

# 分子振动光谱及其在化学上的应用

张琳娜 何玲洁 蔡素华 陈波

(中国科学院福建物质结构研究所, 350002 福州)

胡泳絮

(厦门大学海洋系, 361005 厦门)

## 1. 分子振动光谱及其技术

### 1.1 分子振动光谱在电磁波谱中的位置

众所周知, 分子始终不停地运动, 近似地说, 其运动可分为四类, 即分子整体的平动和转动, 分子中各原子之间的振动及分子内电子的运动等, 这些运动都反映一定的能态或能级, 所以分子的总能量可大约表示为相应能量的总和。

$$E_{\text{总}} = E_0 + E_{\text{平}} + E_{\text{转}} + E_{\text{振}} + E_{\text{电}}$$

$E_0$  为零点能 (分子内在的, 不随分子运动而改变的能量),  $E_{\text{平}}$  的变化是连续的, 它表现为分子的热运动; 其余三者为非连续变化的能量。一般, 它们之间的能级差如下:

$E_{\text{转}} : \leq 0.01\text{ev} (\leq 80\text{cm}^{-1})$ ;  $E_{\text{振}} : 0.01 \sim 1.0\text{ev} (\sim 80 \sim 8000\text{cm}^{-1})$ ;  $E_{\text{电}} : 1 \sim 20\text{ev} (\sim 8000 \sim 16000\text{cm}^{-1})$ , 这些能级变化在电磁波谱区域的划分中只占很小一部份, 如图 1 所示。

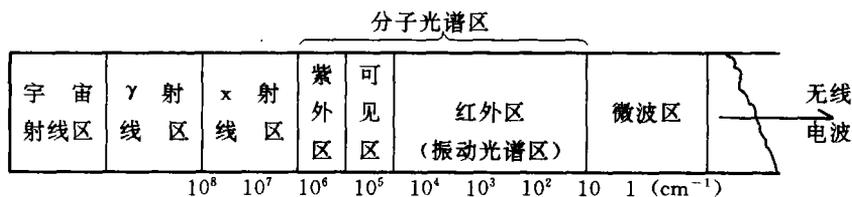


图 1 电磁波谱区域的划分

由此可见: 转动光谱落在图 1 远红外至微波 (FIR-MW) 区, 振动光谱落在近红外 (NIR), 中红外 (MIR), 远红外 (FIR) 区, 电子谱落在紫外 (UV), 可见 (VIS), 近红外 (NIR) 区。应该说明, 这些划分并不严格。

### 1.2 分子振动光谱的实验技术

分子的振动光谱主要是研究分子中各原子之间的振动, 测定它的实验技术有两种: 红外吸收光谱和拉曼散射光谱。两种光谱的共同点是, 都与分子振动能级的变化密切相关, 提供的信息都是分子振动光谱, 但两者得到相应光谱的原理不同, 它们所遵循的选择定则亦不相同。分述如下:

**1.2.1 获得分子振动光谱的原理:** 红外光谱是利用光吸收的原理得到的, 即一束连续波长的红外光源照射到物质上, 物质的分子吸收一部分光能, 将透过物质的光用单色器色散, 测定不同波长处光吸收的强弱, 即得红外光谱, 由于红外光谱比较普及, 这里仅简单提及。拉曼光谱是利用光的散射原理得到的, 称为拉曼散射。下面着重从两个不同角度来讨论它的形成。

从光子和物质(分子)相互作用的角度看问题: 已知, 光子打到分子上会产生两种类型的碰撞, 弹性碰撞和非弹性碰撞。前者产生的原理是, 分子可以看作带正电的核和带负电的电子的集合体, 当单色光以频率  $\nu_0$  ( $\sim 10^{15}/\text{sec}$ ) 打到分子上时, 由于电子较轻, 光场的力能很容易地改变它的运动, 结果使电子云以入射光的频率  $\nu_0$  发生振动。而核较重, 相对不受影响, 因此光子使电子云相对于原子核产生了波动变化, 即在分子中诱导出一个波动的偶极矩。这个波动的偶极矩会向各个方向散射, 散射的频率亦为  $\nu_0$ 。也就是说, 在此过程中, 光子和分子相互作用的结果没有能量的得失, 即  $E_{\text{散}} = E_{\text{入射}} = h\nu_0$ , 故称为弹性碰撞, 由弹性碰撞产生的散射称为瑞利散射, 它是电子与入射光耦合的结果, 是分子体系中最强的光散射。非弹性碰撞产生的原理是, 如上所述, 分子中的原子(核)始终在不停地振动(设其中某一振动频率为  $\nu_1$ ), 这个振动的原子核必然也会影响以  $\nu_0$  波动的电子云的运动, 其结果使电子云以  $(\nu_0 \pm \nu_1)$  的频率振动, 这就在分子中诱导出另一类波动的偶极矩。同理, 这个波动的偶极矩也会向各个方向散射, 其散射频率为  $(\nu_0 \pm \nu_1)$ 。也可以说, 在此过程中, 光子与分子相互作用的结果从分子得到及失去部份能量, 即  $E_{\text{散}} = h(\nu_0 \pm \nu_1) \neq E_{\text{入射}} = h\nu_0$ , 因此称为非弹性碰撞, 非弹性碰撞产生的散射称为拉曼散射, 它是电子与核振动耦合的结果, 由于这种耦合作用很弱, 所以拉曼谱线的强度仅为瑞利线强度的十万分之一至一亿分之一 ( $10^{-5} - 10^{-8}$ )。由此可见, 拉曼散射的能量  $[h(\nu_0 \pm \nu_1)]$  是随入射光频的变化而变, 但它与瑞利线能量之差却是一个常数, 即  $h(\nu_0 \pm \nu_1) - h\nu_0 = h\nu_1$  (相当于分子的振动能级), 位于瑞利线低频一侧的谱线称斯托克斯(Stokes)谱线, 高频一侧的谱线称反斯托克斯(Anti-Stokes)谱线。

从能级关系看问题: 图 2 为瑞利散射, 斯托克斯和反斯托克斯散射示意图。

由图可见, 拉曼散射过程不包括能级间的直接跃迁, 而是与中间虚态有关的过程, 根据波尔兹曼分布定律: 在一定温度下, 处于基态的分子数比处于激发态的分子数多。所以 Stokes 谱线强度比 Anti-Stokes 谱线强度高得多。

**1.2.2 选律:** 分子振动光谱理论分析表明, 振动光谱在红外和拉曼光谱中的出现是严格受选律限制的。两种光谱的选律完全不同。红外光谱的选律是: 当分子中各原子以某种模式振动时若发生了偶极矩的变化, 那么这种振动模式是红外活性的, 它必然出现在红外光谱中。这条红外谱带的强度正比于偶极矩的变化。拉曼光谱的选律是: 在上述振动过程中, 若发生极化率的变化, 则该振动模式是拉曼活性的, 它必然出现

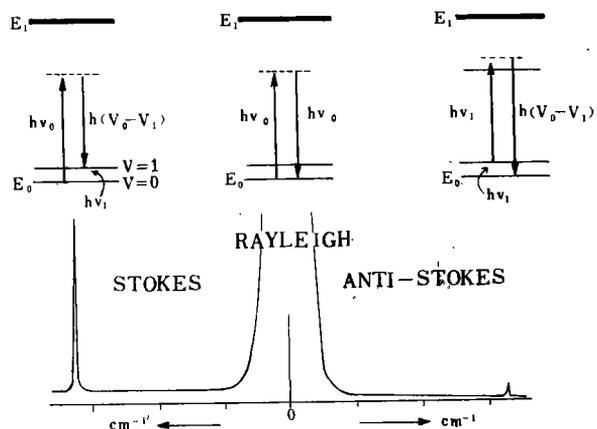


图 2 瑞利散射, 斯托克斯和反斯托克斯散射示意图

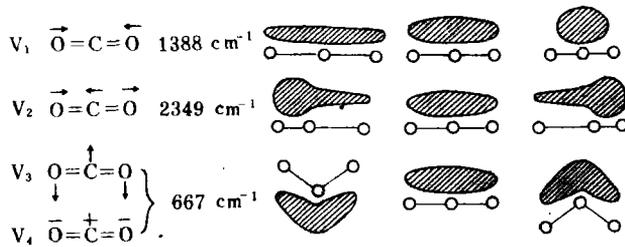


图3 二氧化碳的振动等其极化率的变化

在拉曼光谱中，这条拉曼谱带的强度正比于极化率的变化。当然，如果在振动过程中，偶极矩和极化率都发生变化（或都不发生变化），那么这条谱带在红外和拉曼光谱中都会出现（或都不出现）。

关于“偶极矩的变化”比较容易理解，但“极化率的变化”则较难理解，通俗地说，它可视为电子云形状的变化，即振动时原子通过它们平衡位置前后电子云形状的变化，以线型三原子分子  $\text{CO}_2$  的振动为例（图3），根据  $3N-5$  规则， $\text{CO}_2$  应有四条基频： $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$  和  $\nu_4$ ，其中  $\nu_3$  和  $\nu_4$  为二重并的谱带，由图3清楚看出， $\nu_1$  振动时，原子通过平衡位置前后，电子云形状发生了变化，所以极化率变化了，因此它是拉曼活性的，而偶极矩并未发生变化（正负电中心重迭），故为红外非活性的。

相反， $\nu_2$ 、 $\nu_3$  和  $\nu_4$  在振动通过平衡位置前后，电子云形状并未发生变化，极化率没有变，但偶极矩却变化了，所以它们是拉曼非活性，而红外活性的。这个例子正好是选律的一种特殊情况，即红外和拉曼活性互不相容，亦称选律的互不相容性。这只出现在具有对称中心的分子，而对大多数无对称中心的分子，其选律不满足互不相容性，要用其它方法确定它们在红外和拉曼光谱中的活性情况，在此不详述了。

### 1.3 红外光谱与拉曼光谱的若干对比

振动光谱的两种实验方法所提供的信息，在某种意义上说是互补的。因此，只有两种方法同时采用才能获得分子振动光谱的全貌。然而并非两种技术都能同时具备。为了更好地利用这两种手段，表1对它们的异同和长短处作某些对比。表2为它们主要基团频率的对比。

表1 两种光谱方法的对比

	红外光谱	拉曼光谱
样品的适应性	99%	95%
样品的限制	单晶，金属，水溶液	深色样品，发荧光物质
样品制备的难易	随样品性质而异	很简单
液体	很简单	很简单
粉末	简单，但比拉曼难些	很简单
水溶液	很困难	很简单
聚合物	难易因样而异	很简单
纤维	困难（需显微附件）	可能
气体和蒸汽	简单	可能
提供最佳的信息	非对称振动，极性键 (C=O, OH, HCl ...)	对称振动，非极性键 (C-C, C=C, S-S...)
定量分析	好	较困难
定性分析	好	好
仪器测定的波数范围	分段扫描，10000-10 $\text{cm}^{-1}$	一次扫描，4000-50 $\text{cm}^{-1}$
净化要求	远红外区要除水	不需要

表 2 拉曼光谱和红外光谱主要基团频率<sup>[29]</sup>

振动 <sup>(a)</sup>	频率范围 (cm <sup>-1</sup> )	强度 <sup>(b)</sup>	
		拉 曼	红 外
$\nu$ (O-H)	3650—3000	w	s
$\nu$ (N-H)	3500—3300	m	m
$\nu$ ( $\equiv$ C-H)	3300	w	s
$\nu$ (=C-H)	3100—3000	s	m
$\nu$ (-C-H)	3000—2800	s	s
$\nu$ (-S-H)	2600—2500	s	w
$\nu$ (C $\equiv$ N)	2255—2220	m-s	s-0
$\nu$ (C $\equiv$ C)	2250—2100	vs	w-0
$\nu$ (C=O)	1820—1680	s-w	vs
$\nu$ (C=C)	1900—1500	vs-m	0-w
$\nu$ (C=N)	1680—1610	s	m
$\nu$ (N=N) aliph. derivat	1580—1550	m	0
$\nu$ (N=N) arom. derivat	1440—1410	m	0
$\nu^s$ (C-) NO <sub>2</sub>	1590—1530	m	s
$\nu^s$ (C-) NO <sub>2</sub>	1380—1340	vs	m
$\nu^s$ (C-) SC <sub>2</sub> (-C)	1350—1310	w-0	s
$\nu^s$ (C-) SO <sub>2</sub> (-C)	1160—1120	s	s
$\nu$ (C-) SO (-C)	1070—1020	m	s
$\nu$ (C=S)	1250—1000	s	w
$\delta$ (CH <sub>2</sub> ), $\delta_a$ (CH <sub>3</sub> )	1470—1400	m	m
$\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )	1380	w-m	s-m
		s (若在 C=C 键上)	
$\nu$ (CC), (aromatics)	1600, 1580	s-m	m-s
	1500, 1450	m-w	m-s
	1000	s (单取代及 1, 3, 5 邻位取代)	
$\nu$ (CC) (alicycles aliphatic chains)	1300—600	s-m	m-w
$\nu^s$ (C-O-C)	1150—1060	w	s
$\nu^s$ (C-O-C)	970—800	s-m	w-0
$\nu^s$ (Si-O-Si)	1110—1000	w-0	vs
$\nu^s$ (Si-O-Si)	550—450	vs	0-w
$\nu$ (O-O)	900—845	s	0-w

续表

振动 <sup>(a)</sup>	频率范围 ( $\text{cm}^{-1}$ )	强度 <sup>(b)</sup>	
		拉 曼	红 外
$\nu$ (S—S)	550—430	s	0—w
$\nu$ (Se—Se)	330—290	s	0—w
$\nu$ (C (aromatics) —S)	1100—1080	s	s—m
$\nu$ (C (aliphatic) —S)	790—630	s	s—m
$\nu$ (C—Cl)	800—550	s	s
$\nu$ (C—Br)	700—500	s	s
$\nu$ (C—I)	660—480	s	s
$\delta_s$ (CC), aliphatic chains C <sub>n</sub> , n=3……12 n>12	400—250 2495/n	s—m	w—0
分子晶体中的晶格振动	200—20	vs—0	s—0

(a)  $\nu$  伸缩振动,  $\delta$  弯曲振动,  $\nu^s$  对称伸缩振动,  $\nu_a$  反对称伸缩振动,  $\delta_s$  对称弯曲振动,  $\delta_a$  反对称弯曲振动。  
 (b) vs 很强, s 强, m 中等, w 弱, 0 非常弱或非活性的。

通过对比可见, 两种方法有许多共同之处, 但也各有千秋, 下面在着重突出各自特长的基础上, 简述它们在化学上的若干应用动态。

## 2. 红外光谱的应用

回顾红外光谱技术的发展过程, 大致可分如下几个阶段: 1930 年制成了世界上第一台棱镜分光单光束手录式红外分光光度计; 1946 年制成棱镜分光双光束自动记录红外分光光度计, 40 年代中至 50 年代末, 仪器主要技术是采用棱镜分光和电子管放大线路, 即第一代红外光谱仪, 60—70 年代, 采用光栅分光及晶体管放大线路, 即第二代红外光谱仪; 70 年代以后, 为克服红外分光光度计在灵敏度和录谱速度等方面的局限性, 开发了以干涉调制为原理的付里叶变换 (FT) 红外光谱仪, 即第三代红外光谱仪, 二十余年的发展, 它几乎要取代了传统的色散型红外分光光度计。所以当今红外光谱的应用主要指的是 FTIR 技术的发展与应用。以下从四个方面来考察 FTIR 的应用:

**2.1 FTIR 联用技术的发展:** FTIR 联用技术首先从与色谱联用开始, 由于色谱本身的发展, 目前已有如下联用技术:

气相色谱—付里叶变换红外光谱 (GC/FTIR)

高效液相色谱—付里叶变换红外光谱 (HPLC/FTIR)

超临界流体色谱—付里叶变换红外光谱 (SFC/FTIR)

薄层色谱—付里叶变换红外光谱 (TLC/FTIR)

与其它技术联用的有, 热重分析—付里叶变换红外光谱 (TGA/FTIR)

这些联用技术都是为了满足各领域日益提出的众多应用要求而发展的, 每一种联用都有其自身的技术问题需解决, 限于篇幅下面仅以 TLC/FTIR, TGA/FTIR 为例简单介绍其应用情况。

TLC/FTIR: 众所周知, 薄层色谱法被广泛用于分离非挥发性的有机物, 早期对 TLC 洗脱物进行红外光谱分析是把色谱斑点括下来, 溶于适当溶剂中, 然后用红外液体池对该溶液进行分析, 显然, 这既费时, 操作不便, 且难免发生样品损失和污染, 因此必须采取联用技术。联用中首先要解决的问题是消除薄层色谱中固定相 (一般为硅胶和氧化铝) 对分析样品光谱的干扰, 因为它们有强的红外吸收。目前解决较好的是采用所谓“自动洗脱物转移法”其原理可用 Shafer 等<sup>1,2</sup>设计的洗脱物转移接口为例加以说明。将分离后的 TLC 板插入装有系列金属蕊丝的金属导轨组件中 (见图 4), 使其表现与金属蕊丝接触。导轨上排列着 58 个直径 1mm, 相互间隔 1.6mm 的样品杯, 每个杯中有一根金属蕊丝, 杯上端有 KBr 粉末。将组件放入溶剂皿上, 溶剂将色谱斑点带到 TLC 板上端, 分析物经金属蕊丝被转移到 KBr 粉末中, 并经空气吹扫而浓缩。整个转移过程完成后, 用漫反射方法测各馏份的 IR 谱。图 5 为采用类似原理分离一个三组份混合物的红外重建色谱及其紫外 (220nm) 检测的色谱图, 由图可见, 红外重建色谱图没有降低色谱的分辨。

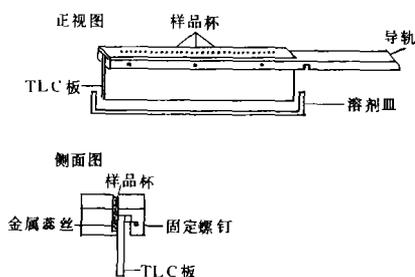


图 4 洗脱物转移接口装置 (部分)

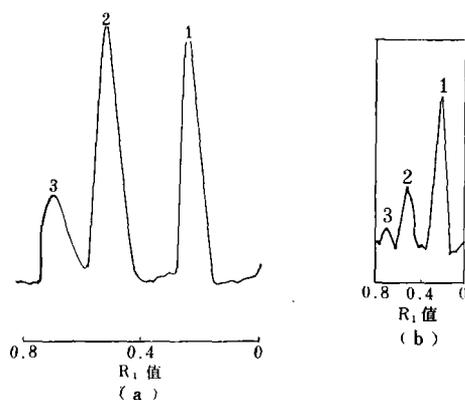


图 5 混合物 TLC/FTIR 分析的 UV (a) 和红外重建色谱图 (b)

1. 咖啡因 2. 非那西汀 3. 那可汀

TGA/FTIR: TGA 法是研究物质在受热过程中质量随温度 (或时间) 变化的一种方法, 通过质量的变化来解释热解过程乃至推断物质的结构, 所以是化学中被广泛应用的一种方法, 但如果能在受热过程中, 在监测质量变化的同时对被释放出来的物质进行定性分析, 这不仅可以提供多维的信息, 而且将大大提高研究结果的可靠性。TGA/FTIR 联用技术则是为满足这种应用要求而发展起来的, 实现这种联用的技术关键是设计一个联接热重分析仪与 FTIR 仪的接口 (包括传输线), 即一种红外气体流动池。最早的接口有使用常规气体池的, 也有使用 GC/FTIR 光管的, 不过光管一旦被污染, 就难于清洗。比较合理和方便的是设计专用接口。图 6 为这类接口的示意图。红外光束经  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  三面镜反射后射到检测器上, 这样可增加样品池的光程长度, 从而提高检测灵敏度。整个检测池置于绝热套中, 温度可调。Johnson 等<sup>[3]</sup>采用这种联用技术分析一种火药。图 7 为火药的热失重曲线。由图可见, 在 400℃ 以前存在两个失重过程, 主要失重出现在 200℃ 左右, 另一缓慢失重约在 360℃。图 8 为相应过程逸出气的在线红外光谱图。图 8 (a) 为 202℃ 时逸出气的 IR 谱。主要为: NO ( $1800-2000\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $2350$  和  $667\text{cm}^{-1}$ ), CO ( $2250-2050\text{cm}^{-1}$ )<sup>-1</sup> 及弱的醛类吸收谱带 ( $\sim 2750\text{cm}^{-1}$ )。图 8 (b) 为 360℃ 时逸出气的 IR 谱。图中醛类的  $\nu_{\text{CH}}$  和  $\nu_{\text{C=O}}$  谱带 ( $\sim 2750$  和  $1710\text{cm}^{-1}$ ) 已很明显。根据这些结果推断, 第一个失重过程主要是火药中硝化纤维与其它组分热解的结果, 而第二小失重过程则为火药中纸浆的分解引起的。

2.2 多功能附件的开发: 为了扩大红外光谱的应用范围, 不断开发出多种功能的附件。还在

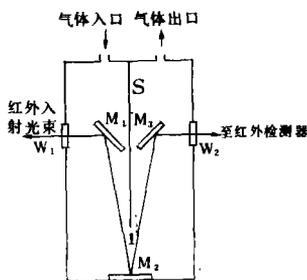


图6 TGA/FTIR 专用接口示意图

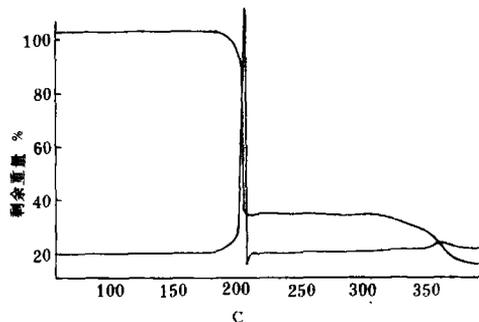


图7 火药的热失重曲线

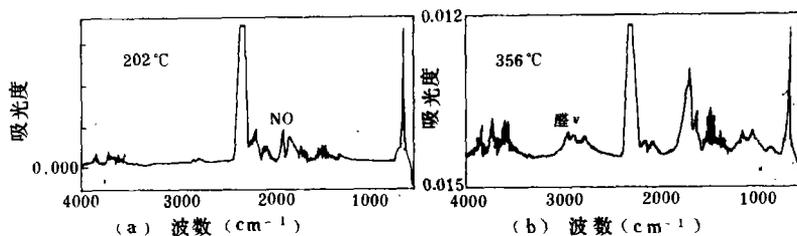


图8 火药在 202°C (a) 和 356°C (b) 时逸出气在线红外光谱图

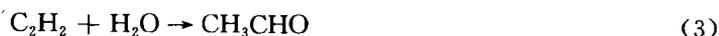
色散型红外分光光度计年代, 就已有许多附件, 如漫反射 (Diffuse Reflectance), 镜面反射 (Specular Reflectance), 反射吸收 (Reflection-Absorption) (以上三种技术统称为外反射技术), 衰减全反射 (Attenuated Total Reflection) (或称内反射), 偏振器, 光声探测器, 变温附件等。随着 FTIR 技术的问世与蓬勃发展, 大大提高了测试的灵敏度与速度。随之而来又开发新的附件, 如红外显微镜 (尽管早期也有过显微红外分光光度计, 但终究因色散型仪器本身的局限而使显微红外技术成效甚少), 扫描红外探针, 时间分辨光谱附件, 甚至付里叶变换拉曼光谱附件 (当然也有单独的 FT-Raman 光谱仪)。要在短短一篇文章中介绍如此众多功能的附件及其应用是不可能的, 但幸运的是有一本介绍近代付里叶变换红外光谱技术及应用的大型书籍可供参考<sup>[4]</sup>。这里笔者仅结合自己的研究工作, 介绍原位变温红外光谱技术在化学反应过程中的某些应用, 同时简单叙述红外显微镜的应用。

**原位变温红外光谱:** 我们在研究化学反应历程的过程中曾自行设计了一套原位变温红外光谱法监测气-固化学反应的装置<sup>[5]</sup>, 并利用它研究一类过渡金属三核羧酸配合物在不同系统中的反应行为。实验表明, 当配合物在一定的温度条件下失去部分配体后所得的活性物种, 能活化某些小分子进行化学反应。图 9 为  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_2\text{CH}]$  (表示为  $[\text{Cr}_3\text{F}]$ ) 在  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  系统中原位升温反应所得气相产物的红外光谱图<sup>[6]</sup>, 如图 9 所示, 约从 150°C 起, 系统中检测到甲酸蒸气谱 (图 9: 4~7), 其强度随温度上升先是增加, 后下降, 最后约在 250°C 时消失, 这是  $[\text{Cr}_3\text{F}]$  脱端配位甲酸基及后者热解的结果, 约 200°C 时 CO 和  $\text{CO}_2$  出现了 (图 9: 5~9), 说明从 200°C 开始, 甲酸进行了如下反应:



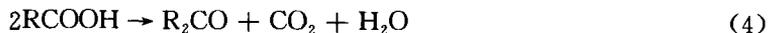
当温度升至 220°C, 系统中出现了乙烯 (图 9-6~9), 250°C 明显检测到乙醛 (因为它的峰与甲酸的峰靠近, 所以很可能在更低的温度下就产生了乙醛) (图 9: 7~9)。这个实验提示, 可

能在热解过程的某阶段,  $[\text{Cr}_3\text{F}]$  失去部分配体后的活性碎片能活化乙炔进行如下加反应,



反应 (2) 的氢源来自反应 (1)。

采用类似的方法我们还研究了通式为  $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O} \dots$ , 其中  $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ , 系列配合物在氮中的反应行为, 发现其活性碎片能活化羧酸进行脱羧制酮反应<sup>[7]</sup>, 即



红外显微镜的应用: 顾名思义, 红外显微镜是为了解决微量固体样品的特殊测试要求而不断推陈出新发展起来的。它具有灵敏度高, 吸光度准确, 制样简便及无损检测等特点, 适于样品的微区(可以小至  $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ )及微量分析(检测限  $10^{-9}$ 克有时达  $\text{pg}$ 级), 因此在法庭科学, 多层聚合物或复合材料的剖析, 微小颗粒或微小斑点的 IR 光谱测定, 动植物组织...等方面获得越来越广泛的应用。例如林林等<sup>[8]</sup>利用红外显微镜结合超薄切片机对四层复合薄膜材料进行了红外光谱分析(图 10), 图中(a)分别为四层材料的 IR 谱, (b)的上图为其第三层的差谱, 下图为从谱库中检索到的标准谱。检索结果, 第三层材料的成分为聚酰胺, 又如, 图 11 为蜜蜂和蛾翅膀( $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ )的显微红外光谱<sup>[8]</sup>, 窄一看, 两者很相似(图 11(a)), 但仔细分析  $3100-2800\text{cm}^{-1}$ 波段[见图 11(b)], 则发现蛾翅膀中  $-\text{CH}_2-$ 谱带( $2920, 2851\text{cm}^{-1}$ )强度高于蜜蜂的相应值。这说明两种昆虫翅膀中的有机分子链的组成不同。

**2.3 计算机在 FTIR 光谱中的应用:** 随着计算机技术的蓬勃发展, 它已进入现代科技各个领域。在红外光谱中, 由计算机进行光谱数据的自动采集与处理, 仪器的控制与操作已成为现代红外光谱仪的不可缺少的组成部份。由于计算机硬件及软件技术的迅速发展, 目前已建立了许多大型红外光谱数据库及小型专用谱库可供联机检索。所有这一切已大大提高了分析工作的效率。但要利用计算机检索技术对世界上数以百万计且与日俱增的化合物进行定性及结构分析, 必然受到谱库存储量及数据质量的制约与限制。必须研究一种不依赖于任何标准数据库的谱图解析方法。犹如一个经验丰富的红外光谱专家, 从谱带的基本信息(特征频率, 峰

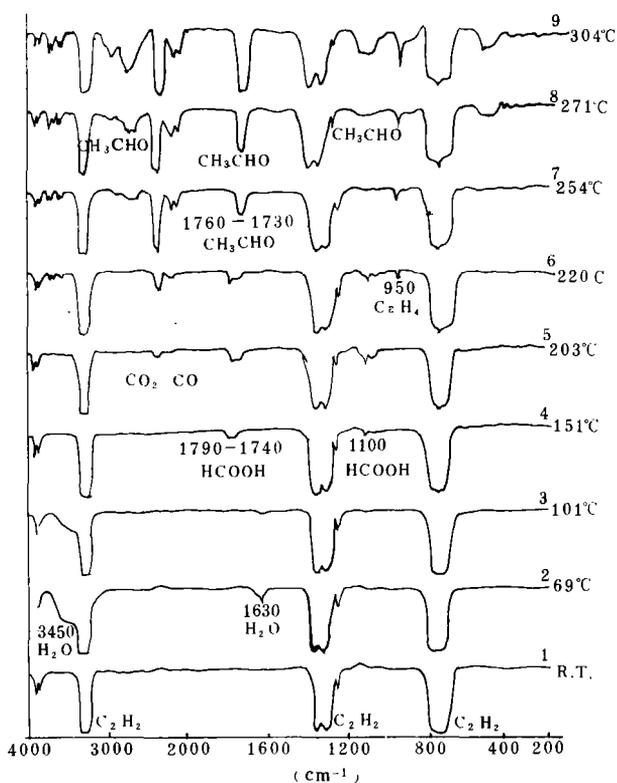


图 9  $(\text{Cr}_3\text{FF})$  在乙炔水汽系统中原位变温所得气相产物的红外光谱

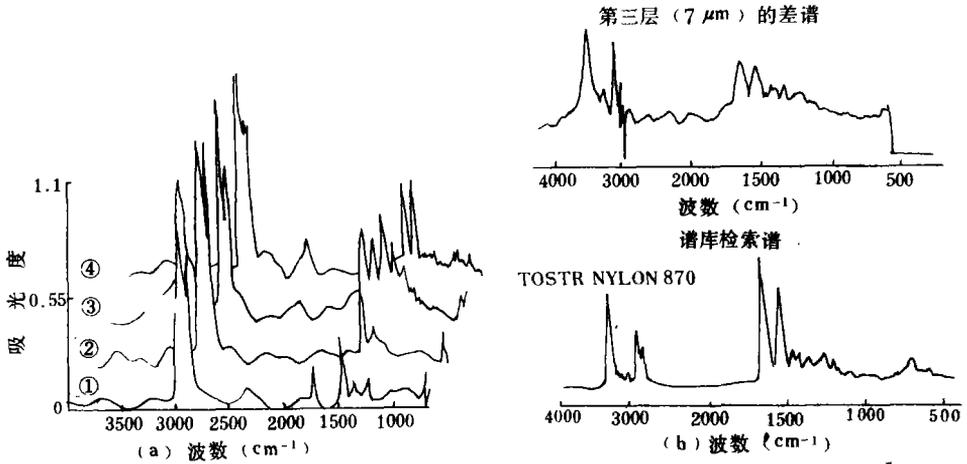


图 10 四层聚合物薄膜的红外光谱分析

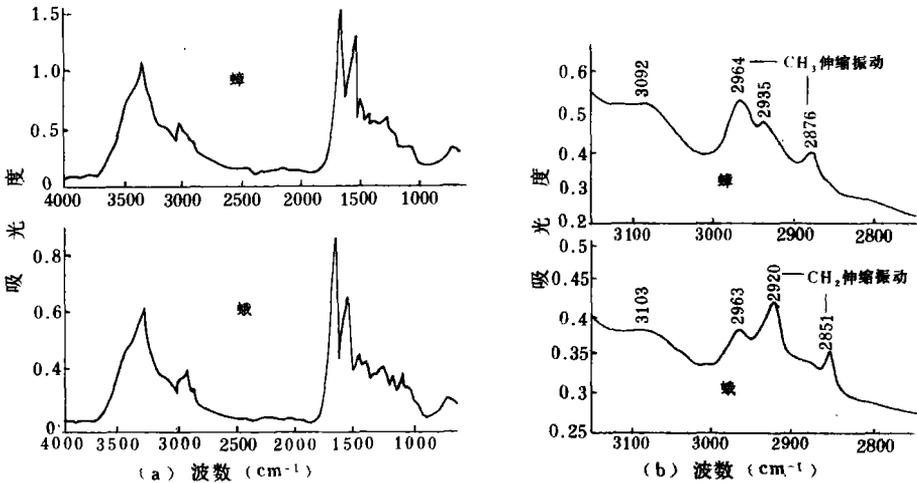


图 11 两种昆虫翅膀的红外光谱

形及峰强) 出发, 依据已总结出的光谱与分子结构之间的关系与规律, 对未知物的官能团及结构进行推理分析。这就是当前光谱工作者与计算机工作者致力开发的计算机辅助谱图解析与人工智能技术。再进一步, 必须利用多种光谱数据和其它化学信息, 发展与完善对鉴定化学结构更有效的计算机专家系统。

一种初步的人工智能技术是模式识别方法<sup>[4,9-12]</sup>。它是利用计算机对各种模式, 例如峰位, 峰强, 峰形, 熔点, 沸点等进行描述和分类, 从中找出规律以实现识别它们的目的。在模式识别中首先要有一个“学习”过程, 它的作用是建立化合物的光谱特征(如吸收频率)与结构信息(如官能团)之间的关系。为达此目的必须选择一定数量具有代表性的参考光谱数据, 组成一个“训练集”。计算机对“训练集”中代表各类化合物的点(模式)在超空间中的分布进行分析, 经数学统计运算, 找出它们在 n 维空间的分布规律, 求得判别化合物类别的判别函数。例如, 刘布鸣等<sup>[23]</sup>建立的一个区分羰基类和炔基类化合物的简单模式识别系统, 羧

基类以  $1700\text{cm}^{-1}[\nu(\text{C}=\text{O})]$ , 炔基类以  $3300\text{cm}^{-1}[\nu(\text{C}-\text{H})]$  频率为模式。在这个二维空间中进行一批标准光谱数据(训练集)的统计运算, 最后得到了一条直线的判别函数, 这条直线将两类化合物在平面上分开, 如图 12 所示, 其中 A 区为羰基类, B 区为炔基类, 坐标表示各自的频率值。判别未知物时, 只需输入其频率值, 计算机即可确定它落在何区, 从而确定未知物的类别。若要进行多元分类时, 要连续使用上述的二元分类器, 形成一个“判别树”, 通过多次配对比较, 方可实现类别归属。

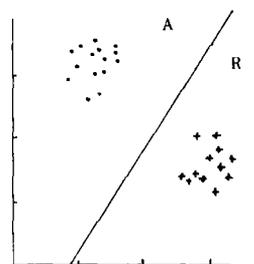


图 12 二维模式识别示意图

模式识别只用于判断化合物中是否含有某种基团, 还仅是较简单的化合物分类。因此必须开发计算机辅助红外谱图解析程序。完全模仿光谱工作者从未知物的光谱数据入手, 推测可能存在的结构单元, 再配合其它结构信息达到最终确定分子结构的目的。这种软件不需要计算机存储大量标准红外光谱数据, 而是基于人们已积累的大量特征频率与化学结构单元之间的相关表, 对未知物光谱数据进行逻辑判断和推理, 最后给出各种可能存在的基团及结构单元, 并按可能性的大小顺序列表输出。Woodruff 等提出的 PAIRS (Program for the Analysis of Infrared Spectra) 程序具有一定代表性<sup>[14,15]</sup>, 在此不详述了。

单依靠计算机辅助红外谱图解析只能提供分子官能团信息, 不能给出分子量, 分子式, 各结构单元的定量关系和连接方式等其它结构信息。而这些信息又往往是其它谱学手段, 如质谱 (MS), 核磁共振 (NMR) 等的长处。因此只有把多种谱学数据联合应用, 互相取长补短, 才能得到更完整, 更可靠的结构单元信息。目前已有一些应用多光谱数据的实例<sup>[16-18]</sup>。但还只能处理一些简单的有机化合物, 对于  $>C_{20}$  的大分子的结构解析, 尚无能为力。因此继续发展利用多种光谱数据的化学结构分析的计算机专家系统是当前 FTIR 领域人工智能技术的主攻方向。

#### 2.4 其它方面的应用: 举例介绍遥感付里叶变换红外光谱和高压红外光谱法的应用。

遥感 FTIR: 遥感 FTIR 法主要用于环境污染物, 如工业排放气体, 燃油发动机尾气的监测, 固体推进剂燃烧的研究, 森林火灾的报警, 热气体温度的遥测或某些特殊红外辐射源 (如飞机, 导弹等) 红外光谱绝对能量分布的测量等。它是一种很有潜力的分析测试技术, 对环保, 航天, 军事等都有重要价值。它的测量方法主要分主动式和被动式两种。主动式需在待测对象的一端置一红外光源, 另一端为 FTIR 仪, 后者测量目标气体对红外光源能量的吸收光谱。被动式则由 FTIR 光谱仪遥测目标气体自身辐射的红外光谱。一般说, 主动式的灵敏度较高, 受背景干扰较小, 而被动式则便于操作。下面仅举例说明其应用。王俊德等<sup>[19]</sup>采用遥感 FTIR 分析了水上摩托快艇的尾气, 图 13 为其吸收光谱。测试时使用 Globar 作参考光源, 吸收光程  $\sim 30\text{mm}$ , 出气口尾气温度为  $354\text{K}$ , 船与光谱仪的距离  $\sim 10$  米。由图可见, 尾气主要成份为: 甲醇 ( $3708, 3669, 2977-2872, 1349, 1055, 1033$  和  $1005\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $\sim 2360\text{cm}^{-1}$  处的二个谱带) 和  $\text{CO}$  ( $\sim 2165$  处的二个谱带)。作者还定量分析了通常和加力情况下尾气各组份的含量。通过这个例子, 可看出遥感 FTIR 光谱法的应用潜力。

高压 FTIR: 高压红外光谱法是一个特殊且重要的研究方法, 是研究高压条件下, 红外光谱与物质结构之间关系的有力手段。该方法的关键技术, 一是设计一个能产生高压的样品池, 二是选择制作该池的材料。美国国家标准局设计的金刚石顶砧池 (Diamond Anvil Cell, 简称 DAC) 能满足上述两条件, 是高压红外光谱的主要高压池。若为监测反应历程, 则须设计能

耐不同压力的高压原位反应池。高压红外光谱研究的领域有:地球化学,地球物理,法科医学,高聚物,催化,生物化学和生物物理等。下面举一例子说明高压 FTIR 在研究催化方面应用。

Arakawa 等<sup>[20]</sup>用高压原位反应池直接监测 Rh-Mn-Li/SiO<sub>2</sub> 催化剂对 H<sub>2</sub>/CO=2/1 混合气的 C<sub>2</sub> 催化反应。测定不同压力,温度和时间条件下的红外光谱(设为 A 组),然后测在相同条件下但没有催化剂的红外光谱作为空白对照(设为 B 组)。由 A 系列光谱减去 B 系列光谱,得催化反应产物的原位红外光谱(示于图 14)。图中出现两类醋酸的羰基伸缩振动,第一类为 1579 和 1444cm<sup>-1</sup>,它们与 Mn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 的相应谱带一致;第二类为 1745 和 1444cm<sup>-1</sup>,它们与吸附在 SiO<sub>2</sub> 或 Li 上的 CH-COO<sup>-</sup> 的吸收峰相近。由此推测, H<sub>2</sub> 和 CO 生成 C<sub>2</sub> 化合物是在 Mn 或 Li 的位置生成的。从这个例子可见,采用高压 FTIR 可方便地研究最佳催化剂组成,最佳反应条件以及催化动力学等是毋庸置疑的。

### 3. 拉曼光谱的应用

回顾拉曼光谱的发展史,应追溯到 1923 年。当时 Smecal 从理论上预言光的非弹性散射。1928 年印度物理学家 C. V. Raman 在研究液体苯的散射光谱时,首先从实验上发现这种效应,为纪念他称之为拉曼效应,几乎同时,苏联物理学家朗茨伯格和曼德尔斯坦姆在研究石英的散射光谱时也发现这现象,所以拉曼光谱在苏联称为联合散射光谱。从 1928—1945 年的 17 年间,拉曼光谱在化学研究中起着重要的作用。从 1946 年以后的十余年中,由于红外光谱技术发展很快,人们从红外光谱获得分子振动光谱的信息远比拉曼光谱方便。所以直到五十年代末,拉曼光谱技术处于停滞状态。六十年代初,随着激光技术的迅速发展,人们采用激光光源代替传统的汞弧光源,使拉曼光谱技术得以复兴并飞快发展起来。由于作为激光光源的激光器(如 Ar<sup>+</sup>, Kr<sup>+</sup>, He-Ne 等激光器)都是使用在可见光区。所以传统的拉曼光谱仪均是色散型的仪器,然而遗憾的是,绝大多数化合物都发荧光,这大大干扰了它们的拉曼光谱测量。使拉曼光谱的普及应用受到限制。为了克服这个困难,近年来开发了以近红外激光器(Nd:YAG 激光器)为激发光源的付里叶变换拉曼光谱仪(FT-Raman)。开始它是作为 FTIR 光谱仪的附件形式出现。九十年代初则制造出专用的 FT-Raman 光谱仪。尽管 FT-Raman 光谱仪在解决样品发荧光问题上比传统色散型激光拉曼光谱仪优越得多,但在某些方面,如共振拉曼效应等,比起后者又显逊色。两类拉曼光谱仪各有千秋(此不作

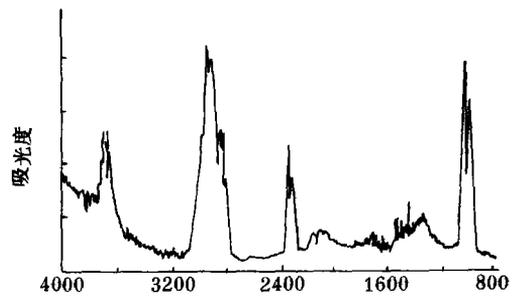


图 13 在通常状况下,摩托快修尾气的吸收光谱图,分辨率为 4cm<sup>-1</sup>

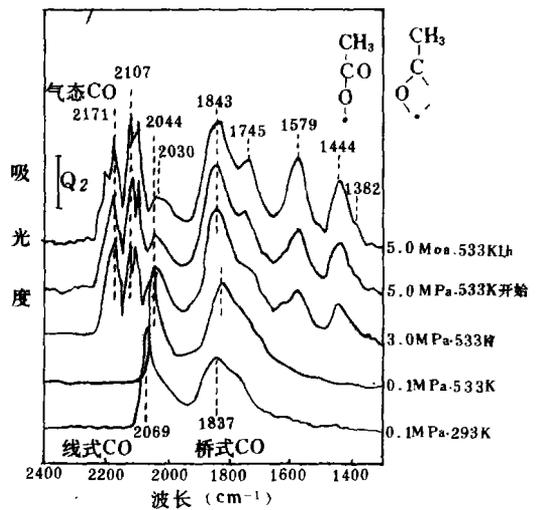


图 14 混和气体的催化反应的原位红外光谱图  
Rh, Mn, Li=1.0; 0.08; 0.6; Rh 含量为 4.7%重量; H<sub>2</sub>/CO=2/1

详细对比), 因此在当前的实际应用中都在发挥各自的作用。

如前所述, 拉曼光谱和红外光谱同属分子振动光谱范畴, 在化学领域的研究对象也大致相同, 因此它们的应用领域也相类似, 许多用于 FTIR 的技术同样亦可用于 Raman。所以本文仅就拉曼光谱具有特色之处, 举例说明其应用。拉曼光谱技术突出的特长有: 它能在远距离条件下对体系进行原位研究, 能够利用光导纤维进行有害环境下的分析, 利用拉曼微探针能提供高度空间分辨的微区分析。此外, 聚合物及水溶液体系 (如生物体系) 则一直是拉曼技术的专长所在。还有共振拉曼及表面增强拉曼更是拉曼光谱的独特效应, 下面就围绕这些特长, 举例说明之。

**3.1 高分子材料方面的应用:** 如上所述, 分子中的 C—C 及 C=C 等非极性键的振动是强的拉曼谱带, 弱的红外谱带, 因此拉曼光谱是研究高分子材料的得心应手工具。由于 C—C 键存在相互耦合作用而引起高聚物构象的变化, 而且 C—C 骨架频率对构象变化相当敏感, 这正是研究分子取向, 分子间相互作用及高分子结晶度等的有利因素<sup>[21,22]</sup>。此外, 由于光导纤维取样技术的应用, 可实现非接触原位监测研究。例如 Williams 等<sup>[23]</sup>设计了一种光导纤维探针 (图 15)。从 Nd:YAG 激光器发出的激光通过一个微调定位器 (以减少能量损失) 进入光导纤维。这里激发光子的输入光导纤维和收集散射光的光导纤维捆在一起。中心的一根光导纤维传送激光束并发散地照射到样品上 (防止样品过热, 周围的光导纤维象透镜一样收集散射光。收集光导纤维束的另一端与仪器的 J 光阑联接。利用此装置, 他们在反应过程中原位测定了苯乙烯和部份聚合苯乙烯的 FT-Raman 光谱 (图 16)。由图可见, 部份聚合苯乙烯中  $1640\text{cm}^{-1}$  ( $V_{C=C}$ ) 的相对强度明显下降, 这是乙烯基减少之故, 根据  $V_{C=C}$  的这个变化来实时了解聚合反应进行的程度。

**3.2 生物化学中的应用:** 构成生物的基本单元是核酸, 蛋白质及其酶和生物膜。要研究这些分子的组成, 构象和分子间的相互作用, 用 X-射线衍射法不行, 用红外光谱法也几乎无法做到, 因为生物分子活动的自然环境是水溶液。水的 Raman 散射极弱, 是理想的研究介质。特别在引进共振拉曼探针技术后, 有激光光束小, 样品量需要少的优点, 使得激光拉曼光谱成为生物化学, 生物物理研究中的理想手段。下面介绍生物膜研究一例。

由于条件不同, 生物膜的构造可分为平面型, 囊状型和不规则型三种, 它们的拉曼光谱亦有差异。图 17 为二棕榈酸磷酸胆碱膜的结构和拉曼光谱图。碳链中 C—C 的伸缩振动谱带

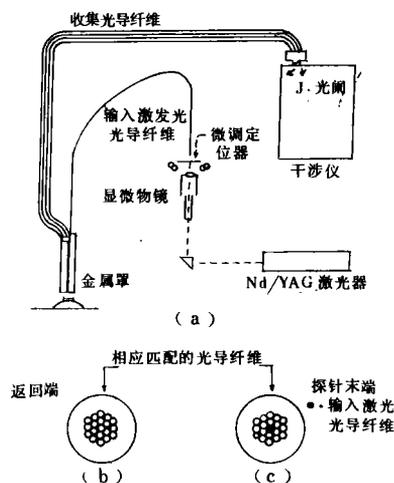


图 15 FT-Raman 光谱仪光导纤维取  
样示意图

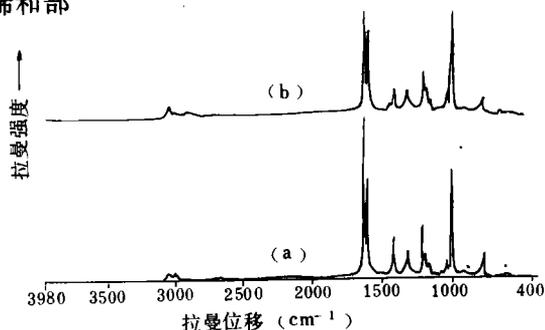


图 16 苯乙烯

- (a) 部分聚合的苯乙烯  
(b) FT-Raman 光谱

在  $1090$  和  $1133\text{cm}^{-1}$ 。当加热到  $40^\circ\text{C}$  时, 强度比  $I_{1090}/I_{1133}$  发生突变。表明结构由平面型变为不规则型。 $V_{C-H}$  与结构也有关系, 平面型的  $2890\text{cm}^{-1}$  谱带较  $2850\text{cm}^{-1}$  谱带强, 囊状型的这两个谱带的强度相近, 而不规则型的相应强度则相反。根据拉曼光谱的这些差别, 可方便地确定生物膜的构造。

### 3.3 共振增强和表面增强拉曼光谱:

当激发光的频率接近或等于样品的电子吸收谱带的频率时, 会发生所谓共振拉曼效应 (Resonance Raman Effect, 简称 RR), 其结果使样品的拉曼散射强度比常规拉曼散射强度大  $10^4 \sim 10^6$  倍。因此大大提高分析的灵敏度。这技术对研究有色样品和低浓度的生化样品特别有用<sup>[24]</sup>。例如 Clark<sup>[25]</sup> 对深色簇化合物  $[\text{NEt}_4]_2[(\Phi\text{S})_2\text{FeS}_2\text{MoS}_2]$  的谱带进行归属, 当用  $647.1\text{nm}$  激光激发时, 它的  $488\text{cm}^{-1}$  振动谱带明显增强 (图 18-a)。该簇合物的紫外可见光谱约在  $610\text{nm}$  处有一宽电子谱带, 它是由  $S_1 \rightarrow \text{Mo}$  的电荷迁移 ( $S_1$  为端基硫)。据此分析,  $488\text{cm}^{-1}$  谱带应与  $S_1$ -Mo 键相关, 通过研究, 确证  $488\text{cm}^{-1}$  是由  $\text{Mo}-S_1$  伸缩振动引起的。所以 RR 对谱带的实验归属也是很有用的。

70 年代中期, 科学家们发现, 吸附在银电极表面上的吡啶分子的拉曼散射强度比普通吡啶分子增加了一百万倍 ( $10^6$ ), 立刻引起了轰动。这种巨大的表面增强拉曼散射效应 (Surface Enhanced Raman Scattering, 简称 SERS), 很快得到广泛应用<sup>[26,27]</sup>, Hudson 等<sup>[26]</sup> 将银的悬浮液涂在铝箔或玻璃表面, 快速干燥后, 将此基板插入  $0.01\text{M}$  的  $2, 2'$ -联吡啶水溶液中 ( $0.1\text{M}$  KCl)。测得其表面增强 FT-Raman 光谱, 示于图 19。显然这是一张高质量的拉曼光谱图。

3.4 医疗方面的应用: 由于近红外光波能穿透人的表皮组织几百微米, 因此 FT-Raman 光谱提供了一种诊断表皮下病变的手段。例如 Rava 等<sup>[28]</sup> 首次发表了正常人及病人主动脉的 FT-Raman 光谱, 示于图 20。由图可见, 正常人主动脉在  $1669$  和  $1452\text{cm}^{-1}$  有谱带, 它们分别归属于酰胺 I 和碳氢的弯曲振动。病人粥样硬化的动脉, 其  $1452\text{cm}^{-1}$  谱带的强度明显增加。

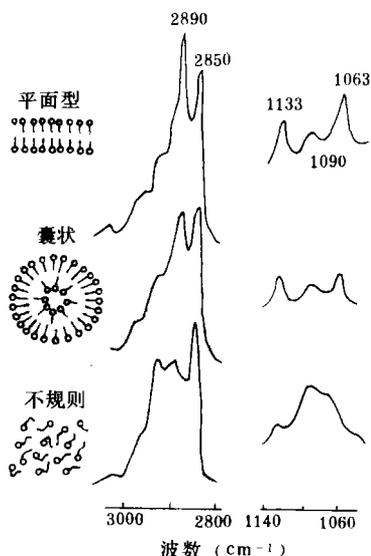


图 17 二棕榈酰磷酸胆碱膜的二维构型和拉曼光谱

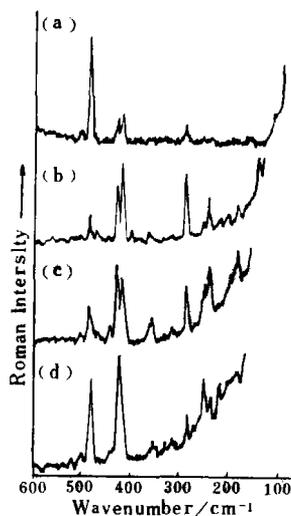


图 18  $[\text{NEt}_4]_2[(\text{phs})_2\text{FeS}_2\text{MoS}_2]$  在  $80\text{K}$  用不同激发频率激发的共振拉曼光谱:

(a)  $647.1$ , (b)  $568.2$ , (c)  $514.5$ , (d)  $488\text{nm}$

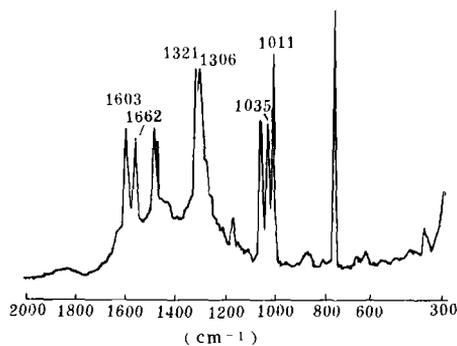
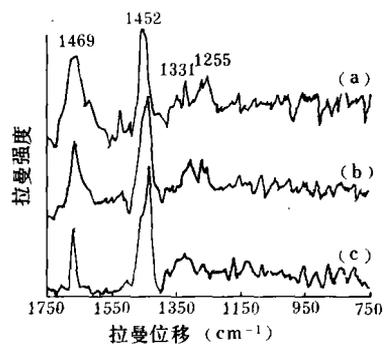


图 19 2, 2'-联吡啶表面增强傅里叶变换拉曼光谱

图 20 (a) 正常人主动脉部位 FT-Raman 光谱  
(b) 病人主动脉部位 FT-Raman 光谱  
(c) 胆固醇的 FT-Raman 光谱

这个例子说明, FT-Raman 光谱技术是一种新的从分子水平上了解疾病的研究手段。如果结合光纤探针, 那么在人体内部原位分析及诊断疾病是完全可能的。

最后, 必须说明的是, 和红外光谱一样, 拉曼光谱也开发了许多不同功能的附件, 诸如偏振拉曼, 显微拉曼, 与薄层色谱联用等。从技术角度看, 它们都有各自特殊的技术关键, 但从应用角度讲, 它们与红外光谱十分相似, 因此不一一赘述。

### 参考文献

1. Shafer K H et al. Anal. Chem., 1986; 58 : 2708
2. Shafer K H et al. Am. Lab., 1988; 10 : 142
3. Johnson J et al. Am. Lab., 1991; Jan, 37
4. 吴瑾光主编. 近代付里叶变换红外光谱技术及应用. 科学技术文献出版社, 北京, 1994 年
5. 张琳娜等, 物构所通讯, 1980, 2 : 71
6. Xie W W et al., Appl. Spectrosc., 1993; 47 : 1183
7. 谢清山, “若干三核异价羧酸配合物的合成, 结构, 谱学及反应行为的原位红外光谱研究”, 中国科学院理学硕士论文, 1994
8. 林林等, 实用付里叶变换红外光谱学, 1991 : 109
9. Chien Y T. Interactive Pattern Recognition. Dekker, New York, 1978
10. Jurs P C. Science, 1986; 232 : 1219
11. Jurs P C et al., Chemical Applications of Pattern Recognition. Wiley, New York, 1975
12. Woodruff H B et al. Appl. Spectrosc., 1976; 30 : 213
13. 刘布鸣等. 自然杂志, 1986; 8 (7) : 519
14. Woodruff H B et al. Anal. Chem., 1980; 52 : 2321
15. Woodruff H B et al. Anal. Chem. Acta, 1981; 133 : 545
16. Hewlett Packard. HPGC/IRD/MSD Systems Combining the HP 5956A IRD with Mass Selective Detectors. Publ. No. 23-5956-4121, 1988
17. 胡鑫尧等. 计算机在分析化学中的应用. 清华大学出版社, 1982 : 214
18. Sasaki S et al. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 1978; 18 : 211
19. Wang J D et al. Anal. Chim. Acta, 1993; 277 : 153

(下转第 275 页)

表1 分析方法的重现性和回收率

元素	单次测定值 (%)		平均值±标准差 (%)	变异系数 (%)	加入量 (μg)	测得量 (μg)	回收率 (%)
Pb	0.062	0.060	0.061±0.016	2.6	3.0	2.89	96
	0.059	0.061					
Ca	4.75	4.73	4.74±0.055	1.2	250	243	97
	4.68	4.70					
Ba	0.11	0.10	0.10±0.010	10.0	5.0	4.89	98
	0.09	0.09					

## 参考文献

- 4.1. 山西省化工研究所编.《塑料橡胶加工助剂》. 化学工业出版社, 1983
- 4.2. 吴敦虎等. 分析测试通报. 1988; 7 (4); 60~62
- 4.3. 穆家鹏编译. 原子吸收分析方法手册. 原子能出版社, 1989
- 4.4. 瞿永信主编. 现代食品分析手册. 北京大学出版社, 1988

## Determination of Ca, Pb, Ba in Plastic by ICP-AES

Lu Xianyong      Liu Yisheng      Lin Xiuhua

(Fujian Inst. of Test. Tech., Fuzhou 350003)

**Abstract** Determination of Ca, Pb, Ba in plastic by ICP-AES was described. This method was simple and convenient. The RSD was 1.2~10.0% and the recovery was 96~98%.

**Keywords:** ICP-AES, plastic, Ca, Pb, Ba.

(上接第 271 页)

20. Arakawa H et al. Appl. Spectrosc., 1986; 40: 884
21. Koenig J L Appl. Spectrosc. Rev., 1971; 4: 233
22. Gerrad D L et al. Appl. Spectrosc., Rev., 1986; 22: 251
23. Williams K P J. J. Raman Spectrosc., 1990; 21: 147
24. Carry P R Biochemical Applications of Raman and Resonance Raman Spectroscopies. Academic Press, 1982
25. Clark R J H et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983; 2299
26. Hudson M et al. Spectrochim. Acta, 1991; 47A (9/10): 1467
27. Sockalingum D et al. Spectrochim. Acta, 1991; 17A (9/10): 509
28. Rava R P et al. Spectrochim. Acta, 1991; 47A (3/4): 509
29. Ferraro J R et al. Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Industrial and Laboratory Chemical Analysis. Academic Press. Inc., 1990