

第十章 红外吸收光谱法

§10-1 引言

一、红外光区的划分及主要应用

红外光谱在可见光区和微波光区之间，其波数范围约为 $12800\sim 1000\text{cm}^{-1}$ ($0.75\sim 1000\mu\text{m}$)。根据仪器及应用不同，习惯上又将红外光区分为三个区：近红外光区；中红外光区；远红外光区。每一个光区的大致范围及主要应用如表 10-1 所示。

表 10-1 红外光谱区的划分及主要应用

范围	波长范围 $\lambda/\mu\text{m}$	波数范围 σ/cm^{-1}	测定类型	分析类型试样类型
近红外	0.78~2.5	12800~4000	漫反射吸收	定量分析蛋白质、水分、淀粉、油、类脂、农产品中的纤维素等 定量分析气体混合物
中红外	2.5~50	4000~200	吸收 反射 发射	定性分析纯气体，液体或固体物质 定量分析复杂的气体，液体或固体混合物 与色谱联用复杂的气体，液体或固体混合物 定性分析纯固体或液体混合物 大气试样
远红外	50~1000	200~10	吸收	定性分析纯无机或金属有机化合物

近红外光区它处于可见光区到中红外光区之间。因为该光区的吸收带主要是由低能电子跃迁、含氢原子团（如 O—H、N—H、C—H）伸缩振动的倍频及组合频吸收产生，摩尔吸收系数较低，检测限大约为 0.1%。近红外辐射最重要的用途是对某些物质进行例行的定量分析。基于 O—H 伸缩振动的第一泛音吸收带出现在 7100cm^{-1} ($1.4\mu\text{m}$)，可以测定各种试样中的水，如：甘油、肼、有机膜及发烟硝酸等，可以定量测定酚、醇、有机酸等。基于

羰基伸缩振动的第一泛音吸收带出现在 $3300\sim 3600\text{cm}^{-1}$ ($2.8\sim 3.0\mu\text{m}$)，可以测定酯、酮和羧酸。它的测量准确度及精密度与紫外、可见吸收光谱相当。另外，基于漫反射测定未处理的固体和液体试样，或者通过吸收测定气体试样。

中红外光区绝大多数有机化合物和无机离子的基频吸收带出现在中红外光区。由于基频振动是红外光谱中吸收最强的振动，所以该区最适于进行定性分析。在 20 世纪 80 年代以后，随着红外光谱仪由光栅色散转变成干涉分光以来，明显地改善了红外光谱仪的信噪比和检测限，使中红外光谱的测定由基于吸收对有机物及生物质的定性分析及结构分析，逐渐开始通过吸收和发射中红外光谱对复杂试样进行定量分析。随着傅里叶变换技术的出现，该光谱区的应用也开始用于表面的显微分析，通过衰减全发射、漫反射以及光声测定法等对固体试样进行分析。由于中红外吸收光谱 (mid-infrared absorption spectrum, IR)，特别是在 $4000\sim 670\text{cm}^{-1}$ ($2.5\sim 15\mu\text{m}$) 范围内，最为成熟、简单，而且目前已积累了该区大量的数据资料，因此它是红外光区应用最为广泛的光谱方法，通常简称为红外吸收光谱法。它是本章介绍的主要内容。

远红外光区金属-有机键的吸收频率主要取决于金属原子和有机基团的类型。由于参与金属-配位体振动的原子质量比较大或由于振动力常数比较低，使金属原子与无机及有机配体之间的伸缩振动和弯曲振动的吸收出现在 $<200\text{cm}^{-1}$ 的波长范围，故该区特别适合研究无机化合物。对无机固体物质可提供晶格能及半导体材料的跃迁能量。对仅由轻原子组成的分子，如果它们的骨架弯曲模式除氢原子外还包含有两个以上的其它原子，其振动吸收也出现在该区，如苯的衍生物，通常在该光区出现几个特征吸收峰。由于气体的纯转动吸收也出现在该光区，故能提供如 H_2O 、 O_3 、 HCl 和 AsH_3 等气体分子的永久偶极矩。过去，由于该光区能量弱，而在使用上受到限制。因此除非在其它波长区间内没有合适的分析谱带一般不在此范围内进行分析。然而随着傅里叶变换仪器的出现，具有高的输出，在很大程度上缓解了这个问题，使得化学家们又较多的注意这个区域的研究。

二、红外吸收光谱法的特点

紫外、可见吸收光谱常用于研究不饱和有机化合物，特别是具有共轭体系的有机化合物，而红外吸收光谱法主要研究在振动中伴随有偶极矩变化的化合物（没有偶极矩变化的振动在拉曼光谱中出现）。因此，除了单原子和同核分子如 Ne 、 He 、 O_2 和 H_2 等之外，几乎所有的有机化合物在红外光区均有吸收。除光学异构体，某些高分子量的高聚物以及在分子量上只有微小差异的化合物外，凡是具有结构不同的两个化合物，一定不会有相同的红外

光谱。通常，红外吸收带的波长位置与吸收谱带的强度，反映了分子结构上的特点，可以用来鉴定未知物的结构组成或确定其化学基团；而吸收谱带的吸收强度与分子组成或其化学基团的含量有关，可用以进行定量分析和纯度鉴定。

由于红外光谱分析特征性强。对气体、液体、固体试样都可测定，并具有用量少，分析速度快，不破坏试样的特点，因此，红外光谱法不仅与其它许多分析方法一样，能进行定性和定量分析，而且该法是鉴定化合物和测定分子结构的最有用方法之一。

§10-2 基本原理

红外吸收光谱图与其紫外吸收曲线比较，红外吸收光谱曲线具有如下特点：第一，峰出现的频率范围低，横坐标一般用微米 (μm) 或波数 (cm^{-1}) 表示，第二，吸收峰数目多，图形复杂；第三，吸收强度低。吸收峰出现的频率位置是由振动能级差决定，吸收峰的个数与分子振动自由度的数目有关，而吸收峰的强度则主要取决于振动过程中偶极矩的变化以及能级的跃迁概率。

一、双原子分子的振动

(一) 谐振子振动

将双原子看成质量为 m_1 与 m_2 的两个小球，把连接它们的化学键看作质量可以忽略的弹簧，那么原子在平衡位置附近的伸缩振动，可以近似看成一个简谐振动。

在通常情况下，分子大都处于基态振动，一般极性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，即 $\Delta v=1$ 。

非极性的同核双原子分子在振动过程中，偶极矩不发生变化， $\Delta v=0$ ， $\Delta E_{\text{振}}=0$ ，故无振动吸收，为非红外活性。

根据红外光谱的测量数据，可以测量各种类型的化学键力常数 k 。一般来说，单键键力常数的平均值约为 $5\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，而双键和三键的键力常数分别大约为此值的二倍和三倍。相反，利用这些实验得到的键力常数的平均值和方程 (10-5) 或 (10-6)，可以估算各种键型的基频吸收峰的波数。例如：H-Cl 的 k 为 $5.1\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。根据 (10-6) 式计算其基频吸收峰频率应为 2993cm^{-1} ，而红外光谱实测值为 2885.9cm^{-1} 。

化学键的力常数 k 越大，原子折合质量 μ 越小，则化学键的振动频率越高，吸收峰将出现在高波数区；相反，则出现在低波数区。例如， $\text{C}\equiv\text{C}$ ， $\text{C}=\text{C}$ ， $\text{C}-\text{C}$ ，这三种碳—碳键的原子质量相同，但键力常数的大小顺序是：叁键 > 双键 > 单键，所以在红外光谱中，吸收峰出现的位置不同： $\text{C}\equiv\text{C}$ 约 (2222cm^{-1}) > $\text{C}=\text{C}$ (约 1667cm^{-1}) > $\text{C}-\text{C}$

—C (约 1429 cm^{-1})。又如, C—C, C—N, C—O 键力常数相近, 原子折合质量不同, 其大小顺序为 C—C < C—N < C—O, 故这三种键的基频振动峰分别出现在 1430 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} 和 1280 cm^{-1} 左右。

(二) 非谐振子

由于双原子分子并非理想的谐振子, 因此用 (10-6) 式计算, H—Cl 的基频吸收带时, 得到的只是一个近似值。从量子力学得到的非谐振子基频吸收带的位置 σ' 为

$$\sigma' = \sigma - 2\sigma x \quad (10-7)$$

式中 x 为非谐振常数。从 (10-7) 式可以看出, 非谐振子的双原子分子的真实吸收峰位比按谐振子处理时低 $2\sigma x$ 波数。所以, 用 (10-6) 式计算 H—Cl 的基峰峰位, 比实测值大。

量子力学证明, 非谐振子的 Δv 可以取 $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, 这样, 在红外光谱中除了可以观察到强的基频吸收带外, 还可能看到弱的倍频吸收峰, 即振动量子数变化大于 1 的跃迁。

二、多原子分子的振动

对多原子分子来说, 由于组成原子数目增多, 加之分子中原子排布情况的不同, 即组成分子的键或基团和空间结构的不同, 其振动光谱远比双原子复杂得多。

(一) 振动的基本类型

多原子分子的振动, 不仅包括双原子分子沿其核-核的伸缩振动, 还有键角参与的各种可能的变形振动。因此, 一般将振动形式分为两类: 即伸缩振动和变形振动。

伸缩振动是指原子沿着价键方向来回运动, 即振动时键长发生变化, 键角不变。当两个相同原子和一个中心原子相连时 (如亚甲基- CH_2 -), 其伸缩振动有两种方式。如果两个相同 (H) 原子同时沿键轴离开中心 (C) 原子, 则称为对称伸缩振动, 用符号 ν_s 表示。如果一个 (HI) 原子移向中心 (C) 原子, 而另一个 (HII) 原子离开中心 (C) 原子, 则称为反对称伸缩振动, 用符号 ν_{as} 表示。对同一基团来说, 反对称伸缩振动频率要稍高于伸缩振动频率。

变形振动又称变角振动。它是指基团键角发生周期变化而键长不变的振动。变形振动又分为面内变形和面外变形振动两种。面内变形振动又分为剪式振动 (以 δ_s 表示) 和平面摇摆振动 (以 ρ 表示)。面外变形振动又分为非平面摇摆 (以 ω 表示) 和扭曲振动 (以 τ 表示)。亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 的各种振动形式如图 10-1 所示。由于变形振动的力常数比伸缩振

动小，因此，同一基团的变形振动都在其伸缩振动的低频端出现。变形振动对环境变化较为敏感。通常由于环境结构的改变，同一振动可以在较宽的波段范围内出现。

(二) 基本振动的理论数

多原子分子在红外光谱图上，可以出现一个以上的基频吸收带。基频吸收带的数目等于分子的振动自由度，而分子的总自由度又等于确定分子中各原子在空间的位置所需坐标的总数。很明显，在空间确定一个原子的位置，需要3个坐标（x、y和z）。当分子由N个原子组成时，则自由度（或坐标）的总数，应该等于平动、转动和振动自由度的总和，即

$$3N = \text{平动自由度} + \text{转动自由度} + \text{振动自由度}$$

分子的质心可以沿x、y和z三个坐标方向平移，所以分子的平动自由度等于3，如图10-2所示。转动自由度是由原子围绕着一个通过其质心的轴转动引起的。只有原子在空间的位置

发生改变的转动，才能形成一个自由度。不能用平动和转动计算的其它所有的自由度，就是振动自由度。这样

$$\text{振动自由度} = 3N - (\text{平动自由度} + \text{转动自由度})$$

线性分子围绕x、y和z轴的转动如图10-3所示。从图中可以看出，绕y和z轴转动，引起原子的位置改变，因此各形式一个转动自由度，分子绕x轴转动，原子的位置没有改变，不能形成转动自由度。这样，线性分子的振动自由度为 $3N - (3 + 2) = 3N - 5$ 。非线性分子（如H₂O）的转动如图10-4所示。从图中可知，非线性分子绕x、y和z轴转动，均改变了原子的位置，都能形成转动自由度。因此，非线性分子的振动自由度为 $3N - 6$ 。理论上计算的一个振动自由度，在红外光谱上相应产生一个基频吸收带。例如，三个原子的非线性分子H₂O，有3个振动自由度。红外光谱图中对应出现三个吸收峰，分别为3650cm⁻¹，1595cm⁻¹，3750cm⁻¹。同样，苯在红外光谱上应出现 $3 \times 12 - 6 = 30$ 个峰。实际上，绝大多数化合物在红外光谱图上出现的峰数，远小于理论上计算的振动数，这是由如下原因引起的：

- (1) 没有偶极矩变化的振动，不产生红外吸收，即非红外活性；
- (2) 相同频率的振动吸收重叠，即简并；
- (3) 仪器不能区别那些频率十分相近的振动，或因吸收带很弱，仪器检测不出；
- (4) 有些吸收带落在仪器检测范围之外。

例如，线性分子CO₂，理论上计算其基本振动数为： $3N - 5 = 4$ 。其具体振动形式如下：

\longleftrightarrow $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩 (无吸收峰)	$\rightarrow\leftarrow\rightarrow$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 反对称伸缩 (2349 cm^{-1})
$\uparrow\text{O}=\text{C}=\text{O}\downarrow$ \downarrow 面内变形 (667 cm^{-1})	$\swarrow\searrow$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ \searrow 面外变形 (667 cm^{-1})

但在红外图谱上, 只出现 667 cm^{-1} 和 2349 cm^{-1} 两个基频吸收峰。这是因为对称伸缩振动偶极矩变化为零, 不产生吸收。而面内变形和面外变形振动的吸收频率完全一样, 发生简并。

三、影响吸收峰强度的因素

在红外光谱中, 一般按摩尔吸收系数 ϵ 的大小来划分吸收峰的强弱等级, 其具体划分如下:

$\epsilon > 100 \text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 非常强峰 (vs)

$20 \text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} < \epsilon < 100 \text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 强峰 (s)

$10 \text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} < \epsilon < 20 \text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 中强峰 (m)

$1 \text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} < \epsilon < 10 \text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 弱峰 (w)

振动能级的跃迁概率和振动过程中偶极矩的变化是影响谱峰强弱的两个主要因素。从基态向第一激发态跃迁时, 跃迁概率大, 因此, 基频吸收带一般较强。从基态向第二激发态的跃迁, 虽然偶极矩的变化较大, 但能级的跃迁概率小, 因此, 相应的倍频吸收带较弱。应该指出, 基频振动过程中偶极矩的变化越大, 其对应的峰强度也越大。很明显, 如果化学键两端连接的原子的电负性相差越大, 或分子的对称性越差, 伸缩振动时, 其偶极矩的变化越大, 产生的吸收峰也越强。例如, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 的强度大于 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 的强度。一般来说, 反对称伸缩振动的强度大于对称伸缩振动的强度, 伸缩振动的强度大于变形振动的强度。

§10-3 基团频率和特征吸收峰

物质的红外光谱, 是其分子结构的反映, 谱图中的吸收峰, 与分子中各基团的振动形式相对应。多原子分子的红外光谱与其结构的关系, 一般是通过实验手段得到的。这就是通过比较大量已知化合物的红外光谱, 从中总结出各种基团的吸收规律来。实验表明, 组成分子的各种基团, 如 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等, 都有自己特定的红外吸收区域, 分子其它部分对其吸收位置影响较小。通常把这种能代表基团存在、并有较高强度的

吸收谱带称为基团频率，其所在的位置一般又称为特征吸收峰。

根据化学键的性质，结合波数与力常数、折合质量之间的关系，可将红外 4000~400cm⁻¹ 划分为四个区：

4000~2500cm ⁻¹ -1, 氢键区	2500~2000cm ⁻¹ -1, 叁键区	2000~1500cm ⁻¹ -1, 双键区	1500~1000cm ⁻¹ -1, 单键区
产生吸收基团有 O—H C—H N—H	C≡C C≡N C=C=C	C=C C=O 等	

按吸收的特征，又可划分为官能团区和指纹区。

一、官能团区和指纹区

红外光谱的整个范围可分成 4000~1300cm⁻¹ 与 1300~600cm⁻¹ 两个区域。

4000~1300cm⁻¹ 区域的峰是由伸缩振动产生的吸收带。由于基团的特征吸收峰一般位于高频范围，并且在该区域内，吸收峰比较稀疏，因此，它是基团鉴定工作最有价值的区域，称为官能团区。

在 1300~600cm⁻¹ 区域中，除单键的伸缩振动外，还有因变形振动产生的复杂光谱。当分子结构稍有不同时，该区的吸收就有细微的差异。这种情况就像每个人都有不同的指纹一样，因而称为指纹区。指纹区对于区别结构类似的化合物很有帮助。

指纹区可分为两个波段

(1) 1300~900cm⁻¹ 这一区域包括 C—O, C—N, C—F, C—P, C—S, P—O, Si—O 等键的伸缩振动和 C=S, S=O, P=O 等双键的伸缩振动吸收。

(2) 900~600cm⁻¹ 这一区域的吸收峰是很有用的。例如，可以指示 (—CH₂—)_n 的存在。实验证明，当 n≥4 时，—CH₂—的平面摇摆振动吸收出现在 722cm⁻¹；随着 n 的减小，逐渐移向高波数。此区域内的吸收峰，还可以鉴别烯烃的取代程度和构型提供信息。例如，烯烃为 RCH=CH₂ 结构时，在 990 和 910cm⁻¹ 出现两个强峰；为 RC=CRH 结构时，其顺、反异构分别在 690cm⁻¹ 和 970cm⁻¹ 出现吸收。此外，利用本区域中苯环的 C—H 面外变形振动吸收峰和 2000~1667cm⁻¹ 区域苯的倍频或组合频吸收峰，可以共同配合来确定苯环的取代类型。

二、主要基团的特征吸收峰

在红外光谱中，每种红外活性的振动都相应产生一个吸收峰，所以情况十分复杂。例如，基团除在 $3700\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 有 O—H 的伸缩振动吸收外，还应在 $1450\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 和 $1160\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 分别有 O—H 的面内变形振动和 C—O 的伸缩振动。后面的这两个峰的出现，能进一步证明的存在。因此，用红外光谱来确定化合物是否存在某种官能团时，首先应该注意在官能团它的特征峰是否存在，同时也应找到它们的相关峰作为旁证。这样我们有必要了解各类化合物的特征吸收峰。表 10-3 列出了主要官能团的特征吸收峰的范围。

三、影响基团频率的因素

尽管基团频率主要由其原子的质量及原子的力常数所决定，但分子内部结构和外部环境的改变都会使其频率发生改变，因而使得许多具有同样基团的化合物在红外光谱图中出现在一个较大的频率范围内。为此，了解影响基团振动频率的因素，对于解析红外光谱和推断分子的结构是非常有用的。

影响基团频率的因素可分为内部及外部两类。

(一) 内部因素

1. 电子效应

(1) 诱导效应 (I 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位移。例如，当有电负性较强的元素与羰基上的碳原子相连时，由于诱导效应，就会发生氧上的电子转移：导致 C=O 键的力常数变大，因而使的吸收向高波数方向移动。元素的电负性越强，诱导效应越强，吸收峰向高波数移动的程度越显著，如表 10-2 所示。

表 10-2 元素的电负性对 $\nu_{\text{C=O}}$ 的影响

R—CO—X	X=R'	X=H	X=Cl	X=F	R=F, X=F
$\nu_{\text{C=O}}/\text{cm}^{-1}$	1715	1730	1800	1920	1928

(2) 中介效应 (M 效应) 在化合物中，C=O 伸缩振动产生的吸收峰在 1680cm^{-1} 附近。若以电负性来衡量诱导效应，则比碳原子电负性大的氮原子应使 C=O 键的力常数增加，吸收峰应大于酮羰基的频率 (1715cm^{-1})。但实际情况正好相反，所以，仅用诱导效应不能解释造成上述频率降低的原因。事实上，在酰胺分子，除了氮原子的诱导效应外，还

同时存在中介效应 M，即氮原子的孤对电子与 C=O 上 π 电子发生重叠，使它们的电子云密度平均化，造成 C=O 键的力常数下降，使吸收频率向低波数侧位移。显然，当分子中有氧原子与多重键频率最后位移的方向和程度，取决于这两种效应的净结果。当 $I > M$ 时，振动频率向高波数移动；反之，振动频率向低波数移动。

(3) 共轭效应 (C 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，造成双键略有伸长，单键略有缩短，因此，双键的吸收频率向低波数方向位移。例如 R—CO—CH₂—的 $\nu_{\text{C=O}}$ 出现在 1715 cm^{-1} ，而 CH=CH—CO—CH₂—的 $\nu_{\text{C=O}}$ 则出现在 1685~1665 cm^{-1} 。

2. 氢键的影响

分子中的一个质子给予体 X—H 和一个质子受体 Y 形成氢键 X—H.....Y，使氢原子周围力场发生变化，从而使 X—H 振动的力常数和其相连的 H.....Y 的力常数均发生变化，这样造成 X—H 的伸缩振动频率往低波数侧移动，吸收强度增大，谱带变宽。此外，对质子受体也有一定的影响。若羰基是质子受体。则 $\nu_{\text{C=O}}$ 也向低波数移动。以羧酸为例，当用其气体或非极性溶剂的极稀溶液测定时，可以在 1760 cm^{-1} 处看到游离 C=O 伸缩振动的吸收峰；若测定液态或固态的羧酸，则只在 1710 cm^{-1} 出现一个缔合的 C=O 伸缩振动吸收峰，这说明分子以二聚体的形式存在。氢键可分为分子间氢键和分子内氢键。

分子间氢键与溶液的浓度和溶剂的性质有关。例如，以 CCl₄ 为溶剂测定乙醇的红外光谱，当乙醇浓度小于 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，分子间不形成氢键，而只显示游离 OH 的吸收 (3640 cm^{-1})；但随着溶液中乙醇浓度的增加，游离羟基的吸收减弱，而二聚体 (3515 cm^{-1}) 和多聚体 (3350 cm^{-1}) 的吸收相继出现，并显著增加。当乙醇浓度为 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，主要是以多缔合形式存在，如图 10-6 所示。

由于分子内氢键 X—H...Y 不在同一直线上，因此它的 X—H 伸缩振动谱带位置、强度和形状的改变，均较分子间氢键为小。应该指出，分子内氢键不受溶液浓度的影响，因此采用改变溶液浓度的办法进行测定，可以与分子间氢键区别。

3. 振动偶合

振动偶合是指当两个化学键振动的频率相等或相近并具有一公共原子时，由于一个键的振动通过公共原子使另一个键的长度发生改变，产生一个“微扰”，从而形成了强烈的相互作用，这种相互作用的结果，使振动频率发生变化，一个向高频移动，一个向低频移动。

振动耦合常常出现在一些二羰基化合物中。例如，在酸酐中，由于两个羰基的振动耦合，使 $\nu_{\text{C=O}}$ 的吸收峰分裂成两个峰，分别出现在 1820cm^{-1} 和 1760cm^{-1} 。

4. 费米 (Fermi) 振动

当弱的倍频（或组合频）峰位于某强的基频吸收峰附近时，它们的吸收峰强度常常随之增加，或发生谱峰分裂。这种倍频（或组合频）与基频之间的振动耦合，称为费米振动。

例如，在正丁基乙烯基醚（ $\text{C}_4\text{H}_9\text{—O—C=CH}_2$ ）中，烯基 $\omega=\text{CH}$ 810cm^{-1} 的倍频（约在 1600cm^{-1} ）与烯基的 $\nu_{\text{C=C}}$ 发生费米共振，结果在 1640cm^{-1} 和 1613cm^{-1} 出现两个强的谱带。

(二) 外部因素

外部因素主要指测定物质的状态以及溶剂效应等因素。

同一物质在不同状态时，由于分子间相互作用力不同，所得光谱也往往不同。分之在气态时，其相互作用很弱，此时可以观察到伴随振动光谱的转动精细结构。液态和固态分子间的作用力较强，在有极性基团存在时，可能发生分子间的缔合或形成氢键，导致特征吸收带频率、强度和形状有较大改变。例如，丙酮在气态的 $\nu_{\text{C=O}}$ 为 1742cm^{-1} ，而在液态时为 1718cm^{-1} 。

在溶液中测定光谱时，由于溶剂的种类、溶液的浓度和测定时的温度不同，同一物质所测得的光谱也不相同。通常在极性溶剂中，溶质分子的极性基团的伸缩振动频率随溶剂极性的增加而向低波数方向移动，并且强度增大。因此，在红外光谱测定中，应尽量采用非极性溶剂。关于溶液浓度对红外光谱的影响，已在前面“氢键”部分叙述，此处不再重复。

§10-4 红外光谱仪

一、红外吸收光谱仪的类型

测定红外吸收的仪器有三种类型：①光栅色散型分光光度计，主要用于定性分析；②傅里叶变换红外光谱仪，适宜进行定性和定量分析测定；③非色散型光度计，用来定量测定大气中各种有机物质。

在 20 世纪 80 年代以前，广泛应用光栅色散型红外分光光度计。随着傅里叶变换技术引入红外光谱仪，使其具有分析速度快、分辨率高、灵敏度高以及很好的波长精度等优点。但因它的价格、仪器的体积及常常需要进行机械调节等问题而在应用上受到一定程度的限制。近年来，因傅里叶变换光谱仪器体积的减小，操作稳定、易行，一台简易傅里叶红外光

谱仪的价格与一般色散型的红外光谱仪相当。由于上述种种原因，目前傅里叶红外光谱仪已在很大程度上取代了色散型。

（一）色散型红外分光光度计

色散型红外分光光度计和紫外、可见分光光度计相似，也是由光源、单色器、试样室、检测器和记录仪等组成。由于红外光谱非常复杂，大多数色散型红外分光光度计一般都是采用双光束，这样可以消除 CO₂ 和 H₂O 等大气气体引起的背景吸收。其结构如图 10-7 所示。自光源发出的光对称的分为两束，一束为试样光束，透过试样池；另一束为参比光束，透过参比池后通过减光器。两光束再经半圆扇形镜调制后进入单色器，交替落到检测器上。在光学零位系统里，只要两光的强度不等，就会在检测器上产生与光强差呈正比的交流信号电压。由于红外光源的低强度以及红外检测器的低灵敏度，以至需要用信号放大器。

一般来说，色散型红外分光光度计的光学设计与双光束紫外、可见分光光度计没有很大的区别。除对每一个组成部分来说，它的结构，所用材料及性能等与紫外及可见光度计不同外，它们最基本的一个区别是：前者的参照和试样室总是放在光源和单色器之间，后者则是放在单色器的后面。试样被置于单色器之前，一来是因为红外辐射没有足够的能量引起试样的光化学分解，二来是可使抵达检测器的杂散辐射量（来自试样和吸收池）减至最小。

（二）傅里叶变换红外光谱仪

傅里叶变换红外光谱仪（fouriertransforminfraredspectrometer，FT-IR）是 20 世纪 70 年代问世的，被称为第三代红外光谱仪。傅里叶变换红外光谱仪是由红外光源、干涉计（迈克尔逊干涉仪）、试样插入装置、检测器、计算机和记录仪等部分构成。图 10-8 是 DigilabFTS-14 型傅里叶变换红外光谱仪的光路示意图。其光源为硅碳棒和高压汞灯，与色散型红外分光光度计所用的光源是相同的。检测器为 TGS 和 PbSe。迈克尔逊干涉仪按其动镜移动速度不同，可分为快扫描和慢扫描型。慢扫描型迈克尔逊干涉仪主要用于高分辨光谱的测定，一般的傅里叶红外光谱仪均采用快扫描型的迈克尔逊干涉仪。计算机的主要作用是：控制仪器操作；从检测器截取干涉谱数据；累加平均扫描信号；对干涉谱进行相位校正和傅里叶变换计算；处理光谱数据等。

傅里叶变换光谱仪有如下优点：

（1）多路优点傅里叶变换红外光谱仪在取得光谱信息上与色散型分光光度计不同的是采用干涉仪分光。在带狭缝的色散型分光光度计以 t 时间检测一个光谱分辨单元的同时，干

涉仪可以检测 M 个光谱分辨单元，显然后者在取得光谱信息的时间上比常规分光光度计节省 $(M-1)t$ ，即记录速度加快了 $(M-1)$ 倍，其扫描速度较色散型快数百倍。这样不仅有利于光谱的快速记录，而且还会改善信噪比。不过这种信噪比的改善是以检测器的噪音不随信号水平增高而同样增高为条件。红外检测器是符合这个要求的，而光电管和光电倍增管等紫外、可见光检测器则不符合这个要求，这使傅里叶变换技术难于用于紫外、可见光区。光谱的快速记录使傅里叶变换红外光谱仪特别适于与气相色谱、高效液相色谱仪联极使用，也可用来观测瞬时反应。

(2) 辐射通量大为了保证一定的分辨能力，色散型红外分光光度计需用合适宽度的狭缝截取一定的辐射能。经分光后，单位光谱元的能量相当低。而傅里叶变换红外光谱仪没有狭缝的限制，辐射通量只与干涉仪的表面大小有关，因此在同样分辨率的情况下，其辐射通量比色散型仪器大得多，从而使检测器接受到的信号和信噪比增大，因此有很高的灵敏度，检测限可达 10^{-9} ~ 10^{-2} g。由于这一优点，使傅里叶变换红外光谱仪特别适于测量弱信号光谱。例如测量弱的红外发射光谱，这对遥测大气污染物（车辆、火箭尾气及烟道气等）和水污染物（例如水面油污染）是很重要的。此外，在研究催化剂表面的化学吸附物具有很大潜力。

(3) 波数准确度高由于将激光参比干涉仪引入迈克逊干涉仪，用激光干涉条纹准确测定光程差，从而使傅里叶红外光谱仪在测定光谱上比色散型测定的波数更为准确。波数精度可达 0.01cm^{-1} 。

(4) 杂散光低在整个光谱范围内杂散光低于 0.3%。

(5) 可研究很宽的光谱范围一般的色散型红外分光光度计测定的波长范围为 4000 ~ 400cm^{-1} ，而傅里叶变换红外光谱仪可以研究的范围包括了中红外和远红外光区，即 1000 ~ 10cm^{-1} 。这对测定无机化合物和金属有机化合物是十分有利的。

(6) 具有高的分辨能力一般色散型仪器的分辨能力为 1 ~ 0.2cm^{-1} ，而傅里叶变换仪一般就能达到 0.1cm^{-1} ，甚至可达 0.005cm^{-1} 。因此可以研究因振动和转动吸收带重叠而导致的气体混合物的复杂光谱。

此外，傅里叶红外光谱仪还适于微少试样的研究。它是近代化学研究不可缺少的基本设备之一。

(三) 非色散型红外光度计

非色散型红外光度计是用滤光片，或者用滤光劈代替色散元件，甚至不用波长选择设

备（非滤光型）的一类简易式红外流程分析仪。由于非色散型仪器结构简单，价格低廉，尽管它们仅局限于气体或液体分析，仍然是一种最通用的分析仪器。滤光型红外光度计主要用于大气中各种有机物质。如：卤代烃、光气、氢氰酸、丙烯腈等的定量分析。非滤光型的光度计用于单一组分的气流监测。如：气体混合物中的一氧化碳，在工业上用于连续分析气体试样中的杂质监测。显然，这些仪器主要适于在被测组分吸收带的波长范围以内，其它组分没有吸收或仅有微弱的吸收时，进行连续测定。

二、红外光源和检测器

对测定红外吸收光谱的仪器，都需要能发射连续红外辐射的光源和灵敏的红外检测器。

（一）光源

红外光源是通过加热一种惰性固体产生辐射。炽热固体的温度一般为 1500~2200K，最大辐射强度在 5000~5900 cm^{-1} 之间。目前在中红外区较实用的红外光源主要有硅碳棒和能斯特灯。

硅碳棒由碳化硅烧结而成。其辐射强度分布偏向长波，工作温度一般为 1300~1500K。因为碳化硅有升华现象，使用温度过高将缩短碳化硅的寿命，并会污染附近的染色镜。硅碳棒发光面积大，价格便宜，操作方便，使用波长范围较能斯特灯宽。

能斯特灯主要由混合的稀土金属（锆、钽、铈）氧化物制成。它有负的电阻温度系数，在室温下为非导体，当温度升高到大约 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上时，变为半导体，在 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上时，才变成导体。因此要点亮能斯特灯，事先需要将其预热至 700 $^{\circ}\text{C}$ 。其工作温度一般在 1750 $^{\circ}\text{C}$ 。能斯特灯使用寿命较长，稳定性好，在短波范围使用比硅碳棒有利。但其价格较贵，操作不如硅碳棒方便。

在 $\lambda > 50\mu\text{m}$ 的远红外光区，需要采用高压汞灯。在 20000~8000 cm^{-1} 的近红外光区通常采用钨丝灯。在监测某些大气污染物的浓度和测定水溶液中的吸收物质（如：氨、丁二烯、苯、乙醇、二氧化氮以及三氯乙烯等）时，可采用可调二氧化碳激光光源。它的辐射强度比黑体光源要大几个数量级。

（二）检测器

红外光区的检测器一般有两种类型：热检测器；光导电检测器。红外光谱仪中常用的热检测器有：热电偶，辐射热测量计，热电检测器等。热电偶和辐射热测量计主要用于色散型分光光度计中，而热电检测器主要用于中红外傅里叶变换光谱仪中。由于上述检测器已在§2-3 中详细介绍，这里不再重复。

红外光电导检测器是由一层半导体薄膜，如硫化铅，汞/碲化物，或者铋化铟等沉积到玻璃表面组成，抽真空并密封以与大气隔绝。当这些半导体材料吸收辐射后，使某些价电子成为自由电子，从而降低了半导体的电阻。除硫化铅广泛应用于近红外光区外，在中红外和远红外光区主要采用汞/碲化物作为敏感元件，为了减小热噪音，必须用液氮冷却。在长波段的极限值和检测器的其它许多性质则取决于碲化汞/碲化铋的比值。汞/碲化物作为敏感元件的光电导检测器提供了优于热电检测器的响应特征，广泛应用于多通道傅里叶变化的红外光谱仪中，特别是在与气相色谱联用的仪器中。

§10-5 试样的制备

要获得一张高质量的红外光谱图，除了仪器本身的因素外，还必须有合适的试样制备方法。下面分别介绍气态、液态和固态试样制备。

一、气体试样

气体试样一般都灌注于玻璃气槽内进行测定。它的两端粘合有能透红外光的窗片。窗片的材质一般是 NaCl 或 KBr。进样时，一般先把气槽抽成真空，然后在灌注试样。

二、液体试样

1. 液体池的种类

液体池的透光面通常是用 NaCl 或 KBr 等晶体

做成。常用的液体池有三种，即厚度一定的密封固定池，其垫片可自由改变厚度的可拆池以及用微调螺丝连续改变厚度的密封可变池。通常根据不同的情况，选用不同的试样池。

2. 液体试样的制备

液膜法在可拆池两窗之间，滴上 1~2 滴液体试样，使之形成一薄的液膜。液膜厚度可借助于池架上的固紧螺丝作微小调节。该法操作简便，适用对高沸点及不易清洗的试样进行定性分析。

溶液法将液体（或固体）试样溶在适当的红外溶剂中，如 CS₂、CCl₄、CHCl₃ 等，然后注入固定池中进行测定。该法特别适于定量分析。此外，它还能用于红外吸收很强、用液膜法不能得到满意谱图的液体试样的定性分析。在采用溶液法时，必须特别注意溶剂的选择。要求溶剂在较宽的范围内无吸收，试样的吸收带尽量不被溶剂吸收带所干扰，10-10 列出了红外光区常用的某些溶剂。此外，还要考虑溶剂对试样吸收带的影响（如形成氢键等溶剂效应）。

三、固体试样

固体试样的制备，除前面介绍的溶液法外，还有粉末法、糊状法、压片法、薄膜法、发射法等，其中尤以糊状法、压片法和薄膜法最为常用。

糊状法该法是把试样研细，滴入几滴悬浮剂，继续研磨成糊状，然后用可拆池测定。常用的悬浮剂是液体石蜡油，它可减小散射损失，并且自身吸收带简单，但不适于用来研究与石蜡油结构相似的饱和烷烃。

压片法这是分析固体试样应用最广的方法。通常用 300mg 的 KBr 与 1~3mg 固体试样共同研磨；在模具中用 $5\sim 10\times 10^7$ Pa 压力的油压机压成透明的片后，再置于光路进行测定。由于 KBr 在 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 光区不产生吸收，因此可以绘制全波端光谱图。除用 KBr 压片外，也可用 KI、KCl 等压片。

薄膜法该法主要用于高分子化合物的测定。通常将试样热压成膜、或将试样溶解在沸点低易挥发的溶剂中，然后倒在玻璃板上，待溶剂挥发后成膜。制成的膜直接插入光路即可进行测定。

§10-6 红外吸收光谱法的应用

红外光谱在化学领域中的应用是多方面的。它不仅用于结构的基础研究，如确定分子的空间构型，求出化学键的力常数、键长和键角等；而且广泛地用于化合物的定性、定量分析和化学反应的机理研究等。但是红外光谱应用最广的还是未知化合物的结构鉴定。

一、定性分析

(一) 已知物及其纯度的定性鉴定

此项工作比较简单。通常在得到试样的红外谱图后，与纯物质的谱图进行对照，如果两张谱图各吸收峰的位置和形状完全相同，峰的相对强度一样，就可认为试样是该种已知物。相反，如果两谱图面貌不一样，或者峰位不对，则说明两者不为同一物，或试样中含有杂质。

(二) 未知物结构的确定

确定未知物的结构，是红外光谱法定性分析的一个重要用途。它涉及到图谱的解析，下面简单予以介绍。

(1) 收集试样的有关资料和数据在解析图谱前，必须对试样有透彻的了解，例如试样的纯度、外观、来源、试样的元素分析结果及其它物性（相对分子质量、沸点、熔点等）。这样可以大大节省解析图谱的时间。

(2) 确定未知物的不饱和度

(3) 图谱解析一般来说,首先在“官能团区”(4000~1300 cm^{-1})搜寻官能团的特征伸缩振动,再根据“指纹区”的吸收情况,进一步确认该基团的存在以及语气它基团的结合方式。例如,当试样光谱在1720 cm^{-1} 附近出现强的吸收时,显然表示羰基官能团(C=O)的存在。羰基的存在可以认为是由下面任何一类化合物引起的:酮、醛、酯、内酯、酸酐、羧酸等。为了区分这些类别,应找出其相关峰作为佐证。若化合物是一个醛,就应该在2700 cm^{-1} 和2800 cm^{-1} 出现两个特征性很强的 $\nu\text{C}-\text{H}$ 吸收带;酯应在1200 cm^{-1} 出现酯的特征带 $\nu\text{C}-\text{O}$;内酯在羰基伸缩区出现复杂带型,通常是双键;在酸酐分子中,由于两个羰基振动的偶合,在1860~1800 cm^{-1} 和1800~1750 cm^{-1} 区出现两个吸收峰;羧酸在3000 cm^{-1} 附近出现宽 $\nu\text{O}-\text{H}$ 的吸收带;在以上都不适合的情况下,化合物便是酮。此外,应继续寻找吸收峰,以便发现它邻近的连接情况。

(三) 几种标准图谱集

进行定性分析时,对于能获得相应纯品的化合物,一般通过图谱对照即可。对于没有已知纯品的化合物,则需要与标准图谱进行对照。应该注意的是测定未知物所使用的仪器类型及制样方法等应与标准图谱一致。最常见的标准图谱有如下几种:

(1) 萨特勒(Sadtler)标准红外光谱集它是由美国Sadtlerresearchlaborationies编辑出版的。“萨特勒”收集的图谱最多,至1974年为止,已收集47000张(棱镜)图谱。另外,它有各种索引,使用甚为方便。从1980年已开始可以获得萨特勒图谱集的软件资料。现在已超过130000张图谱。它们包括9200张气态光谱图,59000张纯化合物凝聚相光谱和53000张产品的的光谱,如单体、聚合物、表面活性剂、粘接剂、无机化合物、塑料、药物等。

(2) 分子光谱文献“DMS”(documentationofmolecularspectroscopy)穿孔卡片它由英国和西德联合编制。卡片有三种类型:桃红卡片为有机化合物,淡蓝色卡片为无机化合物,淡黄色卡片为文献卡片。卡片正面是化合物的许多重要数据,反面则是红外光谱图。

(3) “API”红外光谱资料它由美国石油研究所(API)编制。该图谱集主要是烃类化合物的光谱。由于它收集的图谱较单一,数目不多(至1971年共收集图谱3604张),又配有专门的索引,故查阅也很方便。

事实上,现在许多红外光谱仪都配有计算机检索系统,可从储存的红外光谱数据中鉴

定未知化合物。

二、定量分析

由于红外光谱的谱带较多，选择余地大，所以能较方便地对单组分或多组分进行定量分析。用色散型红外分光光度计进行定量分析时，灵敏度较低，尚不适于微量组分的测定。而用傅里叶变换红外光谱仪进行定量分析测定，精密度和准确度明显的优于色散型仪器内。红外光谱法定量分析的依据与紫外、可见分子光谱法一样，也是基于朗伯-比尔定律。但由于红外吸收谱带较窄，外加上色散型仪器光源强度较低，以及因检测器的灵敏度低，需用宽的单色器狭缝宽度，造成使用的带宽常常与吸收峰的宽度在同一个数量级，从而出现吸收光度与浓度间的非线性关系，即偏离朗伯-比尔定律。

红外光谱法能定量测定气体、液体和固体试样。表 10-4 列出了用非色散型仪器定量测定大气中各种化学物质的一组数据。在测定固体试样时，常常遇到光程长度不能准确测量的问题，因此在红外光谱定量分析中，除采用紫外、可见光谱法中常采用的方法外。还采用其它一些定量分析方法。

表 10-4 用非色散型仪器定量测定大气中各种化学物质

化合物	允许的 量 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\lambda/\mu\text{m}$	最低检测浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
二硫化碳	4	4.54	0.5
氯丁二烯	10	11.4	4
乙硼烷	0.1	3.9	0.05
1, 2-乙二胺	10	13.0	0.4
氰化氢	4.7	3.04	0.4
甲硫醇	0.5	3.38	0.4
硝基苯	1	11.8	0.2
吡啶	5	14.2	0.2
二氧化硫	2	8.6	0.5
氯乙烯	1	10.9	0.3