

第7章 红外吸收光谱法

红外吸收光谱法(infrared absorption spectrometry,简称 IR)亦称为分子振动转动光谱法。它主要研究在振动中伴随有偶极矩变化的化合物,几乎所有的有机化合物在红外光区均有吸收。凡具有结构不同的两化合物,它们一定不会有相同的红外吸收光谱。在红外吸收谱图中,吸收谱带(峰)所对应波数及吸收峰的强度,反映了分子结构的特点,可用于鉴定未知物的结构或确定其化学基团,进行定量分析和纯度鉴定。

由于红外吸收光谱法分析特征性强,具有气体、液体和固体试样均可测定且用量少、分析速度快、不破坏试样等特点,所以得到广泛应用。尤其在鉴定化合物的分子结构方面是最常用的鉴定方法之一。

7.1 基本原理

一、红外吸收光谱产生的条件

红外吸收光谱是由于分子振动能级跃迁的同时伴随转动能级的跃迁而产生的。物质吸收红外电磁辐射应满足两个条件,即:(1) 辐射应具有刚好能满足物质跃迁时所需的能量;(2) 辐射与物质之间有耦合作用,即能引起分子的偶极矩有净变化。因为并非所有的振动都会产生红外吸收光谱,只有偶极矩有净变化的振动,才可观测到红外吸收光谱。

二、分子振动的形式

分子中原子的运动方式有平动、转动和振动三种。若用三维空间坐标来描述。对非线性多原子分子的振动,理论数目有 $3n-6$ 个,而对线性分子的振动,理论数目只有 $3n-5$ 个。但实际上分子由于受多种因素的影响和能级间简并等作用,从红外吸收谱图中所观测到振动的数目(吸收峰数目)要少得多。分子的振动形式可分成两类六种振动类型。

1. 伸缩振动

两原子间距离随时间改变的振动,也就是键长变化的振动称为伸缩振动。又可分为对称伸缩振动(ν_s)和反对称伸缩振动(ν_{as})。

2. 弯曲或变形振动

两原子间的键角随时间变化的振动,即键角改变的振动称为变形或弯曲振动。又可分为面内变形振动,包括剪式振动(δ)和面内摇摆振动(ρ);面外变形振动,包括扭曲变形振动(τ)和面外摇摆振动(ω)。

上述各种振动形式都有其特征的振动频率,则有其相应的红外吸收峰。由于键长的变化比键角的变化需要更大的能量,所以伸缩振动出现在高频区,变形振动出现在低频区。

三、基团频率

一般双原子分子的振动可当作简谐振动。根据虎克定律推导可得其振动频率 $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})关系式为:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (2.1)$$

式中: c 为光速($2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$); K 为化学键的力常数($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$),某些有机基团的近似力常数见附录四; μ 是两个原子的折合质量(g):

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.2)$$

根据原子质量与原子量之间的关系,式(2.1)可写作:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (2.3)$$

式中 N 为阿佛加德罗常数($6.024 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), M 是折合原子量, 如两原子的原子量为 M_1 和 M_2 , 则

$$M = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \quad (2.4)$$

式(2.1)或式(2.3)是分子振动方程式。由此式可见, 影响振动频率的直接因素是原子质量和化学键的力常数。由于各个有机化合物的结构不同, 它们的原子质量和化学键的力常数各不相同, 就会出现不同的吸收频率, 因此各有其特征的红外吸收光谱。这个与一定的结构单位相联系的振动频率称为基团频率。

一些常见有机基团的吸收区域及其特征频率见附录五。

7.2 傅立叶变换红外吸收光谱仪的工作原理

一、基本原理

仪器主机光学台的核心部件是迈克尔逊干涉仪(由互相垂直排列的动镜和定镜两个平面反射镜以及与两镜呈 45° 角的 KBr 分束器组成)。光源发出的红外光直接进入迈克尔逊干涉仪, 被 KBr 分束器分成强度相等的两束光。一束光透过分束器到达动镜, 另一束光被 KBr 分束器反射到达定镜, 到达动镜和定镜的光都被反射回分束器并再次发生反射和透射后相汇成干涉光。由于动镜的位移距离变化, 干涉光的光程差随之改变, 经检测器检测后得到光程差与振幅强度关系的干涉图。干涉光函数是光源光谱分布的傅立叶余弦变换, 当光程差按时间作匀速改变时, 干涉光是与光源光谱相对应的不同振幅和频率的余弦曲线的总和。如果样品对红外光有特征吸收, 干涉图也产生相应的特征变化。因此, 只要获得样品吸收后的干涉图, 就能利用计算机进行傅立叶变换得到相应的红外吸收光谱图。

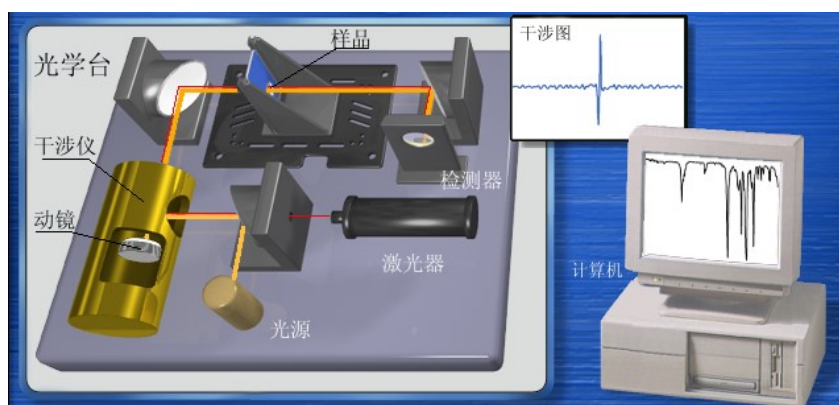


图 1. Thermo Nicolet IS10 红外吸收光谱仪主要组成部分

二、Thermo Nicolet IS10 红外吸收光谱仪各组成部分简介

傅立叶变换红外吸收光谱仪通常由主机光学台、计算机工作站两个部分组成, 是继棱镜、光栅型仪器后的第三代红外吸收光谱仪。

Nicolet IS10 红外光谱仪主要组成部分如图 1 所示。主机光学台包括: Ever-Glo 高能光源; 数字信号处理器控制的迈克尔逊干涉仪; 样品架; 氘代硫酸三甘氨酸酯(DTGS)检测器。

1. 光源

理想的光源应是能发射高强度连续红外辐射的高温黑体物质。而一般仪器多是采用近于黑体特性的白炽能斯特灯或硅碳棒作为光源。Thermo Nicolet IS10 红外吸收光谱仪采用的是改进型碳硅棒光源 EVER-GLO 光源。

(1) 硅碳棒是由碳化硅烧结而成，工作温度为 1200~1400°C。硅碳棒发光面积大，操作方便，使用波数范围比能斯特灯宽，价格便宜。

(2) EVER-GLO 光源是一种改进型碳硅棒光源，它的发光面积非常小，只有 20mm² 左右，但红外辐射很强而热辐射很弱，因此不需要用水冷却。不但不需要冷却还需要保温。EVER-GLO 光源的使用寿命达 10 年以上，是一种使用寿命很长的红外光源。

(3) 能斯特灯主要是由混合的稀土金属(Zr、Th、Ce)氧化物制成，工作温度约在 1750°C。其使用寿命较长，稳定性较好，在短波范围使用比硅碳棒有利。但价格较贵，操作使用不如硅碳棒方便。

2. 吸收池

红外吸收光谱仪一般使用岩盐窗片的吸收池，常用有 NaCl 晶体片。它使用波数范围为 5000~625 cm⁻¹；KBr 晶体片是在 5000~400 cm⁻¹ 波数范围使用的窗片；AgCl 晶体片质软不易破裂，它在 435 cm⁻¹ 有很好透光性，且它不溶于水及有机溶剂，所以可作为分析水溶液的吸收池窗片。其它窗片材料尚有 CaF₂、CsI、锗、硅晶体片和金刚石等。

3. 干涉仪

迈克尔逊干涉仪的作用是将复色光变为干涉光。中红外干涉仪中的分束器主要是由溴化钾材料制成的；近红外分束器一般以石英和 CaF₂ 为材料；远红外分束器一般由 Mylar 膜和网格固体材料制成。

迈克耳孙干涉仪主要由两个互成 90° 的平面镜(动镜和定镜)和一个分束器组成。固定定镜、可调动镜和分束器组成了傅里叶变换红外光谱仪的核心部件——迈克耳孙干涉仪。动镜在平稳移动中要时时与定镜保持 90°。分束器具有半透明性质，位于动镜与定镜之间并和它们呈 45° 放置。由光源射来的一束光到达分束器时即被它分为两束，I 为反射光，II 为透射光，其中 50% 的光透射到动镜，另外 50% 的光反射到定镜。射向探测器的 I 和 II 两束光会合在一起成为具有干涉光特性的相干光。动镜移动至两束光光程差为半波长的偶数倍时，这两束光发生相长干涉，干涉图由红外检测器获得，单色光的干涉如图 14-3 所示，结果经傅里叶变换处理得到红外光谱图。

4. 检测器

检测器一般分为热检测器和光检测器两大类。热检测器是把某些热电材料的晶体放在两块金属板中，当光照射到晶体上时，晶体表面电荷分布变化，由此可以测量红外辐射的功率。热检测器有氘代硫酸三甘肽(DTGS)、钽酸锂(LiTaO₃)等类型。光检测器是利用材料受光照射后，由于导电性能的变化而产生信号，最常用的光检测器有铟化铟、汞镉碲等类型。

5. 显示与记录系统

由检测器检测的讯号经放大后同步带动光楔和记录笔的伺服电机而绘制出红外吸收光谱图。

三、红外吸收光谱分析测试方法

透射法

透射法是最早使用的方法，大多数数据都来自该方法。由于需要红外光穿透样品，因此应将样品制成非常薄的膜或溶解在适当的溶液中。图 2 示出了传输模式的示意图。在透射模式下，将样品施加到盐片上，当红外光束在穿过薄膜时被吸收。

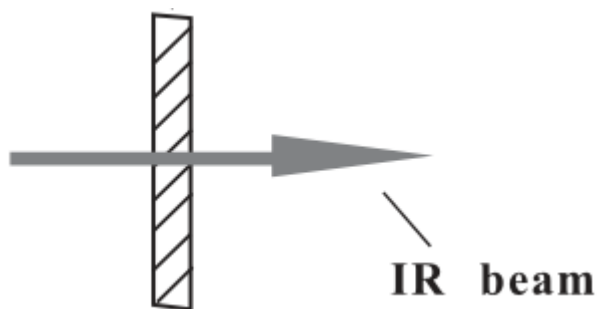


图 2 透射法传输模式图

衰减全反射（ATR）法

红外衰减全反射光谱技术 (attenuated total reflectance, ATR-FT-IR) 是红外光谱测试技术中的一种, 随着傅立叶变换红外光谱仪的发展和广泛应用, 这种技术已经成为经常使用的红外样品测试的重要手段。由于它是一种完全的非破坏性分析, 在测试的过程中不需要对样品进行任何处理, 对样品不会造成任何损坏, 因此特别适用于质检、公安等部门。对于用传统红外测试方法难以处理的, 诸如不溶、不熔并粉碎困难的弹性物质, 各种部件表面的涂层, 纸张、纤维等的测试中应用也十分广泛。

红外衰减全反射装置就是根据红外光束由光密介质射入光疏介质, 入射角大于临界角时, 光线在两种光学介质界面上发生全反射现象的原理设计的。

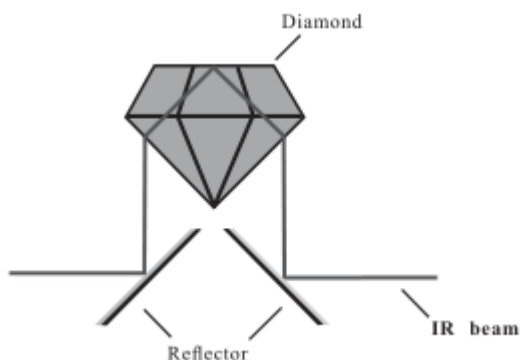


图 3 金刚石衰减全反射法示意图

图 3 是水平 ATR 附件的光路示意图, 光密介质是高折射指数的晶体材料, 如金刚石、KRS-5、锗、ZnSe 晶体等, 低折射指数的待测样品置于晶体材料上方, 当红外光以大于临界角的入射角从晶体里面射向晶体与样品接触的界面时, 红外光在晶体里面发生全反射, 同时在晶体反射点的外表面产生驻波, 这个驻波的振幅随空间急剧衰减而消失, 称为衰减反射波。当样品与晶体外表面接触时, 在每个反射点衰减反射波都穿入样品, 样品选择性吸收, 从衰减反射波的能量变化可以得到样品吸收的信息, 从而得到样品的红外吸收光谱。

由公式 2.5 可以看出, 入射光波长越长, 穿透深度越深; 晶体的折射率越大, 穿透深度越浅; 样品的折射率越大, 穿透深度越深; 入射角 α 越大, 穿透深度越浅, 入射角 α 越小, 穿透深度越深。由此可见, 在用衰减全反射附件测定样品的中红外光谱时, 由于短波与长波穿透深度不同, 所得到的光谱图低波数区吸收峰的强度要比高波数区强很多, 因此, 要对 ATR 附件测得的光谱进行校正, 现在的红外光谱仪一般都带有自动识别校正的功能。

衰减反射波穿入样品的距离称为穿透深度。穿透深度 D_p

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi n_c \left[\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_s}{n_c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.5)$$

式中 λ —入射光的波长;
 n_c —晶体的折射率;
 n_s —样品的折射率;
 α —入射角.

目前使用较多的晶体材料是 ZnSe 和金刚石, 这种晶体适合于绝大多数样品的测试. Ge 晶体也是一种很好的材料, 它的折射率很高, 适合于测定高折射率的样品, Ge 晶体的测量范围较窄, 低频端只能测到 830 cm^{-1} , 但抗酸碱的腐蚀.

四、红外吸收光谱分析试样的制备

在红外吸收光谱分析中, 试样的制备及处理极为重要, 如果达不到要求, 即使仪器性能很好, 也不能得到满意的红外吸收光谱图. 试样的制备, 根据其聚集状态可分为:

1. 气态试样

使用气体吸收池, 先将吸收池内空气抽去, 然后吸入被测气体试样. 吸收峰强度可通过调整吸收池内气态试样的压力来控制. 对强吸收气体, 充入气体试样压力为 666.6 Pa ; 对弱吸收气体, 压力为 66.66 KPa . 由于压力增大时红外吸收带变宽, 峰值下降, 所以为了减少压力变宽效应的影响, 一般充入惰性气体以保持吸收池内总压力恒定的情况下进行测定. 由于水蒸气在中红外光区有强吸收, 所以气体吸收池应保持干燥.

2. 液体试样

沸点比较高的样品可直接将试样滴在一块盐片进行测定; 沸点较低的样品, 挥发性较大的液体试样, 可将样品滴在 2 块盐片中间, 进行测定.

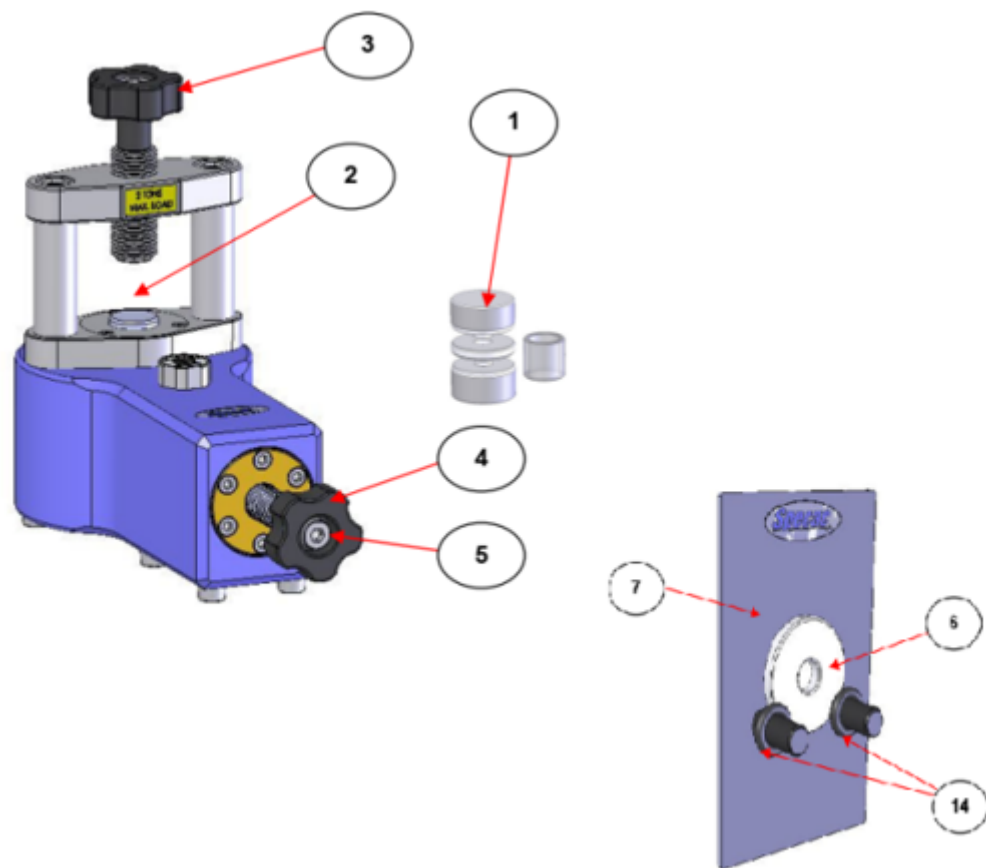
液体试样若存在某些吸收很强的基团, 无法采用调整吸收池厚度的方法得到满意的红外光谱图时, 可配成稀溶液进行测量. 也可将有些固体及气体试样配制成溶液进行测量. 所以采用溶液法的红外光谱分析是经常会遇到的. 因此, 红外光谱分析中对所使用溶剂应仔细选择. 一般选择溶剂除了对试样应有足够的溶解度外, 溶剂还应在所测光谱区域内无强烈吸收、不侵蚀盐片、对试样没有强烈的溶剂化效应等. 一般在红外光谱法中选用分子简单, 极性小的物质作为溶剂. 例如, CS_2 是 $1350 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 区域常用的溶剂, CCl_4 用于 $4000 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 区(在 1580 cm^{-1} 附近稍有干扰). 红外光谱法中常采用溶剂补偿法来消除溶剂的干扰.

液体池形状有可折式与固定式之分, 见图 2.3.

3. 固体试样

固体试样的制备方法, 常采用压片法和糊状法. 其它方法尚有溶液法、薄膜法、反射法等. 固体试样的分散质点的大小会影响吸光系数. 且若试样颗粒直径大于 $2 \mu\text{m}$ 会产生散射作用使红外光谱图基线抬高、分辨率降低.

(1) 压片法: 取试样 $0.5 \sim 2.0 \text{ mg}$ 在玛瑙研钵中研细, 再加入 $100 \sim 200 \text{ mg}$ 磨细和干燥的 KBr 或 KCl 粉末, 混合均匀后, 填入压模内(用量 $50 \sim 100 \text{ mg}$)用 $5 \sim 10 \times 10^7 \text{ Pa}$ 压力的手压机压制成透明的薄片(厚度 1 mm 直径 13 mm), 置于支持架内放进光路中进行测定.



(2)糊状法：该法是将试样(粉末)与悬浮剂(石蜡油或六氯丁二烯)磨成糊状，然后用可折式吸收池测定。

(3)薄膜法：该法主要用于高分子有机化合物的测定。通常将试样热压成膜、或将试样溶解在沸点低且易挥发的溶剂中，然后倒在玻璃板上，待溶剂挥发后成膜，制成的膜可置于支持架或夹在两块盐片中间直接插入光路中进行测定。

制备薄膜时应注意要有适当的浓度和膜的厚度。一般应使最大透光率在 5%左右，基线为 90~95%，大多数基团吸收峰透光率为 20~60%之间，且不含游离水为宜。

五、仪器的使用方法

3. 英国 Specac 压片机及模具一套。

- (1)有凹槽的模具①套上样品环①，装上适量的样品，然后放上另一个压片垫。
- (2)将装好样品的模具①放置于压片机②的位置。
- (3)使用时，先璇紧 3，然后旋转④缓慢加压，保持压力 30 秒，压力不能超过 2 吨。
- (4)试样即已压成型。先旋开④，再旋开 3，取出模样品环，直接将样品环放置于样品支架。
- (5)置于红外光谱仪的试样光路孔洞中进行测量。
- (6)实验完成后，应将所有模具清洗干净，必要时用无水乙醇或丙酮擦洗，并收存好。

1. Thermo Nicolet IS10 红外吸收光谱仪使用操作指南

(1) 开机：打开稳压电源开关，确认电压为 220V 时后，依次打开显示器、光学台、打印机、计算机主机电源开关。

(2) 进入 Windows 桌面后，双击 **OMNIC E.S.P** 图标，进入 **OMNIC E.S.P** 窗口。

- (3) 检查窗口右上角光学台状态是否处于正常(√)，若正常即可继续进行。
- (4) 仪器参数设置：单击实验参数设置 **Expt Set** 工具图标。在采集选项里，通常选择采集次数为 16 次，分辨率为 4cm^{-1} ，采样间隔为 1.929 cm^{-1} ；谱图方式为透射谱；文件不自动保存；背景采集为采样之前采背景；在光学台选项里，通常增益选择 1，动镜速度选择 $0.6329\text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ，光阑为 100，光谱范围可在 $7000\sim 375\text{ cm}^{-1}$ 范围内选择。
- (5) 单击背景采集 **Col Bkg** 工具图标，进行背景扫描。
- (6) 打开光学台样品窗，将待测样品装入样品架，关闭样品窗，单击样品采集 **Col Smp** 工具图标，进行样品扫描。屏幕在线出现样品的红外吸收光谱图。
- (7) 单击自动寻峰 **Find Pks** 工具图标，自动标出谱图中谱峰波数；单击谱图右上角的 **Replace** 按钮，标记谱峰的谱图即自动替代原谱图。如采用人工找峰，则可单击屏幕下方图标工具栏的 T 图标，移动光标箭头对准谱峰，单击鼠标左键，标出谱峰波数后按 **Esc** 键或 **Enter** 键即可。用自动找峰方法，可以打印谱图和 7 个谱峰信息，超过 7 个谱峰信息需另纸打印；用人工找峰方法，可打印谱图及全部设置参数，并可添加注解内容。
- (8) 如要在谱图上添加注解，可单击标题栏前的兰色 i 图标，在注解框里(comments)填写注解文字。
- (9) 单击打印 **Print** 工具图标，打印谱图。取出待测样品。
- (10) 欲绘制新的谱图时，须点击主菜单的窗口 **Windows** 选项，在其下拉菜单中点击新窗口 **New Windows**，然后在新窗口内操作。
- (11) 操作过程如需要在线帮助，可将光标移向所要操作的工具图标，按下鼠标的右键，即可出现该工具的帮助信息。
- (12) 关机：先关闭 **OMNIC E.S.P** 窗口，退至 Windows 95 桌面，关闭计算机主机系统，再依次关闭光学台、打印机、显示器电源开关，最后关闭稳压电源开关。

2. 注意事项：

- (1) 数据采集时，屏幕的右下角实时显示 √、O、× 三种状态之一，它们分别表示仪器处于正常状态、仪器有故障但仍能工作、仪器有故障不能工作，遇见后两种情况，应停止继续工作检查仪器。
- (2) 实验室内应避免腐蚀性的气体和溶剂蒸气的存在。
- (3) 保持实验室的干燥。样品放入或取出后应及时将样品室盖关紧，防止湿气进入样品室腐蚀光路中的 KBr 盐片而使光的能量下降。勿在打开样品室盖子时直接对着样品室呼气。