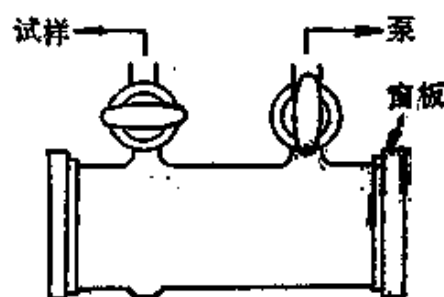


图 4-5 气体池

依据某些特殊测定的要求，也可制作其光路长度达数百米的多重反射气体池。它可以检出ppm级的成分。例如监测大气的污染成分的分析。

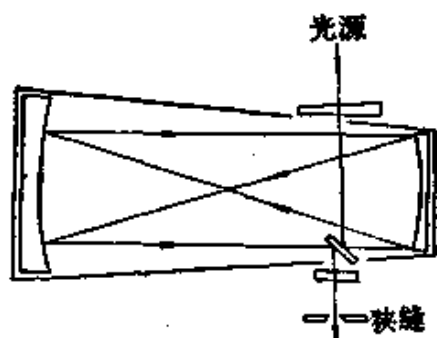


图 4-6 多重反射气体池

此外，为了便于更换发毛或破碎的池窗片而有可拆式的气体池；为了研究室温以上的气体光谱而有可加热的气体池；为了研究分子间的相互作用或吸收谱带的绝对强度的测定又有耐压的气体池等。

三、池的维护

1. 池板的磨光

由于长期使用，试样中的微量水，使窗片表面呈现坑洼或附着物，外界的湿气也会使窗片发雾，都会影响透光率的测定。即使利用耐湿的窗片，在操作过程中也往往造成不可避免的划伤或污染，所以必须对窗片研磨抛光。

一般仪器都带有池研磨用具（手动的或机械的），可根据窗片的性质，选用不同粒度的各种类型的抛光粉，进行粗磨和精磨（抛光）。其具体操作方法可参阅仪器说明书进行。

2. 池的洗净

池是否洗净是直接关系到测定结果的可靠程度。例如在前次使用时残留的试样和在洗净时残留有使用的溶剂、都可直接影响测定的结果，因此对池的洗净是必须慎重的进行。

对可拆池不仅要洗净窗片，而且间隔片亦要洗净，如果用石蜡油作溶剂，一般用有机溶剂冲洗很难洗净、还必须用滤纸或纱布之类的东西将其擦净（注意不要划伤窗片）而后再使用。洗净效果最可靠的检查方法，是将窗片放在红外分光光度计上测一测，由其吸收来观查是否洗净。

对固定池的洗净方法是先把试样用注射器抽出，而后用滴管把溶剂注入（一边注入，一边用注射器抽吸），反复洗几次，再用干燥空气冲吹（由真空泵吹入），待用。

对气体池的洗净方法是用非红外活性气体（氮气或经净化的

干燥空气) 冲吹, 待用。

3. 池的保存和操作注意

固定池或窗片在不使用时, 应保存在干燥器中。如若放在真空干燥器中, 最好在其进口用橡胶塞引入电线, 接上一个小火炮, 通电加热, 使干燥器内的温度略高于测定室的室温 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$, 这样在取出时可避免池窗片发雾。

洗净固定池时, 若是用真空泵吸吮太强, 或边注入溶剂边连续用泵吸, 要注意由于溶剂的蒸发, 窗片急冷使水蒸气凝缩而造成池窗片发雾或劈裂。

固定池的窗片污染时, 就必须将其拆开对窗片进行磨光修理, 再重新组装。对可能易污染窗片的试样(例如含少量水、低级醇或粘着性的试样), 应尽可能的使用可拆池。

再者, 用手拿固定池时, 不要用手全握特别要避免手掌的湿气与窗片接触, 防止池窗片发雾。

第三节 固体试样的操作法

因为固体试样是以结晶、无定形、薄膜、粉末、凝胶或板等各种各样的形式存在, 所以其调制的操作方法也是各种各样的。

一、加压锭剂法

(一) 碱金属卤化物的锭剂法

常用的碱金属卤化物主要有KCl、KBr, 它们在加压下呈现出所谓冷胀现象并在高压下变成可塑物, 在中红外区($400\sim 4000\text{cm}^{-1}$) 完全透明, 因而在红外光谱的测定上被广泛用于固体试样的调制。溴化钾、氯化钾质点间的空气, 必须抽空排出, 否则压力减小变污(不透明), 而且易裂发生散射。一般将固体试样 $1\sim 3\text{mg}$ 放在玛瑙研钵中, 加 $100\text{mg}\sim 300\text{mg}$ KBr或KCl, 混合研磨均匀, 使其粒度在 2.5μ (通过250目筛孔) 以下, 放入锭剂成型器中, 在 $2\sim 5$ 毫米汞柱的真空下, 加压($5\sim 10\text{t}/\text{cm}^2$) 5分钟左右即可得到透明的锭剂。对不易研磨的试样可溶在低沸点的有机溶剂中, 与KBr或KCl粉调成糊并研匀, 待全部溶剂挥

发为止（也可适当的用红外灯烘烤残存的溶剂），用与前述相同的步骤进行压片。

压片装置包括振动球磨、锭剂成型器，油压机和机械真空泵（可参阅仪器说明书）。

压好的锭剂放在试样光束中，在参比光束中放置KBr或KCl的锭剂，使其背景的吸收在85%以下。如果背景的吸收较强，可在参比光束中再放入光量衰减器予以调节。但在实际测定工作中，有的样品透明度较差，为了增加压片的透明度，减少光的损失，提高分辨率，可适当多加一些溴化钾或氯化钾，并适当增加压片的厚度来弥补吸收的减弱。

为了获得一张较满意的红外光谱图，除了考虑选择适当的光谱记录条件外，尚需依据试样的性质选取适宜的溴化钾或氯化钾的量。如果试样不含极性基团（如类固醇、生物碱等），可少加溴化钾或氯化钾量（1:100），对极性强的酯，酰胺等可多加溴化钾或氯化钾量（1:600）。其次，对不足1mg的试样，可在锭剂成型的圆盘（一般是直径为13mm）上放一张滤纸或卡片纸，并用刮脸刀片切成一个 $3 \times 10\text{mm}$ 的长方形孔（图4-7），将混合研磨好的溴化钾或氯化钾的试样放入长方形孔中，并在长方形孔的其余部分铺以研磨好的溴化钾或氯化钾均匀薄层进行压片。当然亦可采用微量锭剂成型器（直径为5mm或3mm）。

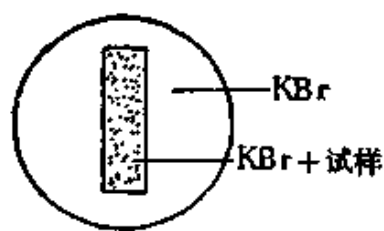


图 4-7 用集中法制作的KBr片

对于 μg 级的试样亦可采用超微量锭剂成型器（直径为0.5~2mm），但在测定时必须与透射式红外聚光器或红外显微镜并用。

最后还应指出，无论是碱金属卤化物锭剂法或后述的碘化铯的锭剂法，都应注意试样的水分。这不仅是水分能影响锭剂的透明度，而且会影响含OH、NH的化合物的判定，特别是给利用红外光谱研究氢键造成困难，因而尽量采用加热或冷冻的方法将

水除掉。而对于作为铈片的基体的溴化钾、碘化铯又易吸水潮解，且很难完全除掉，但可采用氯化钾和聚四氟乙烯，特别是聚四氟乙烯极易干燥，水分易完全除掉，且可获得很薄的铈片，尤其适用于研究试样的氢键光谱。

本法的优点

(1) 假若碱金属卤化物的精制和干燥是完全的话，则在 $2.5 \sim 25.0 \mu$ 范围内所测得的吸收光谱就是试样本身的吸收，这对试样的测定是非常方便的。亦即可消除糊剂 (mulling agent) 或溶剂的吸收干扰。

(2) 若能变成细的粉末，对所有的试样皆可用该法测定。但对在加压下一些能升华的试样则不适用。

(3) 若能注意试样粒度，减少光的散射，就可得到锐的吸收谱带。

(4) 由于铈片厚度，试样浓度皆可精确控制，因而也可用于定量分析 (采用内标法)。

(5) 使用的铈剂试样，可按其原样保存在干燥器中，再需要时可予以复测。

本法的缺点

(1) 与其他的调制法不同，需高价的铈剂成型器和油压机。

(2) 操作烦杂且需熟练，不如其他的调制方法快速简单。

(3) 试样粉末的粒度对吸收强度有影响。一般说粒度小吸光度大，随粒度变大吸光度变小，且变成不遵循比耳定律。因此在定量分析时，要求试样有均一的分散性，粒度要尽可能的小，并且使其调制条件均保持一致。事实上很难做到完全一致，因而用碱金属卤化物铈剂法作定量分析的精确度和准确度均不如溶液法。

再者，在压片过程中，应注意晶形的改变、部分分解、与水反应和异构化等异常现象。

(二) 碘化铯铈剂法

使用碱金属卤化物铰剂法只能测到 25μ 的红外吸收, 如若测定长波的红外吸收, 特别是测定无机化合物的红外光谱时, 不能用前法。一般采用碘化铯作铰片的基体, 它可测到 50μ 。其方法与前者相同。

二、糊状法

采用加压铰剂法测定固体粉末, 尽管试样粉末的粒度可控制在 2μ 左右, 但其散射损失仍较大, 为了减少光的散射, 选取与试样折射率相近的液体混合研磨制成糊膏, 其散射可显著的减小。通常的固体有机化合物的折射率为 $1.5\sim 1.6$, 而作为液体的分散介质, 主要有液体石蜡或称Nujol油 ($n_D=1.46$) 和六氯丁二烯 ($n_D=1.55$) 及氟化煤油。

一般取5毫克左右的试样放在小型玛瑙乳钵中, 滴上一滴石蜡油混合, 充分研匀 (试样粒度控制在 5μ 以下), 而后转移到可拆池的窗片上, 并将另一窗片盖上 (注意不要有残存气泡), 用螺丝固紧放在试样光束侧进行测定。在两窗片之间形成一糊状薄层, 故称为糊状法或称Nujol法。

试样的厚度可利用间隔片及其固紧程度予以调节, 并将可拆池放在书上以模糊看见字为宜。而对试样和分散介质的混合比, 应根据不同的化合物而有所不同。通常在 5μ 附近都不应显示吸收, 调节参比光束侧的光, 使其透过率在 $90\sim 100\%$, 而对含有 $O-H$, $C=O$, $C-O-C$ 键的化合物, 其最强吸收谱带应控制其透过率在 $5\sim 15\%$ 较好。

本法的优点

(1) 凡能变成细的粉末试样, 都可用该法进行测定, 尤其对溶液法没有适当溶剂的试样更为有效。

(2) 试样调制容易且快速

(3) 石蜡油在中红外区只显示出四个吸收谱带 (图4-8)。但石蜡油是一种精制过的长链饱和烃, 不能用作测含有饱和 $C-H$ 键的化合物的糊剂, 可利用六氯丁二烯 (图4-9) 代替石蜡油作糊剂, 两者互为补充, 就可获得试样在中红外区的完整图谱。

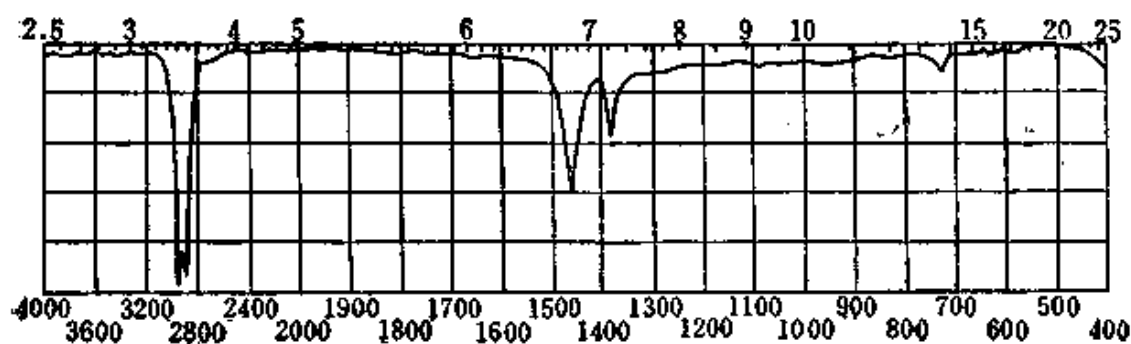


图 4-8 石蜡油 (Nujol) 的红外光谱

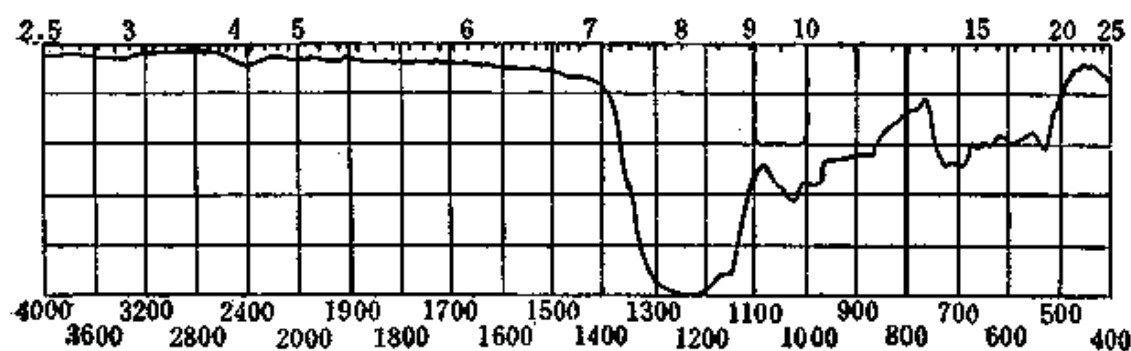


图 4-9 六氯丁二烯的红外光谱

亦可采用氟化煤油 (图4-10) 代替六氯丁二烯作糊剂的。

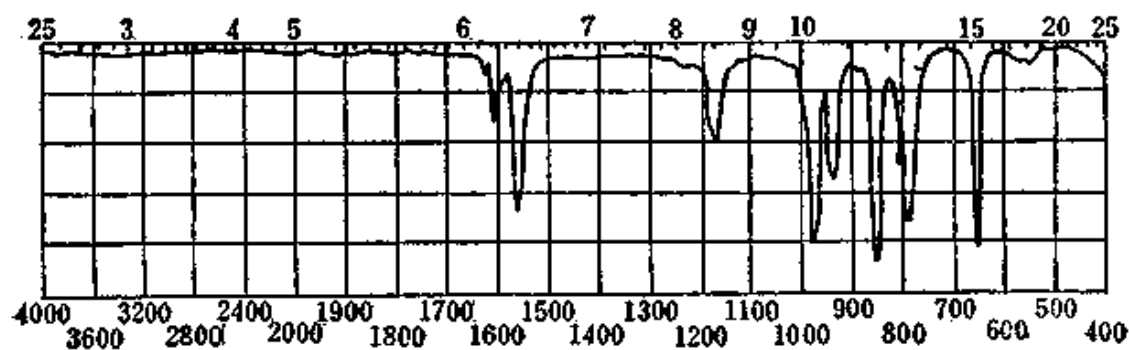


图 4-10 氟化煤油的红外光谱

本法的缺点

(1) 少许的调制条件的差别(试样的粒度、与石蜡油的混合比、试样层的厚度等的变化),可引起吸收谱带的强度和宽度的改变,所以重复性不好,很难用于定量分析。

(2) 对不可能变成微粉末的试样是无能为力的。而对非常坚硬的物质和某些粘着性、柔软性、弹力性的试样,多数场合也不能得到满意的光谱图(可采用溶液法和全反射法)。

三、溶液法

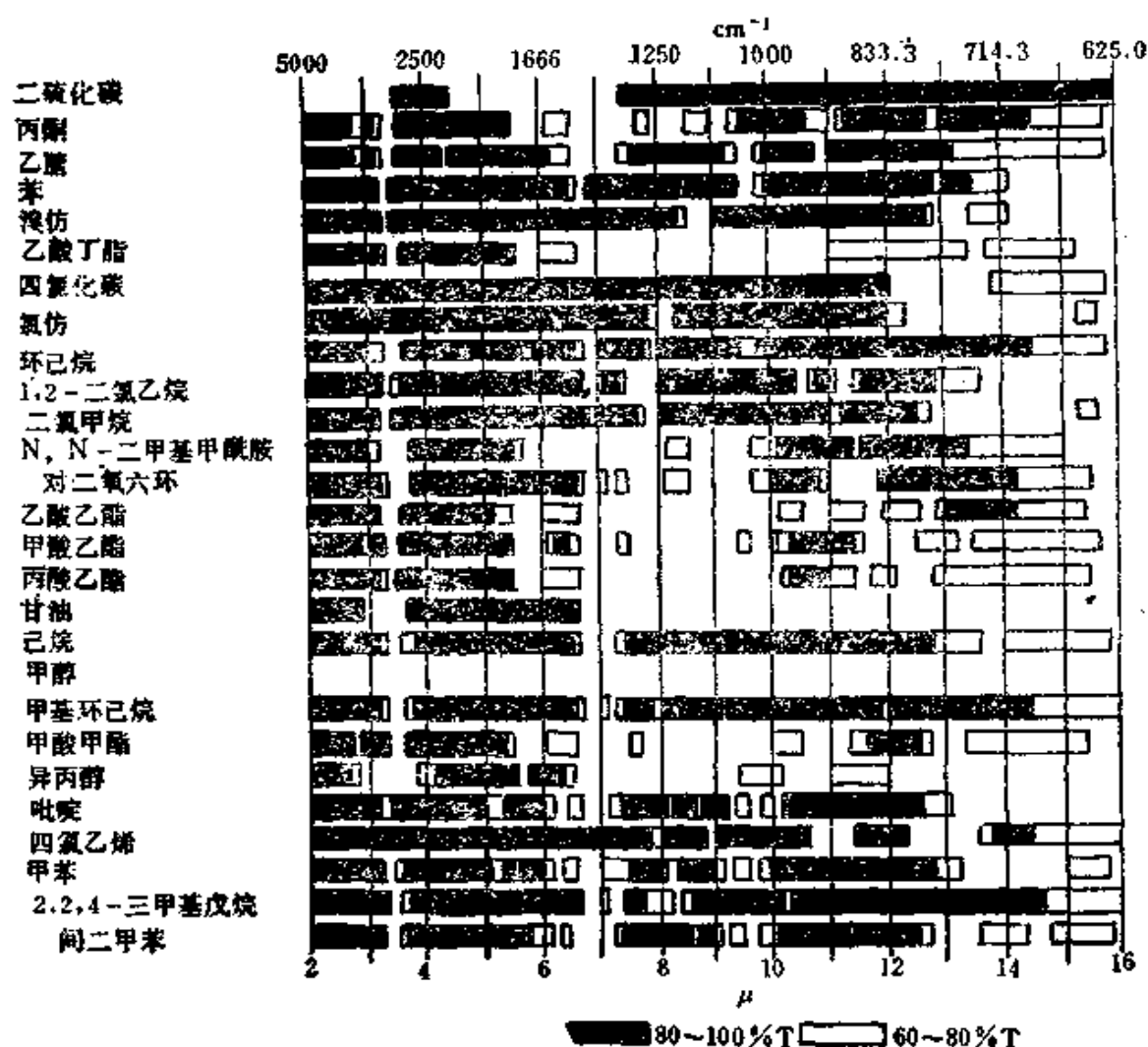
所谓溶液法是将固相状态变成液相状态的调制方法。亦即将固体试样溶在适当的红外用的溶剂中,而后注入液体固定池中进行测定的方法。它和前边提到的加压錠剂法和糊状法同样被广泛的用于固体试样的测定,特别是作定量分析有很大的优越性。但溶剂的选择应根据试样的性质和测定的要求,使溶剂和溶质有充分的互溶性,且在红外区溶剂的自身吸收又很少,而当溶剂的各吸收谱带强度发生改变时,又不影响溶质的各吸收谱带的改变,亦即溶剂对溶质是化学惰性的。事实上完全满足上述要求的溶剂是很难选择的。在实际的试样调制过程中,往往选择几种溶剂对同一试样进行调制测定,以期获得溶质的完整谱图,当然亦可采用可变厚度液体池注入溶剂,在参比光路侧进行补偿,消除溶剂的吸收,得到纯溶质的光谱。但溶剂吸收特强的区域,不能真实的记录出溶质的吸收。原因在该区的光能几乎全被吸收,到达检测器的能量很弱,形成了所谓“死区”,记录笔描绘的吸收近似一平坦曲线,亦即发生了所谓失真现象。一般规定溶剂的吸收不宜超过30%(透过率),才可用补偿法获得溶质的光谱。

再者,为了减少溶剂效应(氢键、缔合等),除了在选择溶剂时要加以考虑外、在实际测定工作中,采用低浓度的试样溶液和较厚的液层进行测定。

最后应特别注意溶剂的水分,它不仅在红外区有较宽的吸收区域和较强的吸收、而且对池窗片的浸蚀也较严重,一定要严加控制。

常用的溶剂如表4-2。

表 4-2 常用中红外溶剂的透射情况



本法的优点

- (1) 操作容易且简单。
- (2) 一般得到的吸收谱带比加压锭剂法和糊状法得到的吸收谱带较锐，且相邻吸收谱带分离得也好，便于谱图解析。
- (3) 再现性好，最适于定量分析。

本法的缺点

(1) 可供选择的溶剂有限, 且由于溶剂的吸收很难获得溶质在红外区的完整谱图。

(2) 溶剂效应的结果, 可引起吸收谱带的位置和形状的改变, 给光谱的诊断带来了麻烦。

四、薄膜法

某些固体试样(如薄膜、凝胶和板等), 不能用前述的方法进行试样调制时, 也将其试样制成薄膜($10\sim 50\mu$)来测定, 但在制膜的过程中有可能引起分子的取向, 晶形的改变以及异构化等现象, 所以在谱图解析时要充分的予以注意, 其常用的制膜方法

(一) 熔融法

将熔点低且对热又稳定的试样, 直接放在可拆池的窗片上, 用红外灯烘烤, 使之受热变成流动性的液体, 盖上另一池窗片, 按压使其展成一均匀薄膜, 逐渐冷却固化测定。亦或将试样放在两块具有抛光面的金属块间加热, 待试样熔化后立即用油压机加压, 冷却后揭下薄膜测定; 亦或采用加热池在其熔化状态测定; 亦或将试样直接放在池窗片上, 加热熔化后直接涂膜测定。

(二) 溶液成膜法

将试样溶于低沸点溶液中, 而后取其溶液滴洒在成膜介质(水银、平板玻璃、平面塑料板或金属板等)上, 使其溶剂自然的蒸发, 并可在允许的温度下, 用红外灯或热风干燥, 除去溶剂(蒸发速度不宜过快, 以防薄膜起泡), 揭下薄膜进行测定, 成膜介质的选择应以试样溶液不与其发生化学反应或污染, 且能较易脱膜为宜。薄膜的厚度可视试样的性质和测定的目的, 通过控制滴洒试样溶液的量和在膜介质上的展开面积加以调整。但用溶液成膜法制成的薄膜, 往往含有残留溶剂, 且有的薄膜还出现干涉波纹, 因而在谱图解析时必须予以注意, 防止“误判”。

(三) 附着法

有些高分子物质, 结晶性物质或象细菌膜那样的生物体试样, 不能用溶液成膜法得到所需的薄膜, 可将其试样溶液直接滴

在池窗片上展开,当溶剂蒸发后,在池窗片的表面上形成薄的附着层即可直接测定。

(四) 真空蒸着法

对升华性的固体试样,可将其在真空中加热蒸发,使其冷却在池窗片的表面上,形成薄的蒸发膜而直接测定。

上述方法由于薄膜厚度均不易控制,所以多用在定性分析上。

此外,有些坚硬的固体试样或生物材料也可采用机械切片法(利用生物切片机)获得薄膜直接进行测定。

五、全反射光谱测定法

对一些不溶、不熔融又粉碎困难的试样(如合成树脂、橡胶等)以及不透明表面的涂层(贵重器皿的涂料)等的测定,用前述的试样调制方法均不能测定,可采用全反射光谱法(见第三章第十一节)。

第四节 液体试样的操作法

一、液膜法或夹层法

在可拆池两窗片之间,滴上1~2滴液体试样,使之形成一薄的液膜,故称液膜法。液膜厚度可借助于池架上的固紧螺丝作微小调节(尤其是粘稠性的液体试样)。如果试样吸收较弱,可在两窗片之间夹以不同厚度的垫片,使之形成一液层,故称为夹层法。

在进行测定时,为了补偿池窗所造成的光的损失使吸收背景增高,可在参比光路中放置于二倍池窗片的窗片作补偿(不能用空池或两片窗片迭加在一起来代替,因为这会引起光的干涉波纹的出现)。

一般根据试样的种类和测定的目的,其液层的厚度可大致选择如下:

脂肪族碳氢化合物	约0.02mm
卤化物、芳香族化合物	约0.01mm

含氧、氮的大部分有机物

约0.005mm

含硅、氟的有机物

约0.03mm

本法的优点

(1) 操作极其容易且简单。

(2) 在整个红外波段, 没有其他物质的吸收干扰, 测定的光谱只是试样的吸收。

(3) 池窗片易清洗。

本法的缺点

(1) 由于使用可拆池, 密封性差, 因而不适于挥发性试样的测定。

(2) 不适于准确定量分析。

(3) 依据试样的种类, 所测得的吸收谱带不如溶液法的锐。

二、溶液法

与固体试样的溶液法相同, 可将液体试样用适当的红外溶剂稀释, 依据试样的种类和测定的目的, 可注入不同厚度的固定池中进行测定。其操作方法、优缺点、注意事项均与固体试样的溶液法同。但可供选择的溶剂比固体试样多。

溶液法是最适于用作定量分析的方法, 其溶剂的补偿最好用可变厚度池。但应注意水分的混入。检查水分的最直观的方法, 是将二硫化碳加入液体试样中, 如若呈现混浊, 说明有水分混入, 可用干燥的五氧化二磷或高氯酸镁除水。

第五节 气体试样的操作法

在常温气体试样和蒸气压高的液体试样都可根据试样的吸收性质, 在适当的压力下, 选择 5cm, 10cm 或多重反射气体池进行测定。

一般测定气体试样的压力选择, 应尽可能在低压状态 (20~760mmHg) 下进行, 这样既可减小或避免压力增宽效应和壁效应的影响, 又有利于气体试样的振-转吸收谱带的测定。但为了测定吸收谱带的绝对强度或分子间的相互作用的研究亦可在10~

20大气压下测定（使用耐压气体池）。

再者，对于能在压缩液化的或可溶解在适当的溶剂中的气体试样，可按液体操作法进行测定。而在高温能气化的液体或固体试样，也可使用加热气体池作为气体试样的测定。

最后亦应指出，由于气体试样的定量分析较液体试样的定量分析麻烦，因而好多的气体的定量分析都转向使用气相色谱法测定。但某些气体试样的定量分析仍使用红外光谱法测定。譬如：大气中含氮的氧化物的鉴定等。

第五章 特征吸收谱带和分子结构的关系

象第二章所讨论的那样，由双原子组成的简单分子，其特征吸收谱带的频率主要取决于原子质量和力常数。但在复杂分子内某一基团或键的特征吸收谱带的频率，还受分子内的其他部分或溶剂等的分子外的条件的影响，因而相同的基团或键在不同分子（或分子构型的不同）中的特征吸收谱带的频率，并不出现在同一位置，而是根据分子结构和测量环境的影响呈现出特征吸收谱带频率的位移，红外定性分析就是根据特征吸收谱带频率位移的规律，推定分子内的其他部分，再配合其他物化常数如分子式等确定分子结构。如果 $C=O$ 邻接 C 、 O 、 N 等原子，则 $C=O$ 的伸缩振动吸收分别出现在 1715cm^{-1} 、 1735cm^{-1} 、 1680cm^{-1} ，可归属为酮、酯、酰胺基团的吸收。

影响特征吸收谱带频率位移的原因，主要是由于分子内和分子间存在着力学和电学的相互作用力而造成的。这可大体分为由测定状态的不同的外部因素和象分子内的电性质等那样的内部结构因素两大类。

第一节 根据测定状态的不同特征吸收谱带的变化

一、试样状态的不同

同一试样在不同的聚集态测其光谱时，由于分子间的相互作用力的不同，所得到的光谱往往是不同的（图5-1）。

分子在气态时，分子间的相互作用力很弱，分子可以自由旋转，因此在低压下可测得孤立分子的光谱，并可观察到伴随振动光谱的转动精细结构（参看图 2-6，图 2-7）。液态和固态分子由于分子间作用力较强，不出现转动结构，且由于有极性基团存在，

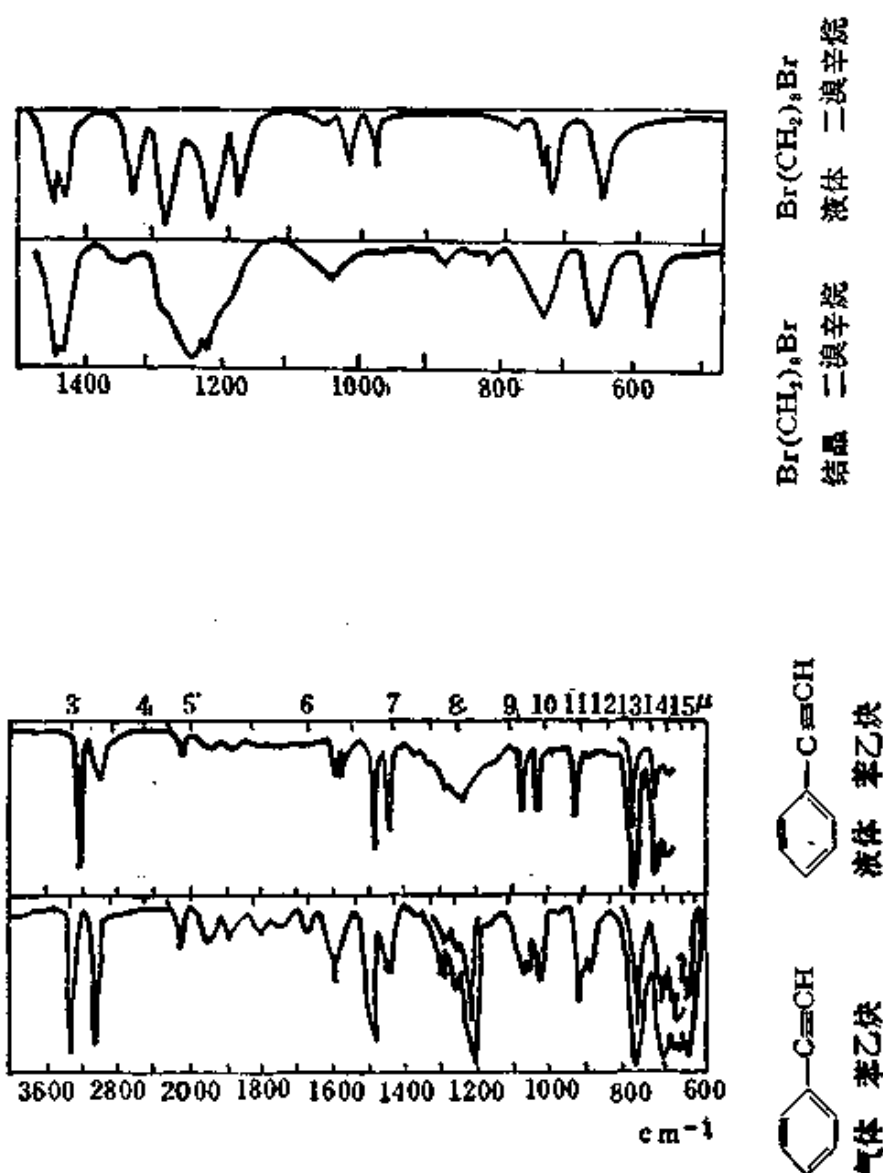


图 5-1 试样相态不同引起的光谱变化

可能发生分子间的缔合作用或形成氢键，使其特征吸收谱带的频率、强度和形状有较大的改变。丙酮在气态时的 $\nu_{\text{C=O}}1742\text{ cm}^{-1}$ ，而在液态时的 $\nu_{\text{C=O}}1718\text{ cm}^{-1}$ 。从液态至结晶形固态，虽然也有吸收频率的位移，但一般来说除形成氢键外，这种位移并非很大。不过由于结晶形固态的分子取向是一定的，所以往往会造成一些谱带从光谱中消失的现象。这是由于在结晶形固态中不存在有象

气态或液态中的转动异构体的原故。但在另外一些例子中，则可能出现一些新谱带。如长直链脂肪酸的结晶体光谱中出现一群主要由次甲基的全反式排列所产生的谱带，可供测定直链的长度或不饱和脂肪酸的双键位置，而在其液态光谱不出现此等谱带。

1. 根据结晶型、结晶粒度大小的变化

在固态由于测定方法或条件的不同，其光谱也会引起或多或少的变化，甚至在錠剂法压片的混合时间的差异也同样会使光谱发生变化。再者根据试样的粒度的大小，可引起吸收谱带的强度出现较大的差异（图5-2）

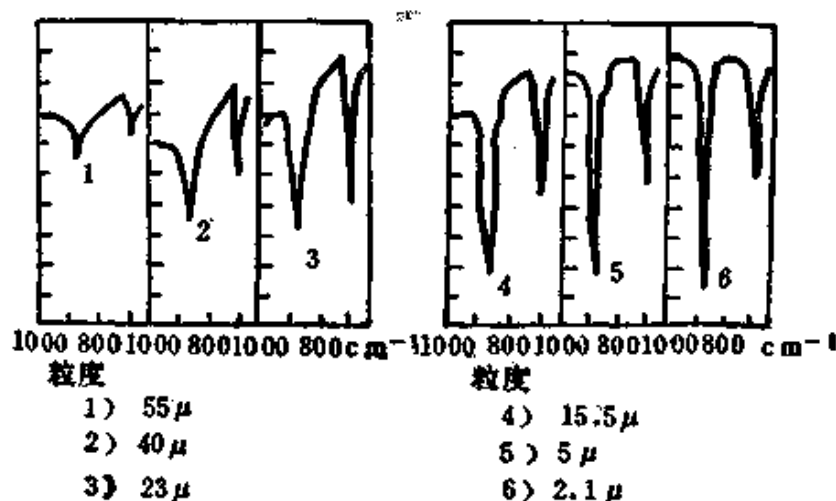


图 5-2 方解石的光谱与试样的粒度的关系 (KBr压片)

2. 根据取向方向的差别 (红外二色性)

当红外偏振光通过各向异性薄膜或晶粒时，红外偏振光的电矢量与样品中基团振动偶极矩改变的方向平行或垂直，则基团振动谱带的强度可有最大或最小，光谱发生变化即所谓的红外二色性。利用吸收谱带这一变化，可测定薄膜或晶体等高分子物质的取向度，研究其结构。

二、溶剂效应

在溶液状态测定光谱时，由于溶剂的种类不同，同一物质所测得的光谱也可不同。

通常在极性溶剂中溶质分子中的NH、OH、C=O、C≡N等极性基团的伸缩振动频率要随溶剂的极性的增加而向低波数侧移动，强度亦要增大，对变形振动频率将向高波数侧移动。无机物的M—H的伸缩振动也向高波数侧移动。

在非极性溶剂中，溶质分子中的极性基团的伸缩振动频率可近似的用Kirkwood-Bauer-Magat方程即K.B.M.直线表示。

$$\frac{\nu_{\text{气}} - \nu_{\text{液}}}{\nu_{\text{气}}} = C \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (5-1)$$

式中 $\nu_{\text{气}}$ 和 $\nu_{\text{液}}$ ——溶质在气态和液态时的伸缩频率；

ϵ ——溶剂介电常数；

C ——常数。

但这种频率移动一般较小。而在极性溶剂中由于溶质和溶剂易产生缔合现象，使吸收谱带的振动频率和强度有较大改变，并不符合式(5-1)的关系。如果溶剂能引起溶质的互变异构，并伴随有氢键形成时，则吸收谱带的振动频率和强度亦有较大变化。这可从双甲酮在不同溶剂中的羰基频率的位移加以说明(图5-3)

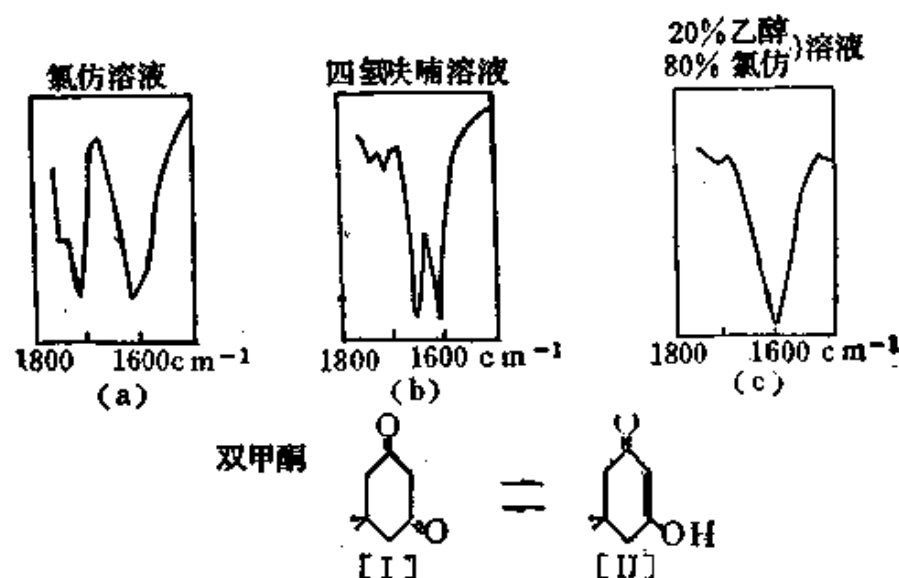
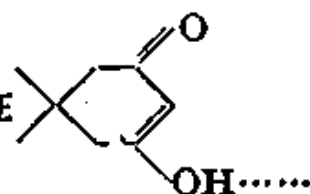
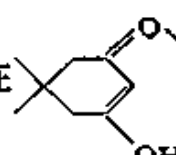


图 5-3 由溶剂引起的互变异构的光谱例

在图5-3(a)中, 1735cm^{-1} 、 1708cm^{-1} 为[I]的 $\nu_{\text{C=O}}$, 而 1607cm^{-1} 是[I]的二聚体的 $\nu_{\text{C=O}}$ 和 $\nu_{\text{C=C}}$ 的吸收带。在图5-3(b)

中, 由于四氢呋喃和溶质之间形成氢键存在  OH.....

...O  结构, 使其 $\nu_{\text{C=O}}$ 移到 1660cm^{-1} 。在图 5-3(c) 中, 由于

溶剂中含有醇, 存在  H-O-R 结构, 使其 $\nu_{\text{C=O}}$ 移至 1607cm^{-1} 。

再者, 由于溶质浓度不同亦可产生光谱的变化。图 5-4 给出了不同浓度的环己醇溶液光谱。

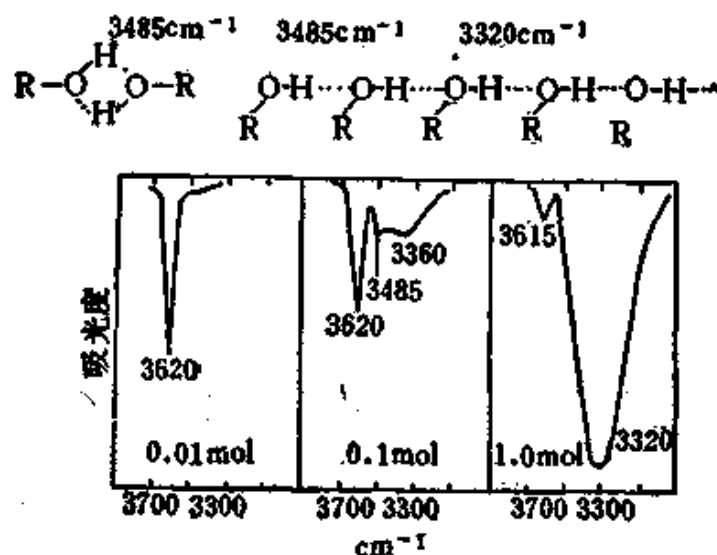


图 5-4 环己醇的四氯化碳溶液的光谱

由图5-4看出, 环己醇的浓度为0.01M溶液时, OH基全呈游离状态 (3620cm^{-1}), 而在环己醇浓度为 0.1M 溶液时, 还出现了二聚体 (3485cm^{-1}) 和多聚体 (3360cm^{-1}) 的吸收。当环己

醇浓度为 1.0M 溶液时，几乎都是多聚体 (3320cm^{-1}) 的吸收。环己醇的羟基伸缩振动频率随浓度增大向低波数位移且其吸收谱带变宽变强。

三、氢键

有些分子中的氢原子可以同时和两个负电性较大的而原子半径又较小的原子 (N、O、F 等) 相结合，亦即分子中的一个质子给予体 $x-H$ 和一个质子接受体 Y 形成了 $x-H\cdots Y$ 的结合，称为氢键。 Y 原子可与 x 原子相同或不同。通常在有机化合物中，质子给予体是羟基、羧基、胺基、酚基或酰胺等基团，而质子接受体是氮、氧和卤素 (F、Cl) 以及硫等原子。由于氢键的形成，使氢原子周围力场发生了变化，故 $x-H$ 振动的力常数和其相连的 $H\cdots Y$ 的力常数均发生了改变，其结果造成振动频率的位移和吸收谱带强度和形状的变化，当有氢键形成后，将使 $x-H$ 的伸缩振动频率往低波数侧移动，且吸收谱带强度增大，谱带变宽，但其变形振动频率却向高波数侧移动，只是没有伸缩振动变化显著，对质子接受体，除共振稳定化的情况外，一般说影响较小。如质子接受体是羰基时，则其羰基的伸缩振动频率也只向低波数侧移动较小的距离 (20cm^{-1} 以下)。

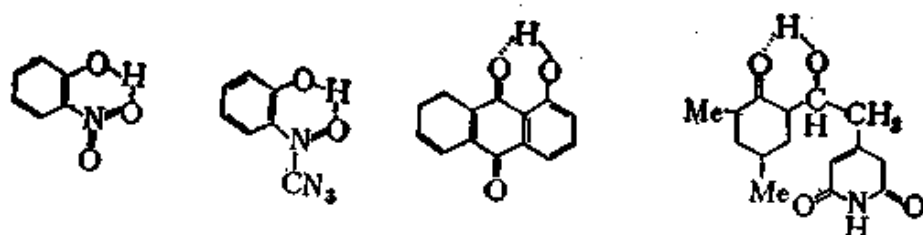
此外，羟基的质子亦可与 π 电子云迭合，形成氢键。

氢键作为分子缔合现象的特殊形式，即可发生在同一分子中，也可发生在同种分子和不同种的分子之间的缔合，故可分为分子内氢键和分子间氢键两类。

1. 分子内氢键

分子内同时具有质子给予体和质子接受体，并在一定的条件下，允许两者的轨道的电子云迭合，可形成内氢键。这种情况多半发生在具有环状结构 (脂环族或芳香族的化合物) 的邻位取代基上。但由于受环状结构中其他原子键角的限制，分子内氢键 $x-H\cdots Y$ 不能在同一直线上。因而形成分子内氢键时， $x-H$ 的伸缩振动谱带的位置、强度和形状的改变均较分子间氢键小。

例如



上述化合物形成的分子内氢键时, ν_{OH} 出现在 $3570\text{cm}^{-1} \sim 3450\text{cm}^{-1}$, 谱带强度较弱且峰形亦较锐。

2. 分子间氢键

分子间氢键可在同种分子之间或不同种分子之间形成二个或多个缔合, 产生二聚体或多聚体, 其 x-H 的伸缩振动谱带的位置、强度、形状的改变均较分子内氢键大。 ν_{OH} 出现在 $3450\text{cm}^{-1} \sim 3200\text{cm}^{-1}$, 谱带强度增强, 且峰形变宽。这些谱带不仅作为氢键强度的一个指示, 而且也是试样状态的函数。如果是溶液, 则也是浓度和溶液性质的函数。图 5-5 是乙醇在不同浓度的四氯化碳溶液中的光谱。

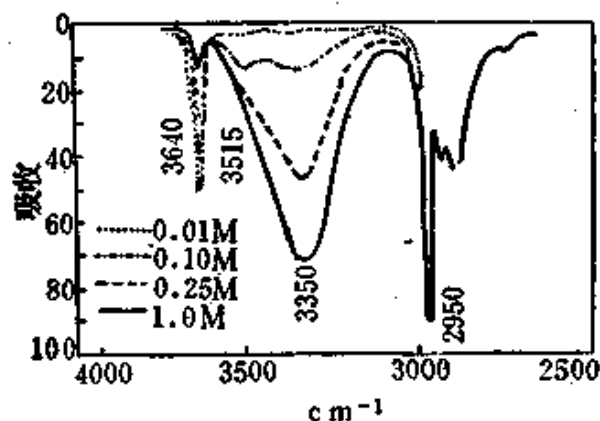


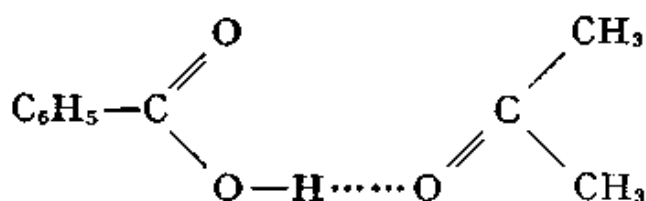
图 5-5 乙醇在不同浓度四氯化碳溶液中的红外光谱
($4000\text{cm}^{-1} \sim 2500\text{cm}^{-1}$)

由图 5-5 中看出, 乙醇的羟基伸缩振动的频率是随溶液浓度而改变, 分子间的缔合发生了变化亦即形成氢键的强度亦在改变, 造成羟基的伸缩振动谱带的位置、强度、形状的较大变化。

当溶液浓度在 0.01M 时, 只显示游离羟基的吸收 (3640cm^{-1}), 随着溶液浓度的增高, 游离羟基的吸收减弱, 而二聚体

(3515cm^{-1}) 的吸收和多聚体 (3350cm^{-1}) 的吸收也相继出现和增强,但在 1.0M 时,主要为多聚体的吸收。如果是浓溶液、液体或固体,由于分子间相互作用力的增强,只能出现多聚体的吸收。可见在非极性的溶剂中,浓度低于 0.01M 时,分子间氢键消失,而分子内氢键是不随溶液浓度而改变即与溶液浓度无关,故可看出分子内氢键是分子内部的一种效应。但在极性溶剂中要考虑溶剂效应的影响。

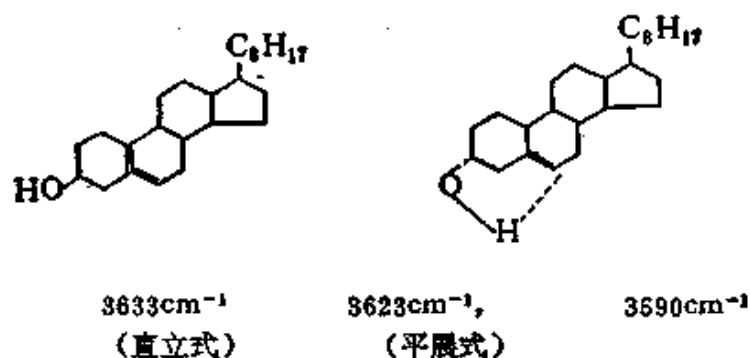
对于不同分子之间也可形成氢键。例如苯甲酸和丙酮。



由于形成了氢键将使 ν_{OH} 和 $\nu_{\text{C=O}}$ 的吸收都往低波数侧移动,但对 $\nu_{\text{C=O}}$ 的吸收影响较小。

3. 羟基与 π 电子形成氢键

例如



这可用于甾体构象的判断。

其次,象2-羟基-联苯的衍生物的红外光谱,在 3605cm^{-1} 和 3560cm^{-1} 附近有游离羟基和产生氢键 ($\text{OH}\cdots\pi$) 的羟基吸收。

第二节 根据分子结构的基团不同特征吸收谱带的变化

一、电效应

1. 诱导效应

由于取代基具有不同的电负性，通过静电诱导效应，引起分子中电子分布的变化，改变了键的力常数，使键或基团的特征频率发生了位移。取代基的给电子或斥电子性质是决定吸收谱带在某一频率范围内准确位置的重要因素。

通常诱导效应是指吸电子基团而言的，用 I 表示。如羟基的邻接基团随电负性增加而向高波数侧移动（表5-1）。

表 5-1 由 I 效应引起 C=O 伸缩振动频率的变化

结 构	$\nu_{\text{C=O}}$	结 构	$\nu_{\text{C=O}}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	1715 cm^{-1}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	1802 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR} \end{array}$	1735 cm^{-1}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	1828 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	1800 cm^{-1}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{F}-\text{C}-\text{F} \end{array}$	1928 cm^{-1}

2. 中介效应

上述诱导效应不能用来解释酰胺的羟基伸缩振动频率降低的现象。如果以电负性来衡量诱导效应，比碳原子电负性大的氮原子应使 C=O 基的力常数增加，吸收谱带将出现在高波数侧。事实上酰胺的 C=O 基的伸缩振动吸收出现在 1680 cm^{-1} 附近，因而估计到必有另外一种效应即中介效应的存在。通常用 M 表示中介效应。由于氮原子上有孤对电子，使 C=O 基的 π 电子云发生位移，而可形成 $^-\text{O}-\text{C}=\text{N}^+$ ，使 C=O 基的双键性减弱，力常数降低，使之向低波数侧位移。这种 M 效应的作用程度视其未共电子对能够应用于形成多重键的程度而定，这种程度又取决于结构环境中有关元素的极化性，卤原子没有未共电子对，所以与多重键相连时，主要表现为诱导效应。可见氧原子与多重键相连时，就有中介效应的存在，因而对同一基团来说，诱导效应和中介效

应是同时存在的。而其最后的振动频率位移的方向和程度取决于两种混合效应的净结果。若 $I > M$ ，则共振频率往高波数侧移动，若 $I < M$ ，则其振动频率往低波数侧移动。

例如

(1)

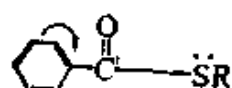


$$I < M 1690\text{cm}^{-1}$$

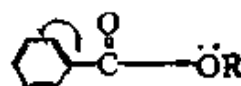


$$I > M 1735\text{cm}^{-1}$$

(2)



$$I < M 1665\text{cm}^{-1}$$



$$I > M 1725\text{cm}^{-1}$$

由于苯核的引入,使苯核的供电共轭效应比亲电诱导效应大,其结果造成 $\nu_{\text{C=O}}$ 都比 (1) 低。

(3)



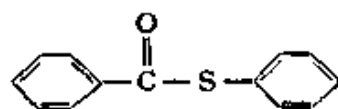
$$1710\text{cm}^{-1}$$



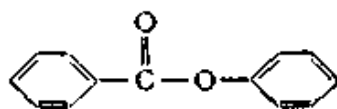
$$1750\text{cm}^{-1}$$

由于硫和氧的 M 效应都由完全相反的作用所抵消,所以表现出的 I 效应较显著。

(4)



$$1685\text{cm}^{-1}$$



$$1735\text{cm}^{-1}$$

苯核的 M 效应被抵消,故与未引入苯核前差不多 (与 (1) 相同)。

由前述的例子可以看出,有否中介效应的发生是取决于未共电子对。而中介效应的强弱,又依据未共电子对与多重键 π 电子

迭合程度即有关元素的极化性。由此可见，中介效应必须是在参与作用的各键皆在同一平面上，否则这种效应即使发生也是很弱的。如二烯丙基亚砷的非平面系统中， $\nu_{\text{S=O}}$ 的频率并不受影响。

3. 共轭效应

由分子中形成大 π 键所引起的效应，称为共轭效应。共轭效应使共轭体系具有共面性，且使其电子云密度平均化，所以双键略有伸长，单键略有缩短，造成特征频率往低波数侧位移（表 5-2）。

表 5-2 共轭效应对 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率的影响

结 构	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\sim$	1725~1705 cm^{-1}
$\sim\text{HC}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\sim$	1685~1665 cm^{-1}
$\sim\text{HC}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}\sim$	1670~1660 cm^{-1}
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	1715 cm^{-1}
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	1700~1680 cm^{-1}
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	1670~1660 cm^{-1}

二、空间效应

空间效应主要表现为键角效应（对环状分子为环张力效应）、共轭的空间阻碍和分子内空间的相互作用等。

1. 键角效应（以环张力效应为例）

这种张力效应在含有双键的振动中最为显著。当环中有张力

时，环内各键削弱，伸缩振动频率降低，而环突出的键被增强，伸缩振动频率升高，强度亦增强。

例如

(1)



$\nu_{C=C}$
1576 cm^{-1}



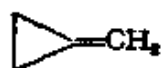
1611 cm^{-1}



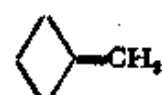
1644 cm^{-1}

(脂肪族的 $\nu_{C=C}$: 1657 cm^{-1} 附近)

(2)



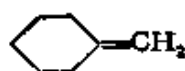
$\nu_{C=C}$
1781 cm^{-1}



1678 cm^{-1}



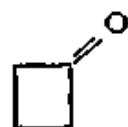
1657 cm^{-1}



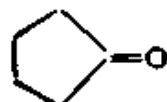
1651 cm^{-1}

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ $\nu_{C=C}$: 1655 cm^{-1})

(3)



$\nu_{C=O}$
1775 cm^{-1}



1745 cm^{-1}



1715 cm^{-1}

(脂肪酮的 $\nu_{C=O}$: 1715 cm^{-1})

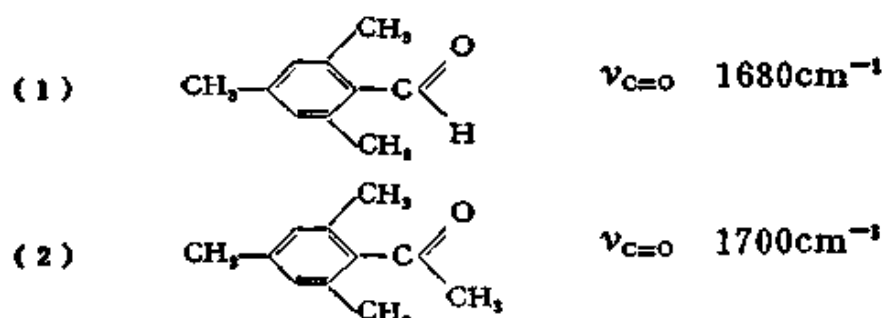
从以上实例看出，大于六员环的系统，其环内或环外的双键伸缩振动频率均接近正常的频率。这是由于大于六员环系统中，

依靠环的折叠的调节作用,可以降低张力而使键角接近正常的缘故。

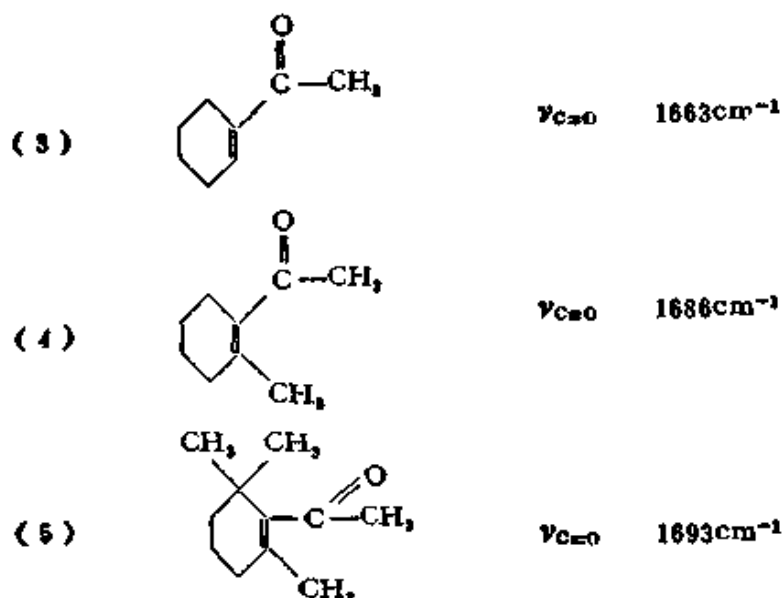
2. 共轭的空间阻碍

共轭效应和形成氢键都可使振动频率往低波数侧移动,但若分子结构中存在空间阻碍,将使共轭效应被限制,而振动频率接近正常值。

例如



在(1)中,由于羰基和苯环共轭,使羰基频率往低波数位移,但在(2)中,由于羰基的碳原子上连接甲基,使羰基和环的 π 电子云重叠,共轭影响大大减弱,使其伸缩频率接近脂肪酮的值。



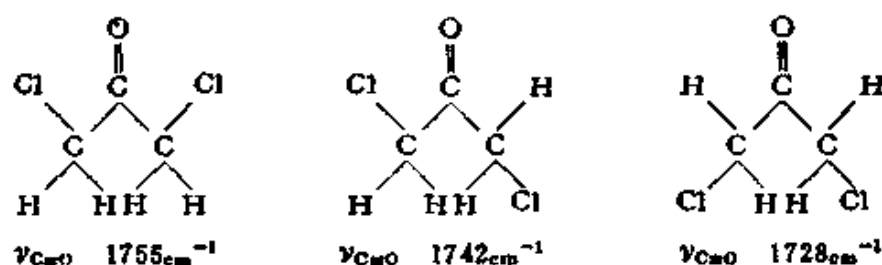
从上述三个化合物中看出,由于(4)、(5)都引入邻位取代的甲基,造成空间阻碍,使羰基不能和环己烯中的双键在同

一平面上，共轭效应被阻碍，羰基伸缩振动频率往高波数位移。这种类似情况，在醇或酚的化合物亦可同样被观察到，就不一一列举了。

3. 偶极场效应

在研究 α -卤代酮中的羰基频率时，发现羰基频率的位移不能用 I 效应和 M 效应来加以解释。它是通过分子内的空间作用而引起的一种效应即为偶极场效应。

例如：1,3-二氯丙酮，有三种异构形式存在，其液态光谱出现三个羰基频率。



由此可以看出，Cl原子的 I 效应，虽可使酮的伸缩吸收频率向高波数侧移动，但由于Cl原子的空间位置不同，也可引起吸收振动频率的变化。这种吸收振动频率的变化并不象 I 效应和 M 效应那样，沿分子自身价键的作用发生的，而是通过分子内的空间作用发生的，因而把 α -卤代羰基化合物中的羰基吸收振动频率的位移，主要归结为偶极场效应。这种效应在 α -卤代醛及酰氯化合物也同样存在。

三、振动偶合效应

由于分子中基团或键的振动并非是孤立的进行，因而在其振动的过程中就有基团或键的振动频率的偶合。使原来的谱带分裂成两个谱带。其中一个振动频率比原来振动频率高一点，另一个则降低一点。这在考虑不正常基团或键的频率的可能来源时，就要注意到这种偶合效应的可能存在。对称与反对称振动就是这种偶合效应的典型例子之一。而对称与反对称振动频率相差大小，也往往取决于偶合效应的强弱。尽管目前对此种效应在理论和实验上尚不够完善，但对某些吸收谱带的归属仍能给出结构与其振动

频率的对应关系，从而对分子结构的推定具有实际的指导意义。这种振动耦合的一个原则往往是发生在具有一定高而又几乎相等的频率振动的基团或键，如果位置相近且对称性相同则可能耦合。而其主要表现为伸缩振动的耦合，变形振动的耦合，伸缩振动和变形振动的耦合以及费米共振等。

1. 伸缩振动的耦合

当分子中含有共用原子的两个键，其单键的振动频率相同或相近，就可发生强的相互作用，产生了耦合振动。其结果造成了谱带的裂分，出现了高于和低于单个谐振子位置的两个频率。这可以用 CH_2 和 NH_2 基的对称与反对称伸缩振动加以说明。对于双键的耦合效应，如硝基苯中的 $\text{N}=\text{O}$ 键和1,2-丁二烯中的 $\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{C}$ 键均出现了对称与反对称的伸缩振动频率。

2. 变形振动的耦合

当分子中由两个键构成的键角的变形振动与另两个键构成的键角的变形振动发生耦合时，必须有一个公用键，且单个频率又相近，彼此产生较强的相互作用，才能发生变形振动的耦合。如在芳香族的分子中，环的 $\text{C}-\text{H}$ 键的面外变形振动决定于环上并存的氢原子数目，而在环上的氢原子之间的耦合又受到环的 $\text{C}-\text{C}$ 键的变形振动的制约，才可能发生变形振动的耦合。又如 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 的变形振动的耦合，只有在 CH_2 的面内摇摆振动和卷曲振动的情况下，方能发生变形振动的耦合，亦即 CH 向着另一个碳原子运动而改变了 $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ 的键角的情况下，才能出现分离的频率。

3. 伸缩振动和变形振动的耦合

当一个键的伸缩振动频率与另一个键的变形振动频率相近，且有共用原子时，两者就能产生强的相互作用，发生了强耦合。例如非环的第二酰胺的 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 键中， $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 和 $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 频率相近，耦合结果在 1563cm^{-1} 和 1515cm^{-1} 之间出现一强吸收，而在 1305cm^{-1} 和 1230cm^{-1} 之间出现一弱吸收。苯酚和羧酸的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键亦有同类情况。

4. 费米 (Fermi) 共振

当一振动的倍频或组频偶然与同一类型中的基频有差不多相同值时, 这两个频率彼此相互作用, 发生了偶合, 使其中一个频率比无相互作用时要高。而另一个频率要低, 把这种由于非谐性偶然引起的共振称为费米共振。如酰胺谱带 II 的倍频和 N—H 键的伸缩振动频率的偶合以及象正丁基乙烯醚中的 $\delta=\text{CH}$ 的倍频与 C=C 键的伸缩振动频率的偶合等皆是较典型的费米共振的实例。

第三节 各类化合物的特征吸收谱带

前两节讨论了影响特征吸收谱带变化的一般规律, 但对从事红外光谱分析工作者来说, 很希望能具体地给出某一类型化合物的特征吸收谱带, 以便在实际工作中利用基团与特征吸收谱带的对应关系, 判别分子中所含的官能团或键, 并根据基团频率的位移, 推定分子结构。事实上由于分子内和分子间存在着力学和电学的相互作用力, 同一基团或键的力学常数并非恒定不变, 因而基团或键的振动频率亦要随之改变。这种改变恰好反映了某一基团或键受分子中其他部分以及溶剂等分子的外部条件的影响。而其振动频率虽可根据分子振动光谱理论, 通过理论计算给出, 但正如在第二章所讨论那样, 也只能给出一个近似值, 并不能真实地代表光谱上实际出现的振动频率, 特别是对多原子分子中影响基团或键的振动频率位移的因素更为复杂, 因而迫使光谱学家转向将实测得的各类化合物的特征吸收谱带, 加以归纳整理, 汇集成表的形式, 即所谓基团特征频率表。这方面较早的有科尔休普 (Colthup) 基团特征频率表, 以后又有许多光谱学家依据前人的工作和自己的工作实践经验, 陆续地編集了一些基团特征频率相关图表 (目前仍在世界各地的光谱实验室中进行), 故我们可以由实测的光谱振动频率来推断分子结构。现将主要的常用的特征吸收谱带加以归纳列于表5-3~5-9中。

表 5-3 饱和烷烃的特征吸收谱带

$-\text{CH}_3$	$2962 \pm 10 \text{cm}^{-1}$ (强)	C—H 反对称伸缩振动
	$2872 \pm 10 \text{cm}^{-1}$ (强)	C—H 对称伸缩振动
	$1450 \pm 10 \text{cm}^{-1}$ (中)	C—H 反对称变形振动
	$1380 \sim 1370 \text{cm}^{-1}$ (强)	C—H 对称变形振动
$>\text{CH}_2$	$2926 \pm 10 \text{cm}^{-1}$ (强)	C—H 反对称伸缩振动
	$2853 \pm 10 \text{cm}^{-1}$ (强)	C—H 对称伸缩振动
	$1465 \pm 20 \text{cm}^{-1}$ (中)	C—H 变形振动
$-(\text{CH}_2)_n, n > 4$	$750 \sim 720 \text{cm}^{-1}$ (中)	C—H 骨架振动
$>\text{CH}$	$2890 \pm 10 \text{cm}^{-1}$ (弱)	伸缩振动
	$\sim 1340 \text{cm}^{-1}$ (弱)	C—H 变形振动
$-\text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	$1385 \sim 1380 \text{cm}^{-1}, 1370 \sim 1365 \text{cm}^{-1}$	C—H 对称变形振动
(两峰较强且其强度近似相等)		
	$1170 \pm 5 \text{cm}^{-1}$ (中); $1170 \sim 1140 \text{cm}^{-1}$ (中—弱), $850 \sim 815 \text{cm}^{-1}$	
	(中—弱)	骨架振动
$-\text{C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	$1395 \sim 1385 \text{cm}^{-1}$ (中), $1370 \sim 1365 \text{cm}^{-1}$ (强).....	C—H 对称变形振动
	$1250 \pm 5 \text{cm}^{-1}$ (中), $1250 \sim 1200 \text{cm}^{-1}$ (中)	骨架振动
$-\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$1390 \sim 1380 \text{cm}^{-1}$ (中), $1368 \sim 1366 \text{cm}^{-1}$ (稍强).....	C—H 对称变形振动
	$\sim 1200 \text{cm}^{-1}$ (中—弱)	骨架振动
Δ	3077cm^{-1} (强)	C—H 反对称伸缩振动
	2985cm^{-1} (强)	C—H 对称伸缩振动
	1442cm^{-1} (中)	C—H 变形振动
	$1020 \sim 1000 \text{cm}^{-1}$ (弱)	环振动
$\square$	$> 3000 \text{cm}^{-1}$ (强)	C—H 伸缩振动
	$920 \sim 910 \text{cm}^{-1}$ (中).....	环振动 (骨架振动)

续表

	2947cm ⁻¹ (强)	C—H反对称伸缩振动
	2863cm ⁻¹ (强)	C—H对称伸缩振动
	1455cm ⁻¹ (中)	C—H变形振动
	977cm ⁻¹ (中)	环振动(骨架振动)
	2927cm ⁻¹ (强).....	C—H反对称伸缩振动
	2841cm ⁻¹ (强)	C—H对称伸缩振动
	1452cm ⁻¹ (中)	C—H变形振动
	1055~1000cm ⁻¹ (中—弱)}	环振动(骨架振动)
	1025~952cm ⁻¹ (中—弱)}	

表 5-4 不饱和烃的特征吸收谱带

CH ₂ =CH—(乙烯基).....	3095~3075cm ⁻¹ (中).....	C—H反对称伸缩振动
	3040~3010cm ⁻¹ (中)	C—H对称伸缩振动
	1856~1800cm ⁻¹ (中)	CH ₂ 面外变形振动倍频
	1645~1640cm ⁻¹ (中)	C=C伸缩振动
	1420~1410cm ⁻¹ (中)	CH ₂ 面内变形振动
	1300~1290cm ⁻¹ (弱)	C—H面内变形振动
	995~985cm ⁻¹ (强)	C—H面外变形振动
	915~905cm ⁻¹ (强)	CH ₂ 面外变形振动
CH ₂ =C<.....	3095~3075cm ⁻¹ (中)	C—H反对称伸缩振动
	1800~1750cm ⁻¹ (中).....	CH ₂ 面外变形振动倍频
	1658~1648cm ⁻¹ (中)	C=C伸缩振动
	1420~1400cm ⁻¹ (中)	CH ₂ 面内变形振动
	895~885cm ⁻¹ (强)	CH ₂ 面外变形振动
—CH=C<.....	3040~3010cm ⁻¹ (中—弱).....	C—H伸缩振动
	1675~1665cm ⁻¹ (中—弱)	C=C伸缩振动
	840~790cm ⁻¹ (强)	C—H面外变形振动

$\begin{array}{c} \text{—CH} \\ \\ \text{CH—} \end{array}$	(反式) ……3040~3010 cm^{-1} (中) …… C—H 伸缩振动
	1680~1620 cm^{-1} (中) …… C=C 伸缩振动
	1310~1295 cm^{-1} (中—弱) …… C—H 面内变形振动
	970~960 cm^{-1} (强) …… C—H 面外变形振动
$\begin{array}{c} \text{—CH} \\ \\ \text{—CH} \end{array}$	(顺式) ……3040~3010 cm^{-1} (中) …… C—H 伸缩振动
	1680~1620 cm^{-1} (中—弱) …… C=C 伸缩振动
	~690 cm^{-1} (中—强) …… C—H 面外变形振动
—C—C=C—(丙烯型)	……1950 cm^{-1} (强), 1060 cm^{-1} (强) …… C=C 伸缩振动
$\begin{array}{c} \text{—C—C=C—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	……~1600 cm^{-1} (强) …… C=C 伸缩振动
Ar—C=C—	……1630~1610 cm^{-1} (强) …… C=C 伸缩振动
—HC=CH—HC=CH—	
反式—反式	……980 cm^{-1} (强) …… C—H 面外变形振动
顺式—反式	……984 cm^{-1} (强) …… C—H 面外变形振动
顺式—顺式	……~720 cm^{-1} (中) 有数个 …… C—H 面内变形振动
反式—顺式—反式	……995 cm^{-1} (强) …… C—H 面外变形振动
顺式—反式—顺式	……990 cm^{-1} (强), 960 cm^{-1} (中) …… C—H
720 cm^{-1} (中)	…… C—H 面内变形振动
多烯烃—(反式) _n	……990~970 cm^{-1} (强) …… C—H 面外变形振动
HC≡CH	……~3300 cm^{-1} (中) …… C—H 伸缩振动
700~600 cm^{-1} (中)	…… C—H 面内变形振动
—C≡C—	……2140~2100 cm^{-1} (中) …… C≡C 伸缩振动
—C≡C—	……2260~2190 cm^{-1} (中) …… C≡C 伸缩振动



……~3030 cm^{-1} (中) …… C—H 伸缩振动

2900~1660 cm^{-1} (中) …… 苯环特有的波状吸收
 ~1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} (中) …… 苯环 C=C 伸缩振动
 900~700 cm^{-1} (强) …… 苯环 C—H 面外变形振动
 (苯环取代位置和类型见第二章第七节)

表 5-5 含羰基化合物的特征吸收谱带

酮 类

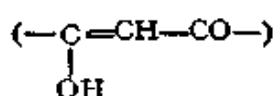
 $\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—}$ $1725\sim 1705\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

 $1200\sim 1100\text{cm}^{-1}$ (强) $\text{C—}\ddot{\text{C}}\text{—C}$ 变形 + C—C 伸缩振动

 $\begin{array}{c} \text{—CH—CO—CH}_2\text{—} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$ $1745\sim 1725\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

 $\begin{array}{c} \text{—CH—CO—CH—} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{Br} \qquad \qquad \text{Br} \end{array}$ $1765\sim 1745\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

 —CO—CO— $1730\sim 1710\text{cm}^{-1}$ (强—中) C=O 伸缩振动

 $\text{—CO—CH}_2\text{—CO—}$ $1640\sim 1540\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

 $\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—}$ $1745\sim 1725\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

 $\text{—CH}_2\text{—CO—CH=CH—}$ $1685\sim 1665\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

 —CH=CH—CO—CH=CH— $1670\sim 1665\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

 $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CO—C=C—OH} \\ \qquad \qquad | \qquad | \\ \text{—CH}_2\text{—CO—C=C—N}^+\text{H}_2 \\ \qquad \qquad | \qquad | \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CO—C=C—OH} \\ \text{—CH}_2\text{—CO—C=C—N}^+\text{H}_2 \end{array}} \right\} 1640\sim 1540\text{cm}^{-1} \text{ (强—中) } \cdots \text{C=O 伸缩振动}$
 $\triangle \text{C=O}$ $\sim 1815\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

 $\square \text{C=O}$ 1775cm^{-1} (强) C=O 伸缩振动

 ◇C=O $1750\sim 1740\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

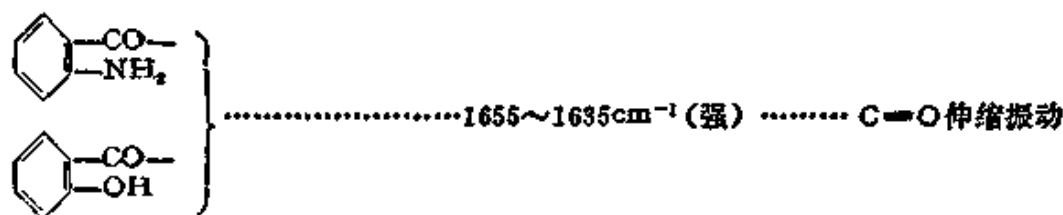
 ⬡C=O $1725\sim 1705\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

 ◻C=O $\sim 1700\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

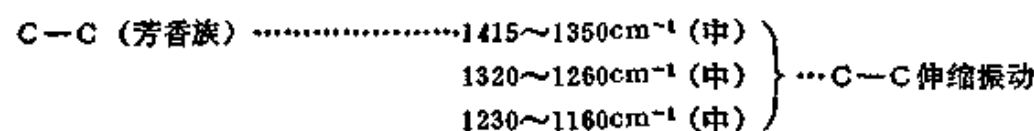
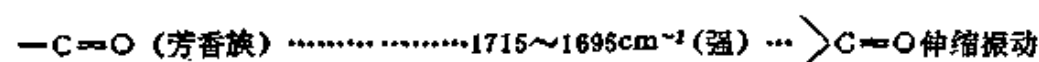
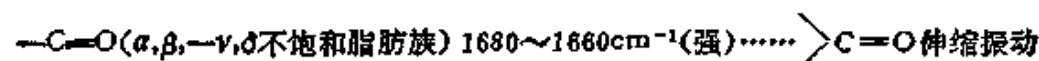
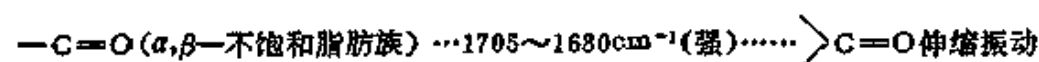
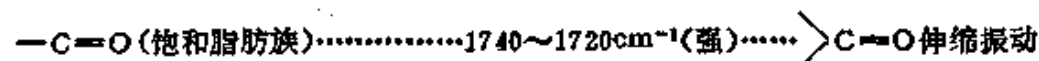
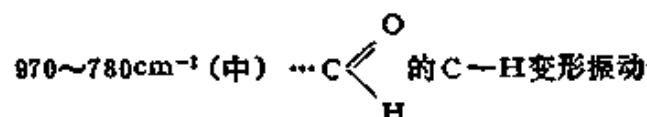
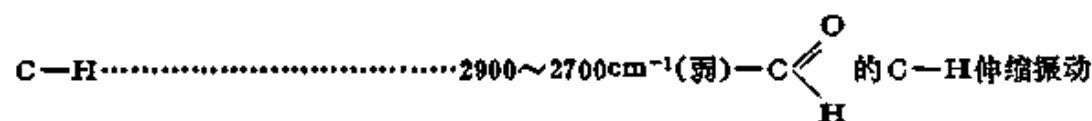
 Ar—CO— $1700\sim 1680\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

 Ar—CO—Ar $1670\sim 1660\text{cm}^{-1}$ (强) C=O 伸缩振动

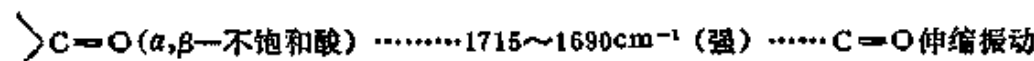
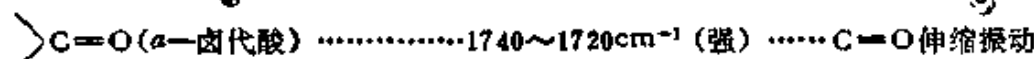
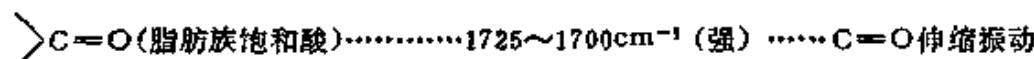
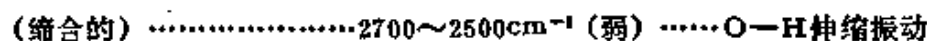
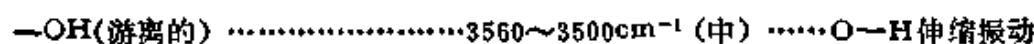
酮 类



醛 类



羧 酸 类



续表

(芳香族) ...	1700~1680cm ⁻¹ (强)		C=O 伸缩振动
>C=O (分子内氢键) ...	1670~1650cm ⁻¹ (强)		C=O 伸缩振动
-C-O-.....	1440~1395cm ⁻¹ (中-弱) 1320~1211cm ⁻¹ (强-中)	}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ 的 C—O 伸缩 和 O—H 面内 变形振动
-OH	950~900cm ⁻¹ (中)		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ 的 O—H 面外 变形振动
-C(=O)-O- (有机酸盐)	1610~1550cm ⁻¹ (强)		CO ₂ 反对称伸缩振动
	1420~1300cm ⁻¹ (强-中)		CO ₂ 对称伸缩振动
-C(=O)-O-C(=O)- (链状的)	1850~1800cm ⁻¹ (强)		C=O 反对称伸缩振动
	1790~1740cm ⁻¹ (较强)		C=O 对称伸缩振动
	1170~1050cm ⁻¹ (强)		C—O—C 伸缩振动
(环状的)	1870~1820cm ⁻¹ (较强)		C=O 反对称伸缩振动
	1800~1750cm ⁻¹ (强)		C=O 对称伸缩振动
	1300~1200cm ⁻¹ (强)		C—O—C 伸缩振动
-C(=O)-O-O-C(=O)- (脂肪族)	1820~1810cm ⁻¹ (较强)		C=O 反对称伸缩振动
	1800~1780cm ⁻¹ (强)		C=O 对称伸缩振动
	890~830cm ⁻¹ (中-弱)		C—O—C 伸缩振动
(芳香族)	1805~1780cm ⁻¹ (较强)		C=O 反对称伸缩振动
	1785~1775cm ⁻¹ (强)		C=O 对称伸缩振动
	1200~1000cm ⁻¹ (中)		O—O 伸缩振动

酯 类

>C=O (链状饱和酯)	1750~1735cm ⁻¹ (强)		C=O 伸缩振动
(α, β 不饱和酯) ...	1730~1717cm ⁻¹ (强)		C=O 伸缩振动
(芳香族酯)	1730~1717cm ⁻¹ (强)		C=O 伸缩振动
(乙烯基酯)	1770~1800cm ⁻¹ (强)		C=O 伸缩振动
(α -卤代酯)	1770~1745cm ⁻¹ (强)		C=O 伸缩振动
(α -酮酯)	1775~1740cm ⁻¹ (强)		C=O 伸缩振动

(β -酮酯).....	$\sim 1650\text{cm}^{-1}$ (强)		C=O 伸缩振动
(γ -酮酯).....	$1750\sim 1735\text{cm}^{-1}$ (强)		C—O 伸缩振动
(邻羟基苯甲酸酯、邻氨基苯甲酸酯).....			
基苯甲酸酯).....	$1690\sim 1670\text{cm}^{-1}$ (强)		C=O 伸缩振动
C—O(甲酸酯).....	$1200\sim 1180\text{cm}^{-1}$ (强)		C—O 伸缩振动
(乙酸酯).....	$1250\sim 1230\text{cm}^{-1}$ (强)		C—O 伸缩振动
(酚类乙酸酯).....	$\sim 1205\text{cm}^{-1}$ (强)		C—O 伸缩振动
(丙酸及其他高级酸酯类).....	$1200\sim 1150\text{cm}^{-1}$ (强)		C—O 伸缩振动
(丙烯酸, 反丁烯二酸、			
顺丁烯二酸酯).....	$1300\sim 1200\text{cm}^{-1}$ (强)	}	C—O 伸缩振动
	$1180\sim 1130\text{cm}^{-1}$ (强)		
(苯甲酸、邻苯酸酯).....	$1310\sim 1250\text{cm}^{-1}$ (强)	}	C—O 伸缩振动
	$1150\sim 1100\text{cm}^{-1}$ (强)		
$>\text{C}=\text{O}$ (δ -内酯).....	$1750\sim 1735\text{cm}^{-1}$ (强)		C=O 伸缩振动
(γ -饱和酯).....	$1780\sim 1760\text{cm}^{-1}$ (强)		C=O 伸缩振动
(γ -不饱和酯, α, β).....	$1760\sim 1740\text{cm}^{-1}$ (强)		C=O 伸缩振动
(γ -不饱和酯, β, γ).....	1800cm^{-1} (强)		C=O 伸缩振动
(β -内酯).....	$\sim 1820\text{cm}^{-1}$ (强)		C=O 伸缩振动
C—O.....	$1250\sim 1111\text{cm}^{-1}$ (强)		C—O 伸缩振动
酰卤化物			
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{X} \end{array}$	$1815\sim 1770\text{cm}^{-1}$ (强)		C=O 伸缩振动
	(按 $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ 的顺序往高波数位移)		
$\begin{array}{c} \text{—C—O—O—} \\ \\ \text{X} \end{array}$	$1780\sim 1750\text{cm}^{-1}$ (强)		C=O 伸缩振动

表 5-6 含氮化合物的特征吸收谱带

酰胺类

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—NH}_2 \end{array}$ (游离的).....	$\sim 3500\text{cm}^{-1}$ (中—强)		N—H 反对称伸缩振动
	$\sim 3400\text{cm}^{-1}$ (中—强)		N—H 对称伸缩振动
(缩合的).....	$\sim 3350\text{cm}^{-1}$ (中—强)		N—H 反对称伸缩振动
	$\sim 3180\text{cm}^{-1}$ (中)		N—H 对称伸缩振动

续表

酰胺 I 谱带	~1650cm ⁻¹ (强) (固体)	C=O 伸缩振动
	~1690cm ⁻¹ (强) (稀溶液)	C=O 伸缩振动
酰胺 II 谱带	1650~1620cm ⁻¹ (强) (固体)	NH ₂ 变形振动
	1620~1590cm ⁻¹ (强) (溶液)	NH ₂ 变形振动
	1420~1410cm ⁻¹ (中)	C-N 变形振动
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$ (游离, 反式)	3460~3400cm ⁻¹ (中)	N-H 伸缩振动
(缔合, 反式)	3320~3270cm ⁻¹ (中—强)	N-H 伸缩振动
(游离, 顺式)	3440~3400cm ⁻¹ (中)	N-H 伸缩振动
(缔合, 顺式)	3180~3140cm ⁻¹ (中)	N-H 伸缩振动
(缔合, 顺—反式)	3100~3060 ⁻¹ (中—弱)	N-H 伸缩振动
酰胺 I 谱带	1680~1630cm ⁻¹ (强) (固体)	C=O 伸缩振动
	1700~1670cm ⁻¹ (强) (溶液)	C=O 伸缩振动
酰胺 II 谱带	1570~1515cm ⁻¹ (强) (固体)	NH 变形振动
	1550~1510cm ⁻¹ (强) (溶液)	NH 变形振动
酰胺 III 谱带	~1290cm ⁻¹ (中)	OCN 与 NH 的混合振动
酰胺 V 谱带	~720cm ⁻¹ (中)	NH 面外摇摆振动
酰胺 IV, VI 谱带	~620cm ⁻¹ (中—弱)	NH 面外摇摆振动
	~600cm ⁻¹ (中—弱)	NH 面外摇摆振动
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	1670~1630cm ⁻¹ (强)	C=O 伸缩振动
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	1660~1630cm ⁻¹ (强)	C=O 伸缩振动
环酰胺 (内酰胺)		
-N-H	3440~3420cm ⁻¹ (强)	N-H 伸缩振动
	~3200cm ⁻¹ (中)	N-H 伸缩振动
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$ (不熔融的四元环)		
	1760~1730cm ⁻¹ (强)	C=O 伸缩振动
(熔融的四元环)	1780~1770cm ⁻¹ (强)	C=O 伸缩振动
(熔融的五元环)	~1700cm ⁻¹ (强)	C=O 伸缩振动
(熔融的五元环)	1750~1700cm ⁻¹ (强)	C=O 伸缩振动
(六元环)	1680cm ⁻¹ (强)	C=O 伸缩振动

N—H..... $300\sim700\text{cm}^{-1}$ (中) N—H面外变形振动

氨基酸

—NH..... $3390\sim3260\text{cm}^{-1}$ (中) N—H伸缩振动

—NH₃⁺..... $3130\sim3030\text{cm}^{-1}$ (中) NH₃⁺ 伸缩振动

>C=O(α -氨基酸) $1754\sim1720\text{cm}^{-1}$ (强) C=O伸缩振动

$1724\sim1695\text{cm}^{-1}$ (强) C=O伸缩振动

(β , γ -氨基酸) $1730\sim1700\text{cm}^{-1}$ (强) C=O伸缩振动

(离子化) $\sim1600\text{cm}^{-1}$ (强),

1410cm^{-1} (中) C=O伸缩振动

—NH₃⁺..... $1660\sim1610\text{cm}^{-1}$ (强) NH₃⁺ 反对称变形振动

$1550\sim1480\text{cm}^{-1}$ (强) NH₃⁺ 对称变形振动

腈类

—C $\equiv$ N(饱和脂肪腈) $2260\sim2240\text{cm}^{-1}$ (强) C $\equiv$ N伸缩振动

(α , β -芳香腈) $2240\sim2220\text{cm}^{-1}$ (强) C $\equiv$ N伸缩振动

(α , β -不饱和脂肪腈) $2235\sim2215\text{cm}^{-1}$ (强) C $\equiv$ N伸缩振动

—N $\equiv$ C(饱和脂肪腈) $2246\sim2134\text{cm}^{-1}$ (强) N $\equiv$ C伸缩振动

(α , β -芳香腈) $2130\sim2110\text{cm}^{-1}$ (强) N $\equiv$ C伸缩振动

MeCN..... $2200\sim2000\text{cm}^{-1}$ (中) CN⁻ 伸缩振动

—N=C=O..... $2275\sim2240\text{cm}^{-1}$ (强) NCO 反对称伸缩振动

$1390\sim1350\text{cm}^{-1}$ (弱) NCO 对称伸缩振动

硝基化合物

—C—NO₂..... $1570\sim1500\text{cm}^{-1}$ (强) NO₂反对称伸缩振动

$1370\sim1300\text{cm}^{-1}$ (强) NO₂对称伸缩振动

$920\sim850\text{cm}^{-1}$ (强) C—N伸缩振动

—N—NO₂..... $1630\sim1550\text{cm}^{-1}$ (强) NO₂反对称伸缩振动

$1300\sim1250\text{cm}^{-1}$ (强) NO₂对称伸缩振动

$790\sim770\text{cm}^{-1}$ (中) N—O伸缩振动

—O—NO₂..... $1650\sim1600\text{cm}^{-1}$ (强) NO₂反对称伸缩振动

$1300\sim1250\text{cm}^{-1}$ (强) NO₂对称伸缩振动

$790\sim770\text{cm}^{-1}$ (中) NO₂变形振动

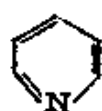
$870\sim830\text{cm}^{-1}$ (强) O—N伸缩振动

>C—N=O..... $1600\sim1500\text{cm}^{-1}$ (强) CNO 伸缩振动

—N—HO $1500\sim1430\text{cm}^{-1}$ (强) N—O伸缩振动

续表

$-\text{O}-\text{NO}$	1680~1650 cm^{-1} (强)	反式 ONO 伸缩振动
	1625~1610 cm^{-1} (强)	顺式 ONO 伸缩振动
	691~617 cm^{-1} (中)	反式 ONO 变形振动
	625~562 cm^{-1} (中)	顺式 ONO 变形振动
	850~750 cm^{-1} (中)	O—N 伸缩振动
$-\text{N}-\text{OH}$	3650~3500 cm^{-1} (强)	O—H 伸缩振动
	1685~1650 cm^{-1} (中)	C=N 伸缩振动
	960~950 cm^{-1} (中—弱)	N—O 伸缩振动



.....	3500~3220 cm^{-1} (中—强, 宽)	N—H 伸缩振动
	~3020 cm^{-1} (中)	C—H 伸缩振动
	1580 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} (双峰, 强)	C=C, C=N 伸缩振动
	1485 cm^{-1} (强)	C=C, C=N 伸缩振动
	~1000 cm^{-1} (强)	CH 环振动和 C—H 面外变形振动
	710 cm^{-1} (强), 750 cm^{-1} (强)	CH 环振动和 C—H 面外变形振动

吡啶的环振动和 C—H 变形振动

单取代 (4H)	752~746 cm^{-1} (强)	环振动
	781~740 cm^{-1} (强)	C—H 面外变形振动
双取代 (3H)	715~712 cm^{-1} (强)	环振动
	810~789 cm^{-1} (强)	C—H 面外变形振动
三取代 (2H)	775~709 cm^{-1} (强)	环振动
	820~794 cm^{-1} (强)	C—H 面外变形振动

(各类型的取代位置在 2000 cm^{-1} ~1660 cm^{-1} ) 都有各自的波状吸收)

胺与亚胺类

$-\text{NH}_2$ (伯胺)	3500~3300 cm^{-1} (中、二个谱带)	N—H 伸缩振动
	1650~1590 cm^{-1} (中—强)	N—H 面内变形振动
	900~650 cm^{-1} (中、宽)	N—H 面外变形振动
$-\text{C}-\text{N}$	1220~1020 cm^{-1} (中)	C—N 伸缩振动
$-\text{NH}$ (仲胺)	3500~3300 cm^{-1} (中)	N—H 伸缩振动
	1650~1550 cm^{-1} (弱—中)	N—H 面内变形振动
	750~700 cm^{-1} (中—强)	N—H 面外变形振动
$-\text{C}-\text{N}$	1220~1020 cm^{-1} (中)	C—N 伸缩振动

$>N-$ (脂肪叔胺).....	1250~1030 cm^{-1} (中)		C—N伸缩振动
(芳香叔胺).....	1360~1310 cm^{-1} (强)		C—N伸缩振动
$-C=NH$ (亚胺).....	3400~3300 cm^{-1} (中)		N—H伸缩振动
$-C=N-$ (链状化合物)...	1690~1640 cm^{-1} (中)		C=N伸缩振动
(共轭化合物)...	1660~1630 cm^{-1} (中)		C=N伸缩振动
(环状化合物)...	1660~1480 cm^{-1} (中)		C=N伸缩振动
伯胺盐.....	3350~3150 cm^{-1} (强、宽)		NH_3^+ , NH 伸缩振动
	~2000 cm^{-1} (弱)		NH_3^+ 合频振动
	~1600 cm^{-1} (中)		NH_3^+ 反对称变形振动
	~1300 cm^{-1} (中)		NH_3^+ 对称变形振动
	~900 cm^{-1} (中)		NH_3^+ 面内变形振动
仲胺盐.....	2800~2000 cm^{-1} (强)		NH_2^+ , NH 伸缩振动
	1620~1560 cm^{-1} (中)		NH_2^+ , NH 变形振动
叔胺盐.....	2700~2250 cm^{-1} (中)		NH^+ , NH 伸缩振动
铵盐.....	3300~3030 cm^{-1} (中—强宽)		NH_4^+ , NH 伸缩振动
	2200~1700 cm^{-1} (弱—中)		NH_4^+ 合频振动
	1430~1390 cm^{-1} (中—强)		NH_4^+ , NH 变形振动
亚胺盐($-C=N-H$).....	2500~2300 cm^{-1} (中)		C=N—H伸缩振动
	2200~1800 cm^{-1} (弱—中)		C=N—H合频振动
	~1680 cm^{-1} (中)		C=N ⁺ 伸缩振动

表 5-7 醇、酚、醚的特征吸收谱带

醇 和 酚

$-OH$ (游离的).....	3650~3500 cm^{-1} (强)		O—H伸缩振动
(分子间氢键缔合)...	3550~3200 cm^{-1} (强、宽)		O—H伸缩振动
(分子内氢键缔合)...	3570~3450 cm^{-1} (强)		O—H伸缩振动
(螯合型).....	3200~2500 cm^{-1} (弱)		O—H伸缩振动
$-CH_2-OH$	1350~1260 cm^{-1} (中)		O—H面内变形振动
	~1050 cm^{-1} (强)		C—O伸缩振动
$>CH-OH$	1350~1260 cm^{-1} (中)		O—H面内变形振动
	~1100 cm^{-1} (强)		C—O伸缩振动

续表

>C-OH	1410~1310 cm^{-1} (中)	O-H面内变形振动
	~1150 cm^{-1} (强)	C-O伸缩振动
Ar-OH	1410~1310 cm^{-1} (中)	O-H面内变形振动
	~1230 cm^{-1} (强)	C-O伸缩振动

醚

$\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$	1150~1060 cm^{-1} (强)	C-O-C伸缩振动
-C-O-C-	1275~1200 cm^{-1} (强)	C-O-C伸缩振动
Ar-O-C-	1075~1020 cm^{-1} (强)	C-O-C伸缩振动
(Ar-O-Ar)		

表 5-8 含硫、磷、硅、硼化合物的特征吸收谱带

硫化合物

-S-H	2600~2550 cm^{-1} (弱)	S-H伸缩振动
-C-S-	700~600 cm^{-1} (弱)	C-S伸缩振动
-S-S-	500~400 cm^{-1} (弱)	S-S伸缩振动

 >C=S (硫代羰基化合物)

1200~1050 cm^{-1} (强)	C=S伸缩振动
--------------------------------------	---------

$\text{>N}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{S}$	1500~1470 cm^{-1} (强)	C=S伸缩振动
--	--------------------------------------	---------

$\text{>N}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{N}<$	1430~1130 cm^{-1} (强)	C=S伸缩振动
---	--------------------------------------	---------

$\text{-}\overset{\text{S}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{S-}$	~1675 cm^{-1} (强)	C-S伸缩振动
---	----------------------------------	---------

$\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{S}}}-$ (亚磺)	1060~1040 cm^{-1} (强)	S=O伸缩振动
---	--------------------------------------	---------

$\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{S}}}-$ (磺)	1350~1300 cm^{-1} (强)	S=O反对称伸缩振动
--	--------------------------------------	------------

1160~1140 cm^{-1} (强)	S=O对称伸缩振动
--------------------------------------	-----------

$\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{S}}}-$ (亚磺酸)	~1090 cm^{-1} (强)	S=O伸缩振动
---	----------------------------------	---------

	2900~2200cm ⁻¹ (强)	O—H伸缩振动
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ (亚磺酸酯)	1135~1125cm ⁻¹ (强)	S=O伸缩振动
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (磺酸及其盐类)	1260~1150cm ⁻¹ (强)	S=O反对称伸缩振动
	1080~1050cm ⁻¹ (强)	S=O对称伸缩振动
$-\text{SO}_2-\text{O}-\text{R}$ (磺酸酯)	1375~1335cm ⁻¹ (强)	S=O反对称伸缩振动
	1195~1165cm ⁻¹ (强)	S=O对称伸缩振动
$-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OR}$ (硫酸酯)	1440~1350cm ⁻¹ (强)	S=O反对称伸缩振动
	1230~1150cm ⁻¹ (强)	S=O对称伸缩振动
$-\text{SO}_2\text{Cl}$ (磺酰氯)	1410~1380cm ⁻¹ (强)	S=O反对称伸缩振动
	1204~1175cm ⁻¹ (强)	S=O对称伸缩振动
$-\text{SO}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	1350~1302cm ⁻¹ (强)	S=O反对称伸缩振动
	1180~1140cm ⁻¹ (强)	S=O对称伸缩振动
磷化合物		
$\text{P}-\text{OH}$ (缔合)	2700~2560cm ⁻¹ (中、宽)	O—H伸缩振动
$\text{P}-\text{H}$	2440~2350cm ⁻¹ (中、锐)	P—H伸缩振动
$\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	1090~1080cm ⁻¹ (中)	P—H面内变形振动
	940~909cm ⁻¹ (中)	P—H面外变形振动
$\text{P}-\text{Ar}$	1450~1430cm ⁻¹ (强)	P—C伸缩振动
	1005~995cm ⁻¹ (强)	P—C伸缩振动
$\text{P}-\text{CH}_3$	1320~1280cm ⁻¹ (强)	P—C伸缩振动
$\text{P}=\text{O}$ (游离的)	1350~1250cm ⁻¹ (强)	P=O伸缩振动
(缔合的)	1250~1150cm ⁻¹ (强)	P=O伸缩振动
$\text{P}-\text{O}-\text{Ar}$	1240~1190cm ⁻¹ (强)	P—O伸缩振动
$\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$	~1190cm ⁻¹ (强)	P—O伸缩振动
$\text{P}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	1170~1150cm ⁻¹ (强)	P—O伸缩振动
$\text{P}-\text{O}-\text{R}$	1050~990cm ⁻¹ (强)	P—O伸缩振动
$\text{P}-\text{O}-\text{P}$	970~940cm ⁻¹ (中、宽)	P—O伸缩振动
$\text{P}-\text{N}$	1110~930cm ⁻¹ (中)	P—N伸缩振动

续表

$P=N$ (环).....	1320~1110 cm^{-1} (强)	$P=N$ 伸缩振动
$P=S$	840~600 cm^{-1} (弱—中).....	$P=S$ 伸缩振动
$P-F$	885~600 cm^{-1} (强)	$P-F$ 伸缩振动
$P-Cl$	580~440 cm^{-1} (强)	$P-Cl$ 伸缩振动
PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$	1100~1000 cm^{-1} (强)	$O=P-O$ 伸缩振动
硅化合物		
$Si-H$	2300~2100 cm^{-1} (强)	$Si-H$ 伸缩振动
	950~800 cm^{-1} (强)	$Si-H$ 变形振动
$Si-OH$ (游离的)	~3690 cm^{-1} (中—强) ...	$O-H$ 伸缩振动
(缩合的)	~3250 cm^{-1} (中—强) ...	$O-H$ 伸缩振动
$Si-Ar$	~1420 cm^{-1} (强)	$Si-C$ 伸缩振动
	1235~1090 cm^{-1} (强)	$Si-C$ 变形振动
$Si(CH_3)_4$	1250 cm^{-1} (强)	$Si-CH_3$ 对称变形振动
	841 cm^{-1} (强)	$Si-CH_3$ 面内摇摆振动
	755 cm^{-1} (强)	$Si-CH_3$ 伸缩振动
$Si(CH_3)_3$	1250 cm^{-1} (强)	$Si-CH_3$ 对称变形振动
	814~800 cm^{-1} (强)	$Si-CH_3$ 面内摇摆振动
$Si-CH_3$	1250 cm^{-1} (强)	$Si-CH_3$ 对称变形振动
	800 cm^{-1} (强)	$Si-CH_3$ 伸缩振动
$Si-O-C$	1090~1020 cm^{-1} (强)	$Si-O-C$ 骨架振动
	500~300 cm^{-1} (中)	$Si-O-C$ 骨架振动
$Si-O-Ar$	1090~1030 cm^{-1} (强)	$Si-O-C$ 骨架振动
$Si-O-Si$ (链状)	1090~1020 cm^{-1} (强、宽) ...	$Si-O-Si$ 骨架振动
$(Si-O-Si)_2$ (环状)	1020~1010 cm^{-1} (强)	$Si-O-Si$ 骨架振动
$(Si-O-Si)_3$ (环状)	1090~1080 cm^{-1} (强)	$Si-O-Si$ 骨架振动
$(Si-O-Si)_n$ (环状)	1080~1050 cm^{-1} (强)	$Si-O-Si$ 骨架振动
SiO_3^{2-} (硅酸盐)	1100~900 cm^{-1} (强)	$O=Si-O$ 伸缩振动
硼化合物		
$B-H$	2500~2200 cm^{-1} (中—强) ...	$B-H$ 伸缩振动
$BH_3 \cdots B$	2000~1600 cm^{-1} (中)	$B \cdots H \cdots B$ 桥键伸缩振动
BH_2	2640~2570 cm^{-1} (中—强) ...	$B-H$ 反对称伸缩振动
	2535~2485 cm^{-1} (中—强) ...	$B-H$ 对称伸缩振动
	1205~1140 cm^{-1} (中)	$B-H$ 面内变形振动
	975~945 cm^{-1} (中)	$B-H$ 面外变形振动

续表

C—BH ₃	1460~1405cm ⁻¹ (中)	CH ₃ 反对称变形振动
	1320~1280cm ⁻¹ (强)	CH ₃ 对称变形振动
B—O	1350~1310cm ⁻¹ (强)	B—O伸缩振动
B—N	1380~1330cm ⁻¹ (强)	B—N伸缩振动
B—F	~1450cm ⁻¹ (强)	B—F伸缩振动
B—Cl	910~890cm ⁻¹ (强)	B—Cl伸缩振动

表 5-9 含卤素化合物的特征吸收谱带

C—F	1400~1000cm ⁻¹ (强)	C—F伸缩振动
C—Cl	800~600cm ⁻¹ (强)	C—Cl伸缩振动
C—Br	600~500cm ⁻¹ (强)	C—Br伸缩振动
C—I	~500cm ⁻¹ (强)	C—I伸缩振动

第六章 红外定性分析

红外定性分析是基于组成物质的分子都具有各自的特有的红外光谱，且分子的红外光谱受周围分子影响甚小，而混合物的光谱是各自成分光谱的简单算术加和。其二是组成分子的基团或键都具有其特征振动频率，而其特征振动频率又受邻接的原子（或原子团）和分子构型等的不同，其特征振动频率将发生位移（有的特征吸收谱带的强度和形状亦可改变）。利用以上两点，便可确定分子中所含的基团或键及其周围的环境，亦即是确定分子中原子的排布方式，进而可推定其分子结构。因而红外光谱作为分子指纹被广泛地应用于化合物的官能团定性和结构分析上。

第一节 红外定性分析的特点

一、特征性高——分子指纹

分子的红外光谱亦称分子的振转光谱，而分子的振转特性最能深刻地反映分子的一系列的物理和化学性质以及分子结构方面的各种特点，因而组成分子的原子质量、键的力常数以及分子构型的差别，都会引起分子红外光谱的变化。利用分子红外光谱就可确定组成分子的基团或键以及它们间的相互结合方式，推定分子构型。这与利用化学反应和物理常数进行的定性分析相比，它提供的情报量大都具有特异性，故把红外光谱称为分子指纹。从而导致红外光谱法是目前近代仪器分析中应用于定性分析上量大面广的分析鉴定手段，而红外光谱仪也成为近代实验室的必备仪器。

二、不受试样相态、熔点、沸点和蒸气压的限制

近些年来核磁共振波谱法、质谱法是结构分析中较为活跃和有力的分析鉴定手段，但与红外光谱法比较，尚存在一定的局限

性。譬如核磁共振波谱法必须将试样转成溶液才可能直接进行测定，质谱法也必须能将试样气化，而红外光谱法就不受上述限制，皆可直接进行测定。

三、所需试样量少且分析时间短

对于液体和固体试样，红外常量定性分析只需20mg，半微量分析约需5mg，如采用微量分析装置（如红外显微镜等）有20 μ g的试样亦可获得一张可供定性分析的红外光谱。对于气体试样一般有200ml就够了。如若采用多重反射气体池可减至数ml。红外光谱的定性分析，从试样调制到测定一般只需10~30分钟。这与核磁共振波谱法、质谱法比较，既方便又可靠且费时间较少。如果能使用干涉型的富里叶变换红外光谱仪，则所需的时间可减至3~5秒钟，而样品量可减至 μ g级。

四、非破坏分析

红外光谱法不破坏试样，也不改变试样的组成，测完后可回收保存或供其他测定和研究用。而质谱法是破坏分析，核磁共振波谱法虽属非破坏性分析，但由于必须使用溶剂这给保存和作其他研究测定带来不便。

此外，红外光谱仪的价格比质谱仪和核磁共振波谱仪便宜，且对周围环境要求也相对比质谱仪和核磁共振波谱仪低。但其灵敏度一般说不如质谱法，对饱和碳氢的同系物分析鉴定不如核磁共振波谱法有特征性，因而在实际进行定性分析时，往往是与质谱法、核磁共振波谱法等联合使用，以便发挥各自的特点，解决一些较复杂化合物的定性分析（如天然产物的结构分析等）。

第二节 谱图的测绘

获得一张分辨高、噪声低且不失真的红外光谱图是定性分析的基础，因而必须根据试样的性质和测定的目的，选择适宜的试样调制方法和光谱记录条件（狭缝宽度、增益、扫描速度），并考虑由于试样测定状态和某些结构因素的影响而造成光谱变化。这在第四章和第五章已作过介绍，此处不予重复。但在实际

测定光谱时，要注意控制使试样的最强吸收谱带的透过率在5%左右，而基线的透过率在90%左右为宜。但有时为了观察某些弱吸收谱带（或杂质的吸收），通常采用提高试样的浓度（或增加池厚）的方法，而获得所需的定性分析用的光谱图。

譬如为了确定苯环的取代基类型，需观察 $2000 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ 苯环 C—H 面外变形振动的倍频、合音频的吸收，可将试样浓度提高10倍进行测绘谱图。从其吸收谱带的位置和个数，再与苯环 C—H 面外振动结合起来，就可方便的判断取代基的类型（见第二章）。而对组分较多或组分较少但干扰严重的试样，可采用溶液法，在补偿光路侧，利用可变厚度池加入试样中的某些组分，以对消掉试样中的相应组分的吸收，来获得差示光谱供定性分析用。如果试样中未知组分较多且没有合适的溶剂，那只好采用象第四章所介绍的一些分离方法将其分离，而后则分别测绘其红外光谱供定性分析用。总之应视待测试样的性质和测定的目的以及仪器的性能而加以灵活的临机处理，获得供定性分析用的红外光谱图。

第三节 谱图的解析

所谓谱图解析就是根据实际上测绘的红外光谱所出现的吸收谱带的位置、强度和形状，利用基团振动频率与分子结构的关系，来确定吸收谱带的归属，确认分子中所含的基团或键，并进而由其特征振动频率的位移、谱带强度和形状的改变，来推定分子结构。譬如在 $1650 \sim 1850 \text{ cm}^{-1}$ 出现一个强吸收谱带，应归属为羰基的特征吸收，但由于 $\text{C}=\text{O}$ 邻接 C、O、N 等不同原子，则 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率分别出现在 1715 cm^{-1} 、 1735 cm^{-1} 、 1680 cm^{-1} ，可归属为酮、酯、酰胺基团的吸收。如果分子式已确定（可由元素分析和分子量推出或由质谱法测出），便可由其特征吸收谱带的位置、强度和形状，进一步推定分子结构。这里应着重指出，分子的红外光谱取决于其分子结构，但其红外光谱亦受聚集态和测量环境等的影响（一般都比较小），所以在解析谱

图时要予以留意（见第四章、第五章）。然而红外光谱的成功解释还依赖于充分运用所有其他可以利用的物理和化学的数据（如熔点、沸点、折光率、元素分析，分子量，紫外光谱、拉曼光谱、核磁共振波谱和质谱等）和试样的来源，制备方法所提供的情报以及光谱解析工作者的自身的经验等。这犹如医生诊断疾病一样，必须了解患者的病史，并依据血象的化验和X光透视等的结果，与医生的实地检查，综合地加以推断确诊。因而把红外光谱图的解析亦称为“光谱诊断”。

为了准确地作出可靠的光谱诊断，首先必须对谱图上所出现的吸收谱带的位置进行波数校正（见第三章），并排除可能出现的“假谱带”（非试样本身的吸收）以及微量杂质的存在所造成的红外光谱的变化。

常见的“假谱带”主要有水（ 3400cm^{-1} 、 1640cm^{-1} 、 650cm^{-1} ）和二氧化碳（ 2350cm^{-1} 、 667cm^{-1} ）的吸收。水分的引入可能由于试样本身混有微量水或试样与空气接触而吸湿以及在样的制备过程中使用溶剂或铈剂等而造成的。二氧化碳的吸收是由于某些试样能吸附二氧化碳，特别是某些液体试样长期保存在干冰中容易造成二氧化碳被吸收以及两光路调整不平衡而引起的。其次KBr和某些羧酸（如马来酸）作用生成羧酸盐，在 $1610\sim 1520\text{cm}^{-1}$ 出现羧酸盐的阴离子的吸收。对某些固体薄片（薄膜或KBr压片）在 900cm^{-1} 以下可出现一些明显的一系列的干涉波纹而干扰谱带的轮廓。此外，由于残留试样或盛试样的容器的某些成分（如塑料容器的添加剂）的转入，皆可能出现一些假谱带。

总之，未解析前一定要根据试样的来源和制备方法以及试样的性质来区分和确认谱图的可靠性。其谱图解析的程序可大体分为两步：

一、确定所含的基团或键的类型

每种分子都具有其特征的红外光谱，谱图上的每个吸收谱带是代表分子中某一基团或键的一种振动形式，并可由特征吸收谱

带的位置、强度和形状确定所含基团或键的类型。以甲基为例，在 2960cm^{-1} 、 2870cm^{-1} 、 1450cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 附近出现了四个特征吸收谱带，分别归属甲基的C—H反对称和对称伸缩振动与变形振动的吸收，且有其一定的相对强度顺序和形状。这四个特征吸收谱带就作为甲基的指纹，来确认试样中甲基存在与否。但由于分子结构和测量环境等的不同，其特征吸收谱带的位置，将做相应的移动，就可进一步推测属于何种化合物中的甲基。有机化合物的基团或键的特征频率已由实验上测得并汇集成基团或键的特征频率表，因而我们可以借助于查“字典”的方法来确认基团或键的类型。但在实际的谱图解析工作中，首先从基团判别区（ $4000\sim1350\text{cm}^{-1}$ ）入手，按谱图上出现的强峰到弱峰的顺序，依次加以确认，并结合指纹区（ $1350\sim850\text{cm}^{-1}$ ）的吸收加以肯定。指纹区虽没有明显的基团或键与特征振动频率的对应关系，但它能够反映整个分子结构的特点，尤其是对分子骨架的振动吸收很敏感。以醇类的羟基（缔合的）为例，虽然可由基团判别区的 3400cm^{-1} 附近的伸缩振动吸收加以确认，但尚不能肯定是伯醇、仲醇或叔醇，而必须结合指纹区的 $1040\sim1160\text{cm}^{-1}$ 的吸收谱带的位置予以推断。伯醇出现在 1050cm^{-1} ，仲醇出现在 1100cm^{-1} ，叔醇出现在 1150cm^{-1} 。因而作为官能团的定性，必须通过基团判别区和指纹区的特征吸收加以综合推定。但当两个基团或键的特征振动频率较接近时，尤其在共存的情况下，由谱图直接辨认是异常困难的。例如羟基（缔合的）和仲胺基共存的情况，由于两者的伸缩振动频率和变形振动频率都很相近，于是给推断增加了困难。遇到这种情况，可根据溶剂对特征吸收谱带位移的影响而加以分离鉴定。亦可利用化学反应制备衍生物等方法，可以方便的确定分子中所含有的基团或键（见第五节例I）。

二、推定分子结构

分子中的基团或键的特征振动频率主要取决于组成基团或键的原子质量和力常数，但亦受邻接的原子或原子团的影响，对一个分子而言并受其分子构型的影响，其结果表现基团或键的特征

振动频率的位移以及谱带强度和形状的改变,因而可根据红外光谱图来进一步推定分子结构(详见第五章)

在进行这一步谱图解析时,首先要确认试样的纯度(一般而言纯度应在99%以上),而且要根据试样的来源和制备方法或其他的分析鉴定手段,对可能的分子结构作些预想,再结合基团或键的特征振动频率的位移和谱带强度、形状的改变、作出综合的分析判断,并对确定的分子结构加以验证。其具体步骤可大致归纳如下:

1. 分子式的确定

由元素分析值和分子量测定,推算出分子式(亦可由质谱法求出)。

2. 不饱和度的计算

不饱和度表示有机分子中碳原子的饱和程度,对决定分子结构非常有用。根据分子式计算不饱和度 U 的经验公式:

$$U = 1 + n_4 + \frac{1}{2}(n_3 - n_1) \quad (6-1)$$

式中 n_1 、 n_3 、 n_4 ——分子式中一价、三价和四价原子的数目。通常规定双键($C=C$ 、 $C=N$ 、 $C=O$ 等)和饱和环状结构的不饱和度为1。叁键($C\equiv C$ 、 $C\equiv N$ 等)的不饱和度为2。苯不饱和度为4(可理解为一个环加三个双键)。但如果有高于四价杂原子的分子,则其不饱和度不能利用公式(6-1)。而对稠环芳烃可用式(6-2)来计算其不饱和度 U 。

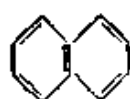
$$U = 4r - S \quad (6-2)$$

式中 r ——稠环芳烃的环数;

S ——公用“边”数。

用“边”数。

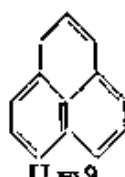
譬如:



$$r = 2, s = 1$$

$$U = 7$$

(二个环加五个双键)



$$r = 3, s = 3$$

$$U = 9$$

(三个环加六个双键)

通过上述两步，再结合试样来源和制备方法，对试样的类型和可能的分子结构有一个初步的设想。

3. 推定分子结构

根据特征吸收谱带和分子结构的关系，依据谱图上出现的特征吸收谱带的位置、强度、形状来确定分子中各个基团或键所邻接的原子或原子团（可参照各类化合物的特征振动频率图表和有关文献），并结合前述的两步，就可推定分子中原子的相互连接方式，亦即是分子结构。但应着重指出，依据分子红外光谱推定分子结构主要是从基团或键的特征振动频率位移，来推定基团或键所邻接的原子或原子团，因而对其特征振动频率位移的规律要侧重的加以掌握和熟记，特别是对前人已作过的工作要尽可能地加以收集、归纳、总结和运用。这是因为影响基团或键的特征振动频率位移的因素很复杂。它不仅表现于分子内原子之间的力学和电学的相互作用力的影响，而且分子之间也存在这种影响。而目前又不能根据光谱的振动理论直接计算给出（对三原子以上的分子只能给出一个近似值），所以对于光谱解析工作者来说，除了利用前人的实验结果外，尤为重要的是还要注重自身的实践经验累积和总结。

下面列出甲基的对称变形振动受取代基的影响而造成的特征振动频率的位移。

由此可见，同一基团或键邻接不同的原子或原子团，其特征振动频率是不同的。因而利用基团或键的特征频率的位移，便可推断其邻接的原子或原子团，进而推定分子结构。但利用红外光谱推断长链脂肪族饱和碳氢化合物的同系物或异构体时，由于基团或键的特征振动频率非常接近，其红外光谱也非常相似，很难

表 6-1 甲基对称变形振动的特征振动频率位移

CH_3-CH_3	1374, 1379 cm^{-1}	$\text{CH}_3-\text{NH}_3^+$	1470 $\pm$ 5 cm^{-1}
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	1396 cm^{-1}	CH_3-NC	1429 cm^{-1}
CH_3-F	1475 cm^{-1}	$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$	1417 cm^{-1}
CH_3-Cl	1355 cm^{-1}	CH_3-OH	1456 cm^{-1}
CH_3-Br	1305 cm^{-1}	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	1466 cm^{-1}
CH_3-I	1252 cm^{-1}	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{R}$	1470~1440 cm^{-1}
CH_3-CF_3	1409 cm^{-1}	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	1450, 1438 cm^{-1}
CH_3-CCl_3	1386 cm^{-1}	CH_3-COOH	1381 cm^{-1}
CH_3-CN	1389 cm^{-1}	CH_3-COOR	1400 cm^{-1}
CH_3-CNO	1377 cm^{-1}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1205, 1198 cm^{-1}
CH_3-NO_2	1379 cm^{-1}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pb} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1170, 1154 cm^{-1}
CH_3-NH_2	1418 cm^{-1}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{Hg} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1205 cm^{-1}

予以区别。遇到此种情况，就需结合其他分析手段（如元素分析、分子量、沸点、熔点、拉曼光谱，核磁共振波谱、质谱等）配合，予以综合分析鉴定。总之，可视其测定对象和可能的条件选取其他分析手段，来推定分子结构。

4. 分子结构的验证

根据推定的分子结构，查找其标准红外谱图。当谱图上所有的特征吸收谱带的位置、强度、形状完全相同时，才能认为推定的分子结构是正确的。但应注意由于使用的仪器性能和谱图的表示方式（等波数间隔或等波长间隔）的不同，其特征吸收谱带的绝对强度和形状有些差异，而其相对强度顺序是不变的。如果有标准样品，可按与样品测绘谱图的条件用同一仪器测其红外谱图，而后再予以比较就更为可靠。但所测的试样没有标准谱图时，可按推定的分子结构进行化学合成，并与试样相同的条件测其红外谱图加以对比（亦可作某些化学特性反应等），如两者谱图的特征吸收谱带完全相同，且谱带的相对强度顺序也相同时，

可以认为根据谱图解析推定分子结构的工作才算完成, 否则就必须查找原因。

有关红外光谱解析法, 目前还没有一个统一方法和步骤。这在很大程度上取决于光谱解析工作者的知识和经验以及习惯等。日本岛内武彦曾在已有的大量实验数据的基础上加以归纳总结, 将 $3800\sim 650\text{cm}^{-1}$ 的红外光谱范围分成八个区, 即A、B、C、D、E、F、G、H区。每个区又分为若干子区。然后按各类化合物在各个区出现的特征吸收谱带的相对强度, 依次规定为第一吸收、第二吸收、第三吸收……, 详细地讨论了各族化合物的吸收规律, 将其官能团的定性分析系统化, 给谱图解析工作带来了方便。但由于是建立在已有实验工作的基础上, 因而对其应用有一定的局限性。这可参阅原著, 不予赘述。

第四节 标准红外光谱及其检索

在红外定性分析中, 无论是已知物的验证, 还是未知物的鉴定, 虽然可通过其光谱进行解析加以推断, 但往往都需要借助于纯物质的标准光谱作最后对比核定。标准红外光谱的来源除可将得到的纯物质测其光谱外, 尚可从有关的杂志书刊中获得, 而最方便也常用的方法是利用已编辑出版的商售的标准红外光谱图。

红外光谱的特征吸收频率, 并非是通过数学模型由理论上计算而给出的, 而是由其标准物质通过实验直接测得的。因而红外标准谱图的测绘、编辑、出版, 就成为光谱学家的一项重要而又具有实际指导意义的工作。这项工作从40年代以来, 一直由分布在世界各地的光谱学家, 在各自的实验室持续不断地进行。但由于受红外光谱仪器性能等的诸多因素的影响和制约, 使所测得的红外标准谱图质量也不相同。早期的红外标准谱图都是利用棱镜型仪器测定的, 其光谱图的分辨率低, 波长范围也较窄。后来使用光栅型仪器测定的光谱质量有了很大的改善和提高, 但由于谱图的表示方式和仪器性能与操作条件等的差别, 所获得的谱图也并非完全一致(对同一分子而言, 特征吸收频率的位置和相对强度

顺序是相同的)。因而在利用红外标准谱图进行定性分析时要允许其合理性差异的存在。70年代后,由于红外仪器性能的改进和电子计算机在红外光谱上的应用以及样品提纯技术的发展,红外标准谱图的出版有趋向联合标准化的方向迈进。但就其目前商售的红外标准谱图仍未统一,大体上是以两种编排方式出版,其一是采用谱图的形式(如Sadtlar 标准光谱);其二是采用穿孔卡片的形式(DMS标准光谱、IRDC标准光谱)。下面将对常见的红外谱图及其检索作一简略的介绍。

一、红外标准谱图

1. 萨德勒(Sadtler)红外谱图集

它是由美国费城“萨德勒”研究室编制,于1947年开始出版的。分为标准谱图和商品谱图两大部分。作为纯化合物的标准谱图又分为棱镜光谱图(波长范围为 $2\sim 15\mu$,光谱图的横轴是以等波长间隔表示,纵轴是以百分透过率表示,到1974年已出版了47000张)和光栅光谱图(波长范围为 $2.5\sim 50\mu$,光谱图的横轴是以等波数间隔表示,纵轴是以百分透过率表示,到1974年已出版了34000张)。商品光谱图按ASTM分类法分成20类:

- A、农业化学品
- B、多元醇
- C、表面活性剂
- D、单体和聚合物
- E、增塑剂
- F、香料和调料
- G、脂肪、蜡及衍生物
- H、润滑剂
- J、橡胶化学品
- K、纤维
- L、溶剂
- M、中间体
- P、石油化学品

R、药物
 S、留体
 T、纺织物化学品
 U、食品添加剂
 W、衰减全反射光谱图
 X、染料、颜料和着色剂
 Y、无机物

上述谱图大都列出化合物名称、分子式、结构式、分子量、熔点、沸点、折光指数、比重、样品来源、测绘方法以及所使用的仪器等。为了查阅方便，它不但有总索引，而且还编有四种索引（字母顺序索引；分子式索引；化学分类索引；光谱收集顺序号码索引）。此外还有一种谱线索引（Spectindex）。

2. 考勃伦茨（Coblentz）学会谱图集

它系由考勃伦茨学会编辑，也由萨德勒研究室出版。从1959年开始发行，到目前已出版了10000多张标准谱图。该学会准备出版到40000张后，与ASTM及其他组织联合，致力于出版所谓“研究级”的标准谱图集。

该谱图的编排方式和萨德勒标准谱图基本一样，但有的谱图的波长范围是 $16\sim 38\mu$ ，也有的是 $25\sim 40\mu$ 的。它也有四种索引，即字母、分子式、化学种类和序号索引。其中化学种类索引，每年有一套官能基团索引，并附有解释。

3. API（美国石油学会）光谱图片

它是根据美国石油研究院第44研究计划，从1943年开始出版，现已出版了3000多张图片。它主要是收录烃类光谱，也有少量的卤代烷、硫杂烷、硫醇类和噻吩衍生物以及一些金属有机化合物的光谱等。

光谱图系以线性波长和线性透过率为座标，其纵横比1:6.6。波长范围为 $2\sim 15\mu$ ，有少量为 $14\sim 25\mu$ 及 $14\sim 40\mu$ 。在谱片的右下角列出化合物的名称、分子式和结构式以及纯度、溶剂、浓度、液槽厚度等数据。在有些谱图的背面还附有主要吸收谱带的位置

和强度。它有字母和分子式索引。

4. DMS光谱图集 (IR和Raman)

DMS系分子光谱学文献汇编(Documentation of Molecular Spectroscopy)的缩写。它是由德国的斯奇拉迪(K. Schrade)和英国的梅伊尔(Meier)领导编制的。分别用英文和德文加以说明,从1974年开始出版。目前已出版了三卷,近1000个化合物的红外和拉曼光谱。它是在一张16开纸上对映列出红外和拉曼光谱图。横轴是以等波数表示,其波长范围是 $4000\sim 10\text{cm}^{-1}$ 纵轴是以百分透过率表示。谱图上列出了样品的化学名称、分子式、结构式、分子量、熔点、沸点和样品制备方式和纯度以及样品测绘方法与仪器,并附有特征吸收峰的位置和强度等。谱图集的编排是将有机化合物分成20类,并以英文字母A~O表示,每一类又分若干小类,总共有90个小类别。譬如:A类是代表开链饱和化合物。而将A类又分为11小类,其中:1.烃类;2.卤化物;3.醇类;4.醚类……。详见谱图集。它有总的光谱目录,而且还编有分子式索引、字母顺序索引、化学分类(按取代基分类)索引。

5. 阿尔德奇图书馆(Aldrich Library)的红外光谱图集

它是波切雷(J. Pouchere)编制,由阿尔德奇化学公司于1970年出版的。该谱图集刊载近900张各类化合物的红外光谱。谱图上列出化学名称、分子式、结构式、熔点、沸点和分子量以及样品的制备方法。横轴是以等波长(μ)表示,纵轴是以百分透过率表示。波长范围是 $2.5\sim 16\mu(4000\sim 625\text{cm}^{-1})$,并附有分子式索引。编目是按非芳香类和芳香类编排的。每一大类里又划分为若干小类,并对每一小类的特征吸收频率作了图解说明。譬如:非芳香碳氢化合物、非芳香卤代碳氢化合物、非芳香醇……等等(详见谱图集)。此外对无机化合物的红外谱图可参见尼久塞(Nygiuse)等编的“*Infrared Spectra of Inorganic Compounds*”(New York and London, 1971)。它收录了892张无机化合物的红外吸收光谱($3800\sim 45\text{cm}^{-1}$)。

6. DMS穿孔卡片

它是由汤姆森 (H. W. Thompson) (英) 和凯塞 (H. Kaiser) (德) 领导编制的, 分别用英文和德文出版。该穿孔卡片分为光谱卡和文献卡两大类。光谱卡中的有机物和无机物的光谱, 分别用粉红色和淡蓝色作背景, 而文献卡的背景是淡黄色。所谓穿孔卡, 就是在光谱卡片的周边有很多缺口, 每个缺口均表示一定的含义。诸如代表化合物的炭数、骨架结构、取代基的种类和位置等等。依据这些缺口可以进行检索 (用手工或分类机进行)。此外还有表示吸收位置的50类的号码检索系统。

该穿孔卡的波长范围是 $4000 \sim 200\text{cm}^{-1}$, 但早期的光谱卡多半到 650cm^{-1} 以后没有数据。光谱图的横轴是以等波数表示, 纵轴是以百分透过率表示, 其纵横比为 1:3.8。光谱穿孔卡片上列有化合物的名称、分子式、结构式、分子量和测绘谱图方法、仪器型号以及熔点、沸点、密度和折光指数等。

文献卡的内容, 包括光谱学与分子结构的有关理论, 分光器、检测器及其附件的研究以及与红外光谱有关的文献等。记载的事项包括杂志的名称、年代、著作者姓名的头几个字母, 光谱的种类和内容分类等项目。这套穿孔卡片已出版了20000张以上。

7. IRDC穿孔卡片

IRDC系日本红外资料委员会 (Infrared Data Committee) 的缩写。于1960年开始出版, 到1975年已出版了19200张。它的编排方式和穿孔卡上所列出的数据与DMS穿孔卡片相同。每三卷有一分索引, 每十卷有一总索引。其索引是按分子式编排的, 并有穿孔卡片号码和化合物名称。

8. Wyandotte-ASTM穿孔卡片

它是美国试验材料学会 (ASTM) 和万道特化学公司 (Wyandotte Chem. Co.) 在1954年开始出版发行的一种光谱检索用的穿孔卡片。目前已出版92000张以上。由于它采用国际商用机器公司 (IBM) 统计分类机和电子计算机进行检索, 所以亦称为IBM穿孔卡片。每张穿孔卡片分十二区, 共有八十行, 每行标以0~9的数目, 其上为x再上为y, 因而每张卡片可有960个数字

的穿孔位置。而每一个孔均表示一定的含义。

1~25 行中的每行编号表示吸收谱带波长的整数部分，每行下的穿孔数字为吸收波长的小数后第一位数字，第二位数字采用四舍五入的方法。例如第 5 行第 4 穿孔，表示 $5.35\sim 5.45\mu$ 间出现的吸收谱带。如其上还有 Y 孔，则表示此谱带较强。

26~28 行系 20μ 以上的吸收谱带的穿孔，各行的 X 穿孔表示波长的十位数。26 行为 20μ ，27 行为 30μ ，28 行为 40μ 。各行下面的数字表示波长的个位数。例如 27 行的第 5 穿孔表示为 35μ 的吸收谱带。

29~31 行未用。

32~57 行主要是物质的特征功能基的穿孔等。

58~62 行为构成分子的碳、氮、氧、硫等原子的数目。

63~65 行为熔点和沸点。

66~70 行未用。

71~79 行为记载红外吸收光谱文献的穿孔。此外还有 NRC-NBS 穿孔光谱集（美国国家标准局委员会收集的）。

二、光谱图的检索

据粗略的估计，目前世界各国已发表的标准红外谱图和商品红外谱图多达 20 万张左右，而已编辑出版的商售红外谱图已有 10 万多张。在这样一个庞大的家族中寻找我们所需的一员，往往是一件很费时费力的工作。因此世界上许多光谱学家都为红外谱图的检索倾注了大量心血，力图寻觅建立一种简便可靠的检索方法。但由于受到光谱图的编排方式和表示方法以及分类系统等的不一致，使得其检索系统尚难统一。不过近十年来，由于电子计算机的飞速发展，采用 IBM 分类系统和电子计算机结合，从 10 万张红外谱图中，用一分多钟便可检索出所需的一张红外谱图。然而由于使用电子计算机，耗资过大，况且有些工作也并非涉及到这样广泛范围的内容，对绝大多数红外光谱实验室来说，都应根据其工作范围的特点，收集和整理有关的红外谱图，并建立突出自身特点的检索系统。为此还必须在已发表的红外谱图（商售的

标准红外谱图和文献上刊载的)的基础上,充分利用其索引进行查找,因此将对一些有实用价值的索引工具书作一介绍。

1. 已发表红外光谱的化合物分子式、名称和文献索引(Molecular Formula List of Compounds, Names, and References to Published Infrared Spectra)

该索引书是由美国ASTM光谱资料组编成的,于1969年出版,收录了已发表的各种谱图集和文献上的92000张红外光谱,按其分子式和字母顺序两种方式编目,成为目前收录面最大且较完善的索引,使用查找方便,它提供了光谱的来源,使我们可以较快的查到所需要的红外光谱。

2. 已发表红外光谱索引(An Index of Published Infrared Spectra)

该索引是由英国航空技术情报和图书馆出版,1960年在伦敦发行(1961年再版)。它收集了1957年以前发表的一万篇文献中所讨论的红外光谱,按化合物的碳原子数编目。在所列的各条中包括化合物名称,分子式和光谱刊载的杂志(名称、卷、页、年)以及测试时的样品态、扫描范围、色散元件等项目。

3. 红外吸收光谱索引(Infrared Absorption Spectra Index)

该索引是由赫申森(H. M. Herschenson)编辑的,1959年在纽约发行第一册(1945~1957年间发表的红外光谱),1964年又发行了第二册(1958~1962年间发表的红外光谱)。它是以化合物英文名称字母顺序编目,并注有光谱所在杂志的名称、卷、页、出版年代等。

在进行光谱图的检索时,我们可以首先利用前述的三种光谱检索工具书,查寻其光谱的出处,找到所需的光谱加以对比核定。如若推定物质的红外光谱的吸收峰的位置、强度、形状与标准光谱完全一致(注意光谱图表示的方式、样品态和测定条件以及仪器性能的差异),便可予以确认。仅有弱的吸收不重合时,可能说明有微量不纯物存在或在铈剂法测定时由于结晶型不同所

造成的。这在实际工作中可从样品的来源和性质方面予以研究，不宜匆忙地加以肯定或否定（注意允许其合理性差异的存在）。但在未收入前述的索引书中的标准光谱或商品光谱（这包括收录在商售的标准谱图和商品谱图以及刊载在书刊中的谱图），只好查找有关的谱图集或杂志、书籍等。这要求光谱工作者要随时注意阅读和积累有关的光谱图，最好编纂适合自身工作特点的索引卡，以备查寻时使用。

第五节 红外定性分析实例

例1. 固相或液相中的—OH基和 $\text{R}-\text{NH}$ 基共存时的鉴定。

OH基和NH基虽然都有其特征吸收，但由于其吸收位置相近，特别是在两者共存时，OH基吸收较强，NH基吸收又较弱，由其谱图直接确认是很困难的。两者的特征吸收谱带如下表：

表 6-2 OH基和NH基特征吸收谱带

$\text{R}-\text{OH}$	$\text{R}-\text{NH}$
$\nu_{\text{OH}} 3400 \sim 3200 \text{cm}^{-1}$ (强、宽)	$\nu_{\text{NH}} 3250 \sim 3150 \text{cm}^{-1}$ (弱)
$\delta_{\text{OH}} 1250 \text{cm}^{-1}$ (中、宽)	$\delta_{\text{NH}} 1580 \sim 1490 \text{cm}^{-1}$ (难以断定)
$\nu_{\text{C-O}}$ 伯醇 1050cm^{-1} (强)	
仲醇 1100cm^{-1} (强)	$\nu_{\text{C-N}} 1230 \sim 1030 \text{cm}^{-1}$ (中)
叔醇 1150cm^{-1} (强)	
酚 1200cm^{-1} (强)	

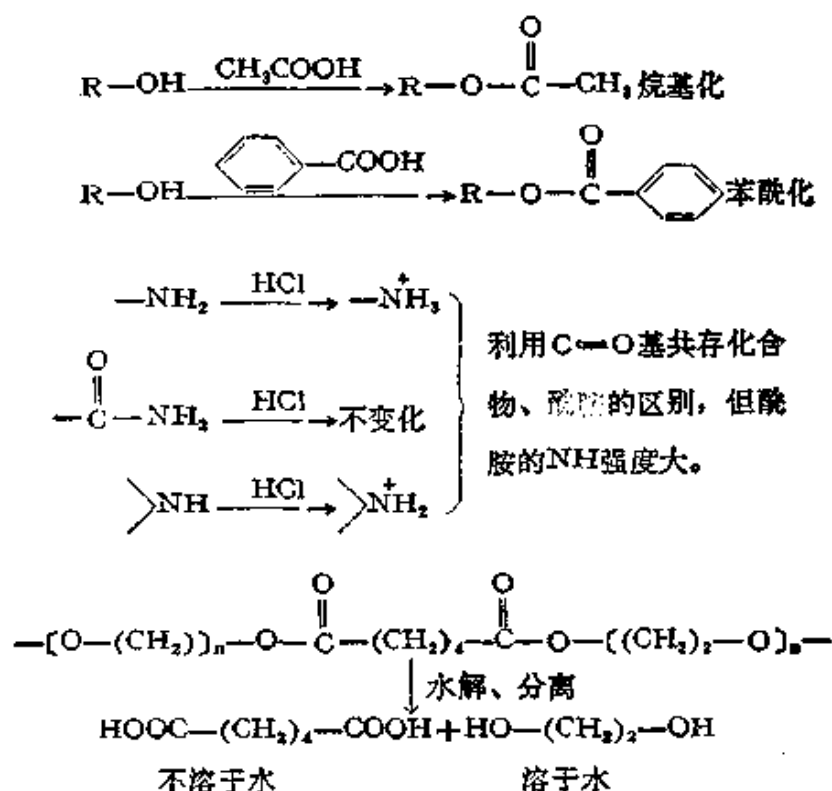
在这种情况下，首先必须通过元素分析确认氮原子的存在，而后用无极性溶剂、测其稀薄溶液的光谱。

利用两者在非极性稀薄溶液中特征吸收的位移，可方便的将OH基和NH基加以分离鉴定。但象邻硝基酚那样的OH基，由于能形成分子内氢键，无论怎样稀薄的溶液OH基吸收位置也不移动，因而不能和NH基分离鉴定。在这种情况下，可将试样进行化学处理变成不同的官能团或分解成几个成分再予以鉴定。

表 6-3 OH和NH基在非极性稀薄溶液中的特征吸收位移

ν_{OH}	ν_{NH}
缔合状态 $3400 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ (宽) ↓ 稀薄溶液, 游离状态、 $3640 \sim 3610 \text{ cm}^{-1}$ (锐)	缔合状态 $3250 \sim 3150 \text{ cm}^{-1}$ (弱且锐) ↓ 稀薄溶液、游离状态 $3350 \sim 3310 \text{ cm}^{-1}$ (弱, 稍锐)

例如:



由此可见, 采用化学处理方法和其红外光谱结合起来, 便可解决对能形成分子内氢键的OH基化合物和NH基化合物共存的试样的定性分析。但这种方法是基于分子末端的原子团或有反应性的某一原子团, 而对形成分子骨架部分是无力的, 且这部分的吸收也弱, 因而对分子结构的推定受到某种程度的限制。亦即是

非常适于官能团的定性分析，而对分子结构分析，只能给出一个大致的结构。

例2. 图6-1是含CH的液体化合物（分子量为84.2，沸点为63.4℃）的红外光谱，推定其结构。

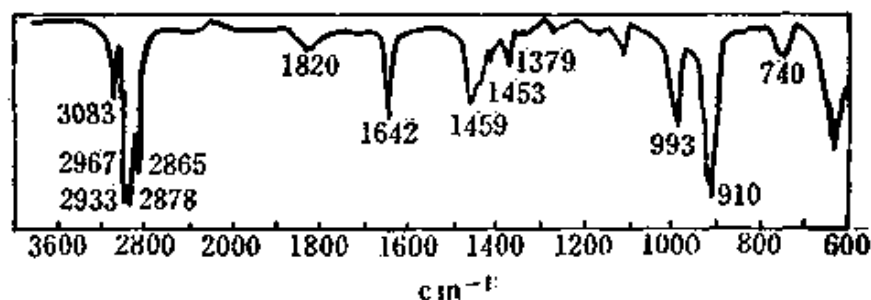


图 6-1 未知碳氢化合物的光谱（液膜0.0088mm）

解答：因为是碳氢所组成的化合物，故可以从分子量推算出其分子式为 C_6H_{12} 。而其不饱和度为1（说明该化合物含有一个双键）。

其谱图解析：

3083cm^{-1} $\text{CH}=\text{CH}-$ 的 ν_{CH}

2967cm^{-1} ν_{as} CH_3

2933cm^{-1} ν_{as} CH_2

2878cm^{-1} ν_{s} CH_3

2865cm^{-1} ν_{s} CH_2

1820cm^{-1} $\delta_{\text{CH}_2=\text{CH}-}$ （面外变形）的倍频

1642cm^{-1} $\nu_{\text{C}=\text{C}}$

1459cm^{-1} δ_{CH_2}

1379cm^{-1} δ_{asCH_3}

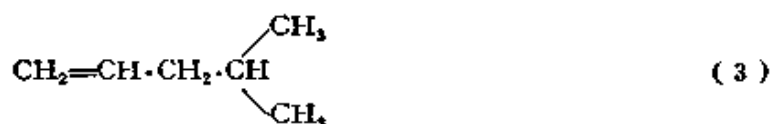
993cm^{-1} $\delta_{\text{CH}_2=\text{CH}-}$ （面外） $\epsilon^{\circ}=50$

910cm^{-1} $\delta_{\text{CH}_2=\text{CH}-}$ （面外） $\epsilon^{\circ}=110$

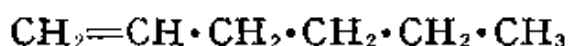
740cm^{-1} $\delta_{-\text{CH}_2-}$

由以上的特征吸收表明，该化合物只含有 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 CH_2 、

和 CH_3 基团。再结合分子式和不饱和度可推定的可能结构:



由 1379cm^{-1} 的吸收判明, 它不是(3)、(4)。因为(3)、(4)在 $1360\sim 1385\text{cm}^{-1}$ 都有两个特征吸收, 且(3)的两个吸收强度相等, 而(4)的两个吸收强度比约为1:2, 故可考虑(1)、(2)。但从 1459cm^{-1} 和 1379cm^{-1} 的强度比来看, 它可能是(1)而不是(2)。这一点可从次甲基键的 740cm^{-1} 的吸收加以进一步肯定。结构(2)、(3)、(4)均不应该在 740cm^{-1} 有吸收, 而只有(1)才可能在 740cm^{-1} 处出现此吸收, 故综合以上推断是(1), 即含 CH 液体化合物的结构:



根据推定的结构, 查找其标准红外光谱与之比较, 发现它与1-己烯的红外光谱完全相同, 故证明我们推定的结构是可靠的。

例3. 试推断分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ 的化合物的结构(图6-2)。

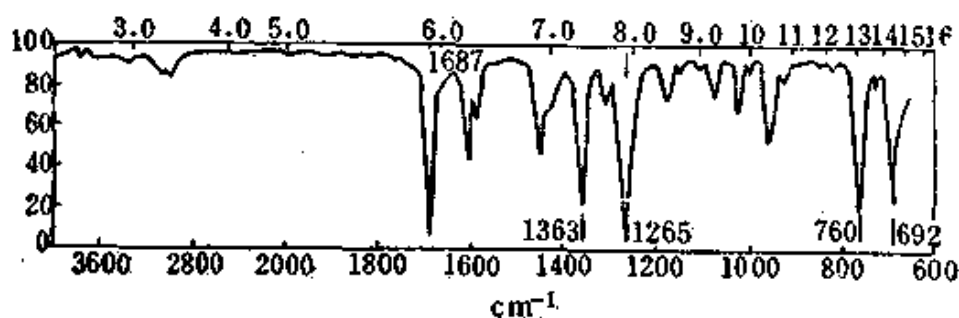
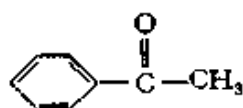


图 6-2 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ 的光谱(液膜)

解答：根据分子式计算其不饱和度为 5。由其谱图 $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 高低两侧的弱吸收，可分别归属为芳香族和脂肪族的 ν_{CH} ，而 1600 cm^{-1} 、 1580 cm^{-1} 、 1450 cm^{-1} 的吸收，应归属为芳香族的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ，故可判定该化合物有苯环存在（对不饱和度的贡献为 4）。再结合 $2000 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ 的弱的特征吸收群和 760 cm^{-1} 、 692 cm^{-1} 的苯环 CH 面外振动的吸收，推定该化合物为一单取代苯（c1ccccc1），并且由 1680 cm^{-1} 的吸收，说明有一酮基与苯环共轭（c1ccccc1C(=O)R）。这恰好与不饱和度的推算是一致的，而在 1265 cm^{-1} 出现一强吸收，表明了芳香酮存在的另一个佐证。由 1430 cm^{-1} 、 1363 cm^{-1} 的吸收，可确定认为 δ_{CH_3} ，且 1363 cm^{-1} 的吸收

波数是甲基酮基的特定振动吸收（CC(=O)-），故综合以上的解析，可推断分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ 的结构：



这与苯乙酮的标准红外光谱完全相同，因而上述的推断是正确的。

例4. 图6-3是分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ 的液体化合物的红外光谱，试推定其结构。

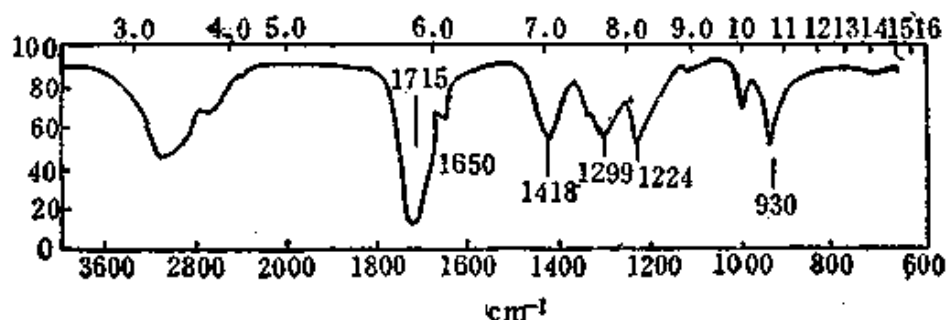
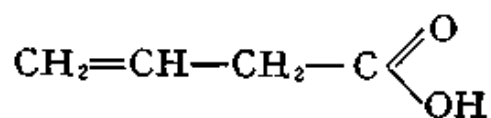


图 6-3 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ 的光谱（液膜）

解答：由其分子式可推算出不饱和度为 2。从其红外光谱出现的 1715cm^{-1} , 1650cm^{-1} 的吸收, 表明该化合物含有 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ 基团 (这两个基团恰好提供不饱和度为 2), 而在 $3300\sim 2700\text{cm}^{-1}$ 的宽吸收, 应归属为羧酸的 OH 吸收 (如果是醇的 OH 吸收, 应在 $1050\sim 1150\text{cm}^{-1}$ 有明显的特征吸收)。通常含有羟基的液体化合物, 一般都以 $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O}-\text{HO} \\ \text{OH}-\text{O} \end{smallmatrix}\text{C}-$ 状态存在。如果从 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ 中扣除 CHO_2 , 则剩余的 C_3H_5 中, 必含有一个不饱和双键 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}1650\text{cm}^{-1}$)。而谱图上的 930cm^{-1} 吸收是属于 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 的 CH 面外变形振动, 故可判定该液体化合物确含有 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 基团。谱图上出现的 1418cm^{-1} 吸收, 应归属与 $\text{C}=\text{O}$ 基连接的 CH_2 的面内变形振动。

综合以上推断, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ 液体化合物的结构:



这与 3-丁烯酸的标准红外谱图完全一致。

第七章 红外定量分析

前一章主要是介绍了依据分子红外光谱的特征吸收谱带的位置、强度和形状，来推定分子中所含的官能团及其分子结构即所谓红外定性分析。但在讨论特征吸收谱带的强度时，发现其特征吸收谱带强度，除与分子结构和周围环境相关以外，尚与光程中所含的分子数多少有关。若光程中分子数增多，则其特征吸收谱带的强度亦随之增强，若光程中分子数减少，则其特征吸收谱带强度亦随之减弱。亦即特征吸收谱带的强度是分子数的函数，因而从其特征吸收谱带强度的测量，便可计算所含分子数的多少即所谓红外定量分析。

由于分子红外光谱的吸收谱带的数目较多，且具有对分子结构的敏感性，因而利用红外光谱不仅可对单组分或多组分进行定量分析，而且亦可测定化学反应速度和研究化学反应机理。

红外定量分析的特点，在于不经分离而且不受样品状态（气体、液体、固体）的限制可直接测定。这对较常用的气相色谱法测定困难的物质（如异构体、过氧化物、高分子等）的定量分析尤为有利，因而它成为较普遍采用的定量分析方法。但也应指出，由于它的灵敏度较低，尚不适于微量组分的定量分析。

本章就红外定量分析的基本原理、分析方法等有关问题作一简要的介绍。

第一节 朗伯-比耳（Lambert-Beer）定律

红外定量分析的原理和可见紫外光谱的定量分析一样，也是基于朗伯-比耳定律。

当光通过有吸光性质的某一均匀介质时，其光强就被减弱，而被吸收的分子数目只取决于光程中所存在的分子数，与入射光

的强度无关。若强度为 I_0 的平行单色光通过一极薄层 dL ，由于吸收其能量减少 $-dI$ ，而 $-dI$ 的大小是与该点的红外线强度和层厚成正比，其数学表示如式(7-1)。

$$-dI = kIdL \quad (7-1)$$

式中 k ——比例常数。

该常数是一个与 λ 射光波长和分子吸收性质有关的量。如将层厚从0到 L 代入式(7-1)积分，则可得：

$$I = I_0 e^{-kL} \quad (7-2)$$

式(7-2)是以自然数表示的，如换算成常用对数表示，则式(7-2)可表示成

$$\log I_0/I = KL \quad (7-3)$$

式中 K ——消光系数或吸光系数($=0.4343k$)；

I_0 ——入射光强度；

I ——透过光强度；

L ——通过介质的层厚。

该式是朗伯定律的数学描写。式(7-3)左边是透过率倒数的对数，称为光密度或吸光度(用 E 或 A 表示)。如以纵轴表示光密度，横轴表示介质的层厚作图，则式(7-3)的关系可象图7-1表示那样，应是通过原点的一直线，直线的斜率代表 K 。

如果上述的介质是溶液，只有溶质是吸光的物质，而溶剂是不吸光的物质(严格的讲这样的物质是不存在的，只不过是吸光很小而已)，则光密度除与纯溶质的消光系数有关外，尚与溶质的浓度有关。比耳研究了这一吸光情况，导出了如下的关系式：

$$E = \log I_0/I = KCL \quad (7-4)$$

若溶液层的厚度 L 一定，以纵轴表示光密度 E ，以横轴表示

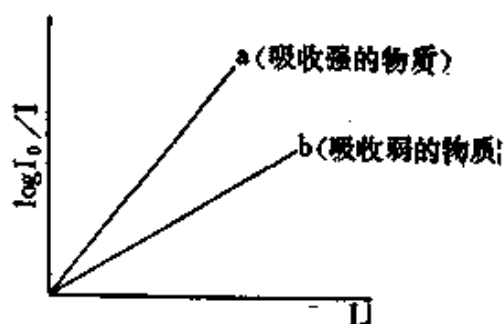


图 7-1 介质厚度与光密度的关系

浓度 C 作图，则式 (7-4) 的关系可象图 7-2 表示那样，应是通过原点的一直线，但其直线的斜率是表示 KL 的乘积。

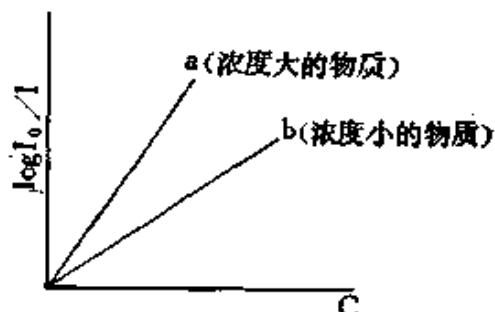


图 7-2 溶液浓度与光密度的关系

由此可见，比耳定律是在液层的厚度不变的情况下，讨论光密度与浓度的关系。它是作为朗伯定律的一个特殊情况的应用。但实际上我们所接触的红外定量分析又都是在溶液的情况下进行的，因而一般将上述的两个定律组合在一起，写成式 (7-5) 那样的形式，称为朗伯-比耳定律。

$$E_{\lambda} = K_{\lambda} CL \quad (7-5)$$

式中 E_{λ} ——某一波长（或波数）的光密度；
 K_{λ} ——某一波长（或波数）的消光系数；
 C ——样品浓度；
 L ——样品吸收池的厚度。

K_{λ} 是反映吸光分子特性的参量，不同分子有不同的 K_{λ} 值。同一物质，在不同波长（或波数）处的消光系数是不同的，但对不同浓度的同一物质，在相同波长（或波数）亦应得到相同的 K_{λ} 值（不考虑仪器性能的差别），所以我们指出物质的消光系数应标明其波长（或波数）。亦即是说同一分子的不同吸收谱带有不同的吸收强度。这在定性分析中亦有较大的实用价值，而 CL 正好反映参加吸光分子的数目。

若层厚以厘米表示，浓度以克分子/升表示，则对某一波长（或波数）的常数 K ，就称为表观克分子消光系数，而其光密度亦称表观光密度。通常为了简便，在不发生混淆时，对某一波长（或波数）的表观克分子消光系数，就简称为消光系数。但应指出式 (7-5) 是在浓度极小的非极性溶剂和单色辐射的情况下才精确地成立。然而在实际的红外定量分析中，由于使用较宽的狭缝，落到检测器上的辐射亦不是完全单色的，加之溶质之间、溶

质和溶剂之间的互相作用，皆可引起消光系数的变化和对朗伯-比耳定律的偏差（如以光密度 E 对浓度 C 作图，得不到前边图7-1或图7-2那样的直线，而往往随溶质的浓度的变化，其直线的斜率亦可改变，有的其直线亦可不通过原点等等），为了补偿或减少这一情况，定量分析条件的选择就成为光谱分析工作者必须加以考虑的首要问题。譬如为了减少分子间的缔合现象，可采用极稀的溶液并适当的增加池槽的厚度来保证吸收谱带的强度或亦可用制作工作曲线的方法校正这种非线性关系。对于溶质和溶剂之间的相互作用，可根据选择的定量分析谱带，选用合适的溶剂来加以减少和避免。而对仪器的影响因素，可根据定量的要求和仪器的性能来选取最佳的操作条件（见第三节）。

其次，在做吸收测量时，红外光不仅要通过样品层，而且亦要通过池窗或载片，这就出现了池窗或载片的吸收和反射以及样品的散射（采用固体试剂法更为明显）等有关的或多或少的光的损失，造成了辐射强度的减弱。这在计算每种测量方法的总辐射平衡时，要考虑到这种非样品的吸收、反射、散射等的光的损失。实际上，在采用双光束的仪器测量时，可在参比光路中插入适当的补偿器（如与样品吸收池配对的纯溶剂的吸收池或不含样品的试剂片）加以扣除或补偿掉这种非样品所引起的光强的损失。因而双光束分光光度计所记录的吸收就是样品本身的吸收。

再者，式（7-5）中浓度 C 的表示方法是多种多样的。有重量百分数，容量百分数，克分子百分数，克分子浓度等。其中以克分子浓度表示为宜。这是因为克分子浓度能表征吸收强度与光程中含有的分子数目成正比这一关系，因而它被普遍采用。不过在实际测定工作中，克分子浓度并不常用，而是采用较方便的重 量/容量单位（mg/ml）。

第二节 混合物的朗伯-比耳定律

前节叙述的是单一成分的定量分析法则，如果体系中含有两个或两个以上的成分，那么其定量分析又如何进行呢？这在定性

分析中已叙述过分子的红外光谱受周围分子的影响甚小，混合物的光谱是其各成分光谱的简单算术加和。这种性质在定量分析中依然适用，即分子的光密度不受周围存在分子的影响。换言之，就是把混合物看成每种成分有独立的吸收光。因而作为单一成分的定量分析法则，朗伯-比耳定律亦适用于多成分体系的定量分析。亦即是所谓光密度的加和性。如果在某一波长（或波数）处有两个或两个以上的组分吸收时，则其总光密度等于各组分的光密度的代数和。例如 n 个成分体系的溶液，在某一波长（或波数）的光密度就可使用式（7-6）表示。

$$\begin{aligned} E_{\lambda} &= E_{1\lambda} + E_{2\lambda} + E_{3\lambda} + \cdots + E_{n\lambda} \\ &= K_{1\lambda} L C_1 + K_{2\lambda} L C_2 + \cdots + K_{n\lambda} L C_n \\ &= L \sum_{j=1}^n K_{j\lambda} C_{j\lambda} \end{aligned} \quad (7-6)$$

式中 $K_{1\lambda}, K_{2\lambda}, \dots, K_{n\lambda}$ ——各成分在波长 λ 的消光系数;

L——吸收池的厚度；

 $C_1, C_2, \dots, C_p$ ——各成分浓度。

这样我们就可选择 n 个分析波长得出几个方程，组成方程组式 (7-7)。

[illegible]

式中，各波长（或波数）的光密度 E_i 的值（ $i=1\sim n$ ），可根据样品溶液谱图求出， K_{ij} （组分 j 在波长 i 处的消光系数）值可从测量纯的各组分知道，而样品溶液的厚度是已知吸收池的厚度，因此 n 个未知浓度 C_j 可从解联立方程式（7-7）求出。

第三节 定量分析条件的选取 和各参量的测定

一、分析波长（或波数）的选择

不同分子有不同的红外光谱亦即不同分子显示出其特有的红外吸收谱带，且其吸收谱带的数目是相当多的（ $3N-6$ 或 $3N-5$ ）。每个吸收谱带的消光系数也不同，因而在红外定量分析中，首先碰到的问题是如何来选择分析波长（或波数）。显然，在光谱区内的某一波长处，都可根据朗伯—比耳定律列出一个定量方程。但是为了得到一个较高的准确度和灵敏度，分析波长应选在所测定组分的特征吸收谱带处且不被溶剂和其他组分的吸收谱带所干扰。也就是说， λ_1 应选在组分 1 有最大吸收，而其他组分吸收很小的波长处， λ_2 应选在组分 2 有最大的吸收，而其他组分吸收很小的波长处， λ_3 也应选在组分 3 有最大吸收，而其他组分吸收也很小的波长处，等等。这样选择分析波长的好处，在于能使式（7-7）大大减化，从而避免其他组分吸收而引起的测量误差。如果体系是 n 组分，那么式（7-7）可写成下式

$$\left. \begin{array}{l} E_1 = K_{11}LC_1 \\ E_2 = K_{22}LC_2 \\ \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots \\ E_n = K_{nn}LC_n \end{array} \right\} \quad (7-8)$$

由式（7-8）可看出，这给定量分析工作带来很多方便，缩短分析时间和简化计算手续。但应指出，选择分析波长时，要考虑分析谱带的强度对定量组分浓度改变的灵敏度，即要选择消光系数较大的分析波长的谱带，同时亦应尽量避开水蒸气和二氧化碳的吸收区。尽管目前使用双光束仪器，可补偿这些吸收，但到达检测器的能量将会减弱，造成定量分析准确度的降低（溶剂的选择已在第四章介绍过）。再者，我们用红外作定量分析时，往往不是单一组分的测定，这就需选取几个分析波长的吸收谱带，

但应尽量使所选取的吸收谱带位置相距不要太远，尤其是在做固体样品的测定更应注意这一点。原因是固体易散射，且与波长有关，更会造成吸收谱带的较大改变，影响定量分析的准确度。

二、最适透过率的选择

定量分析的精度取决于测定分析谱带的透过率精度。显然，分析谱带的透过率过大或过小都会造成定量分析精度的下降。这可从透过率—浓度曲线看出（见图7-3）。如果透过率值过大或过小，则读数误差将会产生较大的分析误差。

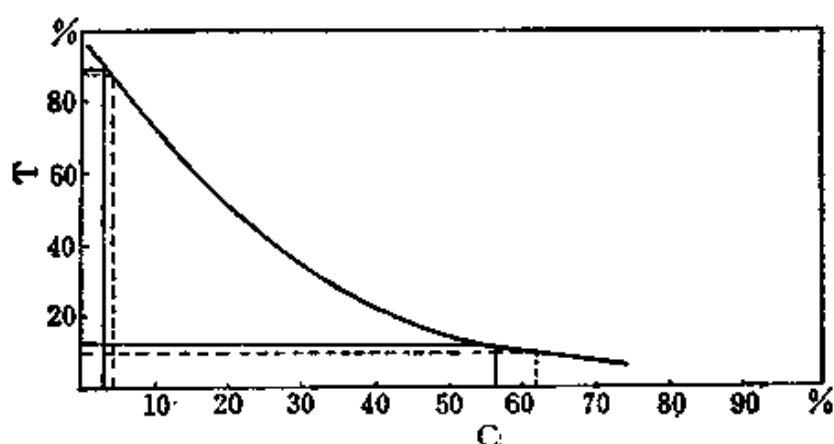


图 7-3 透过率—浓度曲线

例如在10%和90%的透过率有 $\pm 1\%$ 的读数误差，则其浓度误差可达 $\pm 3\sim 5\%$ 。因而选择适宜的透过率范围对定量分析的结果的影响是相当可观的。经理论计算表明透过率在36.8%时，其相对误差最小。但在实际定量分析中，往往都使用同一个吸收池，对各种浓度的试样进行定量，就不可能将其透过率均保持在36.8%附近。基于这一考虑，一般将样品透过率维持在20~60%之间，亦可获得相当满意的结果。为此在定量分析工作中，要适当地调节样品的浓度或吸收池的厚度，保证定量分析的精度。

三、分光计操作条件的选择

为了正确地进行定量分析，必须选择合宜的分光计操作条件，获得重复性较好的高质量的光谱，作为定量分析首先必须要满足必要的分辨率。而分辨率主要取决于狭缝宽度，狭缝愈宽，

分辨率愈低，反之依然。如果选择细的狭缝，则其入射光的能量将成平方比例关系减弱，势必要提高放大器的增益，从而使噪音增大，造成测量的稳定性下降，这对定量分析是极其不利的。在定量分析时无论如何也要保持分光计的稳定性，即使有再高的分辨能力若不稳定也等于无用。因此要将狭缝开得宽一些，来保证到达检测器光仍有足够的能量，相应的放大器增益要低，获得高的信噪比来记录光谱。为了减少噪音，应答要慢（时间常数要大），而且用慢的应答则其扫描速度亦要慢才能正确地记录吸收谱带的形状。

鲁夫特（Luft）曾经研究了定量分析的分光计的最佳工作条件的选择，得出了分辨能力 R 、测量精度 G 与测绘光谱所需的时间即扫描速度 W 之间的经验公式。

$$R^2 \cdot G \cdot \sqrt{W} = \text{常数} \quad (7-9)$$

由式看出，只有两个量可以自由选择，而第三个量则已被限定。如欲以二倍的精度记录光谱而不降低分光计的分辨能力，则必须有四倍的记录时间。总括以上的讨论，对定量分析而言，分辨能力并非是主要的（当然要保证必要的分辨能力）。为了获得重复性较好的高质量的光谱，正确地进行定量分析，其分光计的操作条件可作如下的选择。

- | | |
|-----------|--------------|
| (1) 狭缝——宽 | (2) 放大器增益——低 |
| (3) 应答——慢 | (4) 扫描速度——小 |

四、消光系数的测定

消光系数亦称吸光系数，由于消光系数受仪器的狭缝宽度、分辨能力和光的散射等因素的影响，因此文献上的有关数据，往往不能直接利用，必须自己测定。在测定化合物的消光系数时，除了要保证样品的纯度外，测量条件（样品厚度、溶剂、压力等）也必须相同，而测量未知样品时，亦应该在同样条件下进行。为了保证测得的消光系数的准确性，一般采用“标准曲线”来求得，就是把每个化合物的样品，用同一溶剂配成各种浓度的溶液

(若是气体则用非红外活性的氮气稀释配成不同的分压), 然后测定每种溶液在各个分析波长(或波数)处的光密度。如以溶液的浓度(或气体的分压)为横坐标, 以光密度为纵坐标, 则在各个分析波长处, 每个化合物都可得到一条通过原点的直线。由朗伯一比耳定律可知其直线的斜率, 就是该化合物在波长 λ 处的消光系数和样品吸收池厚度的乘积, 除以吸收池厚度即可得消光系数。当然也可以对文献值进行校正来用, 并不一定要作“标准曲线”, 而是选用标准物质配成一定浓度的溶液, 测其光密度, 通过式(7-5)计算对文献值加以校正。

五、吸收池厚度的测量

利用红外光谱法进行定量分析, 一般是将样品转变成溶液, 使用液体吸收池测量。如果样品的测量和消光系数的测定同用一个液体吸收池, 则吸收池厚度是不必测量的。这是因为标准曲线的斜率是消光系数和吸收池厚的乘积。但了解吸收池厚度是某些研究工作所必需的。譬如若想获得某物质的消光系数, 就需要准确地知道吸收池厚度, 否则即使浓度配得很准确, 也不可能得到准确的消光系数, 对液体池厚度的测量方法主要是干涉法。

若两池窗片内表面都相当平行且平滑, 当红外光通过池窗时, 由于表面发生了多次反射, 则其光线间便出现了干涉现象。干涉谱带依赖于辐射波长和所使用的吸收池厚度。它们对光谱的影响, 就使得光谱呈波列的形式。用分光光度计记录不同池厚的空液体池的干涉图形如图(7-4)。

如果以等波数间隔表示时, 任意波数 ν_1 和 ν_2 之间的峰个数以 n 表示, 则池厚 $L(\text{cm})$ 可由下式给出。

$$L = \frac{n}{2} \times \frac{1}{(\nu_1 - \nu_2)} \quad (7-10)$$

如果以等波长间隔表示时, 任意波长 λ_1 和 λ_2 之间的峰个数以 n 表示, 则池厚 $L(\mu)$ 可由式(7-11)给出。

$$L = \frac{n}{2} \times \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (7-11)$$

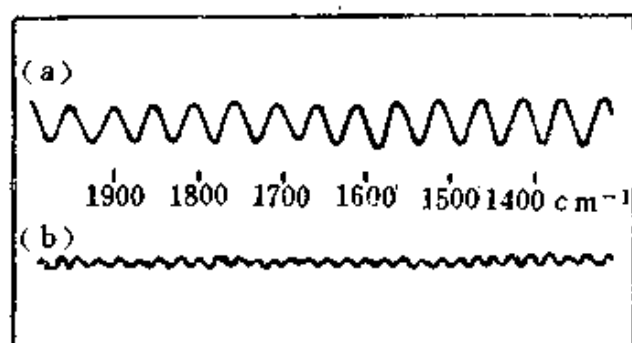


图 7-4 用干涉法测定空液体池的记录

a—池厚0.1mm (两池窗平行);

b—池厚0.025mm (两池窗平行)

若两池窗片不平行即池厚度不等, 则光谱中最大和最小成为很不清晰。因而由干涉图形可判断池窗片装配是否合适以及在使用过程中观察池厚度的变化 (池窗片被浸蚀所造成), 以减少由于长期使用造成不等厚而引起的误差。

如果池厚度小于0.01mm时, 由于干涉条纹显著加宽, 不易读准, 误差较大。而池厚度大于0.5mm时, 干涉条纹显著变狭, 也不易读准误差较大。但一般说红外定量分析所使用的液体吸收池多半在0.1mm左右。而用干涉法测量液体吸收池厚度在0.02~0.5mm之间, 可获得较高的精度, 且测量方便快捷亦可完全满足基频区红外定量的要求, 因而被普遍应用于吸收池厚度的测量。

对于吸收池厚度大于0.5mm, 可采用显微镜来测量。将吸收池放在平台上, 通过物镜的水平移动, 测出两池窗片内表面之间的间隔。

其次可以利用已知厚度的吸收池, 测量同一物质相同浓度的样品溶液, 由其吸收谱带强度比求出即所谓的比较法。亦可利用消光系数已知的物质, 将其放入吸收池, 测其吸收谱带强度, 通过式 (7-5) 加以计算求出。

此外亦可将吸收池充满水银, 由其重量差进行计算求得。但后几个方法的测量精度都不如干涉法, 所以也不太常用。

对气体吸收池的池长，一般均为5~10cm，皆可用卡尺直接测量。

六、光密度的测量

红外定量分析表征光密度的方法主要有顶点强度法和面积强度法（如图7-5）。

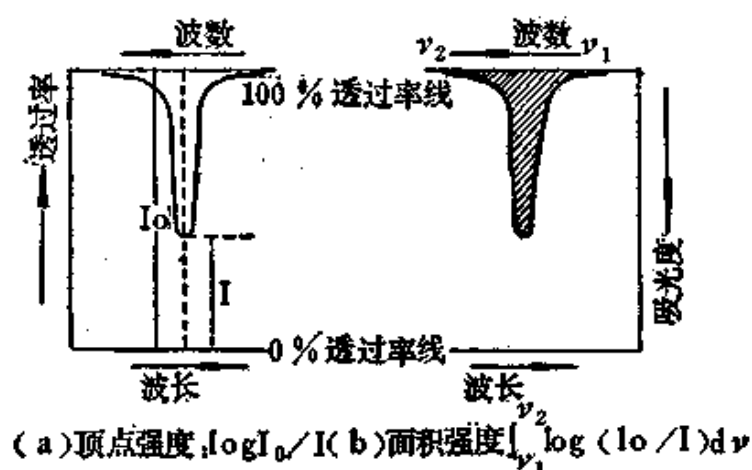


图 7-5 顶点强度法和面积强度法的计算方法

(一) 顶点强度法

它是在吸收谱带的最大位置（吸收谱带的峰顶）进行光密度的测定，亦即是在振动能级跃迁所引起的最大吸收处（指某一吸收谱带而言）进行光密度测量，因而有较大的灵敏度。其具体测定又分为峰高法和基线法。

1. 峰高法

将仪器固定在所选定的吸收谱带峰顶处，即被定量组分有明显的最大吸收，而溶剂只有很小或没有吸收的波数处，校准0%和100%线。将含有定量组分的溶液放入样品光路中，读出样品溶液的透过率，而后使用同一吸收池，装入溶剂，放入样品光路中，读出溶剂的透过率，则样品的透过率等于两者之差，由其透过率可求出光密度。

这个方法的优点在于使用同一个吸收池，可免除使用不同池

厚度之间的误差以及不同池窗片的吸收、反射等差别所引起的光损失。在测量中因不需扫描、选择大的时间常数和低的放大增益、获得高的信噪比，测定光密度值较佳。这种测量方法亦可用单光束仪器操作。但在实际定量分析中，样品含有组分较多，吸收谱带亦多，由于谱带间干扰和迭加以及某些分子的振动吸收谱带受分子内或分子间的相互作用的影响，皆可造成谱带轮廓的改变（强度和形状），利用峰高法测定光密度，往往重复性较差。为了消除这些因素的影响和减少由于散射等因素带来的误差以及不能用重复方法（例如涂膜、压片或悬浮）制备样品的定量分析，一般均采用基线法。

2. 基线法

在定量谱带的两侧，选谱带两边的最大透过率处的两点划切线作为基线。则 I_0 、 I 可象图7-6那样决定。但采用基线法进行光密度测定时，首先应校准0%和100%线，而后根据待测组分的吸收谱带的位置，确定波数扫描范围，将待测样品放入样品光路中，并根据样品的形态，在其补偿光路（或称参比光路）中放置补偿物，以消除光路中光的反射等损失以及溶剂的背景吸收等，进行扫描。而后根据光谱图决定基线，求出光密度。这个方法不仅能测定固体样品（薄膜、压片或悬浮），而且对液体、溶液、气体也能很好地加以应用。

由于实际定量分析中，往往采用标准曲线的方法进行测定，因而并不影响分析的最终结果。但在测量谱带的强度时，要注意基线的划法。一般有如图7-7那几种取法，但作为一个原则，应尽量选取连接吸收谱带邻近区域的透过率最高的两点作基线，这时所得的基线大致平行于底边，会减少干扰因素的影响。而测得

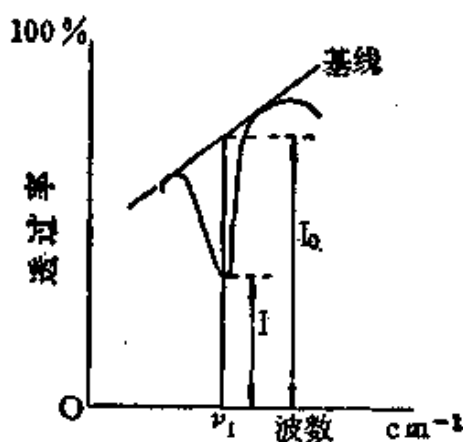


图 7-6 基线法

的光密度更接近于真实的光密度。总之，要视具体情况，并由实验结果加以对比决定基线的划法。样品取基线的方法应和作标准曲线以及求消光系数都要一致。

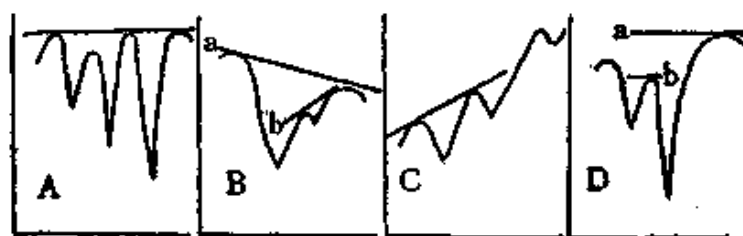


图 7-7 基线的划法

再者，用顶点强度法测定光密度时，往往碰到邻近谱带的相互迭加问题，此时可根据谱带的对称性和光密度加和性的原则，用图解法先把邻近谱带的相互迭加分离开，而后按上述方法进行测定。但这种分离操作是相当麻烦，除非在不得已的情况下才被使用。

近年来，由于电子计算机的发展，专用于红外定量分析的微处理机已被作为仪器的一部分而加以采用，解决了邻近谱带迭加的分离处理，获得了重复性较好的分析数据，提高了对多组分定量分析的能力，使得红外定量分析跨入了一个新阶段。

(二) 面积强度法

顶点强度法表示吸收强度的一个最大弱点是它不能完全定量地反映化学结构和吸收强度的关系。譬如宽的和狭的吸收谱带吸收的能量是不同的，但它们可有其相同的光密度值。其次用顶点强度法求得的光密度值为仪器性能所支配，不同的仪器测定同一物质的吸收强度值亦不完全相同，因而由不同仪器获得的消光系数不能转移使用。而采用面积强度法恰恰能克服上述弱点，给出具有理论意义的测量和可供转移使用的数据。这是因为面积强度法是测量某一振动方式所引起的全部吸收能量。但在实际的定量分析中，也由于使用有限的狭缝宽度和并非完全是单色辐射，所获得的吸收谱带面积仍是表观值即表观积分强度。象图7-5(b)

那样测定吸收谱带的全面积，其吸收强度的表示如式 (7-12)。

$$B = \frac{1}{LC} \int_{\nu_1}^{\nu_2} (\log I_0/I) d\nu \quad (7-12)$$

式中 B ——吸收谱带的表观积分强度；

L ——样品厚度；

C ——样品浓度；

ν_1 、 ν_2 ——吸收谱带的波数；

$\log I_0/I$ ——光密度。

如果吸收谱带的对称性较好，可以通过易于测量的谱带半宽度 ($\Delta\nu_{1/2}$) 和光密度来计算吸收谱带的积分强度，但吸收谱带的形状往往都不是对称的很好 (以等波数较好些)，所以一般都是以光密度对吸收频率作图，然后用求积仪求得吸收谱带的面积

$\int_{\nu_1}^{\nu_2} (\log I_0/I) d\nu$ ，再按式 (7-12) 计算表观积分强度。亦可采用

较简便的重量法进行，即将吸收谱带的面积剪下来，称其重量求出。但要求记录纸的质量必须是均一的。此外也可将吸收谱带每隔一定波数分成近似台阶形的许多小区，取每个区的中点波数的光密度乘以波数宽度，最后将其相加，得到整个吸收谱带的面积。

面积强度法虽然可以克服顶点强度法的缺点，但较顶点强度法复杂，实际应用较少。再者它也是一个表观的近似方法。如欲获得真实的吸收强度，还必须采用绝对强度法。

第四节 红外定量分析的注意事项

首先，要注意湿度改变时对测定的影响，尤其是对色散元件是棱镜的仪器就更显得重要。这是由于温度改变的结果会影响仪器的分辨率，使分析的精确度和准确度都受到了影响。一般作红外定量分析时，必须待到温度恒定后方可进行。

其次，在定量分析过程中，要注意池窗的污染和划伤。如有此类现象发生，将会导致透过率的改变，对其测定结果产生误差。

再有，定量分析中样品透过率精度通过位于参比光路中的光楔来准确量度的，光楔的微小改变，都将会给测定结果带来误差。因此必须十分注意不要用手或物触及光楔。

第五节 定量分析方法

所有的红外定量分析方法的原理，都是基于朗伯-比耳定律。根据测定对象和要求，其具体的测量方法主要有标准法、吸收强度比法、补偿法等。

一、标准法

首先测定含在样品中所有成分的标准物质的红外光谱，由各个成分的标准红外光谱选择每一成分与其他成分的吸收不重复的特征吸收谱带作为定量分析谱带，在定量吸收谱带处，用已知浓度的标准样品和未知样品比较其吸收强度即光密度进行定量，这个方法称为标准法。

采用标准法进行红外定量分析绝大多数是在溶液的情况下进行的。依据样品的吸收和测定情况又可分为下述三个测量方法。

(一) 直接计算法

由式(7-5)可知，未知样品的浓度 $C = \frac{E_\lambda}{K_\lambda L}$ ，其中 E_λ 可

由实际的光谱图测得 ($E_\lambda = \log I_0/I$)，池厚 L 可由干涉法测得， K_λ 可通过已知浓度的标准物质求出 (与试样使用同一厚度的吸收池)，则将上述几个量代入，就可求出未知样品的浓度。

该法只能应用于待测成分有相对应的孤立的分析谱带且不被其他成分和溶剂的吸收谱带干扰，而浓度与光密度应呈线性关系才成立。对于固体薄膜或固体压片，由于厚度不能精确测量，本法不适用。

(二) 解联立方程法

在测混合物即多成分的样品分析时，由于吸收谱带之间相互重叠，特别是在使用极性溶剂时所产生的溶剂效应，使选择孤立的分析谱带往往有困难。为了测得接近真实的样品浓度，就必须

根据式 (7-7) 解联立方程组的方法求出各个成分的浓度。式 (7-7) 中, 各波长的光密度 E_i 值, 可由样品溶液谱图求出, K_{ij} (成分 j 在波长 i 处的消光系数) 值可从测量纯的各个成分知道, 而样品溶液厚度是已知液槽的厚度, 因此 n 个未知浓度 C_j 可解联立方程组求出。

例如: 甲酚三个异构体混合物的定量分析

由于红外光谱法最适宜于芳香族异构体的混合物的定量分析, 因而被许多国家列入标准的分析方法。现结合本例对定量操作顺序予以具体叙述。

1. 含有各成分的确认 首先将供测试的样品, 进行定性分析, 以便确定含有的各成分, 并决定能否进行定量。为此将试样的二硫化碳溶液, 注入 0.1mm 厚度的液体池, 测其红外光谱 (图 7-8、a), 并与邻位、间位、对位甲酚的标准物质的二硫化碳溶液光谱 (图 7-8、b~d) 进行比较。显然可以看出, 试样的光谱是各异构体光谱的和, 亦即说明试样确含有甲酚的三个异构体。

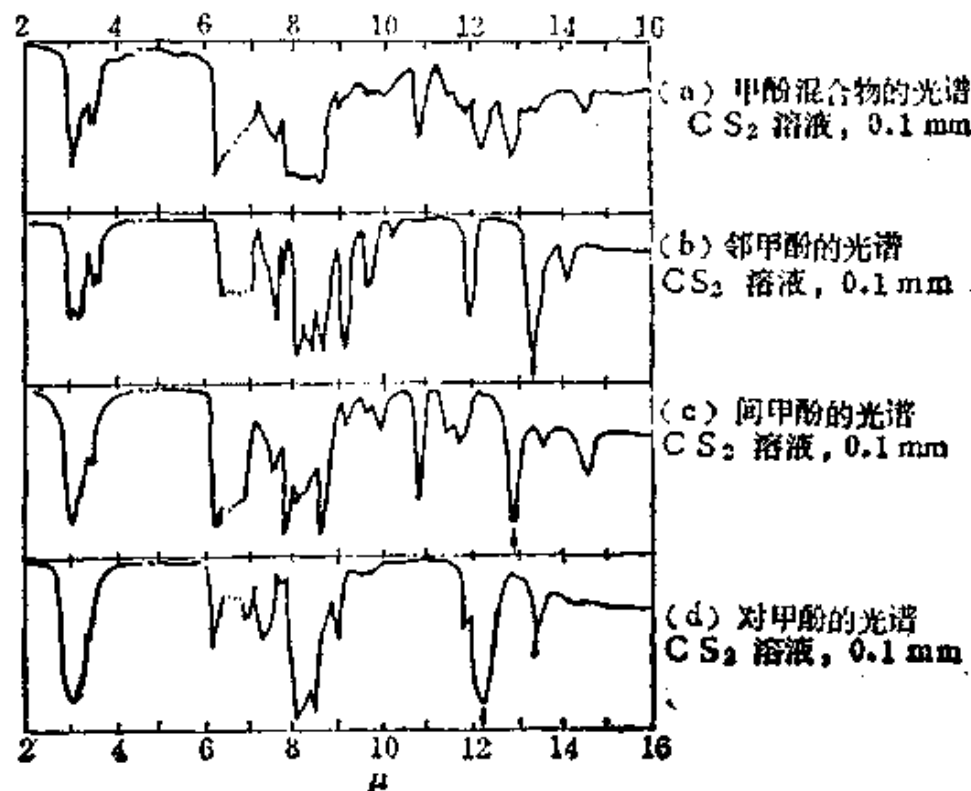


图 7-8 甲酚的红外光谱

2. 定量分析谱带的选定 依次只选定每个成分的一个波长, 不与其他成分重复的吸收谱带作为定量分析谱带。在芳香族异构体的场合, 一般都基于长波侧的 C—H 面外变形振动的吸收为其特征的定量分析谱带, 图 7-8 中箭头标示的波长即邻位 13.32μ 、间位 12.97μ 、对位 12.27μ 的吸收谱带可作为定量分析谱带。

3. 检量线和方程式的作成 考虑最适透过率的选择, 首先将试样的透过率控制在 30~60% 之间, 选定浓度和池厚度。用溶液法测定样品, 一般的池厚度是从 0.1mm~0.5mm 之间改变。对于甲酚异构体的测定, 其光密度的线性大约在 0.4, 用间甲酚浓度为 20mg/ml, 注入 0.1mm 液体池测得的光密度为 0.236 (与所使用的仪器有关), 作为检量线的间甲酚的最高浓度为 30mg/ml。这样就可选取等间隔的五点作成检量线。而对邻位、对位甲酚, 亦可用同样的方法决定其标准物的称量值, 选取不同的五点, 测其光密度作成检量线。在实际测定时, 首先要调节 100% 和 0% 线, 而后在参比光路侧的参比池中要注入二硫化碳, 在试样光路侧注入不同已知浓度的各标准物的二硫化碳溶液。分别在各个异构体的定量分析谱带处, 测其光密度, 根据测得的各异构体的光密度值对其浓度作图。各异构体的检量线如图 7-9。

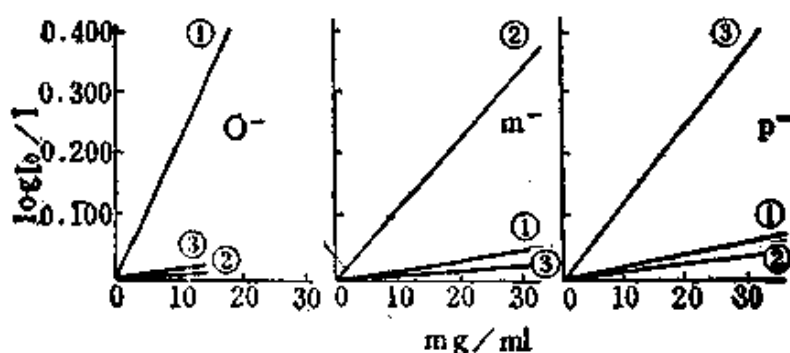


图 7-9 甲酚各异构体的检量线

① 13.32μ ② 12.97μ ③ 12.27μ

由图 7-9 的检量线, 计算出各自的斜率, 可得到以下的三元一次方程式。

$$\begin{cases} 0.0012C_1 + 0.0008C_2 + 0.0131C_3 = E_1 \\ 0.0010C_1 + 0.0118C_2 + 0.0010C_3 = E_2 \\ 0.0231C_1 + 0.0014C_2 + 0.0019C_3 = E_3 \end{cases} \quad (7-13)$$

式中 C_1 、 C_2 、 C_3 ——试样中的邻、间、对甲酚量，mg/ml；
 E_1 、 E_2 、 E_3 ——分别在12.27 μ ，12.97 μ ，13.32 μ 的试样光密度。

4. 试样的测定和含有量的算出

将待测试样以前述的方法，称取适当的量，溶在二硫化碳中，注入同一液体池，按作检量线的操作条件进行测定，由得到的光密度值 E_1 、 E_2 、 E_3 ，分别代入式 (7-13)，解其联立方程式，便可求出各个异构体的含量。例如某一试样溶液在其各定量分析谱带处，测得的光密度分别为0.3030，0.3528，0.3935，代入式 (7-13)，解得的 $C_1=10.5$ ， $C_2=30.8$ ， $C_3=20.3$ 。亦即试样溶液中含邻甲酚 10.5mg/ml，间甲酚 30.8mg/ml，对甲酚 20.3mg/ml。

上述方法是建立在朗伯-比耳定律的基础上，对每一成分选择一个定量分析谱带，这个成分对其定量分析谱带有最大的吸收，而其他成分的吸收很小。因而它被用于含有多组分混合试样中的主成分的定量分析。但随着试样中组分的增加，吸收谱带的重迭干扰亦可增强，给选择定量分析谱带造成困难，尤其是在性质相似的混合物中更是如此。因为主要吸收谱带往往有重迭（如果是极性溶剂更会加重），然而只能选择一些次要吸收谱带，而次要的分析谱带对成分浓度的变化是不很灵敏的，其分析精度就会下降。随着试样中组分的增加，计算也变得复杂，故一般解联立方程的方法，都限定在五个成分以下。

（三）工作曲线法

若被测试样的浓度变化很大或者由于使用极性溶液等原因，造成其光密度与浓度的关系并不严格遵守朗伯-比耳定律时，可采用工作曲线法。所谓工作曲线，就是利用一系列已知浓度的标准溶液，测定各自定量分析谱带处的光密度，而后以浓度为横坐

标, 以对应的光密度为纵坐标作图, 就可获得组分浓度与光密度之间的关系曲线即工作曲线。由于这种方法是直接和标准样品对比测定, 系统误差对两者是等同的 (使用同一吸收池, 采用相同的测定条件), 如果没有人为的误差, 该法可给出红外定量分析中最精确的结果。同时亦不要求出某一定量分析谱带的消光系数, 只要测出样品的光密度, 就可由工作曲线求出其对应的浓度。因而被广泛地应用于反应过程的控制分析或产品质量的鉴定分析上。

前述的方法都是以溶液状态进行的定量分析, 而对不能选择合适的溶剂的固体样品的定量分析, 虽可直接采用固体压片的标准法测定, 但由于在操作过程中, 不可能将研钵中的KBr或CsI的样品完全干净地转移到模具内, 且固体样品在压片中的分布的不均匀性以及样品粒度大小的差异都会造成较大的误差, 其准确度比采用溶液状态测定大为降低。对气体样品的定量分析, 由于转动精细结构的存在, 使得吸收谱带的形状不规整且谱带的分枝非常锐, 狭缝的微小改变, 都可能造成不能准确地求出吸收谱带的强度。而气体分子又容易被吸附在吸收池的内壁, 给定量分析增加了麻烦, 特别是气体定量分析还存在着压力增宽现象即气体吸收谱带 (振转谱带) 的宽度随着压力的增高而变宽, 光密度增强, 消光系数亦有改变, 每种气体的压力增宽程度又不相同, 这些因素都导入较大的分析误差, 尽管在气体样品定量分析时, 保持一定的总压, 利用气体分压代替浓度, 则其浓度和光密度也并非线性关系。即使利用面积强度法表示吸收强度和浓度关系, 也是在一定范围内呈线性关系, 因而利用红外光谱法作气体定量分析受到了一定的限制。但也应该指出对非极性的气体分子 (如乙烷), 由于分子间的相互作用较弱, 且吸附也较小, 如能经常保持一定的总压, 其压力增宽的影响和吸附的影响均可保持一定, 可象前述的标准法那样进行气体的定量分析。但其分析的准确度远较采用溶液状态进行的定量分析为低。然而近十年来气相色谱法非常迅速的成功的进展, 好多气体的定量分析都让位于气

相色谱法，但红外光谱法在某些方面的应用还是有其独到之处。譬如对含氮氧化物的气体混合物的定量分析以及某些化学反应过程的研究仍在利用此法。

二、吸收强度比法

采用前述的标准法进行的红外定量分析，其显著的一个特点，就是测量液体和参比液体都使用相同厚度的液体吸收池，而且其厚度也是可以准确测定的，如薄膜和粘稠性液体（高分子物质等）。当其厚度不定或不易准确的测定时，可采用吸收强度比法（亦称光密度比法）。此法可避免这一缺点并获得重复性较好的测定。它的优点在于不必考虑样品厚度对测量的影响。这在高分子物质的定量分析上，比采用溶液的标准法还要简便，因而获得了较普遍的应用。

首先把标准混合样品中的数种试样在其各个定量分析谱带处测其光密度（一般采用基线法表示吸收强度），将其光密度比对其浓度或浓度比作校正曲线，未知样品的浓度可由其校正曲线求出。

假定含有两成分的混合物，由于一次测定中，使用同一厚度的试样，在同一状态进行两个波长的光密度的测定，则根据朗伯-比耳定律，其吸收强度比可写成 (7-14)。

$$\left. \begin{aligned} \frac{E_1}{E_2} &= \frac{K_{11}C_1 + K_{12}C_2}{K_{21}C_1 + K_{22}C_2} \\ C_1 + C_2 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (7-14)$$

式中，厚度的项消去了，在某一范围内，无论厚度如何改变，但式(7-14)仍然成立。这样对两成分混合物的测定，可将接近于未知样品浓度的标准样品数种，以不同的比例混合，分别测其光密度比，并对其浓度或浓度比作校正曲线。未知样品的分析可从测得的光密度比由其校正曲线求出。

如果使用同一薄膜，同一固体压片或同一吸收池所选择的定量分析谱带之间无干扰，亦即有相对孤立的定量分析谱带，那么

式(7-14)可以简化,无须作校正曲线。如二元成分的混合物或二元共聚物,根据朗伯-比耳定律,则其光密度比 R ,可写成式(7-15)。

$$\left. \begin{aligned} R &= \frac{E_1}{E_2} = \frac{K_1 C_1}{K_2 C_2} = K \frac{C_1}{C_2} \\ C_1 + C_2 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (7-15)$$

由式(7-15)可求出 C_1 、 C_2 。

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= \frac{R}{K+R} \\ C_2 &= \frac{K}{K+R} \end{aligned} \right\} \quad (7-16)$$

从式(7-16)看出,只要知道二元成分的定量分析谱带处的消光系数(利用标准物质或标准的混合物求出),就可求出其浓度,无须作校正曲线。但应指出,对于比较大的浓度变化范围, K 值并非是完全恒定的。这是由于消光系数亦受分子周围环境的影响而作微小的改变,所以为了提高测量的精度,减少误差,亦须作光密度比对浓度比的校正曲线。

其次,亦可在未知试样中加入某一已知的标准物质作为内标,测定样品中某一成分的定量分析谱带的强度与内标物质的某一定量分析谱带的强度比。来研究样品成分的改变,即所谓的内标法。内标物质的选择,应是有孤立的定量分析谱带且与样品中的定量分析谱带较接近,并要适于样品制备技术,当然所选择的内标物质要稳定且不与样品中的成分发生化学反应。较常用的内标物质有硫氰酸铅($\text{Pb}(\text{SCN})_2$),铁氰化钾($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)和六溴代苯(C_6Br_6)等。它们分别在 2045cm^{-1} 、 2100cm^{-1} ,和 $1300\sim 1255\text{cm}^{-1}$ 有强吸收谱带。这可根据样品的性质和实验要求加以处理。

三、补偿法

在测定混合物的定量分析时,往往由于吸收谱带的迭加干

扰，即使根据谱带的对称性和光密度的加合性的原则，对于干扰谱带加以分离处理，有时亦不可能得到满意的测定结果。为此我们可利用双光束仪器的特点，采用补偿法测定。即在参比光路侧加入混合物中的某些组分与样品光路的强度比较，以抵消混合物中某些组分的吸收，使混合物中被测组分有相对的孤立的定量分析谱带，则双光束仪器所测得的吸收谱带强度，只与混合物中被测组分的吸收有关。其实质就是通过补偿方法将多元混合物的组分减少，以消除或减少吸收谱带的重迭和干扰，使多元混合物的分析得以进行。

通常补偿法是研究溶液和液体混合物。它不仅用于混合物中主成分的分析，而且也适于混合物中微量组分的分析（可测定0.01~1%的微量组分）。但对两液体吸收池的厚度及其相关的光辐射损失要留意。为使两液体池厚度尽可能相等、可采用可变厚度液体池。由于两光路中都有吸光物质，特别是测定混合物中微量成分时，在参比光路侧加入混合物中的主成分，使吸收较强，而到达检测器的能量就会显著减弱，分析灵敏度下降。为了改善这一情况，可增加狭缝宽度，提高信噪比，亦可选择高浓度的试样或增加池厚，即控制补偿样品和溶剂的绝对量，亦可利用透过率放大装置。但均需考虑仪器的性能来选择合适的透过率（一般控制参比光路的透过率在20~40%）。

上述的标准法、吸收强度比法、补偿法等，均需标准样品，有时在工作中得不到或无法获得标样。如测定高分子链结构或共聚物的组成时，不能获得各结构单元完全一样的标样，尽管采用一些分离技术，虽可得到组成相同的物质，但其比例又不同。为此就需有“毋须标准样品的红外光谱定量法”。这方面可根据待测试样的性质和测定的要求，可采用官能团分析法，文献值借用法以及基于同时测定大量组成各异的待测试样各定量谱带光密度，运用最小二乘法求各组分定量谱带吸收系数的最佳数值，据此以计算各试样的组成等方法。因受篇幅的限制，就不一一介绍了。

第八章 近红外光谱法和远红外光谱法简介

随着红外分光光度计的改进，测定波长范围的扩大，使得近红外区和远红外区光谱的测定成为可能，因而近十多年来，近红外光谱和远红外光谱的文献也日益增多。而作为红外光谱法的应用对象已从有机物扩展到金属有机化合物，无机化合物的鉴定和分析上。六十年代后一些商品化的专一的远红外分光光度计和近红外分光光度计相继投入了市场，开辟了许多新的研究领域。本章将对近红外光谱法和远红外光谱法作一概略的介绍。

第一节 近红外光谱法

一、近红外光谱法的概况

近红外区，按人为划分其范围是稍有差异，但都是从可见光区的长波长侧到红外分光光度计可能测定的短波长侧之间，即大约从 $0.75\mu\sim 3\mu$ 。而通常的红外分光光度计的短波界限已达 2.5μ ，所以我们将侧重讨论 2.5μ 以下红外光区的光谱。这一区的吸收，主要是CH、OH、NH的倍频、合音频的吸收。

近红外光谱的早期工作开始于1930年，所使用的仪器是以玻璃棱镜作色散元件，采用照相法记录，测定波长范围是 $0.8\mu\sim 1.5\mu$ 。五十年代后，生产了以石英或适当的光栅作单色器，以硫化铅光导池作检测器的分光光度计。从此近红外光谱法日益活跃起来，有关近红外光谱法的专著也陆续出版了。由于近红外光谱并非是物质的基频吸收，而是物质的倍频和合音频吸收，因而使得在中红外区很靠近或重叠的基频吸收谱带加以分离。这样利用近红外区的倍频、合音频的吸收谱带，便可对在中红外区鉴定分析困难的物质，进行定性定量分析。譬如水分在中红外区有较强

的吸收且其吸收谱带又很靠近，鉴定困难。而在近红外区由于是倍频或合音频的吸收，吸收谱带既较弱且分离又好，非常适于水的定量分析（可使用玻璃或石英吸收池）。

近年来生产的较精密的近红外分光光度计（ $3\mu\sim 0.8\mu$ ），已不再与可见紫外分光光度计组装一起，而是作为一类单独组装的近红外分光光度计出售了。

近红外光谱作为中红外光谱的补充，扩大了红外光谱法的应用范围，引起了光谱学工作者的普遍重视。但目前主要应用在以下几个方面：

（1）水分（包括重水）的检出和定量分析；

（2）有机化合物（特别是在中红外区分析有困难的物质）的分析；

（3）稀土类为主的无机化合物的分析。

此外，在研究氢键和分子间相互作用等方面也广为利用。

二、测定装置

近红外分光光度计与通常的红外分光光度计比较，就其分光仪器的原理是相同的，但其构成的各单元又有显著的不同之处。

1. 光源

一般使用钨灯。它比中红外区用的能斯特棒和硅碳棒，可发出较强的光。

2. 分光系统

使用石英棱镜或适当的光栅作色散元件，并且可利用在中红外区不透明玻璃作窗口材料。

3. 检测器

使用PbS等的光电导池作检测元件。它比中红外区用的热电偶的灵敏度高，但此种检测器在 2.7μ 以上时，灵敏度急剧下降。

近红外分光光度计的光学系统与可见紫外分光光度计一样，因而许多的近红外分光光度计与可见紫外分光光度计组装在一起，只是近些年来才单独生产专用的近红外分光光度计。

三、测定技术及其问题点

近红外光谱法的试样调制方法，可同第四章介绍的红外试样调制方法一样予以考虑。但由于近红外区的吸收是属于倍频和合音频的吸收，其吸收谱带强度较弱，且与吸收波长有关。在 2.4μ 以上时，其吸收强度与基频吸收相近，可随着波长向短波移动，其吸收强度亦随之减低。在 2μ 时，其吸收强度只相当于基频吸收强度的 $1/10$ ，在 2μ 以下的区域，其吸收强度有比较明显的改变，大约是基频吸收强度 $1/100$ ，特别是在短波长侧，可降至 $1/1000$ 。一般的说大约相差两个数量级，要想获得满意的光谱图，就必须使试样量和浓度的乘积较基频区提高100倍。

波数校正可使用1,2,4-三氯苯。在实验室可用氯仿代替。

1、液体试样

液体试样，或按其原样，或选择合适的溶剂溶解放入液体池进行测定。但由于近红外区的吸收弱，要想得到适当强度的光谱，必须使试样浓度和试样层的厚度的乘积达 $0.1\text{g}/\text{cm}^2$ 。因而在 2μ 波长时，使用 0.5mm 的液体池，其下的波长区，可使用 $2.5\text{mm}\sim 10\text{mm}$ 的液体池。吸收池可使用玻璃吸收池（ 2.4μ 以下）或石英吸收池（ 2.4μ 以上）。如果采用特制石英池（Silicao）可用于 $1\sim 3\mu$ 波长区的测定，而其透过率可达90%。

2. 固体试样

在近红外区固体试样的直接测定，虽然可采用KBr压片法或糊状法，但由于吸收谱带较弱，需较大的样品量（增加压片厚度或提高浓度），加之测定波长又较短，要想获得高分辨的光谱，还必须控制样品粒度使其愈小愈好（最好使粒度小于所测波长的 $1/4$ ，否则样品散射非常严重），这就导致实际测定上的困难。一般都尽量将其溶入溶剂中，采用溶液法进行测定。溶剂的选择可与中红外区选择溶剂的原则予以相同的考虑。常用的溶剂如图8-1。

如果试样没有合适的溶剂可供选择，亦可采用加热熔融法或全反射光谱法测其光谱，这要针对其具体对象而定。

3. 气体试样

中红外区的测定一般都使用 $5\sim 10\text{cm}$ 的气体池，而近红外区

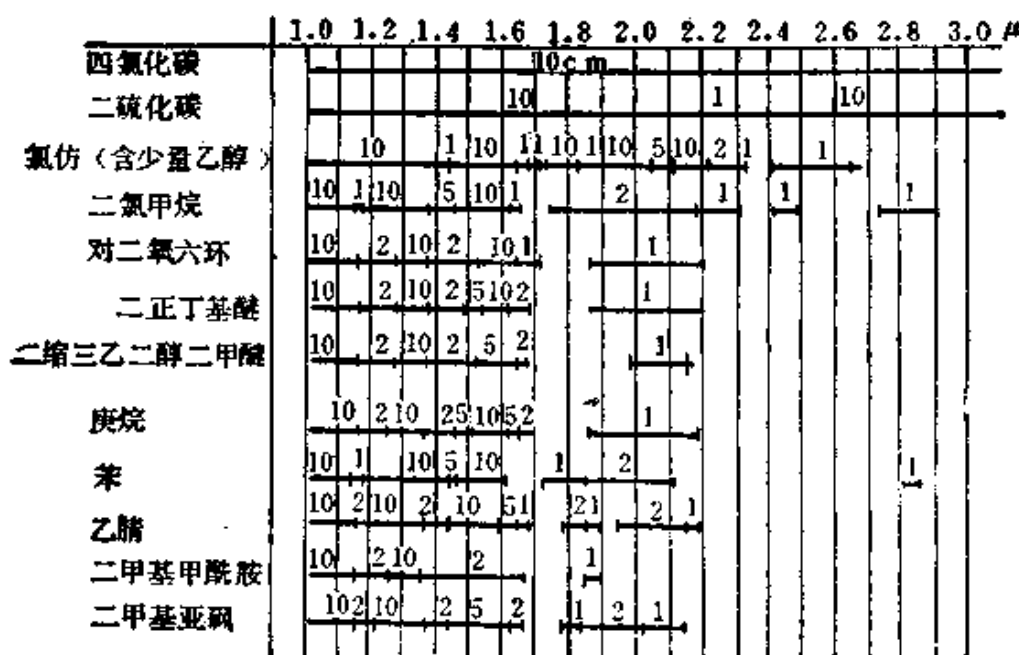


图 8-1 近红外溶剂的使用范围和可能的厚度

的测定则需更长光程的气体吸收池，亦即使用长光路的气体吸收池—多重光路反射气体池，因而测定气体试样的分析的报告并不多。

四、定性分析的应用

近红外吸收光谱和化学结构的关系与中红外区的吸收光谱是一样的。但象前面叙述那样，它主要是倍频、合音频的吸收，其主要研究对象是 $x-H$ 的吸收 (x 代表是 C、N、O、S、P)。由于它不存在分子骨架的指纹吸收，因而在分子结构的鉴定上的意义远不如中红外光谱。但它对某些官能团的定性分析却可弥补中红外吸收光谱的不足。譬如我们在第六章中介绍 $-NH$ 与 $-OH$ 共存时的鉴定，直接从中红外区的光谱推断较困难（由于两者的基频吸收波数相近或重叠干扰）而在近红外区由于两者的倍频吸收波数相差较大，可以直接鉴定。再者，在近红外光谱法中详细地研究了倍频、合音频的吸收位置，推测了分子内的状态，得到了有关氢键等分子间相互作用的知识，因而利用这些结

法的原理完全相同，也是基于朗伯-比耳定律。有关具体的定量分析方法可参阅第七章。但应指出，它对在中红外区定量比较困难的某些化合物或混合物的分析具有极大的实用价值。譬如含有一NH和—OH共存的混合物的定量分析。由于—NH和—OH在 3μ 区的吸收重叠，定量很难进行。如果在近红外区利用—NH的 1.5μ (6667cm^{-1}) 和—OH的 1.4μ (7143cm^{-1}) 的倍频吸收，就可简便的进行定量分析。芳香族伯胺和芳香族（中胺）的混合物定量分析，可利用 1.49μ (6711cm^{-1} 、NH基)和 1.97μ (5076cm^{-1} 、 NH_2 基)的倍频吸收作定量分析谱带，使用10cm的液体池，选用四氯化碳作溶剂，其定量分析的标准偏差可在1%以下。又如双键的顺式、反式的分析，虽然可以利用 $12\sim 14\mu$ 的C—H变形振动加以区分鉴定，但在高分子聚合时，可获得含有组成不同的各种双键结构的高分子，如若准确测其各种结构的含量，往往得不到满意的结果。如以丁二烯作单体，采用钠萘络合物作催化剂，进行阴离子聚合，可获得1,2-聚丁二烯树脂。但其中尚含有反式-1,4-和顺式-1,4-结构的聚丁二烯。虽然可采用不同结构的C—H变形振动吸收进行定量。但顺式-1,4-结构的定量谱带(13.55μ)不仅受邻近1,2-结构的聚丁二烯(13.31μ)的弱谱带干扰，而且顺式-1,2-结构的定量谱带的位置和强度、形状，亦受其组成的改变而有所变化，都给顺式-1,4-结构的定量带来了困难，造成误差较大，尤其是采用芳香族化合物（如甲苯）作链终止剂（即封端）时，顺式-1,4-结构的定量更感困难（芳环面外碳—氢振动也在此区出现吸收）。如果采用近红外区的 2.14μ (4673cm^{-1})，作为顺式-1,4-结构的定量分析谱带，即可获得满意的定量分析结果。

最后还应特别提到利用近红外光谱法对各种有机液体中水的分析，它不仅具有较高的灵敏度($10^{-5}\sim 10^{-6}$ 克)，而且也不需分离就可直接进行定量分析。这是因为水在近红外区的 2.70μ 、 1.9μ 、 1.4μ 处有孤立的锐谱带吸收，因而被广泛的用于有机化合物中水分的定量分析。其次，亦可用于以稀土类为主的无机化合物的定

量分析（如Nd、Sm、Dy、Yb、Tm等）。

由前述的介绍，不难看出近红外光谱法的定量分析，不仅弥补了中红外光谱法的不足，而且它的灵敏度可与可见紫外光谱法相媲美，其定量分析的准确度也和中红外光谱法相同（相对误差1~2%）。

第二节 远红外光谱法

一、远红外光谱法的概况

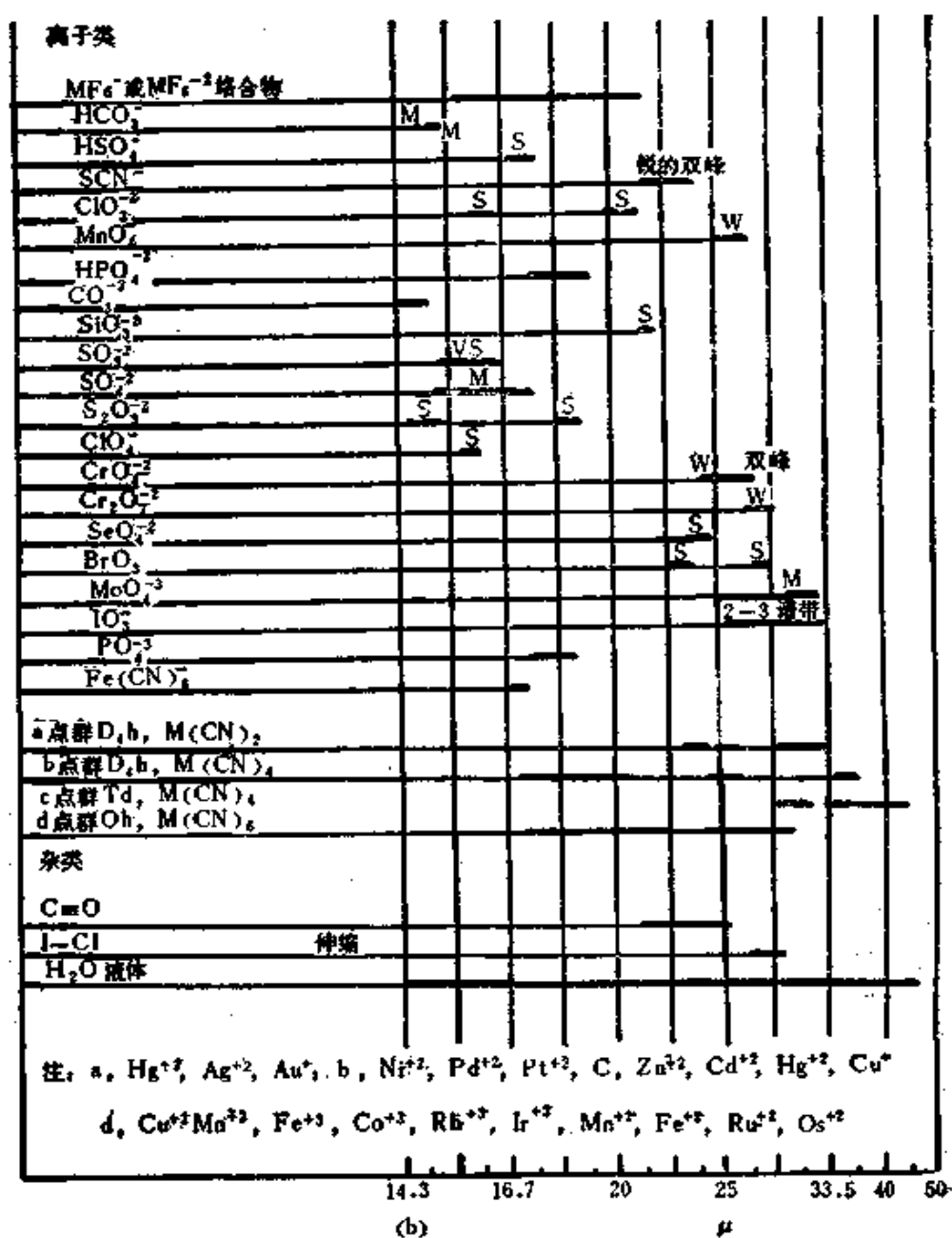
远红外区的划分，尚不尽完全统一，但大都倾向 $25\mu\sim 1000\mu$ 。由于这一区波长较长即光子能量较小（ $0.0496\text{eV}\sim 0.00124\text{eV}$ ），许多小的分子的纯转动光谱出现在此区（重的分子的纯转动光谱出现在微波区），因而通常将远红外区称为分子转动区。但在考虑分子中键的振动时，如果参与振动的最小原子的原子量大时或键的力常数小时，则其振动也出现在远红外区。如无机化合物中重原子之间的振动、所有的金属氧化物、硫化物、氯化物、溴化物、碘化物，特别是含有配位键的金属络盐的伸缩振动和变角振动都在远红外区有其特征吸收，因而近年来对远红外光谱的研究已成为红外光谱法开发的重点。但目前仍处于初始阶段，有关各类化合物在远红外区吸收规律，还没有象中红外区那样总结出完整的特征频率图表，只是限于 $50\mu(200\text{cm}^{-1})$ 以前的波长区。图8-3给出了 $700\text{cm}^{-1}\sim 200\text{cm}^{-1}$ 各类化合物的特征吸收频率表（目前商售的红外分光光度计的测定波长已延伸到 200cm^{-1} ）。在使用此图表时，也必须参照中红外区的吸收，这样才能充分地利用红外光谱的分子指纹特性，进行有效的“光谱诊断”，以期更好地解决在分子结构的基础研究方面和化学组成的应用研究上所遇到的课题。

二、测定装置

由于远红外区波长范围是中红外区的几倍宽，不易找到能量高的连续辐射源，加之空气中的水蒸气在此区出现较强的转动吸收，杂散光的影响也非常大，使得远红外分光光度计出现较晚，

	700	600	500	400	300	200
cm ⁻¹						
烷烃类						
n-烷烃			W	W		
支链烷烃			V			
一取代烷烃		M			M	
二取代烷烃		S				
3,3-二取代烷烃			M			
2,2-二取代烷烃				M		
C-F 伸缩			M-S			
C-Cl 反对称伸缩		M	对称伸缩		W-M 弯曲	
C-Br 伸缩	M-S					
C-I				M-S		
CF ₃		变形	变形		摇摆	W-M
环烷烃类						
环丙烷			V			
烷基环丙烷			W	S		
烷戊烷			S			
烷基环戊烷			S			
环己烷				V		
二环己基甲烷		M-S		S		
二环己基乙烷		S		S		
三环己基丙烷	W-M			S		
二环己基丁烷	V			S		
三环己基戊烷	M			S		
二环己基己烷	V			S		
a-二环己基环己烷			S	S		
b-二环己基环己烷	S	S		S		
烯烃类						
n-R-CH=CH ₂	S	S				
cis-n-R-CH=CH-CH ₂		S		S		
trans-n-R-CH=CH-CH ₂						
炔烃类						
C≡CH 弯曲						
C-C≡C 骨架弯曲						
芳香族						
全取代苯			S			
单烷基苯	W	S		W	W	
1,2-二烷基苯		M	M-S	S	V	
1,3-二烷基苯			M	S	V	
1,4-二烷基苯	W		S		V	
1,2,3-三烷基苯		S	W		V	
1,2,4-三烷基苯				S	V	
1,3,5-三烷基苯		S	W		V	
一烷基二苯基甲烷	W	S		S	W	V
C单取代苯			S			
1,2-二取代苯				S		
1,3-二取代苯						
1,4-二取代苯			S			
1,2,4-三取代苯				S		
1,3,5-三取代苯			S			

苯					S				
1-烷基苯			M	S	S	S		M	
2-烷基苯		M			S		W	M	
烷基四氢苯			M		S			M	
联苯			M		S			M	
2-烷基联苯	M	S	S		S		M	M	
3-烷基联苯	S	S	S		S	M		W	
含氮化合物									
酰胺类									
C=O		变形			S	面外弯曲			
C-N2+		扭转							
N-C-N									
胺类 NH ₂		摇摆	双峰						
胺类 C-N-C3+							V S		
其它							CH ₂ -N		
C-N									
-NO ₂	W		摇摆				M		
C≡N		扭转							
NH ₂									
二腈类		环变形					S-VS		
二氮杂苯		面外弯曲	M				M		
吡咯烷		环变形							
羧酸及其盐类									
d-COOH		M							
-COO	S					氨基酸			
O-C-N									
酯类									
C-O-O									
C-C-O									
O-C-O									
C-CO ₂		面外弯曲							
醚类									
C-O-C		W-S							
羰基									
C=O		醛							
•C=O		酮	W-M变形			M-S变形			
C=O		胺	变形			S	弯曲		
含硫化合物									
S-S									
C-S									
C-C-S									
S-O, S-O ₂									
S-O ₂					VS	M-S			
S-F					S				
S-Cl									
Si-S-S-Si		对称伸缩							

图 8-3 远红外区基团吸收频率(700~200cm⁻¹)

因而远红外光谱的研究利用比中红外光谱要迟30年。但作为远红外分光光度计的原理与通常的红外分光光度计是相同的。目前商售的远红外分光光度计也有色散型和干涉型的。下面予以简单比较加以说明,

1. 光源

一般在 50μ 以前用碳硅棒， 50μ 以后，特别是长波区都使用高压汞灯。

2. 分光系统

色散型仪器的分光元件有棱镜和光栅。常用的棱镜是CsBr ($\sim 40\mu$)、CsI ($\sim 50\mu$)，光栅可依据不同波长范围，选择不同的光栅常数的闪耀光栅。

干涉型仪器是利用干涉计测定干涉曲线，后经傅里叶变换得到光谱曲线。

3. 检测器

在 50μ 以前可使用高莱池、热电偶、TGS。 50μ 以后可用TGS检测器和光量子检测器。

三、测定技术

试样的调制方法也可象第四章那样予以相同考虑。但要注意所选择的锭剂（压片法）、糊剂（糊状法）、溶剂（溶液法）和池窗一定要在所测定波长有较好的透射性能。常用的锭剂有CsI、高压聚乙烯粉、糊剂一般均用液体石蜡（Nujol）。池窗可选用KRS-5 ($\sim 40\mu$)、CsI、高压聚乙烯膜。使用液体吸收池的厚度可比中红外区大些（一般使用0.5mm）。可供选择的溶剂如图8-4。

波数校正可用聚四氟乙烯薄膜进行。

四、远红外光谱法的应用

远红外光谱的利用，目前主要集中在化学结构的研究上。大致可分为以下几个方面：

1. 简单分子（多数是小分子量的气体分子）的纯转动光谱的研究以及在固体表面吸附气体分子的研究。这在表面化学的研究上有很大的实用意义。

2. 对无机化合物、特别是金属有机化合物、金属络盐的鉴定分析上有着广泛的应用。如锌、镉、汞的卤化物和对二氮杂苯形成络合物，在 $350\text{cm}^{-1} \sim 150\text{cm}^{-1}$ 呈现出各自的特有振转吸收，很容易地加以区分鉴定（在中红外区的吸收完全相同）。这在研究

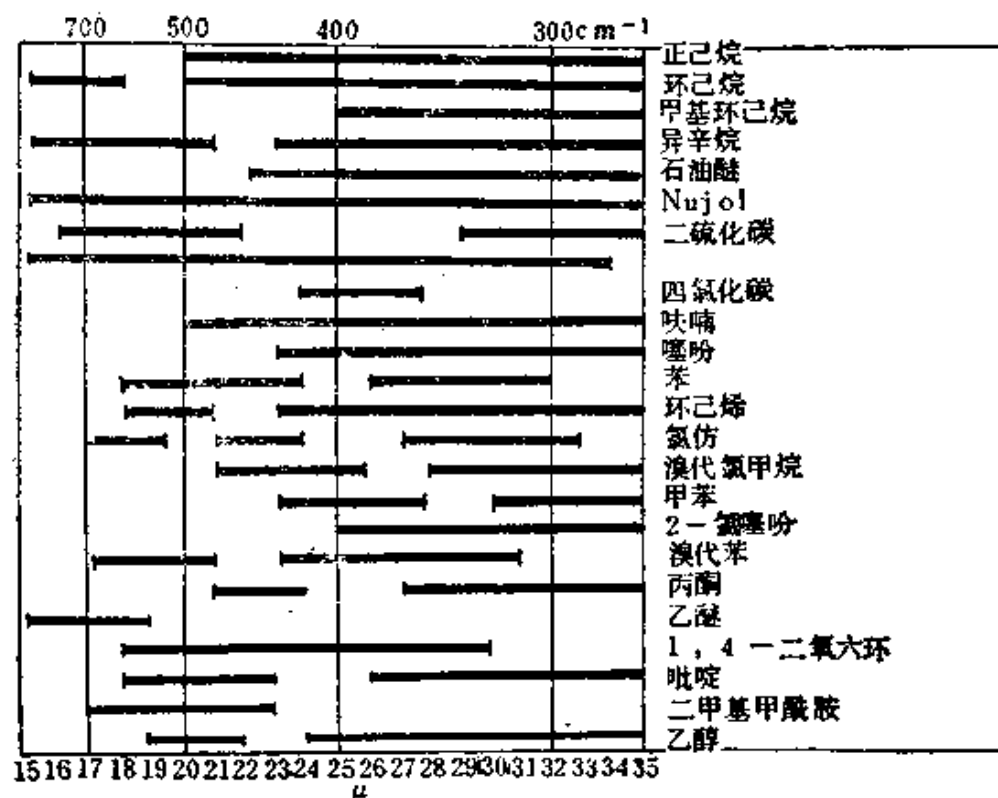


图 8-4 常用远红外溶剂的吸收情况

络合催化反应上具有指纹特长，因而成为远红外区开发利用的重点。

3. 对在中红外区测定困难的有机化合物的鉴定分析。如饱和碳氢化合物：2,2-二甲基丁烷，2,2-二甲基己烷，3-甲基-3-乙基戊烷，3,3-二甲基戊烷，它们在中红外区有极其相似的光谱，很难加以区分鉴定，而利用它们在远红外区的骨架振动和C—H面外扭转振动，就可以方便的予以鉴定。再者，象取代基位置相同的芳香族化合物：1-甲基-2-乙基苯，1,2-二甲基苯，1,2-二乙基苯的分析，利用中红外区吸收，也无法区分鉴定。但利用它们在 $500\text{cm}^{-1}\sim 300\text{cm}^{-1}$ 的骨架振动和面外C—H扭转振动的吸收，就可予以区分鉴定。

有关利用远红外光谱法进行定量分析，虽然可象中红外光谱法那样予以相同考虑，但由于对远红外光谱的利用，尚处在初始

阶段,有些振动的归属尚未确定,还有待于进一步研究。

此外,还应看到远红外光谱法目前在物理学领域也获得了广泛的应用。诸如晶体的晶格振动的测量,半导体空穴杂质能级、半导体涂膜厚度的测定以及物质辐射能分布的测定等等,即是在固体物性的研究等方面,都被普遍的加以采用。

从本章对近红外光谱法和远红外光谱法的简介不难看出,它们不仅弥补了中红外光谱法的不足,扩展了红外光谱法的应用范围,而且将随着仪器性能的改进,其应用对象将近一步扩大,特别是远红外光谱法的研究和利用,势必成为今后红外光谱法的重点,其前景是极其广阔的。

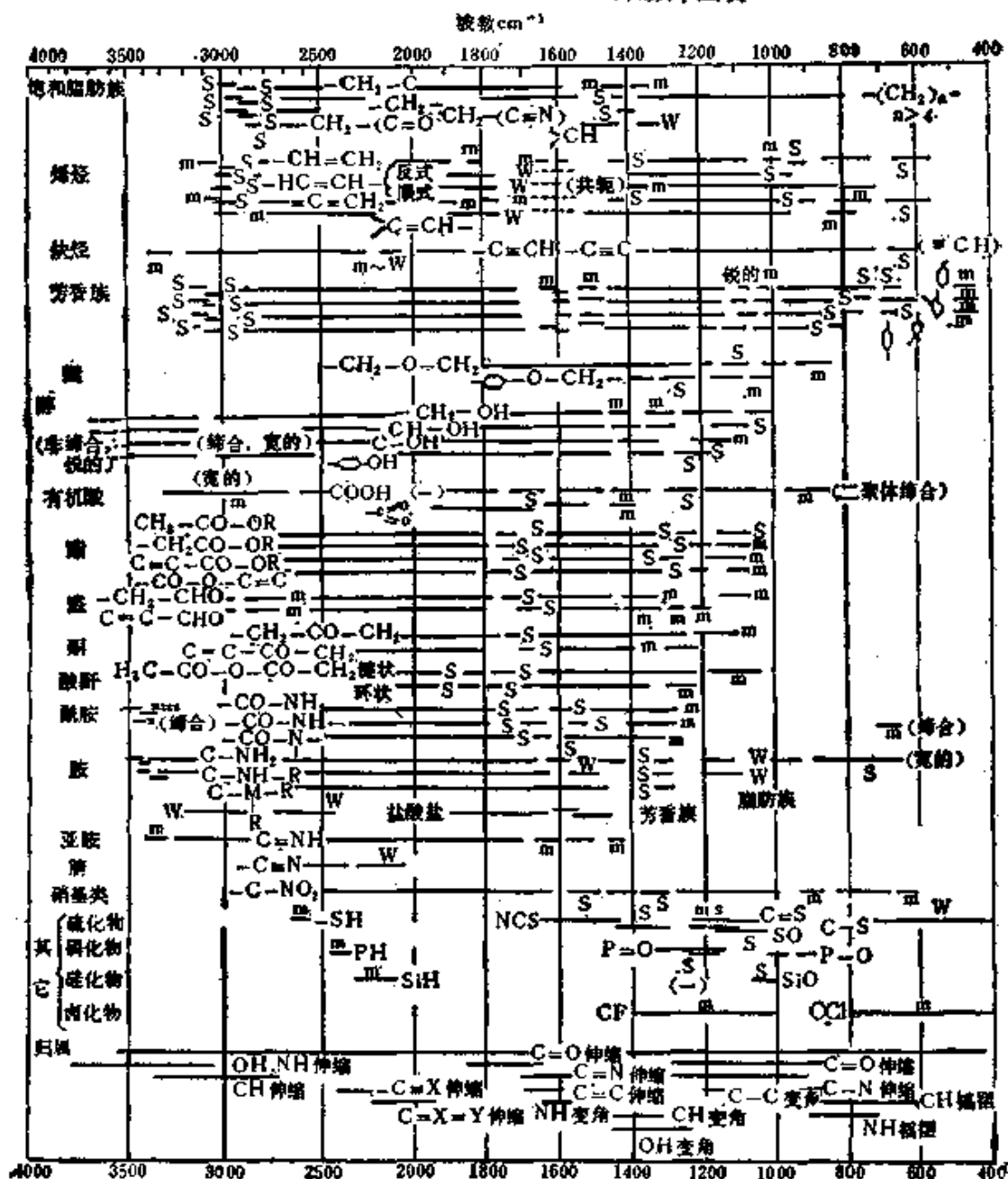
参 考 文 献

- [1] W. Herschel, ;Phil. Trans., 90,284,437(1800).
- [2] W. H. Julius, ;Verhandl. Akad. Wetenschappen, Amsterdam, 1, 1 (1892).
- [3] W. W. Coblentz, ;"Investigations of Infrared Spectra", Carnegie Institute, 35(1905).
- [4] N. Bjerrum, ;Verhandl. deut. Physik. Ges., 15,1154(1913).
- [5] J. E. Rosenthal, G. M. Murphy, ;Rev. Mod. Phys., 8, 317(1936).
- [6] A. G. Meister, F. F. Cleveland, M. J. Murray, ;Am. J. Phys., 11, 23(1943);ibid., 14,13(1946).
- [7] L. S. Kassed, ;Chem. Rev., 18,277(1936).
- [8] Discussions of the Faraday Soc., 9,P. 1~350(1950).
- [9] N. B. Colthup, ;J. opt. Soc. Am., 40,397~400(1950).
- [10] 贝拉米著,黄维垣等译,《复杂分子的红外光谱》,科学出版社(1975).
- [11] 田中诚之, ;化学の領域, 31, 510(1977).
- [12] 田道和俊, ;化学の領域, 9,727(1974).
- [13] 花井庄辅, 佐佐木慎一, ;ぶんせき,36,786(1977).
- [14] R. D. Snook, ;Labor. Pract., 29,2,165(1980).

主要参考书目

- [1] M. B. 伏肯斯坦著,张乾二等译:《分子结构及物理性质》,科学出版社(1960).
- [2] 徐光宪编著:《物质结构》,人民教育出版社(1961).
- [3] 郑一善编著:《分子光谱导论》,上海科技出版社(1963).
- [4] 佐伯慎之著:赤外分析法,オーム社(1963).
- [5] H.A.Szymanski;"Theory and Practice of infrared Spectroscopy", New York(1964).

- [6] 田中誠之等著:“赤外吸収スペクトル法”, 广川书店, 东京(1964).
 [7] 津田恭介著:“有机分析”, 产业图书株式会社(1965).
 [8] 近畿化学工业会編:“赤外吸収スペクトル”, 朝仓书店(1964).
 [9] 贝拉米著, 黄维垣等译:《复杂分子的红外光谱》, 科学出版社(1975).
 [10] 董庆年編:《红外光谱法》, 石油化学工业出版社(1977).
 [11] 王宗明等編:《实用红外光谱学》, 石油工业出版社(1978).
 [12] 中西香尔著:“赤外線吸収スペクトル, 演習篇”, 南江堂, 东京(1970).
 [13] 堀口博著:“赤外吸光図説总覧”, 三共出版株式会社(1977).
 [14] 岛内武彦著, 金日光译:《红外线吸收光谱解析法》, 科学出版社(1960).

附录 I 4000~400 cm^{-1} 基团特征频率图表

附录 II 倒数表

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9
1.0	1.0000	.9901	.9804	.9709	.9615	.9524	.9434	.9346	.9259	.9174	91827	364555	647382
1.1	.9091	.9009	.8929	.8850	.8772	.8696	.8621	.8547	.8475	.8403	84523	303845	536168
1.2	.8333	.8264	.8197	.8130	.8065	.8000	.7937	.7874	.7813	.7752	61319	263238	455158
1.3	.7692	.7634	.7576	.7519	.7463	.7407	.7353	.7299	.7246	.7194	51116	222733	384449
1.4	.7143	.7092	.7042	.6993	.6944	.6897	.6849	.6803	.6757	.6711	51014	192429	333843
1.5	.6667	.6623	.6579	.6536	.6494	.6452	.6410	.6369	.6329	.6289	4 813	172125	293338
1.6	.6250	.6211	.6173	.6135	.6098	.6061	.6024	.5988	.5952	.5917	4 711	131822	262933
1.7	.5882	.5848	.5814	.5780	.5747	.5714	.5682	.5650	.5618	.5587	3 710	131620	232630
1.8	.5556	.5525	.5495	.5464	.5435	.5405	.5376	.5348	.5319	.5291	3 6 9	121518	202326
1.9	.5263	.5236	.5208	.5181	.5155	.5128	.5102	.5076	.5051	.5025	3 5 8	111316	182124
2.0	.5000	.4975	.4950	.4926	.4902	.4878	.4854	.4831	.4808	.4785	2 5 7	101214	171921
2.1	.4762	.4739	.4717	.4695	.4673	.4651	.4630	.4608	.4587	.4566	2 4 7	91113	151720
2.2	.4545	.4525	.4505	.4484	.4464	.4444	.4425	.4405	.4386	.4367	2 4 6	81012	141618
2.3	.4348	.4329	.4310	.4292	.4274	.4255	.4237	.4219	.4202	.4184	2 4 5	7 911	131416
2.4	.4167	.4149	.4132	.4115	.4098	.4082	.4065	.4049	.4032	.4016	2 3 5	7 810	121315
2.5	.4000	.3984	.3968	.3953	.3937	.3922	.3906	.3891	.3876	.3861	2 3 5	6 8 9	111214
2.6	.3846	.3831	.3817	.3802	.3788	.3774	.3759	.3745	.3731	.3717	1 3 4	6 7 8	101113
2.7	.3704	.3690	.3676	.3663	.3650	.3636	.3623	.3610	.3597	.3584	1 3 4	5 7 8	91112
2.8	.3571	.3559	.3546	.3534	.3521	.3509	.3497	.3484	.3472	.3460	1 2 4	5 6 7	91011
2.9	.3448	.3436	.3425	.3413	.3401	.3390	.3378	.3367	.3356	.3344	1 2 3	5 6 7	8 910
3.0	.3333	.3322	.3311	.3300	.3289	.3279	.3268	.3257	.3247	.3236	1 2 3	4 5 6	7 910
3.1	.3226	.3215	.3205	.3195	.3185	.3175	.3165	.3155	.3145	.3135	1 2 3	4 5 6	7 8 9
3.2	.3125	.3115	.3106	.3096	.3086	.3077	.3067	.3058	.3049	.3040	1 2 3	4 5 6	7 8 9
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9

续表

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9
3.3	.3030	.3021	.3012	.3003	.2994	.2985	.2976	.2967	.2959	.2950	1 2 3	4 4 5	6 7 8
3.4	.2941	.2933	.2924	.2915	.2907	.2899	.2890	.2882	.2874	.2865	1 2 3	3 4 5	6 7 8
3.5	.2857	.2849	.2841	.2833	.2825	.2817	.2809	.2801	.2793	.2786	1 2 2	3 4 5	6 6 7
3.6	.2778	.2770	.2762	.2755	.2747	.2740	.2732	.2725	.2717	.2710	1 2 2	3 4 5	5 6 7
3.7	.2703	.2695	.2688	.2681	.2674	.2667	.2660	.2653	.2646	.2639	1 1 2	3 4 4	5 6 6
3.8	.2632	.2625	.2618	.2611	.2604	.2597	.2591	.2584	.2577	.2571	1 1 2	3 3 4	5 5 6
3.9	.2564	.2558	.2551	.2545	.2538	.2532	.2525	.2519	.2513	.2506	1 1 2	3 3 4	4 5 6
4.0	.2500	.2494	.2488	.2481	.2475	.2469	.2463	.2457	.2451	.2445	1 1 2	2 3 4	4 5 5
4.1	.2439	.2433	.2427	.2421	.2415	.2410	.2404	.2398	.2392	.2387	1 1 2	2 3 3	4 5 5
4.2	.2381	.2375	.2370	.2364	.2358	.2353	.2347	.2342	.2336	.2331	1 1 2	2 3 3	4 4 5
4.3	.2326	.2320	.2315	.2309	.2304	.2299	.2294	.2288	.2283	.2278	1 1 2	2 3 3	4 4 5
4.4	.2273	.2268	.2262	.2257	.2252	.2247	.2242	.2237	.2232	.2227	1 1 2	2 3 3	4 4 5
4.5	.2222	.2217	.2212	.2208	.2203	.2198	.2193	.2188	.2183	.2179	0 1 1	2 2 3	3 4 4
4.6	.2174	.2169	.2165	.2160	.2155	.2151	.2146	.2141	.2137	.2132	0 1 1	2 2 3	3 4 4
4.7	.2128	.2123	.2119	.2114	.2110	.2105	.2101	.2096	.2092	.2088	0 1 1	2 2 3	3 4 4
4.8	.2083	.2079	.2075	.2070	.2066	.2062	.2058	.2053	.2049	.2045	0 1 1	2 2 3	3 3 4
4.9	.2041	.2037	.2033	.2028	.2024	.2020	.2016	.2012	.2008	.2004	0 1 1	2 2 2	3 3 4
5.0	.2000	.1996	.1992	.1988	.1984	.1980	.1976	.1972	.1969	.1965	0 1 1	2 2 2	3 3 4
5.1	.1961	.1957	.1953	.1949	.1946	.1942	.1938	.1934	.1931	.1927	0 1 1	2 2 2	3 3 3
5.2	.1923	.1919	.1916	.1912	.1908	.1905	.1901	.1898	.1894	.1890	0 1 1	1 2 2	3 3 3
5.3	.1887	.1883	.1880	.1876	.1873	.1869	.1866	.1862	.1859	.1855	0 1 1	1 2 2	3 3 3
5.4	.1852	.1848	.1845	.1842	.1838	.1835	.1832	.1828	.1825	.1821	0 1 1	1 2 2	2 3 3
5.5	.1818	.1815	.1812	.1808	.1805	.1802	.1799	.1795	.1792	.1789	0 1 1	1 2 2	2 3 3
5.6	.1786	.1783	.1779	.1776	.1773	.1770	.1767	.1764	.1761	.1757	0 1 1	1 2 2	2 3 3
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9

续表

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9
5.7	.1754	.1751	.1748	.1745	.1742	.1739	.1736	.1733	.1730	.1727	0 1 1	1 2 2	2 2 3
5.8	.1724	.1721	.1718	.1715	.1712	.1709	.1706	.1704	.1701	.1698	0 1 1	1 1 2	2 2 3
5.9	.1695	.1692	.1689	.1686	.1684	.1681	.1678	.1675	.1672	.1669	0 1 1	1 1 2	2 2 3
6.0	.1667	.1664	.1661	.1658	.1656	.1653	.1650	.1647	.1645	.1642	0 1 1	1 1 2	2 2 3
6.1	.1639	.1637	.1634	.1631	.1629	.1626	.1623	.1621	.1618	.1616	0 1 1	1 1 2	2 2 2
6.2	.1613	.1610	.1608	.1605	.1603	.1600	.1597	.1595	.1592	.1590	0 1 1	1 1 2	2 2 2
6.3	.1587	.1585	.1582	.1580	.1577	.1575	.1572	.1570	.1567	.1565	0 0 1	1 1 1	2 2 2
6.4	.1563	.1560	.1558	.1555	.1553	.1550	.1548	.1546	.1543	.1541	0 0 1	1 1 1	2 2 2
6.5	.1538	.1536	.1534	.1531	.1529	.1527	.1524	.1522	.1520	.1517	0 0 1	1 1 1	2 2 2
6.6	.1515	.1513	.1511	.1508	.1506	.1504	.1502	.1499	.1497	.1495	0 0 1	1 1 1	2 2 2
6.7	.1493	.1490	.1488	.1486	.1484	.1481	.1479	.1477	.1475	.1473	0 0 1	1 1 1	2 2 2
6.8	.1471	.1468	.1466	.1464	.1462	.1460	.1458	.1456	.1453	.1451	0 0 1	1 1 1	2 2 2
6.9	.1449	.1447	.1445	.1443	.1441	.1439	.1437	.1435	.1433	.1431	0 0 1	1 1 1	2 2 2
7.0	.1429	.1427	.1425	.1422	.1420	.1418	.1416	.1414	.1412	.1410	0 0 1	1 1 1	1 2 2
7.1	.1408	.1406	.1404	.1403	.1401	.1399	.1397	.1395	.1393	.1391	0 0 1	1 1 1	1 2 2
7.2	.1389	.1387	.1385	.1383	.1381	.1379	.1377	.1376	.1374	.1372	0 0 1	1 1 1	1 2 2
7.3	.1370	.1368	.1366	.1364	.1362	.1361	.1359	.1357	.1355	.1353	0 0 1	1 1 1	1 2 2
7.4	.1361	.1350	.1348	.1346	.1344	.1342	.1340	.1339	.1337	.1335	0 0 1	1 1 1	1 1 2
7.5	.1333	.1332	.1330	.1328	.1326	.1325	.1323	.1321	.1319	.1318	0 0 1	1 1 1	1 1 2
7.6	.1316	.1314	.1312	.1311	.1309	.1307	.1305	.1304	.1302	.1300	0 0 1	1 1 1	1 1 2
7.7	.1299	.1297	.1295	.1294	.1292	.1290	.1289	.1287	.1285	.1284	0 0 0	1 1 1	1 1 1
7.8	.1282	.1280	.1279	.1277	.1276	.1274	.1272	.1271	.1269	.1267	0 0 0	1 1 1	1 1 1
7.9	.1266	.1264	.1263	.1261	.1259	.1258	.1256	.1255	.1253	.1252	0 0 0	1 1 1	1 1 1
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9

续表

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9
8.0	.1250	.1248	.1247	.1245	.1244	.1242	.1241	.1239	.1238	.1236	0 0 0	1 1 1	1 1 1
8.1	.1235	.1233	.1232	.1230	.1229	.1227	.1225	.1224	.1222	.1221	0 0 0	1 1 1	1 1 1
8.2	.1220	.1218	.1217	.1215	.1214	.1212	.1211	.1209	.1208	.1206	0 0 0	1 1 1	1 1 1
8.3	.1205	.1203	.1202	.1200	.1199	.1198	.1196	.1195	.1193	.1192	0 0 0	1 1 1	1 1 1
8.4	.1190	.1189	.1188	.1186	.1185	.1183	.1182	.1181	.1179	.1178	0 0 0	1 1 1	1 1 1
8.5	.1176	.1175	.1174	.1172	.1171	.1170	.1168	.1167	.1166	.1164	0 0 0	1 1 1	1 1 1
8.6	.1163	.1161	.1160	.1159	.1157	.1156	.1155	.1153	.1152	.1151	0 0 0	1 1 1	1 1 1
8.7	.1149	.1148	.1147	.1145	.1144	.1143	.1142	.1140	.1139	.1138	0 0 0	1 1 1	1 1 1
8.8	.1136	.1135	.1134	.1133	.1131	.1130	.1129	.1127	.1126	.1125	0 0 0	1 1 1	1 1 1
8.9	.1124	.1122	.1121	.1120	.1119	.1117	.1116	.1115	.1114	.1112	0 0 0	1 1 1	1 1 1
9.0	.1111	.1110	.1109	.1107	.1106	.1105	.1104	.1103	.1101	.1100	0 0 0	1 1 1	1 1 1
9.1	.1099	.1098	.1096	.1095	.1094	.1093	.1092	.1091	.1089	.1088	0 0 0	0 1 1	1 1 1
9.2	.1087	.1086	.1085	.1083	.1082	.1081	.1080	.1079	.1078	.1076	0 0 0	0 1 1	1 1 1
9.3	.1075	.1074	.1073	.1072	.1071	.1070	.1068	.1067	.1066	.1065	0 0 0	0 1 1	1 1 1
9.4	.1064	.1063	.1062	.1060	.1059	.1058	.1057	.1056	.1055	.1054	0 0 0	0 1 1	1 1 1
9.5	.1053	.1052	.1050	.1049	.1048	.1047	.1046	.1045	.1044	.1043	0 0 0	0 1 1	1 1 1
9.6	.1042	.1041	.1040	.1038	.1037	.1036	.1035	.1034	.1033	.1032	0 0 0	0 1 1	1 1 1
9.7	.1031	.1030	.1029	.1028	.1027	.1026	.1025	.1024	.1022	.1021	0 0 0	0 1 1	1 1 1
9.8	.1020	.1019	.1018	.1017	.1016	.1015	.1014	.1013	.1012	.1011	0 0 0	0 1 1	1 1 1
9.9	.1010	.1009	.1008	.1007	.1006	.1005	.1004	.1003	.1002	.1001	0 0 0	0 0 1	1 1 1
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9