

前 言

本标准是等效采用日本工业标准 JIS K 0117:2000《红外光谱分析方法通则》对 GB/T 6040—1985《化工产品用红外光谱定量分析方法通则》的修订。

本标准与 JIS K 0117:2000 在编写规则及格式上有些差异。

本标准与 GB/T 6040—1985 的主要差异:采用 JIS K 0117:2000 将标准名称由《化工产品用红外光谱定量分析方法通则》修改为《红外光谱分析方法通则》;增加了引用标准和定性分析等内容。

本标准从实施之日起,同时替代 GB/T 6040—1985。

本标准由原国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司北京化工研究院。

本标准主要起草人:赵梅君、张颖。

本标准于 1985 年 5 月首次发布。

本标准委托全国化学标准化技术委员会有机分会负责解释。



中华人民共和国国家标准

GB/T 6040—2002

红外光谱分析方法通则

代替 GB/T 6040—1985

General rules for infrared analysis

1 范围

本标准规定了用红外光谱仪吸收光谱法定性或定量分析有机物及无机物的通用规则。
本标准适用于波数范围为 $4\ 000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ (波长 $2.5\ \mu\text{m}\sim 25\ \mu\text{m}$) 的红外光谱分析。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 7764—2001 橡胶鉴定 红外光谱法

GB/T 14666—1993 分析化学术语

3 定义

本标准涉及的主要用语的定义除了 GB/T 14666 中所规定的之外,还包括下列定义:

3.1 透过率 transmittance

透过样品的辐射能与入射的辐射能之比。

3.2 基线 baseline

在吸收光谱上,按一定方式绘制的直线或曲线,用它来表示吸收带不存在时的背景吸收曲线。

3.3 样品厚度 sample thickness

辐射光束在样品中通过的距离,通常以厘米为单位。

3.4 标准样品 standard sample

作为标准用的已知组成的物质,其化学结构和分析波长与被测物质一致或非常接近。

3.5 干涉图形 interferogram

利用迈克尔逊干涉仪得到的信号,以横轴为光的光程差,纵轴为光的强度所显示的图形。

3.6 变迹函数 apodization

为了减少因干涉仪的扫描距离有限而产生的复原光谱的畸变,在干涉图形上进行适当参数重叠的数学操作。

3.7 K-M 变换 kubelka-munk transformation

把漫反射法测定的光谱变换成吸收光谱的方法。

3.8 K-K 变换 kramers-kroning transformation

把测定的正反射光谱变换成吸收光谱的方法。

3.9 正反射法 specular reflection method

用样品表面光的正反射(镜面反射)测定反射光的方法。由于与反射率相关,修正光谱时必须进行变换。

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 2002-09-24 批准

2003-04-01 实施

3.10 衰减全反射(ATR)法 attenuated total reflection method

对于高吸收样品或样品表面的测定方法,红外光以大于临界角的角度入射到紧贴在样品表面的高折射指数晶体时,由于样品折光指数低于晶体,发生全反射,红外光只进入样品极浅的表层,只有某些频率被吸收,测量这一被衰减了的辐射即得到样品的衰减全反射光谱。

3.11 电比率法 electric ratio method

在多光束红外光谱仪中,对样品光束与参比光束的光通量的电信号进行比较的方法。

4 仪器装置

4.1 仪器的概要

通常使用的红外光谱仪的构成如图 1、图 2 和图 3 所示。红外光谱仪按照测光方式大致可以分为:具有傅立叶变换方式的傅立叶变换红外光谱仪和分光方式的色散型红外光谱仪。

图 1 所示为傅立叶变换红外光谱仪的构成,由光源、样品室、测光部分(干涉仪、检测器、放大器、A/D 变换器、脉冲信号发生器)、傅立叶变换、数据处理、显示记录等部分组成。图 2 所示为测光方式使用光学零位法的色散型红外光谱仪的构成,由光源、样品室、分光测光部分(减光器、扇型旋转镜、分光器、检测器、放大器)、数据处理、显示记录等部分组成。图 3 所示为使用电比率法的色散型红外光谱仪的构成,由光源、样品室、分光测光部分(扇型旋转镜、分光器、检测器、放大器、计算器)、数据处理、显示记录等部分组成。

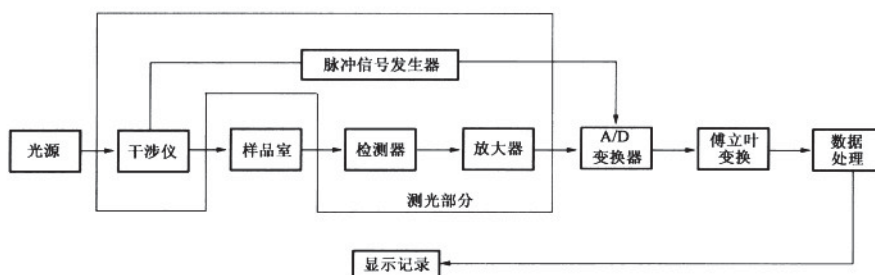


图 1 傅立叶变换型红外光谱仪构成示意图

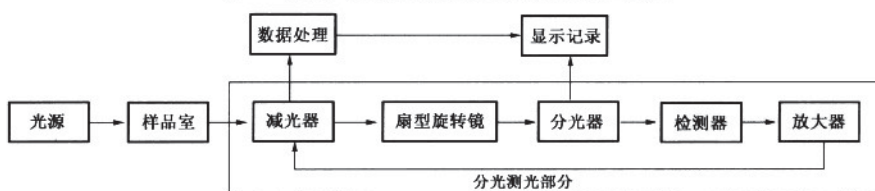


图 2 色散型红外光谱仪(光学零位法)构成示意图

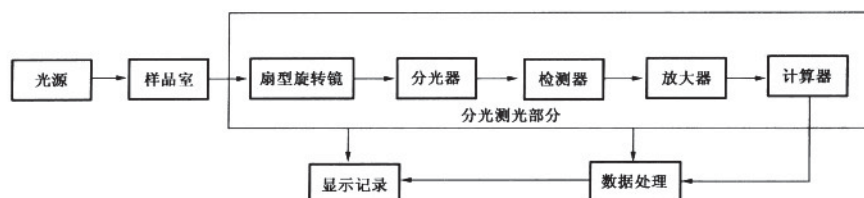


图 3 色散型红外光谱仪(电比率法)构成示意图

4.2 红外光谱仪

4.2.1 傅立叶变换红外光谱仪

4.2.1.1 光源 光源由光源用发射体、光源用电源等组成。

a) 光源发射体使用碳化硅、镍铬合金、陶瓷等发射材料,目的是发射稳定的红外线。

b) 光源用电源向光源提供稳定的电压和电流。

4.2.1.2 样品室 样品室由样品池、样品架、可组装附件的样品架组成。傅立叶变换红外光谱仪通常是单光束光谱仪,光路中设置一个样品架。多光束红外光谱仪在样品光路和参比光路分别设置样品架。

4.2.1.3 测光部分 测光部分由干涉仪、检测器、放大器、A/D 变换器、脉冲信号发生器等组成。

a) 干涉仪 一般使用迈克尔逊干涉仪,其光学系统如图 4 所示。

b) 检测器 根据入射光的强度转换成电信号,使用热电型检测器、半导体检测器、光声检测器等。

c) 放大器 放大检测器传出的模拟信号,使以后的信号处理系统处理方便。

d) A/D 变换器 为了使放大器的信号储存在计算机的存储器中,把模拟信号变为数字信号。

e) 脉冲信号发生器 测定干涉图形时作为脉冲使用,通常使用氦氖激光。

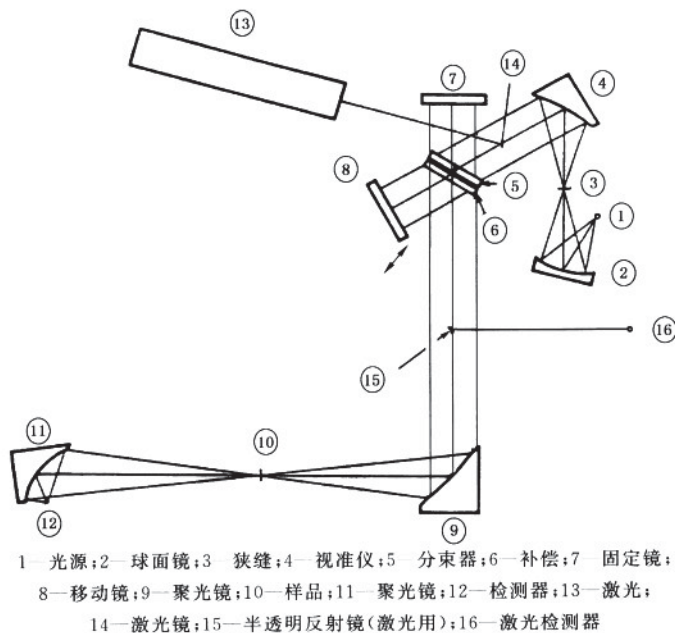


图 4 迈克尔逊干涉仪光学系统示意图

4.2.1.4 傅立叶变换 数字化的干涉图形经过傅立叶变换变化成光谱。

4.2.1.5 数据处理 对得到的数据,进行透过率吸光度变换、峰检测、定量计算、光谱差计算、基线校正、K-M 变换、K-K 变换、光谱数据检索等处理。

4.2.1.6 显示记录 在屏幕上显示分析结果、数据处理结果,由显示器、记录器组成。

4.2.2 色散型红外光谱仪

4.2.2.1 光源 同 4.2.1.1。

4.2.2.2 样品室 样品室由样品池、样品架、可组装附件的样品架组成。色散型红外光谱仪通常是双光束光谱仪,样品光路和参比光路分别设置样品架。

4.2.2.3 分光测光部分 由减光器、分光器、检测器、放大器、演算器等组成。色散型红外光谱仪(光学零位法)的光学系统如图 5 所示。

- a) 减光器 光学零位法中,为减光使用的光学元件。设置在参比光路中,把通过参比光路光束的强度调节到几乎与通过样品光路光束的强度相同。
- b) 扇型镜 切换样品光束和参比光束的旋转镜。
- c) 分光器 由狭缝、反射镜、色散元件组成的光学系统。色散元件使用棱镜、衍射光栅或者其组配的光学元件,通常使用衍射光栅。
- d) 检测器 把入射光的强度变换成电信号,常使用真空热电偶、热电阻检测器、半导体检测器等。
- e) 放大器 为了处理信号方便,放大检测器得到的信号。光学零位法中,由前置放大器、主放大器、同步整流器、调制器和电放大器组成。
- f) 计算器 在使用电比率法的信号处理系统中,把样品光束的电信号与参比光束的电信号分离,计算两信号的强度比。

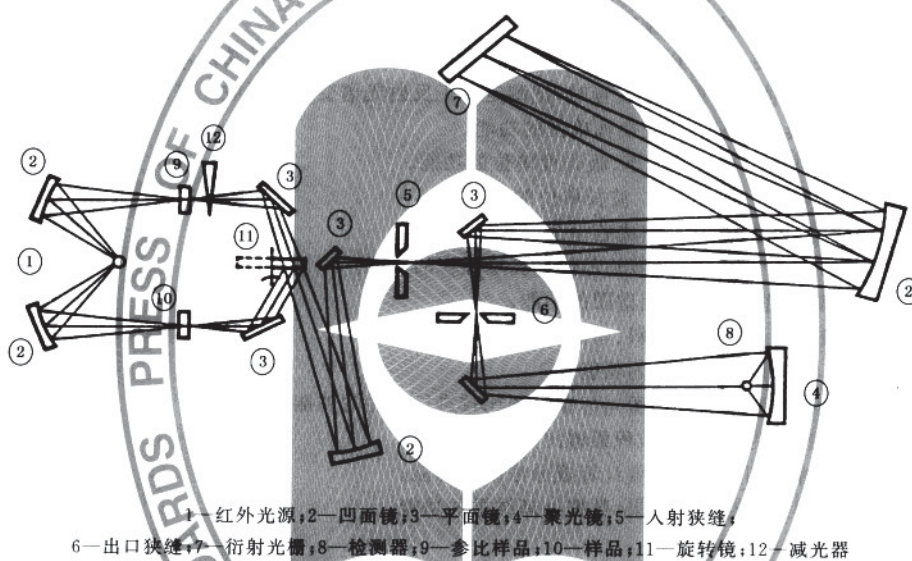


图5 色散型红外光谱仪(光学零位法)光学系统示意图

4.2.2.4 数据处理 具有将透过率变换为吸光度,作成检测线,进行光谱差计算的功能。

4.2.2.5 显示记录 同4.2.1.6。

4.3 附属装置

下列附属装置根据需要使用。

- 4.3.1 压片装置 透过测定时,把粉末样品添加溴化钾等卤化碱金属盐,加压成型,制成片剂的装置。
- 4.3.2 偏光装置 偏光测定时,维持红外光偏光特性的装置。
- 4.3.3 液体池 测定液体样品使用的液体样品池。
- 4.3.4 气体池 测定气体样品使用的气体样品池。
- 4.3.5 多次反射气体池 测定低浓度气体样品时,利用多次反射增加光路长度的气体样品池。
- 4.3.6 变温池 测定各种温度下样品红外吸收时使用的可改变样品温度的样品池。
- 4.3.7 ATR 测定装置 测定高吸收样品或样品表面时使用的装置。
- 4.3.8 漫反射测定装置 直接测定粉末样品使用的装置。
- 4.3.9 反射测定装置 测定反射光谱的装置,有下列两种:
- a) 反射测定装置 利用反射光谱法对具有红外反射表面的物质测定其正反射光谱的装置。
- b) 高灵敏度反射测定装置 高灵敏度测定反射率高、表面平滑的样品时使用的装置。
- 4.3.10 辐射测定装置 测定加热样品辐射光谱的装置。

- 4.3.11 光声光谱测定装置 当测定高散射样品或难于制样的样品时,使用光声检测器的测定装置。
- 4.3.12 显微红外测定装置 测定极少量样品的装置,可通过改变光路和光学镜,进行透过、反射、ATR、高灵敏度反射测定的装置。
- 4.3.13 气相色谱-红外(GC-IR)联用装置 用红外光谱分析经过气相色谱柱分离成分的装置。
- 4.3.14 液相色谱-红外(LC-IR)联用装置 用红外光谱分析经过液相色谱柱分离成分的装置。
- 4.3.15 热重-红外(TG-IR)测定装置 用红外光谱分析经热重装置产生气体成分的装置。

4.4 附加功能

根据需要使用下列附加数据处理功能。

- 4.4.1 光谱显示的放大缩小 在显示器上任意放大缩小谱图的功能。
- 4.4.2 平滑修正 减少干扰,去除高频率部分,平滑谱图的功能。
- 4.4.3 检索谱峰 自动检索谱峰位置的功能。
- 4.4.4 ATR 校正 使用 ATR 测定装置时,校正峰强度与波数相关性的功能。
- 4.4.5 K-K 变换 使用反射测定装置时,把测定的正反射光谱变换成吸收光谱的功能。
- 4.4.6 轴单位变换 根据需要变换轴单位的功能。
- a) Y 轴单位变换 变换透过率、吸光度单位的功能。
- b) X 轴单位变换 变换波数、波长单位的功能。
- 4.4.7 曲线拟合 把重叠峰分离成若干个峰的功能。
- 4.4.8 峰面积计算 指定波数、波长范围计算峰面积的功能。
- 4.4.9 微分计算 作成微分变换谱图的功能。
- 4.4.10 基线校正 谱图基线倾斜、弯曲时的校正功能。
- 4.4.11 差谱 计算两个谱图差的功能。
- 4.4.12 谱图数据检索 测定谱图与标准谱图比较进行定性的功能。
- 4.4.13 自建谱库 为谱图检索,积累谱图数据的功能。
- 4.4.14 定量计算 利用吸收强度计算成分浓度的功能。
- 4.4.15 数据保存 保存测定结果、数据处理结果的功能。

5 样品制备方法

本章规定了固体、粉末、液体、气体样品测定时样品制备方法的注意事项。

当使用附属装置或进行反射、辐射、光声光谱、TG-IR、GC-IR、LC-IR 等测定时,样品制备根据仪器使用说明书进行。

5.1 一般注意事项 进行红外光谱分析时,必须依照分析目的、样品的状态、分析方法、测定装置的性能,选择合适的样品制备方法。定性分析时,应把样品的浓度调节到使该样品最强吸收带的透过率为 1%~10% 的程度。定量分析时应选择适当的样品浓度、样品厚度以及样品池光路的长度,使得测定吸收带的吸光度与样品浓度的关系处于直线关系区域。

5.2 固体样品制备法

5.2.1 薄膜法 有以下四种方法。

- a) 使用甲醇、丙酮、三氯甲烷等易挥发、溶解性强的溶剂溶解样品,将此样品溶液滴在红外透过性材料板上,扩展开,溶剂挥发后得到薄膜。
- b) 把热稳定的热可塑性固体样品夹在两枚加热板中间,加压制成薄膜。
- c) 希望尽可能不改变样品形状时,用切片剂切成薄片。
- d) 橡胶状、发泡状等有弹性的样品,使用菱形架加压成薄膜状进行测定。

5.2.2 压片法 使用乳钵、粉碎机将块状、颗粒状样品粉碎成粉末,混合溴化钾,使用压片装置,在常压或真空条件下加压成型,制成透明状片剂。

5.2.3 溶液法 使用二硫化碳、四氯化碳等红外吸收少的溶剂溶解样品制成溶液。

5.2.4 裂解法 适用于聚合物样品,制样方法见 GB/T 7764。

5.2.5 其他方法

使用附件时,除了以下方法外,参照附件说明书。

a) ATR 测定 当样品粉末化困难、没有合适的溶剂以及要测定厚样品的表面处理层时,将样品表面磨平,放在 ATR 棱镜上,从样品后侧加压,使样品与棱镜均匀接触。考虑到样品的折射率,应选择适当的棱镜材质、红外线入射角。参比样品使用棱镜。

b) 正反射测定 将样品的照射面磨平。应使用比较厚的样品,防止样品内侧反射对于光谱的影响,选择适当的样品架等。参比样品使用不锈钢板或反射镜为宜。

c) 高灵敏度反射吸收测定 将样品薄膜(100 nm 以下)置于金属板等高反射率基板上进行测定。基板金属的平面性必须保证尽量增大红外线的照射面积。适宜的红外线入射角与基板金属的种类和表面状态有关,应选择几个入射角进行测定。参比样品使用不加样品薄膜的金属板,也可以使用不锈钢板或反射镜。

d) 辐射测定 样品厚度应在 10 μm 以下,把样品放在反射率强的金属上,以防止样品架的辐射重叠。样品平面性的影响很小,但是样品过厚时会发生自吸收导致谱图变形。需要测定样品在同样温度下的黑体辐射,校正光谱的强度。

e) 光声光谱测定 将样品充满样品池。样品量过少时,应当用溴化钾粉末等基质充实。样品的形态对于测定影响很小,但是样品池内空间过大时信噪比会变差。

f) GC-IR 测定 选择与样品极性相匹配、溶解度高的溶剂将样品溶解。

g) LC-IR 测定 选择红外吸收少、与样品极性相匹配的 LC 流动相溶解样品。

h) TG-IR 测定 当样品是块状、颗粒状时,应把样品粉末化,以保证测定准确。

5.3 粉末样品制备法

5.3.1 压片法 同 5.2.2。

5.3.2 溶液法 同 5.2.3。

5.3.3 研糊法 将粉末样品与液体石蜡进行混合研磨,研糊夹在两枚盐片夹缝中。

5.3.4 其他方法 使用附件时,除下述方法外,参照附件使用说明书。

a) 漫反射法 将样品粉碎成粒径为数十微米以下的粉末,平铺在样品皿上。为减少正反射光的影响,通常混合溴化钾、氯化钾或氟化钾粉末。

b) 光声光谱法 同 5.2.5 e)。

c) GC-IR 法 同 5.2.5 f)。

d) LC-IR 法 同 5.2.5 g)。

e) TG-IR 法 同 5.2.5 h)。

5.4 液体样品制备法

5.4.1 液膜法 将 1~2 滴液体样品滴入两枚窗片缝隙间形成液膜。需要比较厚的液层时,选择适当的垫片。

5.4.2 溶液法 同 5.2.3。

5.4.3 其他方法 使用附件时,除下述方法外,参照附件使用说明书。

a) ATR 法 在棱镜表面涂敷液体样品。

b) GC-IR 法 同 5.2.5 f)。

c) LC-IR 法 同 5.2.5 g)。

5.5 气体样品制备法

气体池在 10^{-1} Pa 以下排气或经惰性气体置换后,在 0.06 Pa~1.0 Pa 压力下导入气体样品。

6 操作方法

6.1 仪器的安装 按照下列条件安装仪器。仪器制造厂家有规定的安装条件时,按照其规定的条件进行。

- a) 环境中没有腐蚀性气体,防尘。
- b) 避免在测定范围内有红外吸收的气体。
- c) 相对湿度在 75% 以下,不结露。
- d) 环境温度为 15℃~30℃,保持温度恒定。
- e) 避免日光直射。
- f) 避免震动。
- g) 保持电源的电压、频率稳定。
- h) 电源无高频率、尖状噪声。
- i) 附近不存在电磁诱导的影响。
- j) 安装地面要求水平。
- k) 不直接面对空调机的排风。
- l) 仪器周围留有维修的空间。

6.2 测定操作 按照使用说明书使用仪器。使用仪器时,事先按照规定的顺序进行检查,确认没有异常时,接通电源,预热仪器达到稳定状态。必要时测定标准物质,确认测定值、重复性在规定的范围内。按照下列内容设定仪器操作条件。

6.2.1 傅立叶变换红外光谱仪 根据需要,按照下列事项进行仪器调整、条件设定。

6.2.1.1 操作程序的启动 设定如下操作条件:

- a) 波数范围;
- b) 分辨率;
- c) 扫描次数;
- d) 放大器增益;
- e) 检测器;
- f) 移动镜的移动速度;
- g) 变迹函数。

注:也有自动设定操作程序的仪器。

6.2.1.2 透过率、透过百分率、吸光度等的计算 单光束与多光束分光器的操作不同。

6.2.1.3 光谱的屏幕显示、数据保存、记录纸记录。

6.2.1.4 数据处理 同 4.4。

6.2.2 色散型红外光谱仪 根据需要,按照下列事项进行仪器调整、条件设定。

6.2.2.1 光源电流的确认和调整;

6.2.2.2 狭缝程序的设定;

6.2.2.3 测定波数的范围;

6.2.2.4 扫描速度;

6.2.2.5 显示器、记录器的调整;

6.2.2.6 数据处理 同 4.4。

6.3 仪器的校正和检查方法 按照下列事项进行校正、确认性能。

6.3.1 波数 利用标准物质已知吸收峰的波数对比仪器的指示位置,确认仪器波数刻度及其指示值的准确度。使用氦氮激光发生脉冲信号的傅立叶变换红外光谱仪,确认一个波数的准确性就可以保证在全波数范围内波数的准确性。

波数标准物质有二氧化碳、水蒸气、聚苯乙烯、氨、苊等。

6.3.2 透过率 0% 在测定波数范围内,测定不透光的物质的透过率,定为透过率 0%。表 1 列出了透过率 0% 的物质。

注:通过散射光及样品的二次发射光谱检查误差。

表 1 透过率为 0% 的物质

名称	适用波数范围/cm ⁻¹	厚度/mm
金属板	4 000~2 000	—
玻璃板	2 000~1 000	2
氟化锂	1 000~700	5
氟化钾	700~400	5

6.3.3 透过率 100% 在测定波数范围内,不加样品测定透过率,定为透过率 100%。

6.3.4 线性 把具有红外吸收的成分,制成不同浓度范围的样品,作出吸光度与浓度的关系曲线,考察关系曲线的线性。

6.3.5 分辨率 使用氨、二氧化碳,测出吸收峰中透过率为 20%~80% 范围内两个相邻吸收峰的分度程度。

6.3.6 重复性 同一条件下短时间内对同一稳定的样品测定两次以上,确认波数和透过率测定值的偏差在规定的范围内。

7 定性分析

本章规定了利用吸收光谱的定性分析方法。

7.1 使用红外光谱的定性分析包括:吸收光谱解析方法和与已知化合物光谱进行比较的方法。

7.1.1 吸收光谱解析的方法是基于各官能团、原子团具有特定波数范围的吸收,对比测定的吸收光谱与特定吸收的重合情况,推测解析测定物中是否有显示特定吸收的已知官能团、原子团存在。

7.1.2 与已知化合物光谱进行比较的方法是对比测定样品的吸收光谱与已知纯化合物的吸收光谱或标准谱图的相似程度,对化合物进行定性。

7.2 利用上述方法确认化学物质或者利用官能团、原子团信息推测部分结构时,应当注意以下的事项。

7.2.1 使用特征吸收表、数据集进行解析。推测时应当注意测定物的官能团、原子团的红外吸收受到其邻近结合的原子、分子等的影响,吸收峰的位置、强度、形状会发生变化。

7.2.2 利用已知的化学性质、物理化学性质、分析化学等的信息。

7.2.3 仅利用红外吸收光谱解析,进行混合物的定性分析比较困难。应使用色谱把混合物分离成单一组分,综合其他分析化学手段得到的信息进行解析。

7.2.4 确认化合物或者利用部分构造推测化合物时,应当与同样条件下测定的吸收光谱比较,或者与已知的纯化合物的标准谱图进行比较。

7.2.5 与多种谱图数据比较推测化合物时,大多使用计算机及相应的数据库。

8 定量分析

8.1 概述

定量分析可以使用的红外光谱包括:吸收、ATR、经校正的漫反射、高灵敏度反射光谱、光声光谱、辐射光谱等,正反射光谱很难用于定量分析。

本标准只规定了吸收光谱法。其他方法可参照有关规定及仪器使用说明书。

使用红外吸收光谱的定量分析是利用已知浓度样品的吸收强度与测定样品的吸收强度进行比较。

8.2 定量方法

8.2.1 工作曲线法 使用已知浓度的标准样品,做出某一波数吸光度与浓度的工作曲线,利用工作曲

线计算被测样品的浓度；也可用吸光度比做工作曲线，其优点是不必考虑样品的厚度。

当朗伯比尔定律成立时，可以通过解联立方程式的方法进行多组分定量分析。

应当选择吸收强度高、共存物质影响小、工作曲线弯曲少的吸收峰。此外，因基线的画法不同，工作曲线可能发生弯曲，应通过各种基线的画法，求出吸收强度，做出工作曲线进行比较。

8.2.2 多变量解析法 解析时使用测定波数范围内的一部分或者全部光谱强度数据。

8.2.2.1 回归分析法 使用标准样品的光谱数据群，利用最小二乘法列出与测定样品光谱数据关联的计算公式，计算各组分的浓度。

8.2.2.2 因子解析法 将主成分用回归分析法、或者 PLS 回归分析法得到的光谱数据群，进行矩阵变换，确定少数定量必要的光谱数据，除去噪声引起的不必要因素，求出参数与浓度的关系，计算各组分的浓度。

9 安全和维修

9.1 安全 为确保仪器的使用安全必须认真阅读使用说明，熟悉相关的法律和规定，掌握化学物质的特性，加强操作者的培训。此外必须注意下列事项。

9.1.1 仪器带电状态下不得触摸高电压部分和带电部分，必须注意充分的绝缘和接地。

9.1.2 避免直视激光。

9.1.3 按照高压气体处理法操作高压气体。

9.1.4 使用液氮时必须使用保护用具，避免吸入高浓度气体。

9.1.5 充分注意铊、硒、砷化合物等窗片材料，各种卤化物、二硫化碳等有害溶剂及样品的安全使用。废弃时进行适当处理。

9.2 维修 确认安装场所满足 6.1 列出的条件，设定检查项目、维修项目、内容、时间等，按时进行检查。

10 测定结果的整理

按照下列事项整理测定结果：

- a) 测定日期；
- b) 测定者姓名；
- c) 样品名；
- d) 数据编号；
- e) 测定方式/测定方法；
- f) 测定条件；
- g) 数据处理条件；
- h) 参比样品；
- i) 仪器名称及型号。