

廈門大學



仪器分析 (下)

第十三章

红外吸收光谱法

Infrared Absorption Spectrum

IR

§ 13.1 红外光谱法基本原理

一、概述

1. 红外光谱

$$\Delta E_{\text{分子}} = \Delta E_{\text{振动}} + \Delta E_{\text{转动}}$$

$$= h(\Delta \nu_{\text{振动}} + \Delta \nu_{\text{转动}})$$

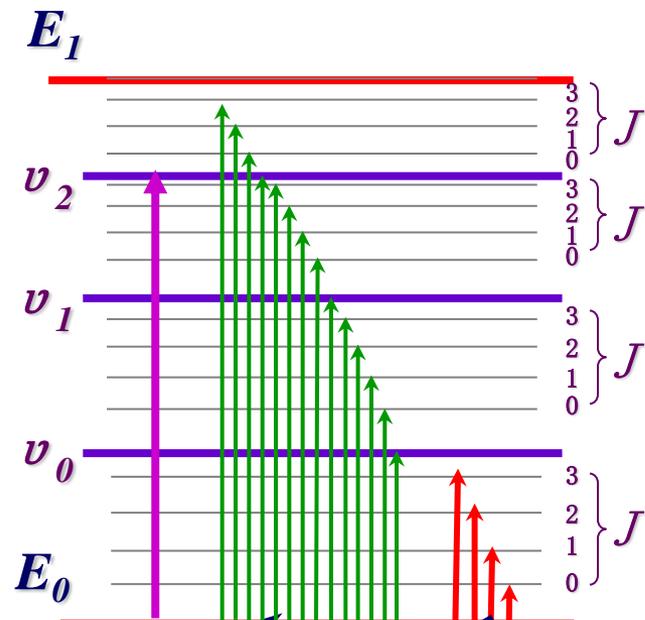
$$= hc / (\lambda_{\text{振动}} + \lambda_{\text{转动}})$$

$$\Delta E_{\text{振动}} \approx 0.05 \sim 1 \text{ eV},$$

$$\lambda_{\text{振动}} \approx 25 \sim 1.25 \mu\text{m}$$

$$\Delta E_{\text{转动}} \approx 0.005 \sim 0.05 \text{ eV},$$

$$\lambda_{\text{转动}} \approx 250 \sim 25 \mu\text{m}$$



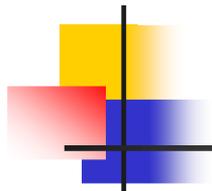
分子振动吸收光谱

分子转动吸收光谱

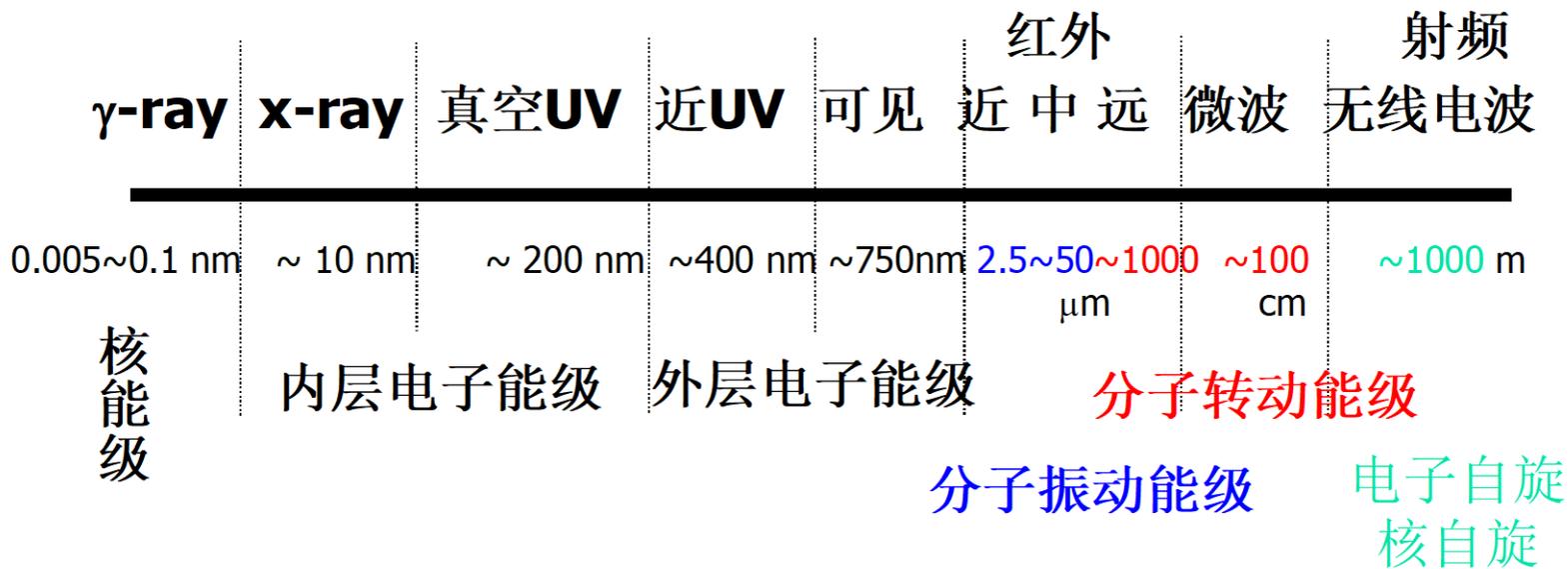
分子中基团的振动和转动能级跃迁产生的吸收光谱。

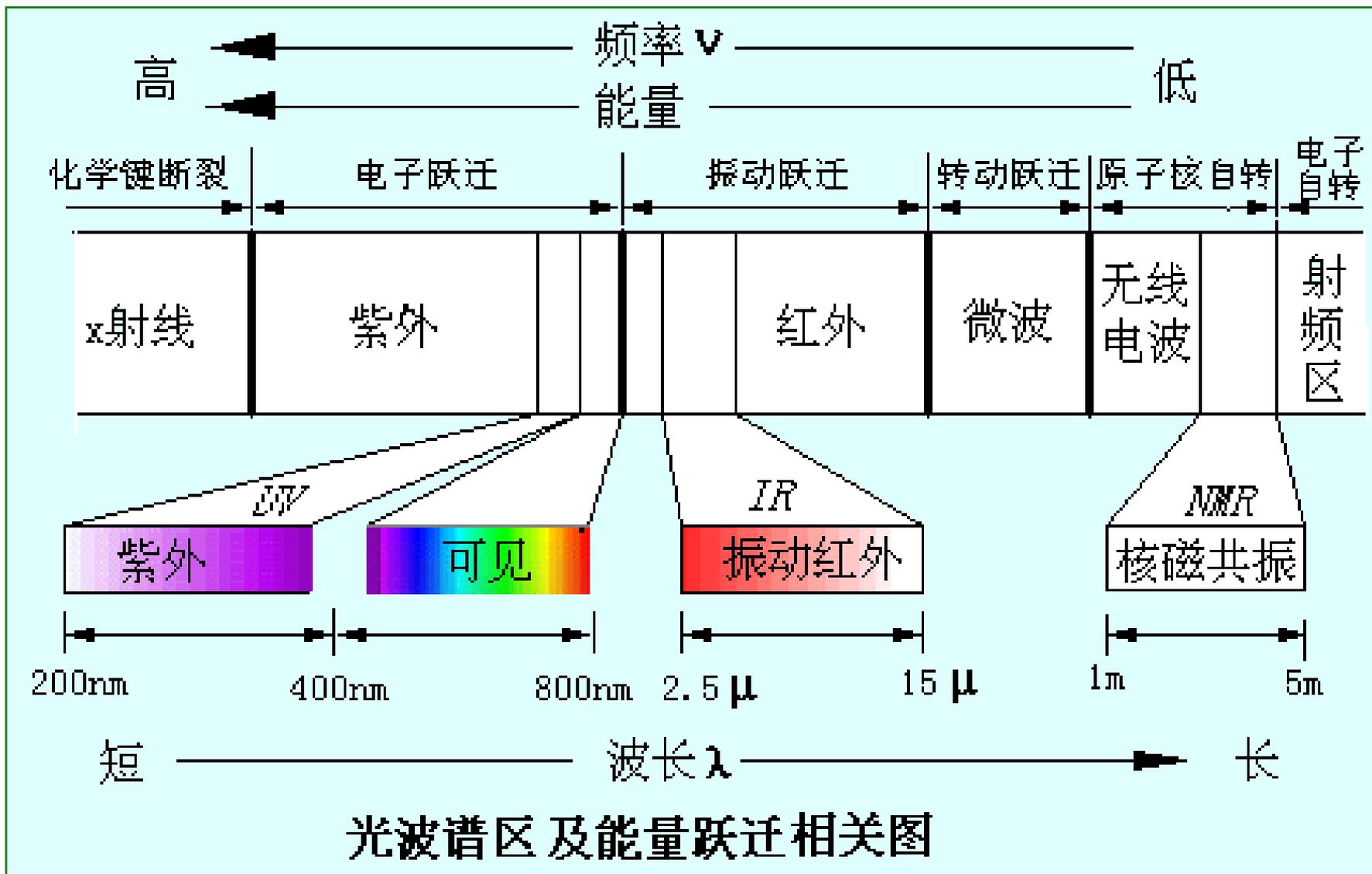
红外光谱也称分子的振、转动光谱。是一种带光谱。

作用：有机化合物的结构解析的重要工具，根据有机化合物红外特征吸收频率，确定化合物结构中基团；也可依据特征峰的强度变化进行定量分析。



电磁波谱





2. 红外光谱的区的划分 (0.75~1000 μm)

波谱区	近红外光	中红外光	远红外光
波长/ μm	0.75~2.5	2.5~50	50~1000
波数/ cm^{-1}	13333~4000	4000~200	200~10
跃迁类型	分子振动		分子转动

近红外光谱区:

- ❖ 低能电子能级跃迁
- ❖ 含氢原子团: -OH、-NH、-CH伸缩振动的倍频吸收峰
- ❖ 稀土及过渡金属离子配位化学的研究对象
- ❖ 适用于水、醇、高分子化合物、含氢原子团化合物的定量分析

红外吸收光谱法:

分子的振动、转动基频吸收光谱区

应用最为广泛的
红外光谱区

远红外光谱区:

- ❖ 气体分子的转动能级跃迁
- ❖ 液体与固体中重原子的伸缩振动
- ❖ 晶体的晶格振动
- ❖ 某些变角振动、骨架振动-异构体的研究
- ❖ 金属有机化合物、氢键、吸附现象研究

该光区能量弱,较少用于分析

二、红外光谱产生的条件

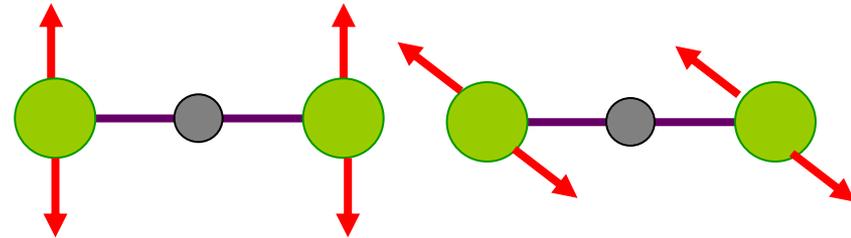
(1) 辐射能应具有能满足物质产生振动跃迁所需的能量；

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{分子}} &= \Delta E_{\text{振动}} + \Delta E_{\text{转动}} \\ &= h(\nu_{\text{振动}} + \nu_{\text{转动}}) \\ &= hc / (\lambda_{\text{振动}} + \lambda_{\text{转动}})\end{aligned}$$

(2) 红外辐射与分子振动有偶合作用，产生偶极矩的变化
没有偶极矩变化的振动跃迁，无红外活性：

如：单原子分子、同核分子：He、Ne、N₂、O₂、Cl₂、H₂等。
没有红外活性。

如：对称性分子的非对称性振动，有偶极矩变化的振动跃迁，
有红外活性。



如：非对称分子：有偶极矩变化，有红外活性。

三、双原子分子振动方程式

1. 双原子分子的简谐振动及其频率

分子的振动能级（量子化）： $E_{\text{振动}} = (V+1/2) h\nu$

ν : 化学键的振动频率；

V : 振动量子数 ($V=0、1、2……$) ,当 $V=0$ 时, $E \neq 0$, 称为**零点能**。

根据经典力学的虎克定律:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \Delta E_{\text{振动}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 1307 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k -----化学键的力常数(N/cm), 与键能和键长有关;

μ ---双原子的折合原子量: $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ 。

任意两个振动能级间的能量差为：

$$\Delta E = \Delta V h \nu = \Delta V \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

当 $\Delta V=1$ 时， $0 \rightarrow 1$ 振动能级的跃迁，称为基本振动频率或基频吸收带。

例1: 由表中查知 C=C 键的 $k=9.5 \sim 9.9$ (N/cm), 令其为9.6, 计算正己烯中C=C键伸缩振动频率, 实测值为 1652 cm^{-1}

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = 1307 \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 1307 \sqrt{\frac{9.6}{12/2}} = 1653.2$$

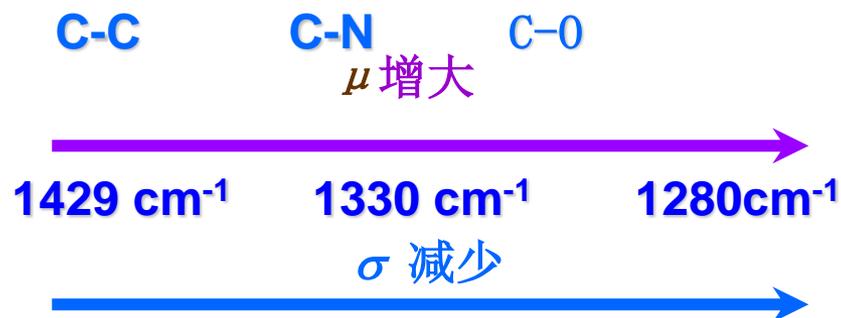
例2: 由表中查知 H-Cl 键的 $k=4.8$, 计算波数值, 实测值: 2885.9 cm^{-1}

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = 1307 \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 1307 \sqrt{\frac{4.8}{0.98}} = 2892.6 \quad \mu = \frac{1.008 \times 35.45}{1.008 + 35.45} = 0.98$$

μ 相同:



k 相近:



发生振动能级跃迁需要**能量**的大小取决于键两端原子的折合质量和键力常数，即取决于分子的**结构特征**。

某些键的伸缩力常数（毫达因/埃）

键	分子	k
H-F	HF	9.7
H-Cl	HCl	4.8
H-Br	HBr	4.1
H-I	HI	3.2
H-O	H ₂ O	7.8
H-S	H ₂ S	4.3
H-N	NH ₃	6.5
H-C	CH ₃ X	4.7~5.0

化学键键强越强（即键的力常数 k 越大）原子折合质量越小，化学键的振动频率越大，吸收峰将出现在高波数区。

2. 非谐振子的振动

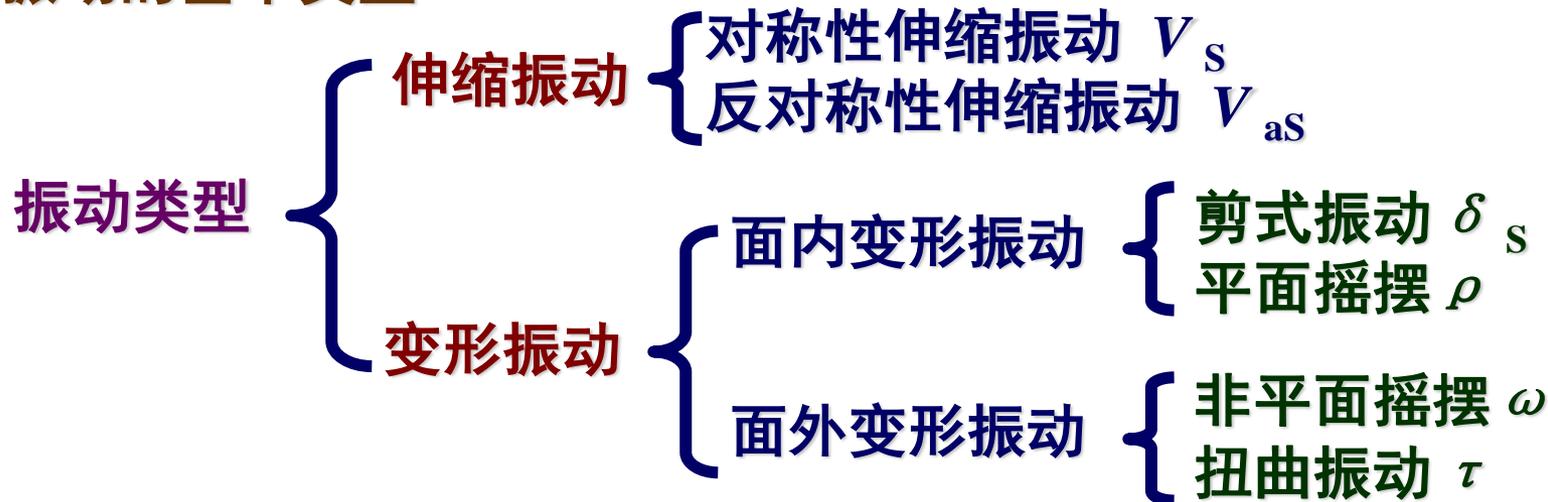
谐振子的振动模式是理想化的，实际上振动模式是非理想化的：

当 $\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ 振动能级的跃迁也可能存在。

一般为基频吸收，也有更高激发态的倍频。 $V > 1$ 时

四、多原子分子振动

1. 振动的基本类型



伸缩振动的 k 比变形振动 k 大；因此伸缩振动出现在红外吸收光谱的高波数区，变形振动出现在红外吸收光谱的低波数区。

2. 基本振动的理论数

对于由N个原子组成的分子：

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

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

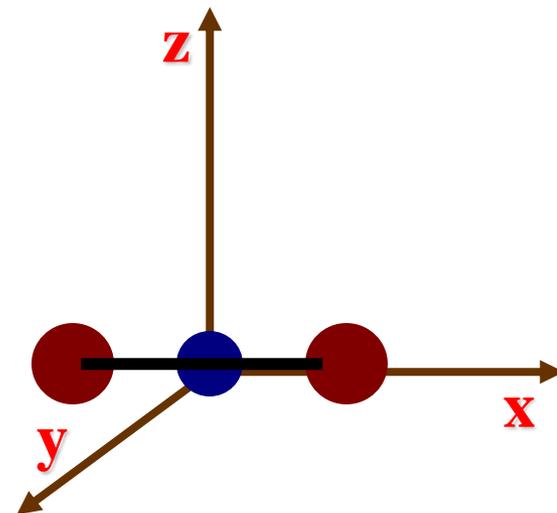
由N个原子组成的分子：平动自由度=3

由N个原子组成的线形分子：转动自由度=2

由N个原子组成的非线形分子：转动自由度=3

线形分子：振动自由度 = $3N - 5$

非线形分子：振动自由度 = $3N - 6$



3. 振动的非谐性

振动的基频： $0 \rightarrow 1$ 振动能级的跃迁 $\nu_{0 \rightarrow 1}$

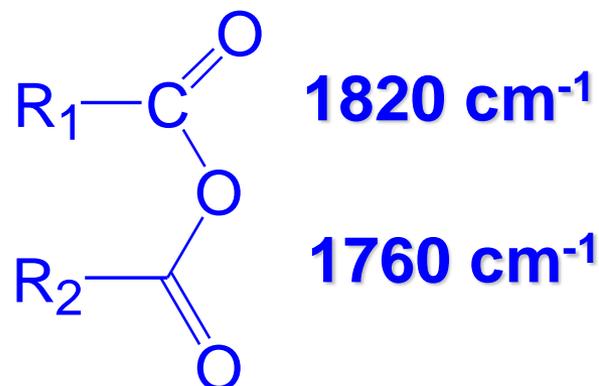
振动的倍频： $0 \rightarrow 2、3、4 \dots$ 振动能级的跃迁

$$\nu_{0 \rightarrow 2}、\nu_{0 \rightarrow 3}、\nu_{0 \rightarrow 4}$$

振动的组频： 基频的和 $\nu_{0 \rightarrow 1}^1 + \nu_{0 \rightarrow 1}^2$

振动的差频： 基频的差 $\nu_{0 \rightarrow 1}^1 - \nu_{0 \rightarrow 1}^2$

4. 振动的耦合



5. 费米共振

倍频、组频、差频与基频相近时，产生共振耦合时
红外吸收峰分裂

6. 红外吸收峰的数目

例如：苯的简谐振动的自由度= $3 \times 12 - 6 = 30$ ；再考虑到倍频、组频、差频、振动的耦合与费米共振等，产生的红外吸收峰应该非常多。

实际上大多数红外吸收光谱图上的吸收峰数目小于理论数目。**为什么？**

- (1) 存在没有偶极矩变化的振动模式
- (2) 存在能量简并态的振动模式
- (3) 仪器的分辨率分辨不出的振动模式
- (4) 振动吸收的强度小，检测不到
- (5) 某些振动模式所吸收的能量不在中红外光谱区。

五、影响红外吸收峰强度的因素

1. 红外吸收峰强度的分类

$\epsilon > 100$	非常强吸收峰	VS
$20 < \epsilon < 100$	强吸收峰	S
$10 < \epsilon < 20$	中强吸收峰	m
$1 < \epsilon < 10$	弱吸收峰	w

2. 红外吸收峰强度的影响因素

振动能级的跃迁几率

振动的基频($\nu_{0 \rightarrow 1}$)的跃迁几率大于振动的倍频($\nu_{0 \rightarrow 2}$ 、 $\nu_{0 \rightarrow 3}$ 、 $\nu_{0 \rightarrow 4}$)，因此基频($\nu_{0 \rightarrow 1}$)的吸收峰强度比倍频($\nu_{0 \rightarrow 2}$ 、 $\nu_{0 \rightarrow 3}$ 、 $\nu_{0 \rightarrow 4}$)强。

振动能级跃迁时，偶极矩的变化

同样的基频振动($\nu_{0 \rightarrow 1}$)，偶极矩的变化越大，吸收峰也越强。

化学键两端连接原子的电负性相差越大，或分子的对称性越差，伸缩振动时偶极矩的变化越大，吸收峰也越强。

吸收峰强度：反对称伸缩振动 > 对称伸缩振动 > 变形振动

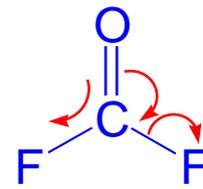
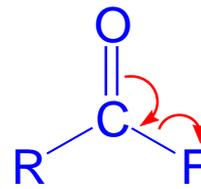
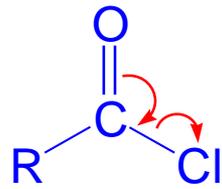
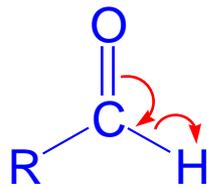
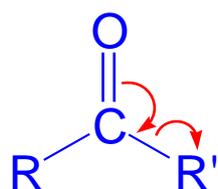
六、影响红外吸收峰位移的因素

化学键的振动频率不仅与其性质有关，还受分子的内部结构和外部因素影响。相同基团的特征吸收并不总在一个固定频率上。而是在一定范围内波动。了解影响峰位移的因素将有助于推断分子中相邻部分的分子结构。

内部因素

1 电子效应

(1) 诱导效应(I效应)



$$\nu_{\text{C=O}} = 1715 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1800 \text{ cm}^{-1}$$

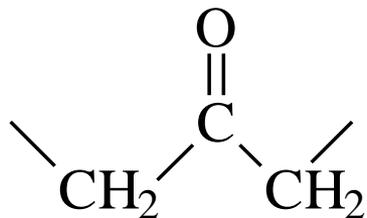
$$\nu_{\text{C=O}} = 1920 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1928 \text{ cm}^{-1}$$

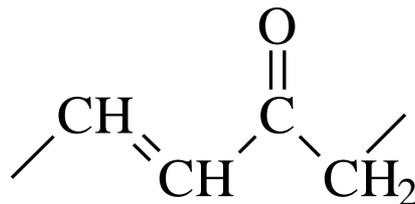
化合物						
电负性 $X_X + Y_Y$	4.47	5.41	5.59	5.73	6.92	7.90
$\nu_{\text{C=O}} / \text{cm}^{-1}$	1752	1794	1803	1820	1868	1928

诱导效应：吸电子基团使吸收峰向高频方向移动（兰移）

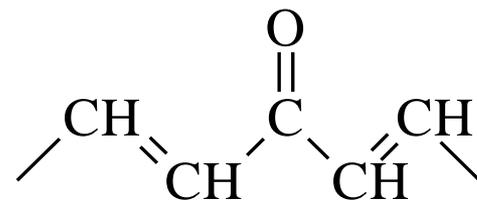
(2) 共轭效应(C效应) $\pi \rightarrow \pi$ 共轭



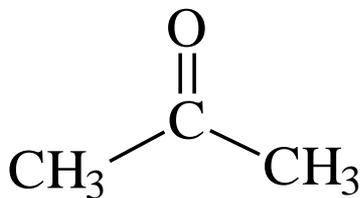
$$\nu_{\text{C=O}} = 1725 \sim 1705 \text{ cm}^{-1}$$



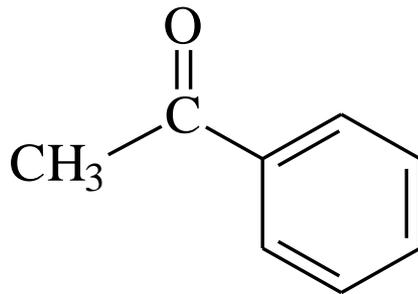
$$\nu_{\text{C=O}} = 1685 \sim 1665 \text{ cm}^{-1}$$



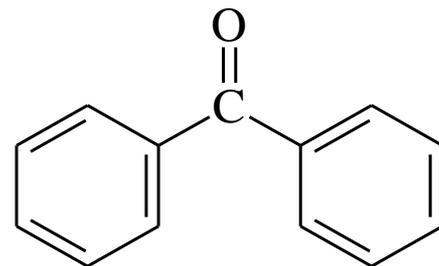
$$\nu_{\text{C=O}} = 1670 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{C=O}} = 1715 \text{ cm}^{-1}$$



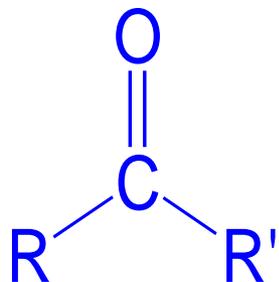
$$\nu_{\text{C=O}} = 1700 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$$



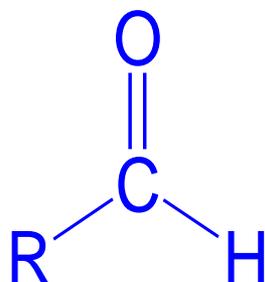
$$\nu_{\text{C=O}} = 1670 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$$

(3) 中介效应(M效应)

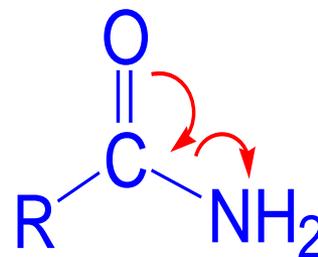
$p \rightarrow \pi$ 共轭



$$\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$$

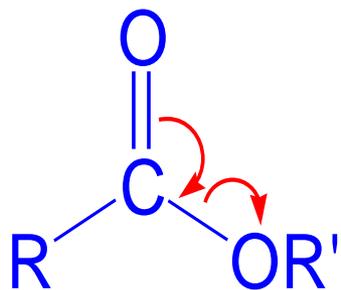


$$\nu_{C=O} = 1730 \text{ cm}^{-1}$$

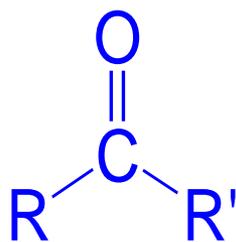


$$\nu_{C=O} = 1680 \text{ cm}^{-1}$$

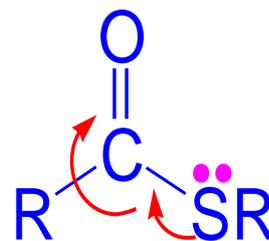
I效应解释不了



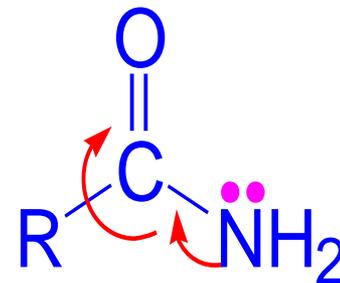
$$\nu_{C=O} = 1735 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{C=O} = 1690 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{C=O} = 1680 \text{ cm}^{-1}$$

I效应 > M效应

M效应 > I效应

2. 氢键效应 (X-H)

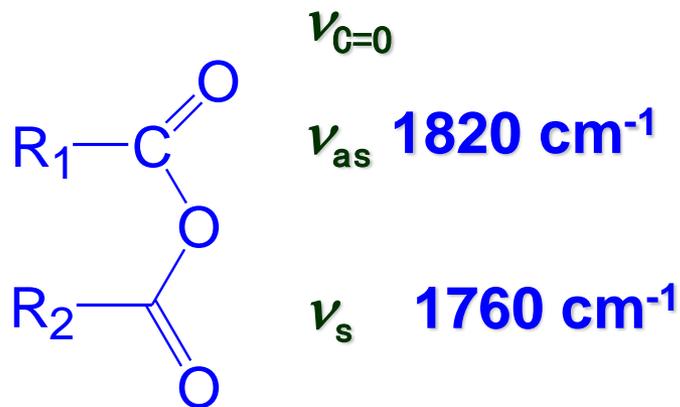
形成氢键使电子云密度平均化（缔合态），使体系能量下降，基团伸缩振动频率降低，其强度增加但峰形变宽。

如：羧酸 RCOOH $\nu_{\text{C=O}}=1760\text{cm}^{-1}, \nu_{\text{O-H}}=3550\text{cm}^{-1}$;
 $(\text{RCOOH})_2$ $\nu_{\text{C=O}}=1700\text{cm}^{-1}, \nu_{\text{O-H}}=3250-2500\text{cm}^{-1}$

如：乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $\nu_{\text{O-H}}=3640\text{cm}^{-1}$
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ $\nu_{\text{O-H}}=3515\text{cm}^{-1}$
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n$ $\nu_{\text{O-H}}=3350\text{cm}^{-1}$

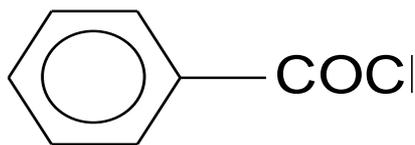
3. 振动耦合

当两个振动频率相同或相近的基团相邻并由同一原子相连时，两个振动相互作用（微扰）产生共振，谱带一分为二（高频和低频）。



4. 费米共振

当一振动的倍频与另一振动的基频接近 ($2\nu_A \approx \nu_B$) 时, 二者相互作用而产生强吸收峰或发生裂分的现象。



$$\nu_{\text{Ar-C}(\delta)} = 880-860 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}(\text{as})} = 1774 \text{ cm}^{-1}$$

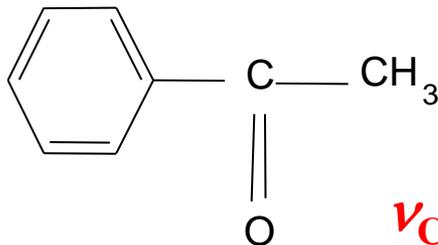


$$1773 \text{ cm}^{-1}$$

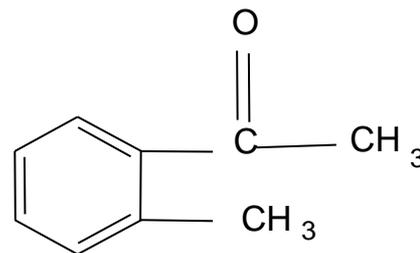
$$1736 \text{ cm}^{-1}$$

5) 空间效应

由于空间阻隔, 分子平面与双键不在同一平面, 此时共轭效应下降, 红外峰移向高波数。

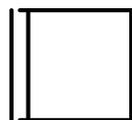


$$\nu_{\text{C=O}} = 1663 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{C=O}} = 1686 \text{ cm}^{-1}$$

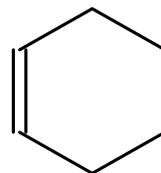
空间效应的另一种情况是张力效应: 四元环 > 五元环 > 六元环。随环张力增加, 环内双键向低波数移动; C-H键向高波数移动。



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



$$\nu_{\text{C=C}} = 1611 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{C=C}} = 1644 \text{ cm}^{-1}$$

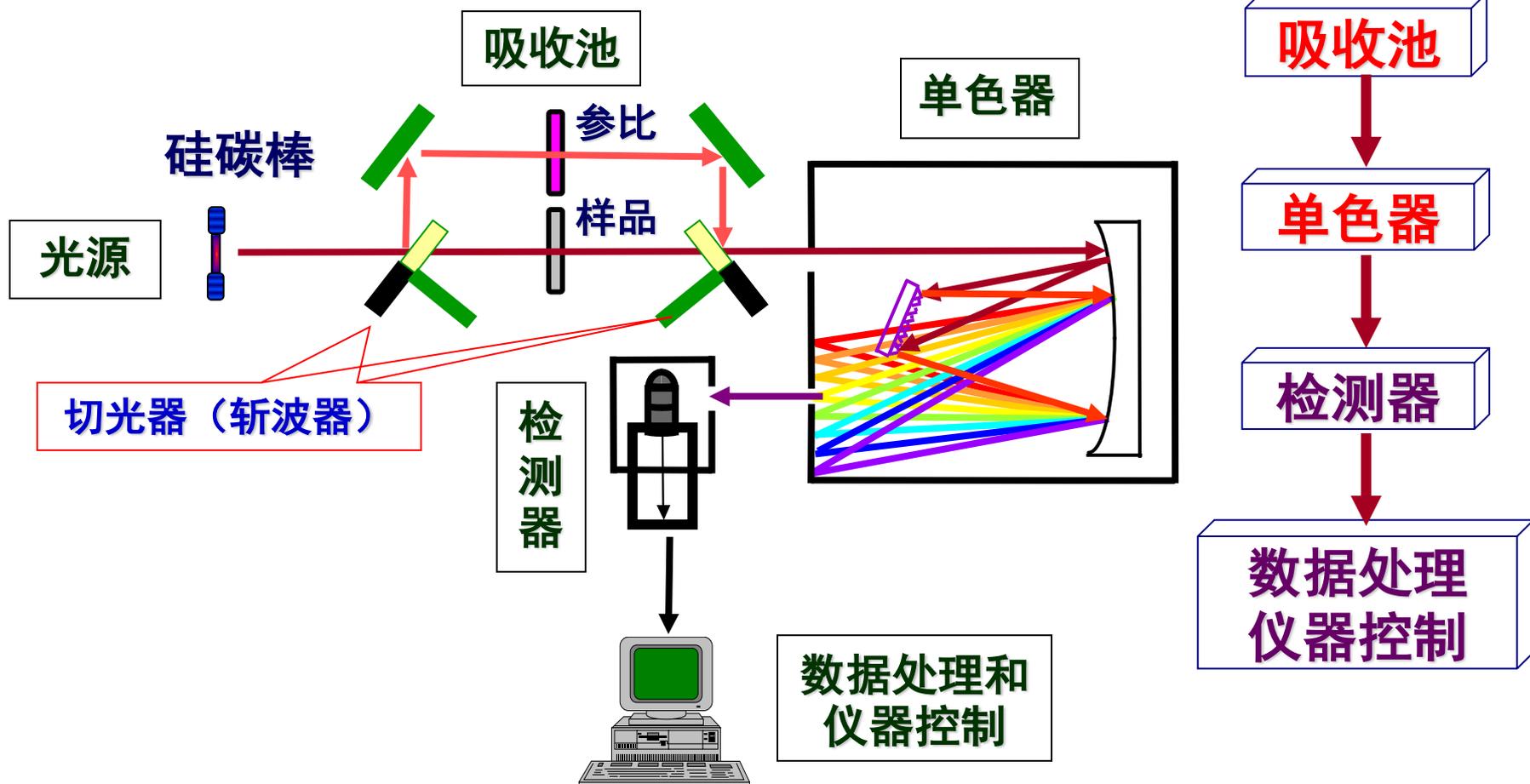


$$\nu_{\text{C=C}} = 1657 \text{ cm}^{-1}$$

§ 13.3 红外吸收光谱仪

一、色散型红外吸收光谱仪的基本组成

1. 组成结构框图



2. 光源

目前，中红外光区最常用的红外光源是：**硅碳棒**和**能斯特灯**。

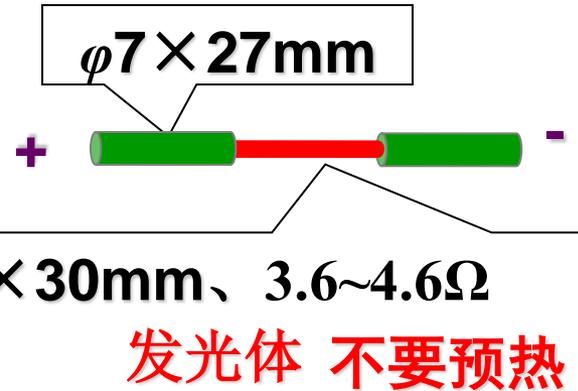
(1) 硅碳棒(Globar)

硅碳棒是由SiC加压在2000°K烧结而成

供电电流：4~5A;

工作温度：1200~1500°C;

使用寿命：1000h.



(2) 能斯特灯(Nernst Lamp)

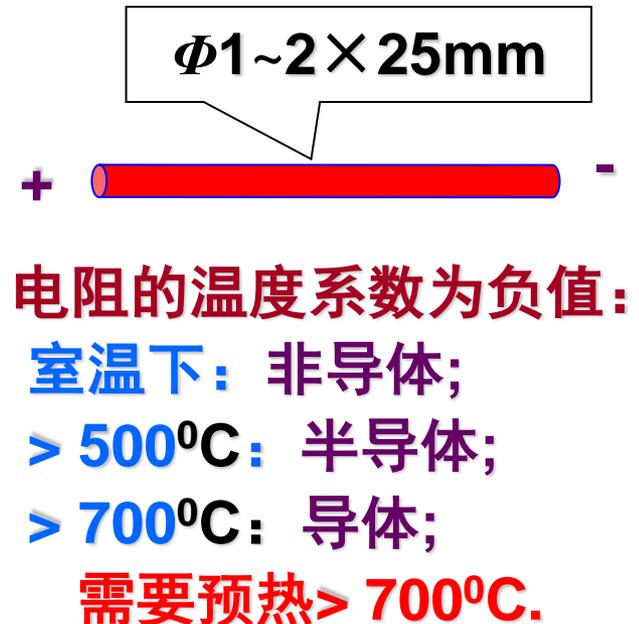
能斯特灯是由稀土金属氧化物烧结的空心棒或实心棒。

主要成分：氧化锆(75%)、氧化钇、氧化钽等，并含有少量的氧化钙、氧化钠、氧化镁等.

供电电流：0.5~1.2A;

工作温度：1300~1700°C;

使用寿命：2000h.



3. 单色器 平面衍射光栅

第一代	色散型—棱镜 (NaCl晶体)	1947年
第二代	色散型—衍射光栅	1960~70年
第三代	色散型—衍射光栅+计算机 非色散型—干涉型+傅立叶变换	70年代以后
第四代	激光红外光谱仪	

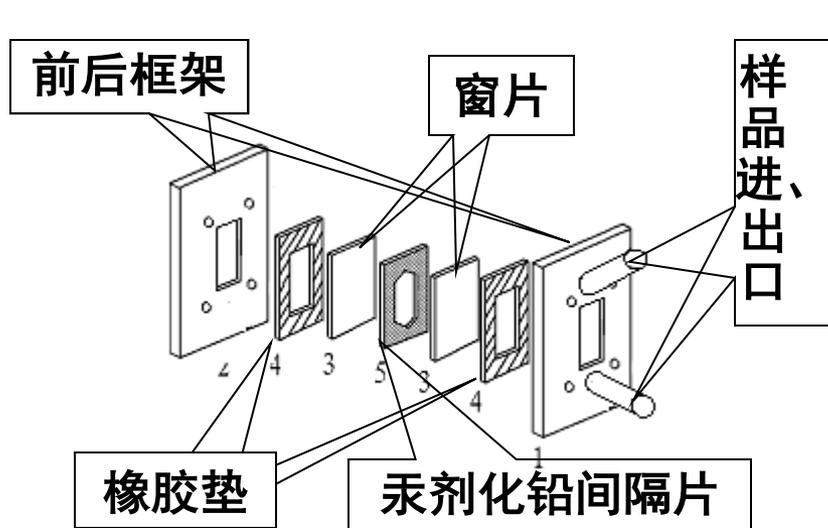
4. 样品池 (1) 中红外光谱区的透光材料 2.5~25 μm , 4000~400 cm^{-1}

材料名称	化学组成	透光范围		水中溶解度 (g/100ml)	折射率
		cm^{-1}	μm		
氯化钠	NaCl	5000~625	2~16	35.7(0 $^{\circ}\text{C}$)	1.54
溴化钾	KBr	5000~400	2~25	53.5 (0 $^{\circ}\text{C}$)	1.56
碘化铯	CsI	5000~165	2~61	44.0 (0 $^{\circ}\text{C}$)	1.79
KRS-5	TlBr+TlI	5000~250	2~40	0.02 (20 $^{\circ}\text{C}$)	2.37
氯化银	AgCl	5000~435	2~23	不溶	2.0
氟化钙	CaF_2	5000~1110	2~9	0.0016 (20 $^{\circ}\text{C}$)	1.43
氟化钡	BaF_2	5000~830	2~12	0.17(20 $^{\circ}\text{C}$)	1.46

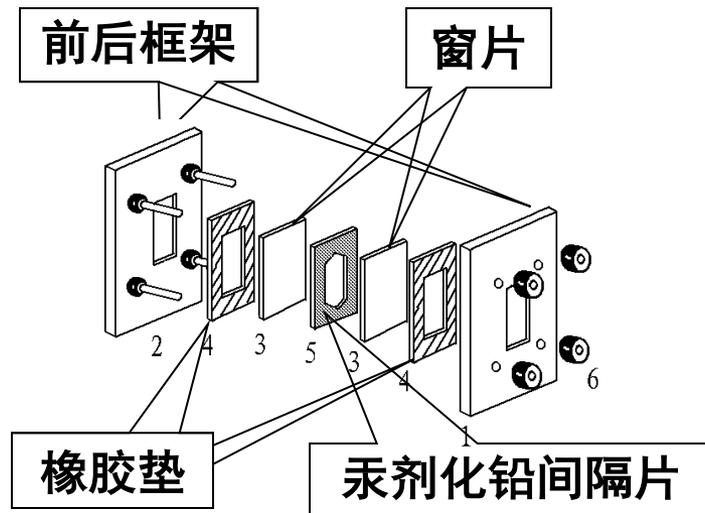
(2) 近红外光谱区的透光材料：石英、玻璃

(3) 远红外光谱区的透光材料：KRS-5、聚乙烯膜或颗粒

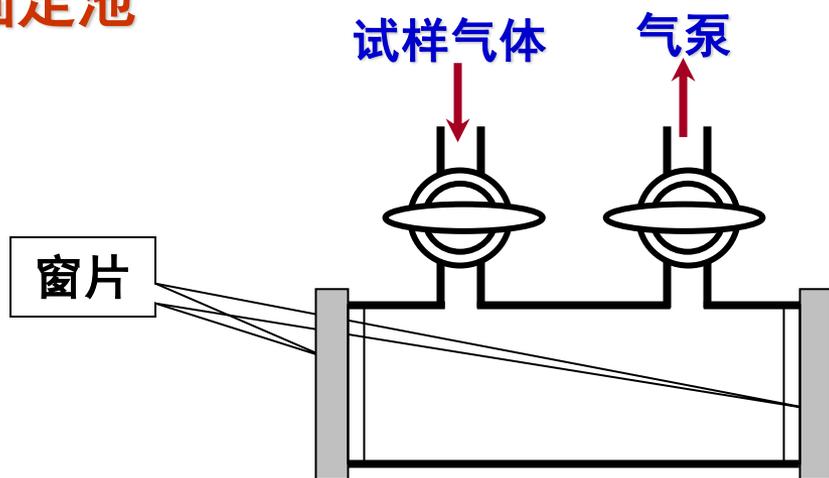
(4) 样品池的类型：固定池、可拆池、可变厚度池、微量池、气体池



固定池



可拆池



气体池

玻璃

360 nm

2.25 μm

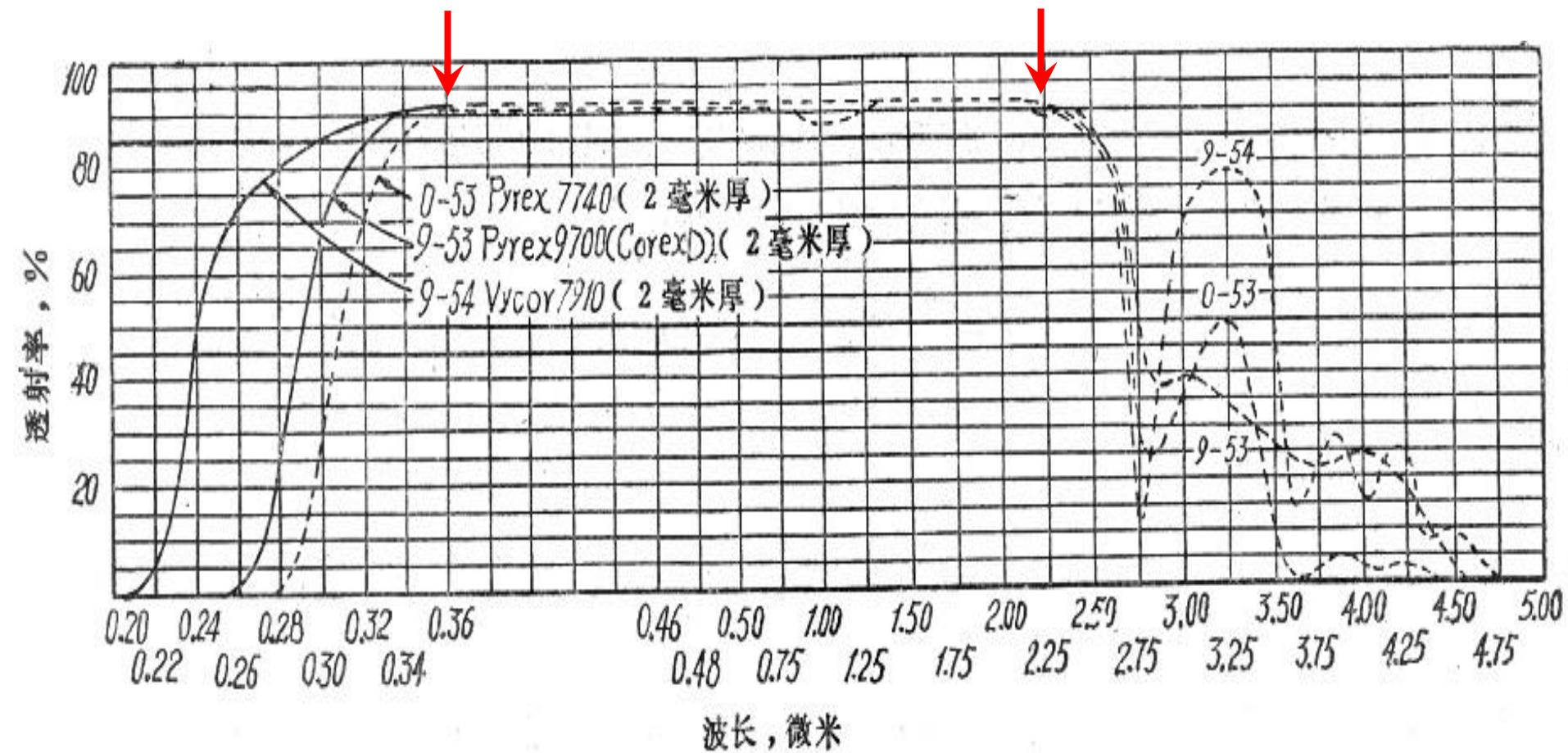


图4.20 玻璃的透射性质

石英

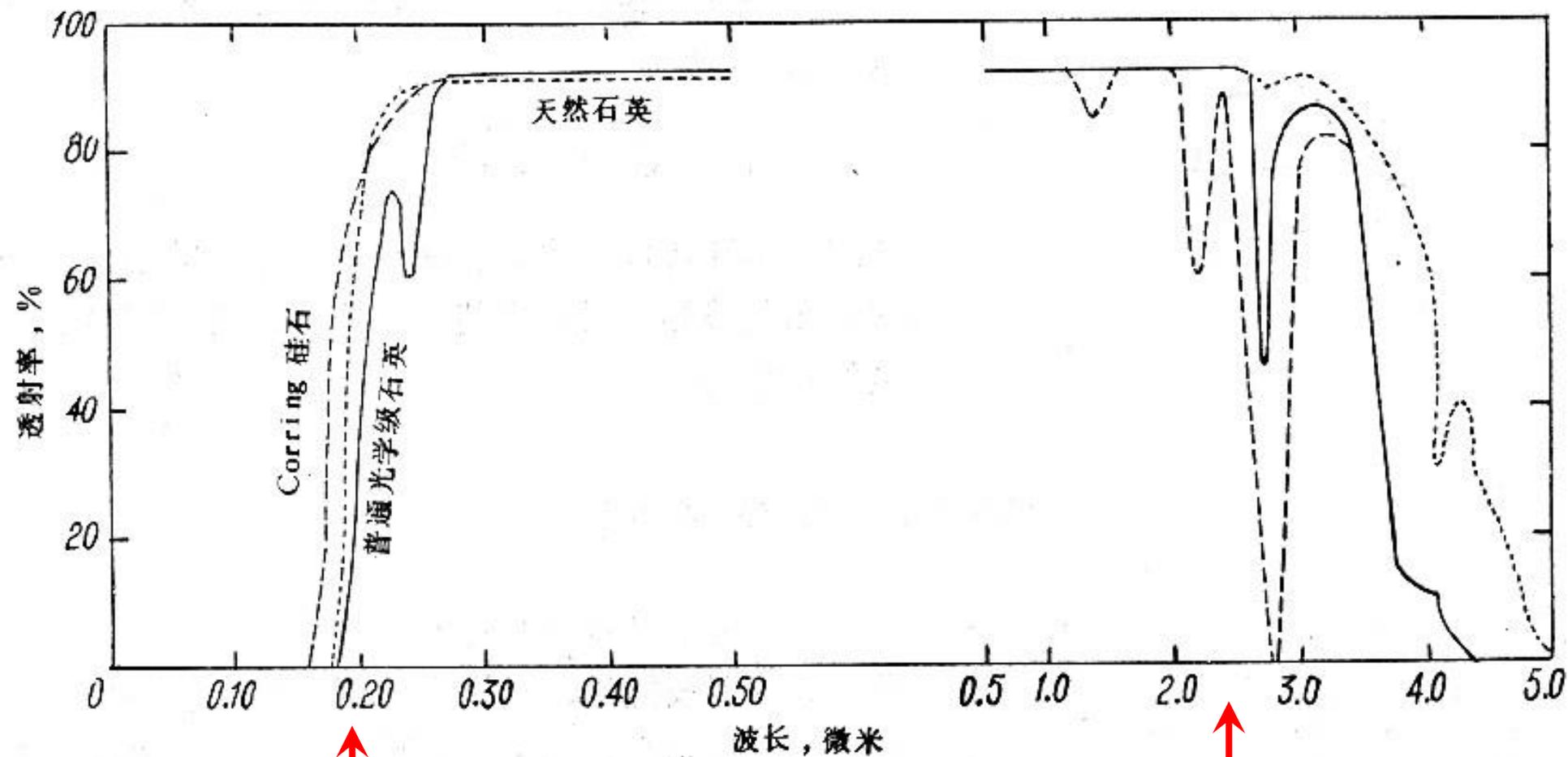


图4.21 石英的透射性质

200 nm

2.5 μm

5. 检测器

红外吸收光谱仪的检测器主要有：

高真空热电偶、测热辐射计、热释电检测器、光导电检测器等。

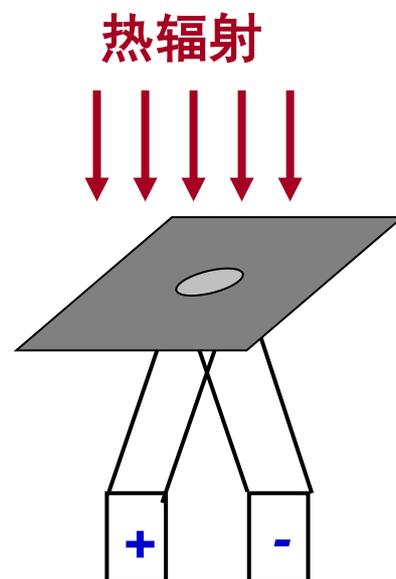
(1) 高真空热电偶

用两种不同温差电动势的金属制成热容量很小的结点，装在涂黑的接收面上

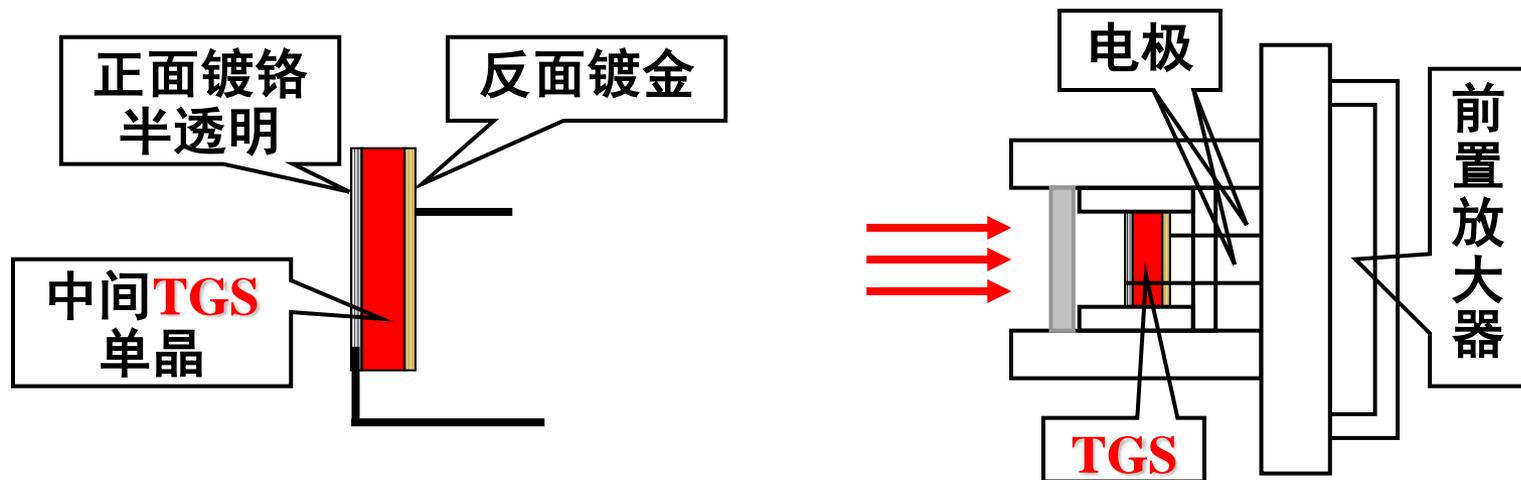
($0.2\sim 0.4\times 2\text{mm}$)；

接受面吸收红外辐射后引起结点的温度上升，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，热电偶密封在真空容器内；热电偶的时间常数大， $>0.05\text{sec}$ ，不适合于快速扫描的过程。



(2) 热释电检测器 热电材料-硫酸三酞酐 $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ TGS



某些物质的单晶存在一个轴向，沿着这个轴向存在有永久电偶极矩，如果沿垂直与轴向的方向切开，其表面将存在电荷分布，但这种效应通常较少观察到。

当它接受红外辐射后温度升高，**TGS表面的电荷减少**，相当于释放了**电荷**，此时形成一个明显的外电场变化。通过外电场大小的检测，就可以反映出偶极矩的温度效应，这种效应称为：**热释电效应**。

这种效应与入射光的性质与强度有关，因此可以用来检测红外辐射。

特点：响应速度快、噪音小；可以用于快速干涉扫描。

常用的单晶与混晶：**TGS**(硫酸三酞酐)、**DTGS**(氘代硫酸三酞酐)

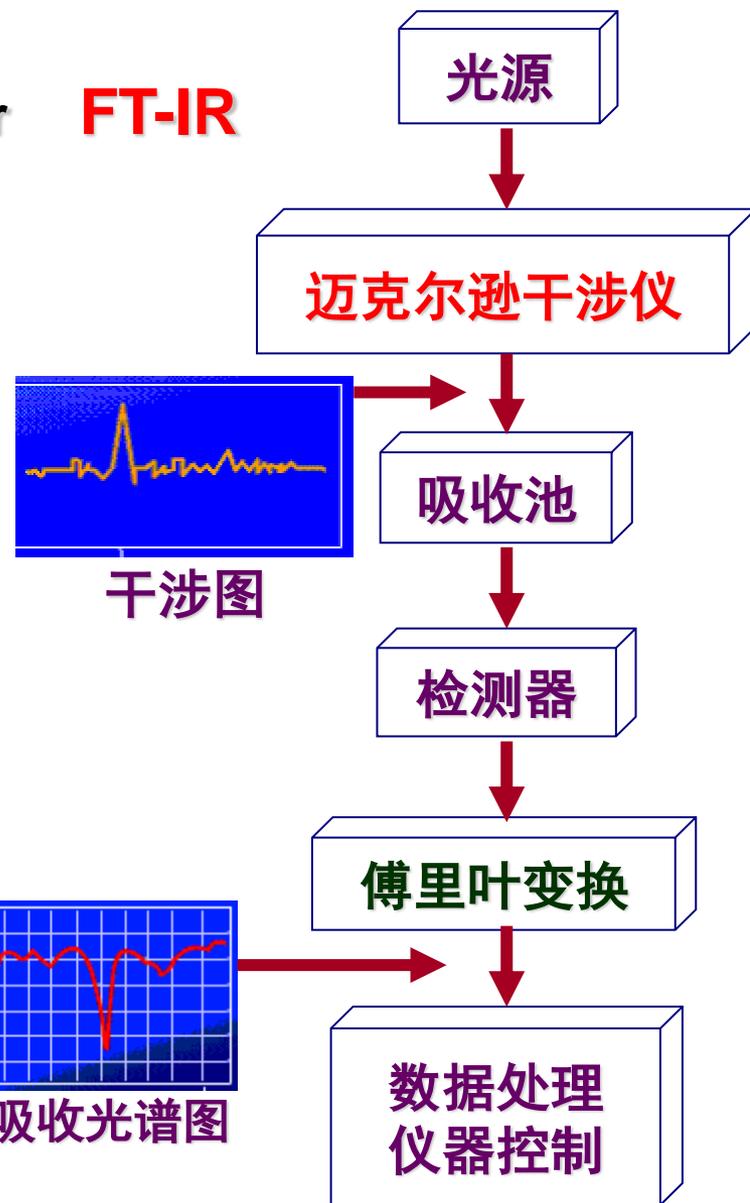
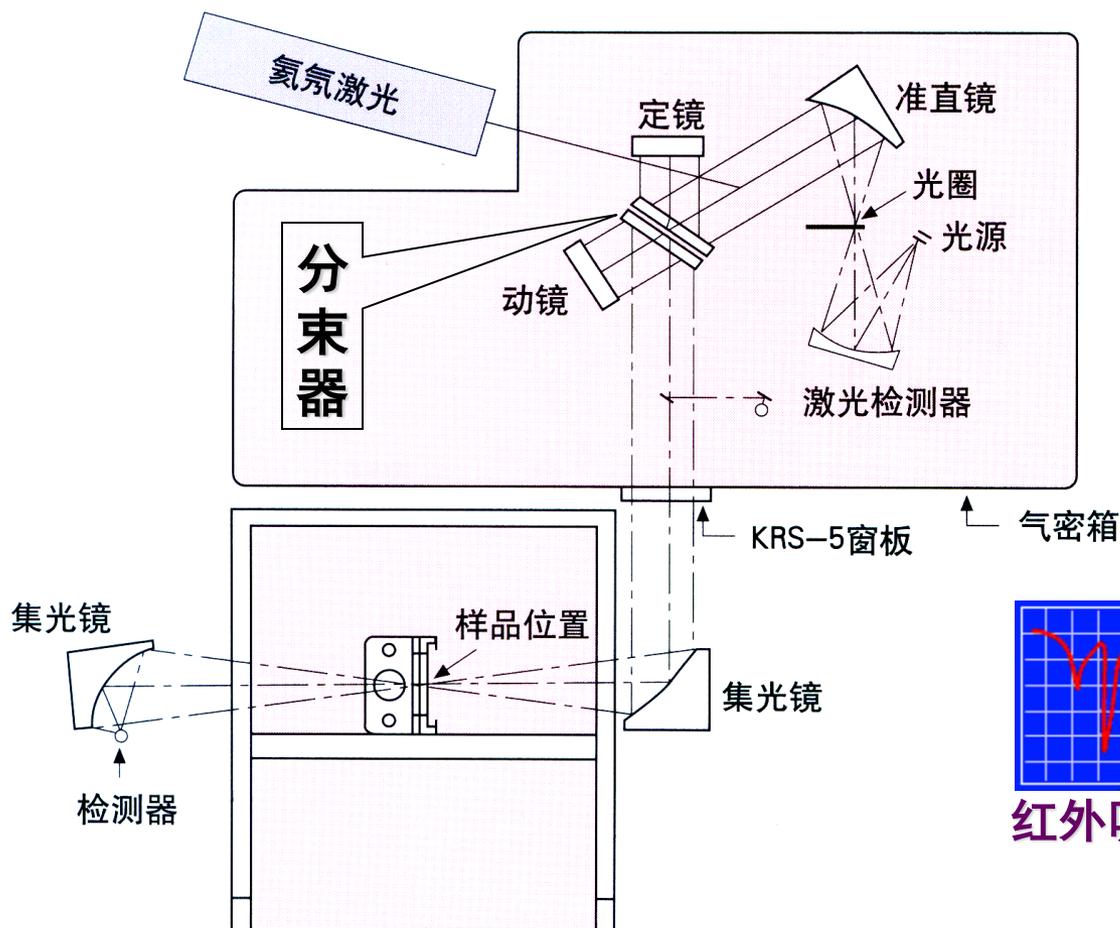
LATGS(L-丙氨酸TGS)、**DLATGS**(氘代L-丙氨酸TGS)

红外检测器	原理	构成	特点
热电偶	温差热电效应	涂黑金箔（接受面）连接金属（热接点）与导线（冷接端）形成温差。	光谱响应宽且一致性好、灵敏度高、受热噪音影响大
测热辐射计	电桥平衡	涂黑金箔（接受面）作为惠斯顿电桥的一臂，当接受面温度改变，电阻改变，电桥输出信号。	稳定、中等灵敏度、较宽线性范围、受热噪音影响大
热释电检测器（TGS）	半导体热电效应	硫酸三甘酞（TGS）单晶片受热，温度上升，其表面电荷减少，即 TGS 释放了部分电荷，该电荷经放大并记录。	响应极快，可进行高速扫描（中红外区只需 1s）。适于 FT-IR。
碲镉汞检测器（MCT）	光电导；光伏效应	混合物 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 对光的响应	灵敏度高、响应快、可进行高速扫描。

二、傅里叶变换红外吸收光谱仪简介

Fourier Transform Infrared Spectrometer **FT-IR**

1. 组成结构框图及工作原理



2. 傅里叶变换红外吸收光谱仪的特点

由于傅里叶变换红外吸收光谱仪可以在任何测量时间内获得辐射源所有频率的所有信息，同时也消除了色散型光栅仪器的狭缝对光谱通带的限制，使光能的利用率大大提高，因此具有许多优点。

测量时间短：在不到一秒钟的时间内可以得到一张谱图，比色散型光栅仪器快数百倍；可以用于GC-IR联用分析。

分辨率高：波数精度达到 0.01cm^{-1} 。

测量精度高：重复性可达 0.1% 。

杂散光小：小于 0.01% 。

灵敏度高：在短时间内可以进行多次扫描，多次测量得到的信号进行累加，噪音可以降低，灵敏度可以增大， $10^{-9}\sim 10^{-12}\text{g}$ 。

测定光谱范围宽： $10000\sim 10\text{cm}^{-1}$ ， $1\sim 1000\ \mu\text{m}$ 。

三、非色散型红外吸收光谱仪

用滤光片代替单色器，用于快速、单组分的测定。

§ 13.4 试样的制备

一、试样的前处理与提纯

试样中的微量杂质(<0.1~1%)可以不需要进行处理, 超过0.1~1%, 就需分离出去微量杂质。

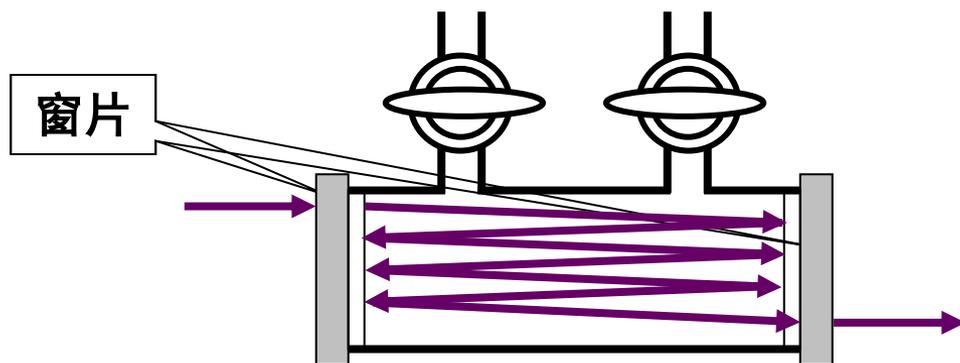
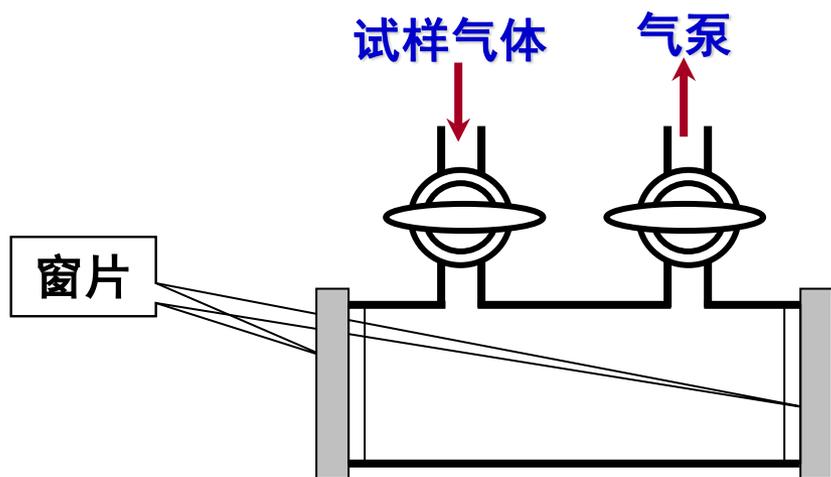
分离提纯的方法: 重结晶、精馏、萃取、柱层析、薄层层析、气液制备色谱等。

对于一些难提纯的混合组分, 也要尽可能地减少组分数。

二、气体样品

气体、蒸气压高的液体、固体或液体分解所产生的气体, 都可以用气体池测定。

对于含量较低的气体还可以采用多重反射气体池进行测定。



三、液体样品

1. 样品池的类型 固定池、可拆池、可变厚度池、微量池

2. 液体样品的制备

(1) 液膜法 固定池：用于易挥发性液体的测定。

可拆池：用于高沸点、粘稠型液体的测定

液膜厚度的选择：

脂肪族碳氢化合物	~0.02mm	液膜<0.015 mm
卤化物、芳香族化合物	~0.01mm	以下时，可以借助
含氧、氮的有机物	~0.005mm	窗片的附着力，使
含硅、氟的有机物	~0.03mm	其自然形成液膜。

(2) 溶液法

用溶剂 CS_2 、 CCl_4 、 CHCl_3 等溶解吸收很强的液体后，再液膜法进行测定。主要起稀释作用。

注意：溶剂化效应、溶剂自身的红外吸收峰。

四、固体样品

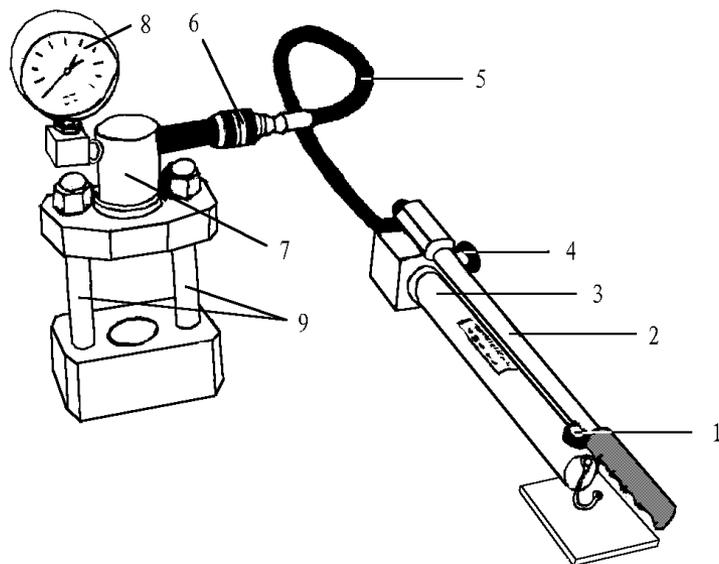
1. 压片法 **光散射现象较严重**

KCl、KBr在加压下呈现所谓冷胀现象并变为可塑物，在中红外光区完全透明，因此常用作固体样品的稀释剂。

稀释剂的比例：样品/稀释剂 \approx 1/100

稀释剂的要求：纯度高、粒度小于 $2.5\mu\text{m}$ 、不含水分。

油压机压力： $5\sim 10\times 10^7\text{Pa}$ ($5\sim 10\text{t/cm}^2$)；加压同时要抽去空气。



2. 糊状法

选取与试样的折射率相近的液体分散介质与固体粉末混合研磨制成糊膏，然后用液体池进行测定。减少了光散射现象。

固体有机化合物的折射率一般在1.5~1.6。

常用的液体分散介质：

液体石蜡油($n_d=1.46$)、六氯丁二烯($n_d=1.55$)、氟化煤油
这些液体分散介质自身也有各自的吸收峰。

3. 薄膜法(10~50 μm)

常用于高分子有机化合物的测定。

熔 融 法：对于熔点较低，而且热稳定性好的样品，可以采用此法。

溶液成膜法：将试样溶解于沸点较低的溶剂中，然后将溶液分布在成膜介质（水银、玻璃、塑料、金属板）上，让溶剂蒸发后形成试样膜。

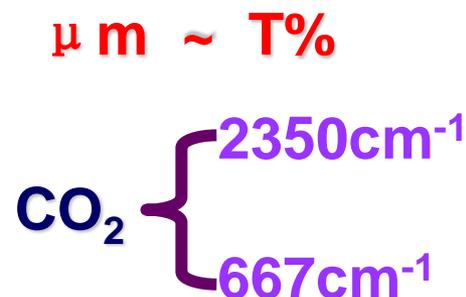
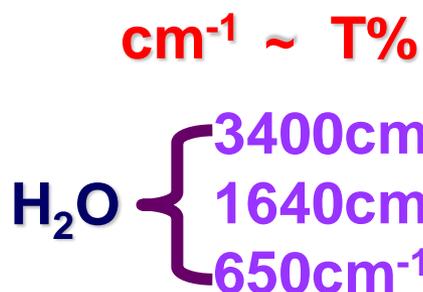
§ 13.5 红外吸收光谱法的应用

红外吸收光谱法应用最多的是未知化合物的结构鉴定。

一、红外吸收光谱图

1. 红外吸收光谱图

红外吸收光谱图
中的假谱带：



2. 红外吸收光谱图的分区

官能团区
 $4000 \sim 1300\text{cm}^{-1}$

x-H伸缩振动区 $4000 \sim 2500\text{cm}^{-1}$

三键和积累双键区 $2500 \sim 2000\text{cm}^{-1}$

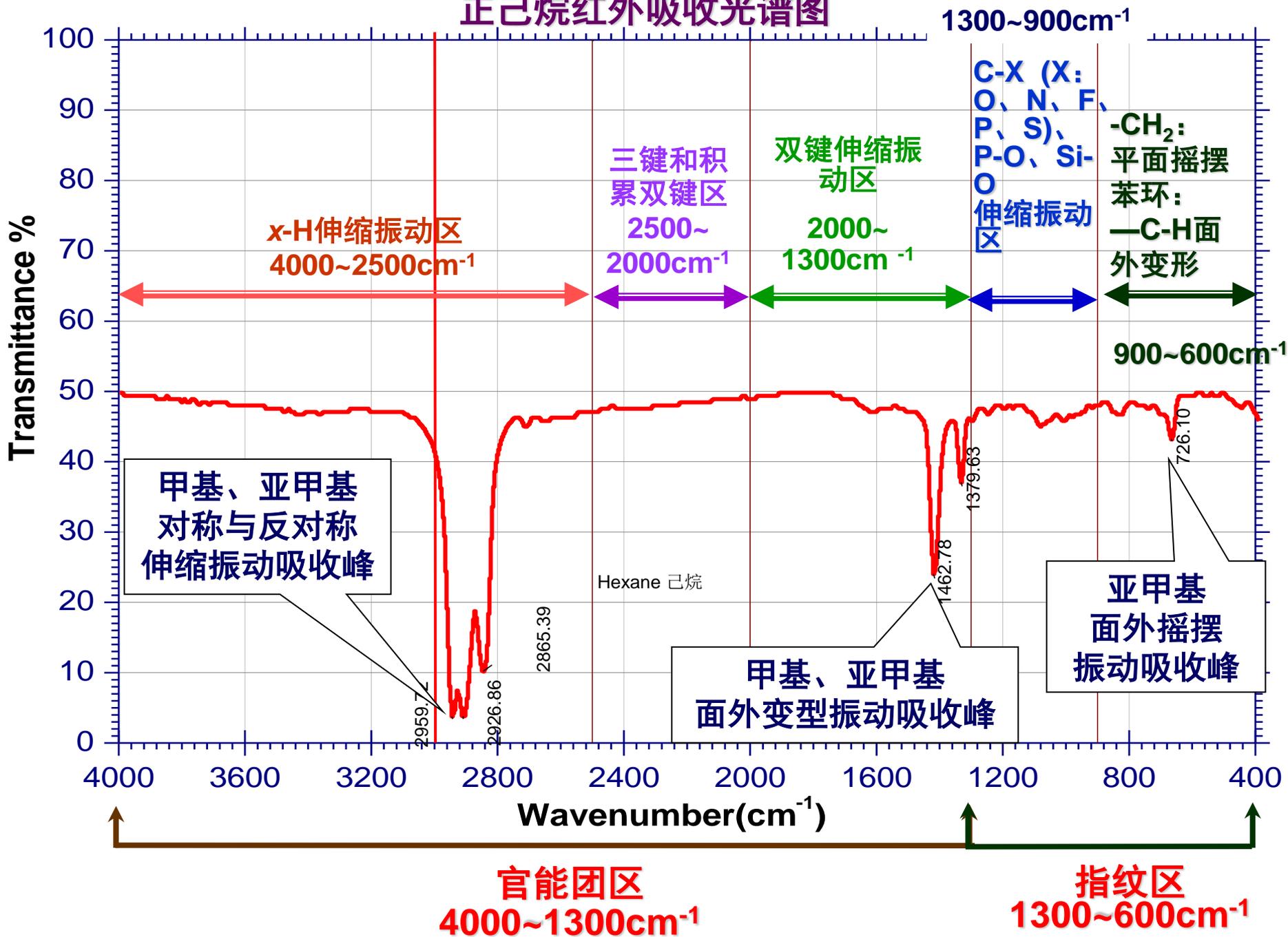
双键伸缩振动区 $2000 \sim 1300\text{cm}^{-1}$

指纹区
 $1300 \sim 600\text{cm}^{-1}$

C-X (X: O、N、F、P、S)、P-O、Si-O
伸缩振动区 $1300 \sim 900\text{cm}^{-1}$

-CH₂平面摇摆、苯环取代、-C-H面外变形
振动区 $900 \sim 600(400)\text{cm}^{-1}$

正己烷红外吸收光谱图



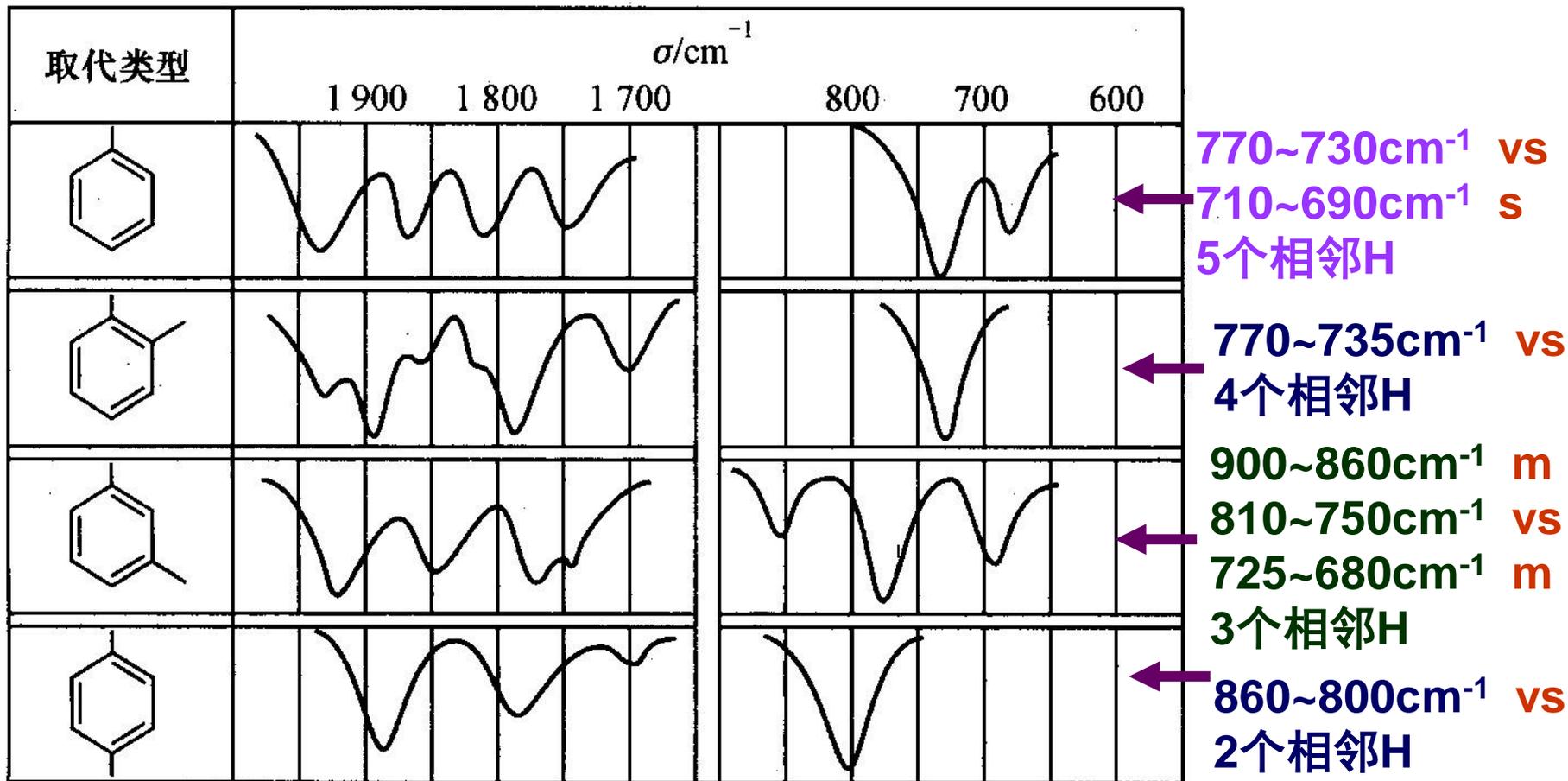


图 10-5 苯环取代类型在 2 000~1 670 cm^{-1} 和 900~600 cm^{-1} 的图形

二、定性分析

1. 已知物及其纯度的定性鉴定

在得到样品的红外谱图后，与纯物质的红外谱图对照比较，如果各吸收峰的位置与强度基本一致，就可以认为样品就是该种物质。

红外吸收峰对于手性异构体、烷基链的长度区别不是很明显。

2. 红外光谱标准谱图集

- ✚ **Sadtler标准红外光谱集. 到1974年为止，共收集了47000种化合物的红外吸收光谱**
- ✚ **分子光谱文献“DMS (Documentation of Molecular Spectroscopy) 穿孔卡片，由美国和西德联合编制。**
- ✚ **“API”红外光谱资料，由美国石油研究所“API”编制。到1971年为止，共收集了3064种化合物的红外吸收光谱**
- ✚ **红外计算机谱图库：数万张各种类别物质的谱图，可以自动检索。**

3. 未知物结构的测定

结构的测定基本步骤：

- ❖ 充分收集与运用与样品有关的资料与数据
样品的来源、外观、纯度
样品的元素分析结果
样品的物理性质：分子量、沸点、熔点、折光率等
- ❖ 确定未知物的不饱和度：根据样品的元素分析结果得到未知物的分子量与化学式计算未知物的不饱和度

$$C_{n_4}H_{n_1}O_{n_2}N_{n_3}P_{n_5}S_{n_6} \quad U = 1 + n_4 + \frac{n_3 - n_1}{2} + \frac{3}{2}n_5 + 2n_6$$

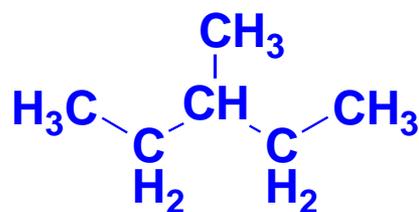
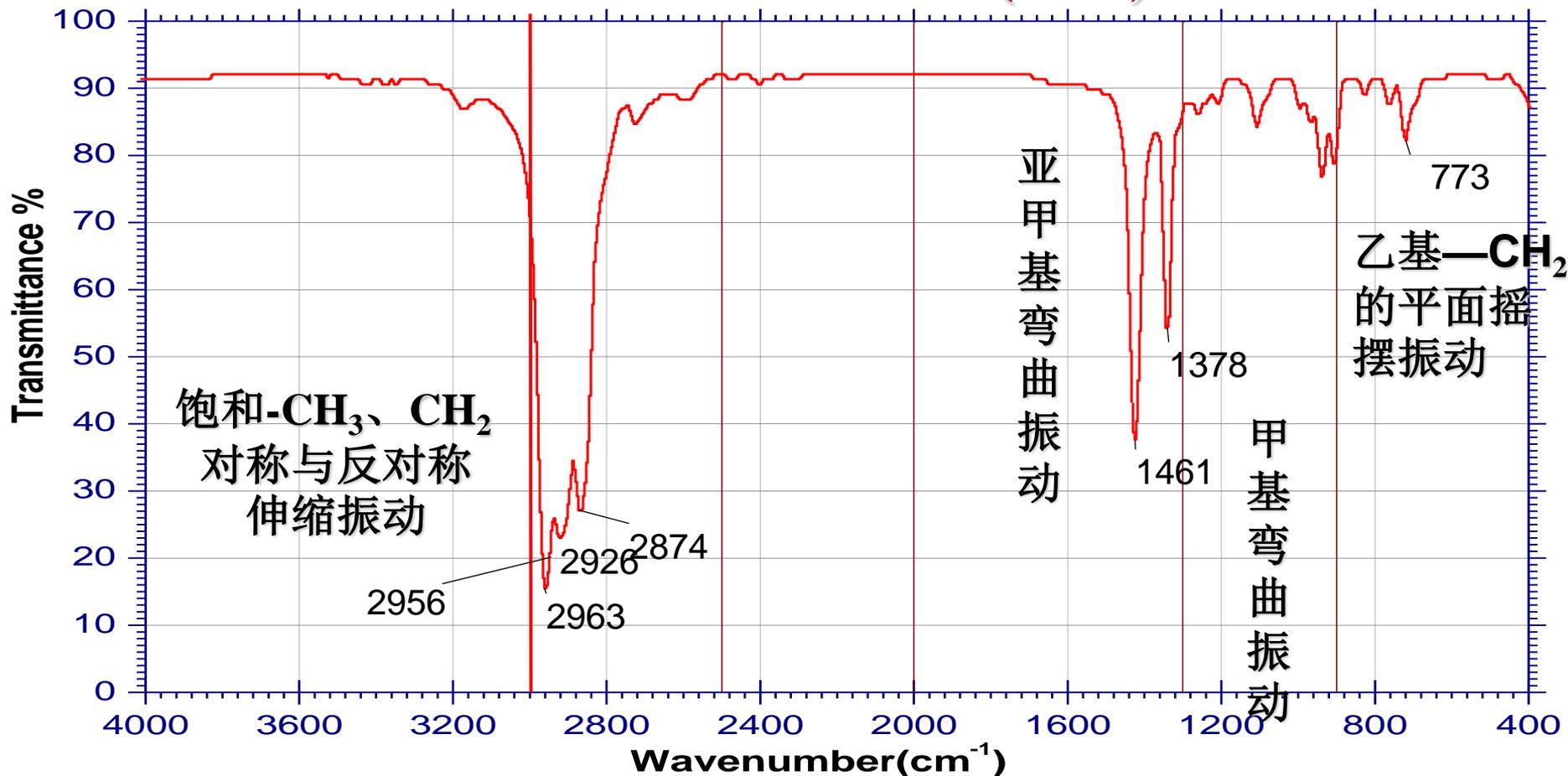
$$C_{n_4}H_{n_1}O_{n_2} \quad U = 1 + n_4 + \frac{n_3 - n_1}{2} \quad \text{注意：二价的O、S不参与计算}$$

- $U=0$ 分子呈饱和状态；
- $U=1$ 分子含一个双键或一个饱和环；
- $U=2$ 分子含一个三键、或两个双键、或两个饱和环、或一些组合；
- $U=3$
- $U=4$ 分子含三个双键和一个饱和环--苯、或以上组合。

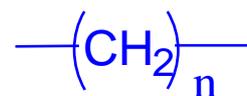
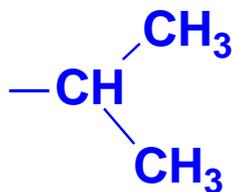
- ❖ 谱图解析
确定分子所含基团或键的类型
推定分子结构：分子式
分子结构的验证

例1: 化合物的分子式为 C_6H_{14} , IR光谱图如下如下, 试推断其可能的分子结构结构。

$$U=1+6+(0-14)/2=0$$



不存在

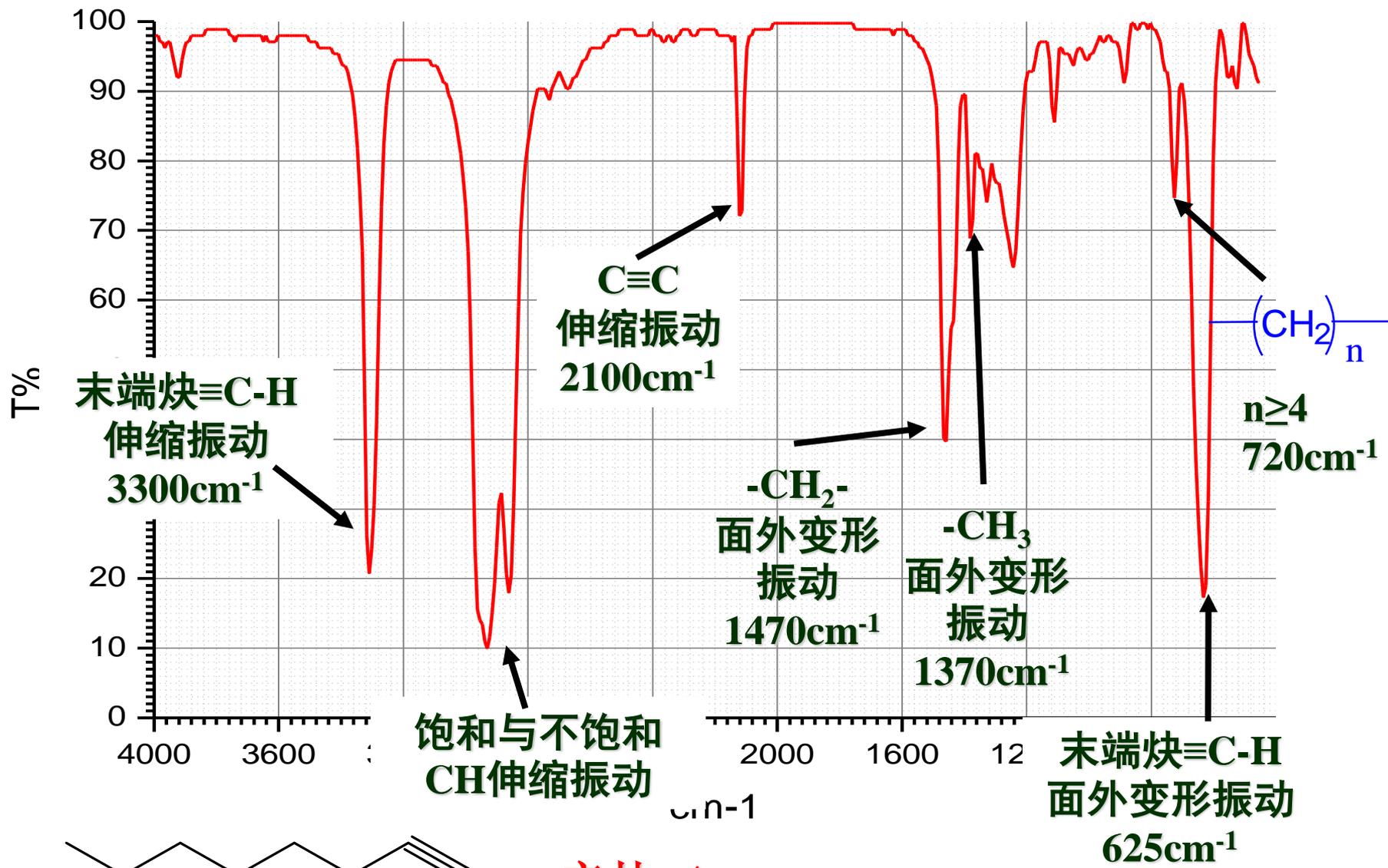


$$n \geq 4$$

$$722\text{cm}^{-1}$$

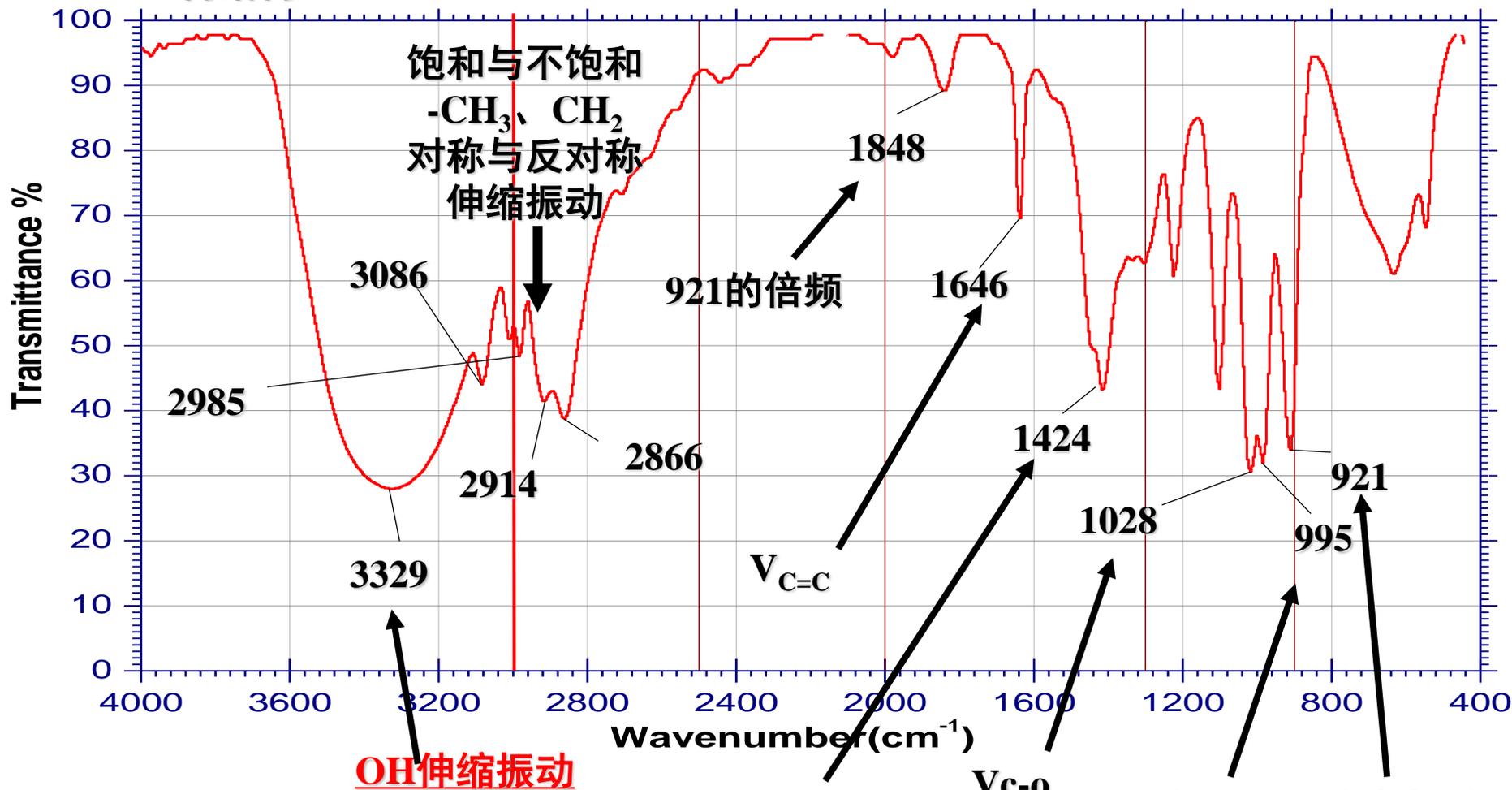
例2: 化合物的分子式为 C_8H_{14} , IR光谱图如下如下, 试推断其可能的分子结构结构。

$$U=1+8+(0-14)/2=2$$

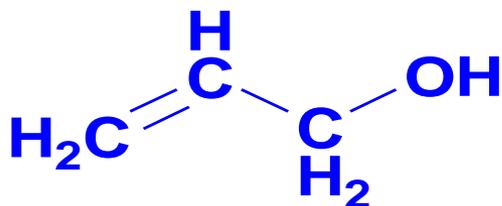


辛炔-1

例3: 化合物的分子式为 C_3H_6O , IR光谱图如下如下, 试推断其可能的分子结构结构。



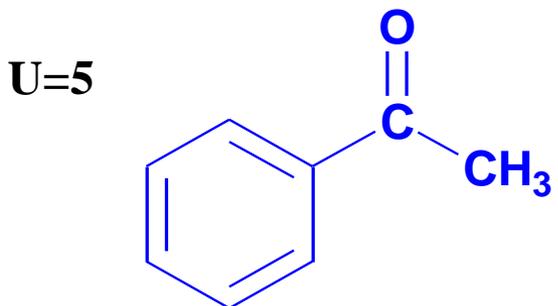
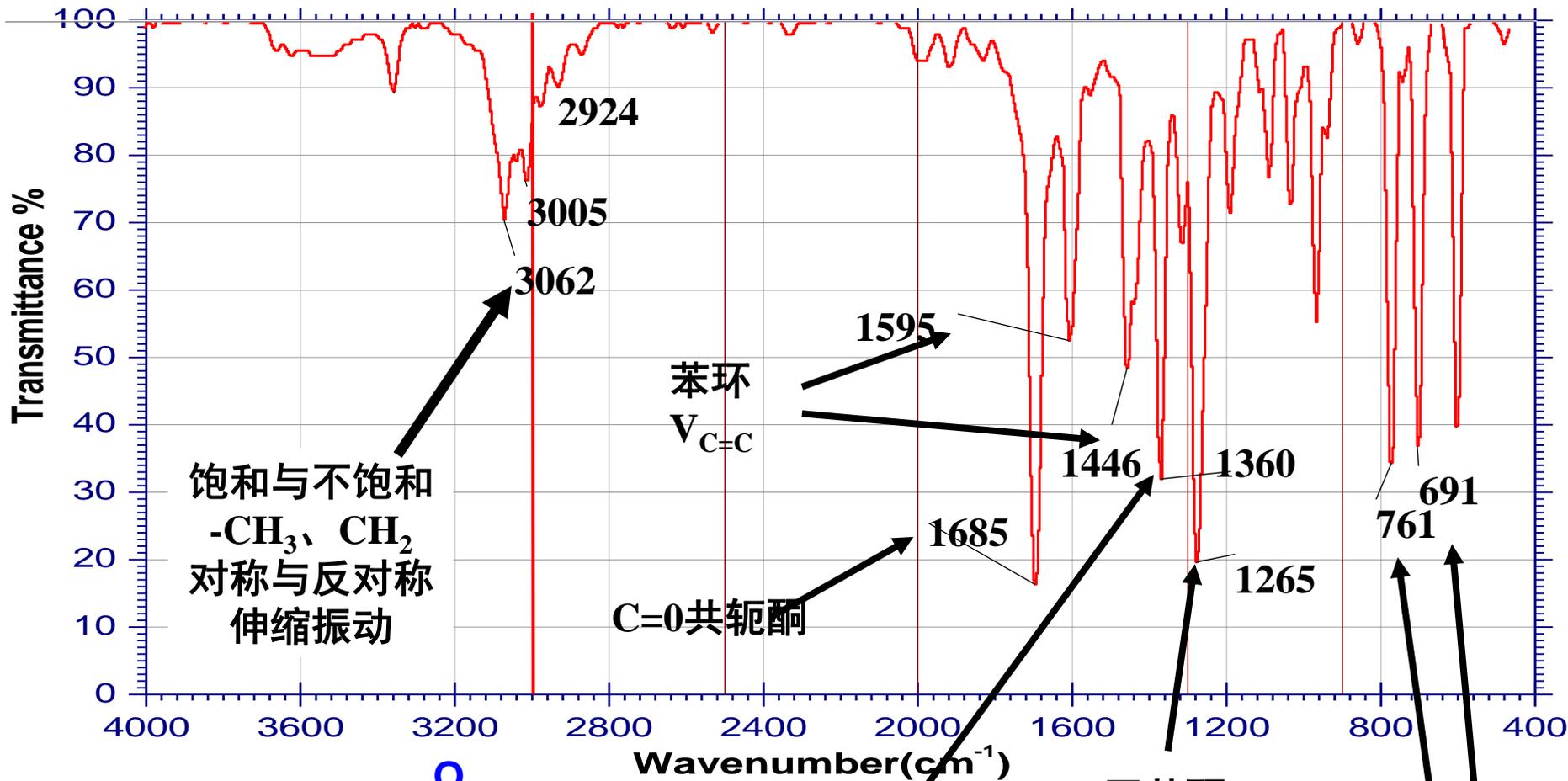
U=1



甲基变形振动

末端亚甲基弯曲振动

例4: 化合物的分子式为 C_8H_8O ，IR光谱图如下如下，试推断其可能的分子结构。



三、定量分析

1. 定量分析的影响因素

有利因素：红外吸收峰多，选择的余地大；

不利因素：摩尔吸光系数小，灵敏度低；
吸收光程较难控制，测量误差大；
吸收峰受化学环境、溶剂效应的影响较大。

2. 定量分析的依据

同紫外-可见吸收光谱法

3. 定量分析的方法

吸收强度比较法
补偿法

4. 定量分析的应用

气体、水分分析

化合物	波长 μm	允许量(ppm)	检测浓度(ppm)
二硫化碳	4.54	4	0.5
氯丁乙烯	11.4	10	4
乙硼烷	3.9	0.1	0.05
1,2-乙二胺	13	10	0.4
氰化氢	3.04	4.7	0.4
甲硫醇	3.38	0.5	0.4
硝基苯	11.8	1	0.2
吡啶	14.2	5	0.2
二氧化硫	8.6	2	0.5
氯乙烯	10.9	1	0.3