

## 如何解释红外谱图

王敬尊<sup>1,\*</sup> 王 霆<sup>2</sup><sup>1</sup>北京微量化学研究所, 北京 100091; <sup>2</sup>布鲁克光学仪器公司, 北京 100081)

**摘要:** 红外光谱(IR)主要提供分子的官能团和化学键的丰富的结构信息。通常一个化学键会出现多个不同位置的吸收峰, 而图中每个峰又可能是不同化学键的加合峰。因此在红外光谱分析中, 并不要求也不可能准确地归属出图中所有的峰, 通常只要求能较确切地识别出其中几个特征峰已足矣。

**关键词:** 红外光谱; 分子光谱结构解释

**中图分类号:** O6; G64

## How to Interpret Infrared (IR) Spectra

WANG Jing-Zun<sup>1,\*</sup> WANG Ting<sup>2</sup><sup>1</sup>Beijing Microchemistry Institute, Beijing 100091, P. R. China; <sup>2</sup>Bruker Optics China, Beijing 100081, P. R. China)

**Abstract:** The molecular structure information of functional group and chemical bond has been provided in IR spectra. In general, a chemical bond may present multiple IR peaks, and one peak may be a superimposed absorption from more than one chemical bonds. It is important to be able to interpret the characteristic peaks from the major functional groups in the compounds.

**Key Words:** Infrared (IR) spectra; Interpretation of molecular spectrum

在红外光谱(IR)结构解释的文章中, 经常可看到对红外光谱的每个峰都标识上具体的化学键名称, 像色谱图中标记每个峰代表一种物质一样。对IR光谱的这种解释好像挺全面, 实际上既不准确也无实用意义, 只是徒增文章无用篇幅而已。这是因为分子中一个官能团的化学键在红外光谱中通常会出现多个不同位置的吸收峰, 而图中每个峰又可能是不同化学键加合的峰。因此, 即使一个结构简单化合物的IR图也都会出现一群峰。在红外光谱分析中并不要求、也不可能对图中所有的峰做出准确的标识, 通常只要较确切地识别出其中几个结构的特征峰已足够。这就是IR图经常被认为是识别物质的“指纹”谱, 已积累了几十万张化合物的标准图。但对红外光谱的解释目前主要靠经验总结, 试图从理论上计算和预测光谱的归属仍未达到实用阶段; 在被公认为是红外光谱解释的“圣经”——贝拉米的“复杂分子的红外光谱”专著中<sup>[1]</sup>, 书中经典的语句是: “某个结构类型的分子, 通常出现在这些峰的位置, 但也有一些例外”, 此外很少作进一步的推理解释。正像刑事破案中, 只把人的“指纹”作为识别罪犯的物证一样, 很难由此作进一步的推理解释。本文作者根据多年的结构分析经验, 概要总结了红外光谱解释中的一些基本要点, 为红外光谱分析和有机结构分析提供一些简要的实用信息和应用实例。

\*通讯作者, Email: jzwang824@sina.com

## 1 红外光谱的机理

红外光谱属分子中化学键和官能团的振动吸收光谱。其振动频率主要由化学键连结的原子质量和化学键的强度决定。通过量子力学的复杂计算，可近似推导不同化学键的振动频率，但实用价值不大。这是因为分子的红外光谱产生的机理太复杂，下面以一个结构简单的3原子分子的振动为例，至少出现下列6种模式的多个峰(图1)。

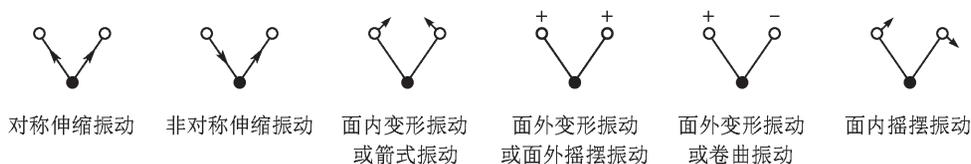


图1 简单的3原子分子伸缩振动和弯曲(变形)振动示意图  
+ 由纸面向外；- 由纸面向内

通常有机分子为多原子组合的复杂分子，各种化学键和基团的振动光谱加合和空间构型的影响，会出现合频、差频、共振、转动等光谱微细结构许多谱峰组合的复杂光谱，因此对大多数的IR谱峰很难逐个做出确切归属。

早期文献中对红外光谱多用波长( $\mu\text{m}$ )表示，数字不够精确，现在多用波长的倒数即波数( $\text{cm}^{-1}$ )表示，两者换算： $\text{波长}(\mu\text{m}) = 10000/\text{波数}(\text{cm}^{-1})$ 。红外光谱频率范围通常认为在0.78–1000  $\mu\text{m}$ 之间，可细分为3个区间，即近红外、中红外、远红外：

近红外波长和频率：0.78–2.5  $\mu\text{m}$ ，即约13000–4000  $\text{cm}^{-1}$ ，主要用于含多H基团的定量分析；

远红外波长和频率：25–1000  $\mu\text{m}$ ，即400–10  $\text{cm}^{-1}$ ，主要用于无机和金属有机化合物的光谱测定；

中红外光谱波长和频率在2.5–25  $\mu\text{m}$ ，即4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ，有机化合物的红外光谱多出现在这个范围，这也是红外光谱结构分析和本文论述的主要领域。

## 2 分子结构的特征峰的识别

对复杂的有机化合物红外光谱的识别与解释，在各种文献中的官能团化学键吸收频率表给出一些较宽范围的谱带<sup>[2]</sup>，只能对谱图中的吸收峰做出粗略的归属。用这些谱带数据作IR谱图归属解释仍显太复杂和繁琐。真正实用的IR图谱解释还是靠熟记各种官能团的几个特征吸收峰的经验归属。当然如有计算机储备的红外光谱数据库查阅是最方便的方法，但这些谱库价格昂贵，不是所有IR仪器都能具备的。下面概括总结有机化合物常见的官能团实用特征吸收谱带，对每个官能团结构类型的归属能记住其中2–3个特征峰足矣。

### 2.1 烃类的C–H键振动峰

(1)  $-\text{CH}_3$ ：2962、2872  $\text{cm}^{-1}$ 为2个伸缩振动强峰，1380  $\text{cm}^{-1}$ 为弯曲振动强峰； $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ：1380、1370  $\text{cm}^{-1}$ 为2个弯曲振动强峰； $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ：1390(中)、1365  $\text{cm}^{-1}$ 为2个弯曲振动峰。

(2)  $-\text{CH}_2-$ ：2926、2853  $\text{cm}^{-1}$ 为2个伸缩振动强峰，1470  $\text{cm}^{-1}$ (中强)为弯曲振动峰； $-(\text{CH}_2)_n-$ ：720  $\text{cm}^{-1}$ (中强)为碳连n大于4的骨架振动峰。

(3) 烯烃类C=C键振动峰。如 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ：970–960  $\text{cm}^{-1}$ (反式，强)为面外变形振动峰； $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ：915–905  $\text{cm}^{-1}$ (强)为 $-\text{CH}_2$ 面外变形振动峰，995–985  $\text{cm}^{-1}$ (强)为 $-\text{CH}$ 面外变形振动峰。

(4) 炔烃类C≡C键振动峰。如 $\equiv\text{C}-\text{H}$ ：3300  $\text{cm}^{-1}$ (强)为伸缩振动峰； $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ：2140–2100  $\text{cm}^{-1}$ (强)为单取代的伸缩振动峰，2260–2190  $\text{cm}^{-1}$ (强)为双取代的伸缩振动峰。

(5) 芳烃类化合物的振动峰。芳烃类化合物结构复杂, 虽然其面外变形振动峰都很强, 但由于在低波数指纹区  $900-700\text{ cm}^{-1}$  的谱图加合数目繁多, 影响结构识别的可靠性。如: 5 个相邻 H,  $770-730\text{ cm}^{-1}$ (强); 4 个相邻 H,  $770-735\text{ cm}^{-1}$ (极强); 3 个相邻 H,  $810-750\text{ cm}^{-1}$  极(强); 2 个相邻 H,  $860-800\text{ cm}^{-1}$ (极强); 1 个 H,  $900-860\text{ cm}^{-1}$ (中)。

## 2.2 C—O 和 O—H 键的振动

(1) 羟基—OH 的振动。受空间位阻游离的 OH:  $3590-3560\text{ cm}^{-1}$ , 伸缩振动, 尖峰; 分子内氢键:  $3570-3450\text{ cm}^{-1}$ , 伸缩振动, 尖峰, 稀释峰不变; 分子间氢键,  $3400-2500\text{ cm}^{-1}$ , 伸缩振动, 强、宽峰, 稀释峰改变。

样品中的  $\text{H}_2\text{O}$  峰经常出现在  $3400-3200\text{ cm}^{-1}$  和  $1630\text{ cm}^{-1}$ , 干扰羧基和酰胺基的测定, 为此可加入少量重水( $\text{D}_2\text{O}$ )与  $\text{H}_2\text{O}$  交换生成 HDO, 使  $\text{H}_2\text{O}$  峰移到  $3500\text{ cm}^{-1}$  和  $2400-2000\text{ cm}^{-1}$ 。

(2) C—OH 的峰。伯醇:  $1050\text{ cm}^{-1}$ (强); 仲醇:  $1100\text{ cm}^{-1}$ (强); 叔醇:  $1150\text{ cm}^{-1}$ (强); 酚类:  $1200\text{ cm}^{-1}$ (强)。

(3) 醚类 C—O—C 的峰。烃基醚:  $1150-1060\text{ cm}^{-1}$ (极强); 芳基醚:  $1270-1230\text{ cm}^{-1}$ (极强); 环氧化合物:  $1250\text{ cm}^{-1}$ (极强); 过氧化物:  $1820-1810\text{ cm}^{-1}$  和  $1800-1780\text{ cm}^{-1}$ (强)。

## 2.3 含羰基 C=O 化合物的吸收峰

(1) 醛。饱和脂肪族醛:  $2900-2720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1740-1720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1440-1325\text{ cm}^{-1}$ , 强; 芳基醛:  $1715-1695\text{ cm}^{-1}$ ,  $1415-1350\text{ cm}^{-1}$ , 强;  $1320-1260\text{ cm}^{-1}$ ,  $1230-1160\text{ cm}^{-1}$ , 强。

(2) 酮羰基。饱和酮:  $1725-1705\text{ cm}^{-1}$ (中);  $1325-1215\text{ cm}^{-1}$ (强); 芳基酮:  $1700-1680\text{ cm}^{-1}$ (中);  $1220-1075\text{ cm}^{-1}$ (强); 醌类:  $1690-1660\text{ cm}^{-1}$ (中)。

(3) 酯。C=O 伸缩振动包括: 饱和酯:  $1750-1735\text{ cm}^{-1}$ (强); 芳香酯:  $1730-1715\text{ cm}^{-1}$ (强); 内酯(饱和):  $1780-1760\text{ cm}^{-1}$ (强); 内酯(不饱和):  $1750-1735\text{ cm}^{-1}$ (强)。C—O 伸缩振动包括: 甲酸酯:  $1200-1185\text{ cm}^{-1}$ (强); 乙酸酯:  $1250-1230\text{ cm}^{-1}$ (强); 苯甲酸酯:  $1310-1250\text{ cm}^{-1}$ (强),  $1150-1100\text{ cm}^{-1}$ (强)。

(4) 有机羧酸、酐及盐。—OH(游离):  $3560-3500\text{ cm}^{-1}$ (中); —OH(缔合):  $3400-2500\text{ cm}^{-1}$ ; C=O(饱和):  $1725-1700\text{ cm}^{-1}$ (强); 芳香酸:  $1700-1680\text{ cm}^{-1}$ (强); C—O 振动:  $1320-1211\text{ cm}^{-1}$ (强); 酸酐:  $1850-1800\text{ cm}^{-1}$ ; 酰氯:  $1815-1770\text{ cm}^{-1}$ ; 羧酸盐( $-\text{COO}^-$ ):  $1610-1550\text{ cm}^{-1}$ (强),  $1420-1300\text{ cm}^{-1}$ (强)。

可用酸、碱调节样品的 pH, 观察峰的移动来识别羧酸及盐。

## 2.4 含氮化合物的吸收峰

(1) 胺及铵盐。NH 伸缩振动峰:  $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ (中); 伯胺两个谱带, 仲胺和亚胺一个谱带。NH 变形振动峰:  $1650-1590\text{ cm}^{-1}$ (中)。C—N 振动: 芳胺(伯),  $1340-1250\text{ cm}^{-1}$ (强); 芳胺(仲):  $1350-1280\text{ cm}^{-1}$ (强); 芳胺(叔):  $1360-1310\text{ cm}^{-1}$ (强); 脂肪胺:  $1220-1020\text{ cm}^{-1}$ (中)。铵盐( $-\text{NH}_3^+$ ):  $3380-3280\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600$ 、 $1400\text{ cm}^{-1}$ 。

可用酸、碱调节样品的 pH, 观察峰的移动来识别胺及铵盐。

(2) 酰胺。① NH 伸缩振动峰: 伯酰胺(氢键),  $3350\text{ cm}^{-1}$  和  $3450\text{ cm}^{-1}$ (中); 仲酰胺(氢键, 顺式),  $3180-3140\text{ cm}^{-1}$ (中); 仲酰胺(氢键, 反式),  $3320-3270\text{ cm}^{-1}$ (中)。② C=O 吸收峰: 直链伯酰胺,  $1670-1630\text{ cm}^{-1}$ (强); 直链仲酰胺,  $1570-1515\text{ cm}^{-1}$ (强); 环酰胺,  $1760-1730\text{ cm}^{-1}$ (强)。

(3) 氨基酸、肽及盐。①  $-\text{NH}_3^+$ : 伸缩振动峰,  $3130-3030\text{ cm}^{-1}$ (中); 变形振动峰,  $1650-1610\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550-1485\text{ cm}^{-1}$ (中)、 $1410-1390\text{ cm}^{-1}$ (尖强)。②  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOM}$ :  $1600-1560\text{ cm}^{-1}$ 。③  $\alpha$ -氨基酸盐:  $1754-1695\text{ cm}^{-1}$ (中)。④ C=O: 酰胺 I,  $1620-1600\text{ cm}^{-1}$ (强); 酰胺 II,  $1570-1500\text{ cm}^{-1}$ (强)。

(4) 硝基化合物。硝基( $\text{R}-\text{NO}_2$ ):  $1650-1500\text{ cm}^{-1}$ (强),  $1350-1250\text{ cm}^{-1}$ (强); 硝酸酯( $-\text{O}-\text{NO}_2$ ):  $1650-1600\text{ cm}^{-1}$ (强);  $1300-1250\text{ cm}^{-1}$ (强); 亚硝基( $\text{R}-\text{N}=\text{O}$ ):  $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ (强); 亚硝酸酯( $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ ):  $1680-1500\text{ cm}^{-1}$ (强); 硝酸根( $-\text{NO}_3^-$ ):  $1410-1340\text{ cm}^{-1}$ (强)。

(5) 氮杂环化合物。含氮杂环化合物如吡啶、喹啉、嘧啶、嘌呤等在生化研究中倍受重视。 $\text{C}-\text{H}$ :  $3020\text{ cm}^{-1}$ (强), 伸缩振动峰;  $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ :  $1660-1590\text{ cm}^{-1}$ (强); 环振振动峰( $\text{C}-\text{H}$ 变形):  $1200\text{ cm}^{-1}$ (强),  $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ (强);  $950-650\text{ cm}^{-1}$ (强)。

### 2.5 含杂原子化合物的吸收峰

(1) 含 S 化合物。硫醇( $-\text{S}-\text{H}$ ):  $2600-2550\text{ cm}^{-1}$ ; 硫酮( $\text{C}=\text{S}$ ):  $1200-1050\text{ cm}^{-1}$ (中); 亚砷( $-\text{S}=\text{O}$ ):  $1200-1050\text{ cm}^{-1}$ (强); 砷( $-\text{SO}_2-$ ):  $1350-1300\text{ cm}^{-1}$ (强),  $1610-1550\text{ cm}^{-1}$ (强); 硫酸酯( $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-$ ):  $1440-1330\text{ cm}^{-1}$ (强);  $1230-1150\text{ cm}^{-1}$ (强); 磺酸( $-\text{SO}_3\text{H}$ )及磺酸盐( $-\text{SO}_3^-$ ):  $1210-1150\text{ cm}^{-1}$ (强),  $1060-1030\text{ cm}^{-1}$ (强);  $650\text{ cm}^{-1}$ (强)。

(2) 含 P 化合物。 $\text{P}=\text{O}$ (游离):  $1350-1250\text{ cm}^{-1}$ (强);  $\text{P}=\text{O}$ (氢键):  $1250-1150\text{ cm}^{-1}$ (很强);  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (脂肪族):  $1050-990\text{ cm}^{-1}$ (很强);  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (芳香族):  $1240-1190\text{ cm}^{-1}$ (强);  $\text{P}-\text{OH}$ :  $2700-2560\text{ cm}^{-1}$ (宽);  $\text{P}-\text{H}$ :  $2440-2350\text{ cm}^{-1}$ (中);  $\text{P}-\text{CH}_3$ :  $1320-1280\text{ cm}^{-1}$ (强);  $\text{P}-\text{苯基}$ :  $1450-1435\text{ cm}^{-1}$ (强);  $\text{P}-\text{Cl}$ :  $580-440\text{ cm}^{-1}$ (强);  $\text{P}-\text{F}$ :  $885-810\text{ cm}^{-1}$ (强); 磷酸根(烷基取代物):  $1180-1150\text{ cm}^{-1}$ (强); 磷酸根(苯基取代物):  $1090-1040\text{ cm}^{-1}$ (强)。

(3) 含 Si 化合物。 $\text{Si}-\text{CH}_3$ :  $1259\text{ cm}^{-1}$ ,  $810-800\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Si}-\text{苯基}$ :  $1249\text{ cm}^{-1}$ ,  $1130-1090\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Si}-\text{H}$ :  $2300-2100\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (环形、三聚体):  $1020-1010\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (四聚体):  $1090-1080\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (大环):  $1080-1050\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ (链式):  $1090-1020\text{ cm}^{-1}$ 。

(4) 含卤素的化合物。由于红外光谱仪的许多光学器件为卤素的晶体, 所以在红外光谱的骨架振动区无特征的吸收峰, 仅在指纹区有吸收峰, 但易受分子中其他化学键峰的干扰, 仅靠这些峰作结构识别要谨慎。如,  $\text{C}-\text{F}$ :  $1400-1000\text{ cm}^{-1}$ (极强);  $\text{C}-\text{Cl}$ :  $800-600\text{ cm}^{-1}$ (强);  $\text{C}-\text{Br}$ :  $600-500\text{ cm}^{-1}$ (强);  $\text{C}-\text{I}$ :  $500\text{ cm}^{-1}$ (强)。

### 2.6 无机阴离子的红外吸收峰

无机化合物中金属元素的定性和定量分析, 采用发射光谱(ICP/AES(MS))、X 光荧光光谱(XFS)、扫描电镜(SEM)等方法很容易解决, 但这些方法对无机阴离子的结构分析无能为力。无机阴离子的分析通常建议采用离子色谱法, 不但分析操作手续冗长, 且必须有已知标准化合物作对照分析。作为有机化合物鉴定的红外光谱分析方法, 也是一种被忽视了的快速、准确地鉴定大多数无机阴离子的好方法。大部分无机阴离子的红外谱图谱峰比较简单, 峰的强度较高, 很容易识别和确认。常见的无机阴离子特征红外吸收谱带包括: 硅酸盐:  $1100-900\text{ cm}^{-1}$ (强); 磷酸盐:  $1030-1000\text{ cm}^{-1}$ (强宽); 碳酸盐:  $1450-1400\text{ cm}^{-1}$ (极强); 碱式碳酸盐:  $1430\text{ cm}^{-1}$ (双峰, 极强),  $3300\text{ cm}^{-1}$ ( $-\text{OH}$ 氢键缔合峰); 硫酸盐:  $1130-1080\text{ cm}^{-1}$ (极强); 硝酸盐:  $1380-1350\text{ cm}^{-1}$ (极强); 亚硝酸盐:  $1250-1230\text{ cm}^{-1}$ (极强); 氰化物、硫氰酸盐( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ):  $2200-2000\text{ cm}^{-1}$ (强)。

## 3 影响红外光谱基团吸收频率位移的原因

红外光谱中基团的吸收频率主要由基团化学键结合的力常数和基团的原子质量决定, 但这些基团的红外吸收频率, 受在分子中所处环境影响会发生位移。这些影响因素一般可归属为基团的外因和内因, 外因主要是分子的物态、晶态、溶剂和杂质等影响; 内因主要是分子结构中基团的周围基团和在分子结构中空间构型等的影响。许多文献中讨论了“影响吸收峰位置位移的因素”, 由于这些影响因素的加合, 使红外光谱变得更加复杂, 增加了对红外光谱准确理论解释的困难, 虽然可预示分子某些结构特征峰的出现, 但要注意会经常遇到一些解释困难的例外, 使红外光谱理论解释增加了许多不确

定因素。

### 3.1 样品外部环境的影响

样品处于气态时，分子间相互作用力很小，因而光谱与常见的凝聚态光谱明显不同，所以气态样品的IR图一般不能直接使用常规的凝聚相的红外图作参比，这在GC-IR分析时要特别注意。例如气态丙酮的羰基频率 $1742\text{ cm}^{-1}$ ，液态时为 $1718\text{ cm}^{-1}$ 。

文献中给出的标准谱图多为分子的液态或固态的凝聚态标准图。样品处于凝聚态时，分子间相互作用力强，特别是极性溶剂和分子中出现活泼氢的氢键缔合，使谱峰峰型发生改变并出现大的位移。如羧酸的羟基可能出现从 $3450\text{ cm}^{-1}$ 到 $2000\text{ cm}^{-1}$ 宽而平缓的峰。分子间的缔合效应一般使伸缩振动频率降低，而变形振动增高；NH基团的氢键较弱，一般为出现在 $3500\text{ cm}^{-1}$ 后的尖峰；固态的晶格效应对低频影响较大，如结晶态的聚乙烯在 $720\text{ cm}^{-1}$ 会出现裂分的双峰。

当样品中存在一定量的溶剂时，溶剂的极性会使伸缩振动频率向高频位移；当样品的分离纯度不够高时，此时存在的杂质似溶剂一样，也会影响基团的振动频率。

### 3.2 基团受分子结构内环境的影响

#### (1) 偶极诱导效应。

分子中邻近基团的电负性大小以及产生的偶极诱导效应对基团的吸收频率位移有显著的影响。一般亲电基团使基团的吸收频率向低频移；供电基团使基团吸收频率向高频移。如 $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{F}$ 的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 为 $1480\text{ cm}^{-1}$ ，而 $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{OCH}_3$ 的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 为 $1738\text{ cm}^{-1}$ 。

#### (2) 共轭效应。

$\pi$ 键和孤对电子的共轭效应通常使基团的电子云密度增加，力常数减少，双键伸长，单键缩短，所以双键的吸收频率向低波数移，单键向高波数移。

#### (3) 立体空间效应。

环内的张力增加，使伸缩频率低移；环和双键的共轭诱导效应使基团的电子云密度增加，引起伸缩频率低移；由于取代基团的方向性会出现对称振动和不对称振动；当基团受到相邻基团的空间位阻影响时，可使基团峰的伸缩频率发生位移，如受空间位阻孤立氢的氢键缔合力降低，伸缩频率向高频移，出现尖而强的单峰。

#### (4) 共振偶合效应。

分子内几个基团的吸收频率相近时，由于频率的偶合共振而出现倍频、差频、结合频等峰的位移或新峰，使复杂结构分子的谱图更加复杂而难以预测和解释。

## 4 红外光谱在结构解释和组分的鉴定分析中须特别注意的事项<sup>[3]</sup>

红外光谱方法的特点是分析速度快；可测定样品的范围宽，气、液、固体和高分子弹性体等都能分析；分析样品为非破坏技术，用量小，一般分析取样在毫克级，微量分析技术可做到微克级。红外光谱作为定量分析方法，由于制样操作麻烦，选择定量测定的峰受多种干扰因素的影响，误差较大，一般在5%–10%。所以红外光谱分析应用最多的是对分子的官能团结构分析和对不同样品进行比对的鉴定分析。分析中须特别注意的事项如下：

#### (1) 关注样品的来源和相关的理化性质数据。

分析前尽可能地了解样品的来源、用途、元素组成、可能的结构类型、理化性质等信息。如对样品的来源、用途相关信息有足够的了解，通常可预测出样品结构的类型和组成范围。

#### (2) 关注样品的IR测定实验技术。

分析制样取样量和样品的浓度是否适当，最大吸收峰是否出现平头饱和抑止峰；光路平衡调节和是否有水气、 $\text{CO}_2$ 气体的干扰；压片法测定时压片的透明度是否均匀，光谱基线是否有上飘移和基线

校正等。

(3) 关注样品的纯度是否能提供足够可靠的红外光谱。

红外光谱对样品测定要求的“光谱纯度”不高，能达到90%–95%即可提供有效的信息。这也表明它对样品中含量只有百分之几的小量组分，特别是微量组分检出的灵敏度不高。例如有时对两个目视完全不同颜色的样品，竟给出相同的红外图；对许多相对分子质量不同而结构相近的同系物，可给出相近或相同的红外图；对于多组分商品组成的分析，必须预先进行分离纯化，如萃取、蒸馏、重结晶等化学法分离分析；必要时还可采用柱色谱、薄层色谱等做进一步纯化分离。由于红外光谱分析对样品的纯度要求不高，许多简短的分离即可达到分离纯化的要求，各种分离方法是否有效和是否达到红外分析的要求，必须同时用红外光谱跟踪分离的每一步操作过程。

(4) 识别IR图中易出现的“假峰”和“鬼峰”。

红外光谱分析中出现的“假峰”主要由仪器和分析方法产生，如光路不平衡在 $2235\text{ cm}^{-1}$ 出现光路中的 $\text{CO}_2$ 峰； $2500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{O}$ 干涉条纹峰； $3400\text{ cm}^{-1}$ 溴化钾压片中吸附的水峰等。有时也会出现一些与样品结构和实验技术无关的峰，其特点是：大小形状不定、时有时无、出没位置无常，俗称“鬼峰”(ghost perks)。一些鬼峰是由样品分离过程中引入的杂质产生的。如在 $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 出现宽而强的 $\text{Si}=\text{O}$ 键峰，可能是由于合成反应中用高真空硅脂做密封剂或者用硅胶作吸附剂分离样品；甚至用蒸馏水作溶剂蒸干后出现。用石油醚类溶剂带入 $1380$ 、 $1460$ 和 $2900\text{ cm}^{-1}$ 附近的烷烃吸收峰；多数洗脱有机溶剂蒸发残留出现的塑化剂邻苯二甲酸酯在 $2900$ 、 $1720$ 、 $1280\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰。识别这些偶发鬼峰的办法是用同样实验条件作空白对照实验予以确认。

(5) 关注峰的位置、形状、强度和相关峰4个综合信息。

分析中首先关注的是吸收峰的位置，即峰的波数值；其次也要注意峰的形状，如尖峰、宽峰，有无肩峰和峰的裂分；第三，关注峰的强度是强、中、弱的峰；第四，注意同样官能团可能出现的不同位置的各个相关峰。只有这4个因素都与标准样品或图谱相同时，才能作出可靠的结构解释和比对判断。

(6) 在未知物的结构分析中特别注意光谱综合分析。

仅靠单一的红外光谱结构解释和比对分析，有时难以给出确切无疑的结论，为此应该结合有机质谱和核磁共振波谱等的综合分析，给出一致的结构信息，才能给出更可靠的结论。如联合国禁止化学武器的核查要求，对每个可疑物必须采用GC-MS、GC-IR、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{31}\text{P NMR}$ 谱等4种方法分析并给出一致结果，才被认为是有效的数据。数据中缺少上述分析方法中任何一种都视为结论数据无效。

## 5 红外光谱分析的应用示例

### 5.1 红外光谱分析常见的应用范围

(1) 对完全未知样品的类型归属分析。

如能熟练掌握本文归属的官能团的红外吸收峰信息和样品应用相关的信息，对纯度足够的样品，一般毫不困难地就能给出样品的结构类型和组成信息。

(2) 对未知物的组成比对分析。

一般需要标准对照物，或标准物的标准光谱图。这种比对分析通常作为样品物证的“指纹”谱，无需对光谱进一步解释即可给出结论。

(3) 生产过程中影响产品质量工艺分析和产品品质分析。

对固态、液态样品，特别是对高分子材料分析经常是不可取代的分析方法。

(4) 对商品样品的解剖分析和新产品的开发分析。

国内红外光谱分析的同行，许多涉足于样品的解剖分析和新产品的开发分析。这就要求分析工作

者首先要自己动手对样品进行分离,制备纯样进行红外光谱分析,在此基础上能够设计合理的实验,补充质谱、核磁等仪器综合分析方法,对样品的结构和组分给出更可靠的结论;最后进一步提出组分结构和组成。如果根据分析提出的样品的组成,可自行将各组分按比例调配或采用必要的合成制作工艺,一个新产品可能就会诞生在剖析工作者的手中<sup>[3]</sup>。

## 5.2 红外光谱分析的应用实例

### (1) 用HPLC制备纯样时引入的溶剂杂质的干扰及消除对策。

HPLC技术的高分离效率是众所公认的,但是试图从混合物中来分离制备纯样的HPLC实验,很少有成功的示例。分析其分离失败的重要原因,不仅分析前需对样品进行必要的“前处理”,而且有时还需要对分离制备后的“纯样品”再进行一次正确的“后处理”。如在合成富勒烯的研究中,需要从复杂的混合物中分离制备各种富勒烯同系物的纯样,研究中采用HPLC半制备碳18柱,甲醇-水作流动相,254 nm检测波长,色谱峰分离度很好,如此连续进样并严格截取收集色谱图中目标物,除去溶剂后再重复做第二次分离分析,最后得到富勒烯各组分的“纯样”,但经IR分析的图中竟莫名其妙地出现很强的富勒烯分子结构中不存在的 $1720\text{ cm}^{-1}$ 的羰基振动峰和 $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 烃类的C-H振动峰。对实验失败的主要原因进行分析后确认,这是HPLC在纯样制备分析中经常出现的流动相“溶剂”问题。由于在HPLC分析中分析样品时进样的浓度通常只有百分之几,分析中又被流动相溶剂大量稀释,收集到色谱峰的样品,其在溶剂中的浓度可能只有千分之几;由于HPLC通常只有紫外检测器,对许多烃类杂质没有或只有很弱的信号,因此大量溶剂中常见的塑化剂和烃类污染物经浓缩后也被富集在分离后的“纯样”中,这些杂质在紫外光谱检测中视而不见,但被红外光谱一览无余。为消除这些杂质,进一步纯化办法之一是用对“纯样”不溶解的正己烷洗涤得到的固体样品,即可去除这些溶剂带来的杂质,得到纯度足够满意的样品。

### (2) 红外光谱用于卫星发射火箭火药的品质分析。

在我国某次卫星即将发射前的安全检查中,发现一种发射药的外包装表面出现许多白色粉末物,因此怀疑发射药是否变质而影响卫星发射。紧迫的时间需要我们设计最合理的分析程序。首先对此白色物用红外光谱分析,结果只在 $1430\text{ cm}^{-1}$ 出现极强碳酸盐的双峰,和 $3300\text{ cm}^{-1}$ 为-OH氢键的缔合峰,未发现其他有机物吸收峰的存在,表明此白色粉末物为一种无机碱式碳酸盐;为确定此盐的阳离子,采用扫描电镜的能谱分析,结果只检出有Mg元素;两者分析数据结合表明此白色物为碱式碳酸镁。根据发射药的制造常识,通常需在发射药中加入5%的氧化镁做中定剂(稳定剂),因此在发射药包装材料表面不可避免地有少量氧化镁的污染,而氧化镁由于在潮湿空气中放置,吸收空气中的二氧化碳和水可产生碱式碳酸镁。收集火药外包装上的全部白色物只有毫克级,约为加入氧化镁的数量千分之几,完全不会影响有防水包装发射火药的品质。我们在一个小时内完成了分析任务,准确的分析结论支持并确保了这次卫星准时成功的发射。

### (3) 导航陀螺仪失控故障分析。

陀螺仪是飞机、轮船、导弹等导航方向自控的核心部件,一个不到拳头大的陀螺仪,其气动轴承要求在数万转的高速和较高的温度下运转,并能稳定、无故障地工作数万小时。可以设想一个导航陀螺仪运转失控的后果可能会导致一场严重的灾难。为检查陀螺仪运转故障失控的原因,我们解剖了有故障的陀螺仪,对陀螺仪内部件用有机溶剂洗脱出全部的微量物,经红外显微镜分析,确认是环氧树脂高温下的挥发物,来源于陀螺仪制造工艺中使用的高真空密封环氧树脂胶的低分子挥发物,由此提出排除陀螺仪失控故障的一个重要措施。

### (4) 潜艇机械噪音原因分析。

如何降低潜艇航行时的机械噪音,是关系到潜艇水下行驶远避声呐跟踪的重要技术。潜艇运行噪音随水下航行时间延续而加重的原因,长期被认为是潜艇机械加工制造技术问题。在寻找潜艇战士在

水下长期工作引起的身体健康问题时，我们对某潜艇长时间水下航行后各密闭舱中的气体作全捕集采样，对采集的样品作 IR 分析，结果意外发现在动力舱室中除了有烯烃外，还发现在  $1250$ 、 $1100\text{ cm}^{-1}$  有显著量的硅油的吸收峰，溯源追查是来自潜艇液压机用的硅油中低沸点挥发物。这种低分子硅油气体遇到直流电机的碳刷电火花，可变成硬度很高的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{SiC}$ ，沉积在碳刷表面，加重了碳刷的摩擦，由此可能引起潜艇发动机的机械噪音随水下航行时间延长而增加。这个分析结论得到潜艇机器制造、液压油制造和潜艇运行部门的一致认可，由此为降低潜艇的机械噪音提出一条有效的途径。

#### 参 考 文 献

- [1] 贝拉米, L. J. 复杂分子的红外光谱. 黄维垣, 聂崇实, 译. 北京: 科学出版社, 1975.
- [2] 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿. 实用红外光谱学. 北京: 石油工业出版社, 1990.
- [3] 王敬尊, 瞿慧生. 复杂样品的综合分析——剖析技术概论. 北京: 化学工业出版社, 2000.