

红外制样和测试方法总结

丰荣娟¹

(1.中国科学院大学化学研究所分析测试中心, 北京 100190)

摘要: 针对不同的红外样品类型和实验条件选择不同的制样方法和测试方法, 是取得高质量红外谱图的关键。KBr 压片法仍是目前应用最广泛的制样方法, 适用于可以研细的样品, 不适用于不稳定的化合物、与 KBr 发生反应的样品。薄膜法用于测定浓度较低的一些溶液, 根据溶剂的特性和测试范围选择合适的红外窗片作为基底, 将溶液均匀涂抹于基底上待溶剂挥发进行测试。主机 ATR 克服了传统透射法的不足, 部分替代压片和液体透射池, 可用于大部分凝聚态样品检测。显微红外光谱系统是以固体的微小样品或者大样品上的微小区域为分析任务, 以红外分析为核心内容。

关键词: 压片法; 薄膜法; ATR; 显微红外

中图分类号: O657.39

文献标识码:

现代红外光谱分析技术被广泛用于无机化合物和有机化合物的结构单元解析。在目前的红外光谱制样技术中, 关键是针对不同的样品类型和实验条件进行不同的制样方法和测试方法。选择适合的制样方法和测试方法, 要结合实际工作, 从影响谱图质量的因素、样品的要求、样品的预处理等方面进行对比。对不同的样品采用不同的制样方式和测试方法是现代红外光谱研究中取得正确、可靠信息的关键, 要注意到化合物红外谱图中的特征谱带频率、强度和吸收峰形状因制样方法的不同而可能带来的变化。因此, 选用合适的制样方法和测试方法, 要从被测样品和实验目的两个方面考虑。

1 压片法

KBr 压片法被广泛用于红外定性分析和结构分析, 可以得到非常理想的高信噪比谱图, 使用非常普遍。取 1-2 mg 试样与 100-200 mg 溴化钾粉末充分混合并研磨, 直到混合物的颗粒尺寸小于 $2.5\ \mu\text{m}$ (混合物颗粒对红外光产生散射, 使谱图基线发生漂移。为了降低散射现象, 应使样品粒子直径小于入射光的最小波长, 也就是中红外区的 $2.5\ \mu\text{m}$), 极性较强的样品可适当减少用量。将研磨好的混合物均匀地放入模具的顶模和底模中间的黑色垫片中, 小心放入柱塞, 将样品压平, 并轻轻向一个方向转动几圈, 使粉末分布均匀。然后将模具放入油压机中, 在合适的压力下得到透明或者均匀半透明且厚薄均匀的压片, 最后将压好的圆

片放入样品仓进行测试。此法适用于可以研细的样品，但对于不稳定的化合物，如发生分解、异构化、升华等变化的化合物不宜使用压片法。其次，和稀释剂研磨会发生吸湿、离子交换、置换、络合反应等固相反应的样品也不能使用压片法，会使吸收峰特征谱带引起变化。另外，压片需要施加较大压力，造成样品的晶型发生变化，测得的红外谱图也不可用。压片法制样复杂、干扰因素多：（1）样品与溴化钾混合研磨过程易吸收空气中水分，对含 N-H 和 O-H 基团的样品分析会造成干扰。（2）样品浓度和测试厚度要适当，太稀或者太薄时，一些弱峰可能不出现；太浓或太厚时，可能会出现平头峰而无法确定峰位置。（3）样品颜色太深时，样片透光性差，吸收峰强度很弱。一般来说，谱图中最大吸收峰在 10% T 左右，基线在 80% T 左右，且基线保持平直，没有杂峰的干扰，这样的谱图就是好图。

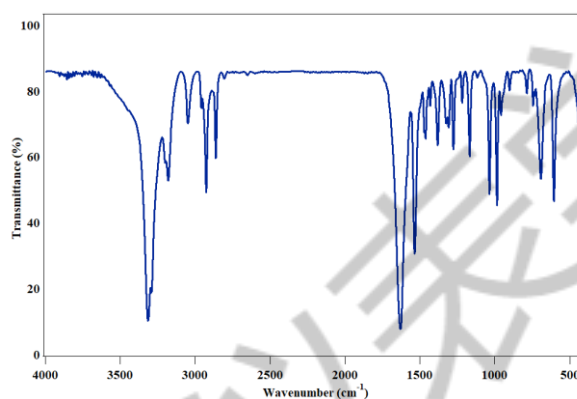


图1 质量较好的红外谱图

2 薄膜法

薄膜法是将固体样品溶解在合适的溶剂中，用移液枪滴在相应的窗片上，待溶剂完全挥发生成一层只有样品的均匀薄膜（厚度要求在 10-30 μm 之间）后，将带有样品薄膜的窗片放入红外光谱仪中，采用透射模式进行扫描。根据实验所需的透光范围、溶剂性质选择合适的窗片种类，水之外的溶剂最常用的是 KBr、NaCl 盐片，如果样品是水溶液则可选用 CaF_2 、 BaF_2 、KRS-5 等水不溶性窗片，但是上述窗片只能透 1000 cm^{-1} 以上的红外光。如果溶剂为水的样品其测试范围需要覆盖整个中红外区域，可以选择双面抛光的单晶硅晶体（红外光透过率为 CaF_2 窗片的 60% 左右，信号会相对比较弱）作为基底进行测试。在成膜技术中最严重的两个问题是薄膜厚度不均匀和溶剂残留。薄膜的厚度不均将导致谱图的非线性。而在薄膜技术中应该时刻注意溶剂残留的问题，如果结果显示有溶剂残留，有时可通过继续加热去除溶剂。

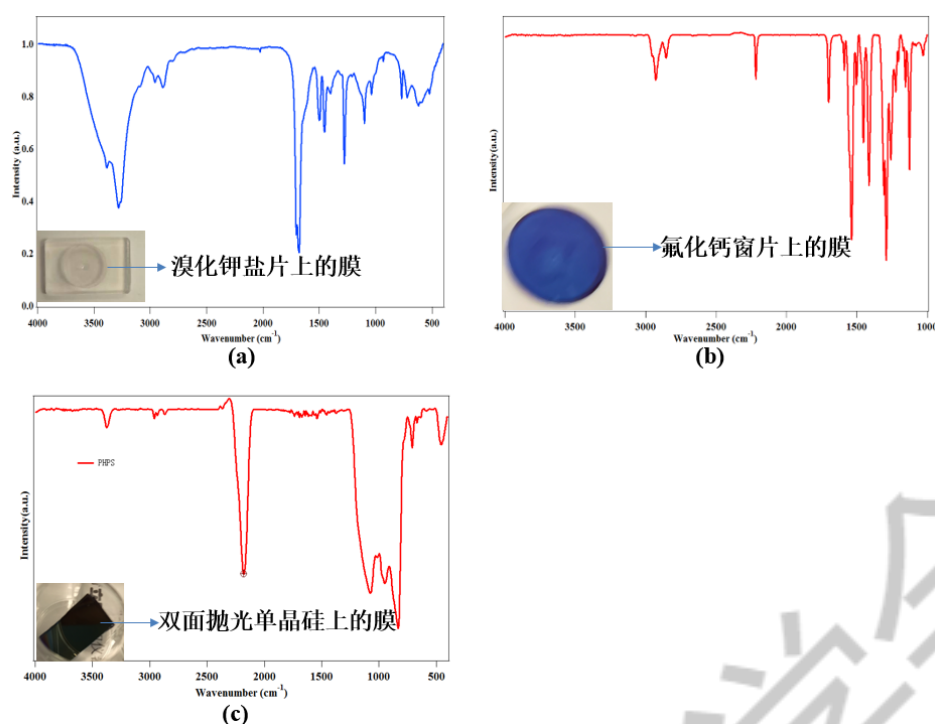


图2 (a) 以溴化钾盐片为基底的膜的红外光谱；(b) 以氟化钙窗片为基底的膜的红外光谱；(c) 以双面抛光单晶硅为基底的膜的红外光谱。

3 主机衰减全反射 ATR (Attenuated Total Reflection) 模式

ATR 方法目前已经是一种应用非常广泛的技术，成为红外测试中常使用的一种测试手段。ATR 克服了传统透射法的不足，部分替代压片和液体透射池，可用于大部分凝聚态样品检测，例如纤维、织物、纸张、涂层、橡胶、塑料、弹性体、粘稠物等。ATR 方法有很多优势：(1) 无需或较少对样品进行前处理；(2) 操作简单；(3) 晶体硬度大，维护清洁容易；(4) 应用面广，可测量固体、纤维、粉末、液体等；(5) 可以进行原位测量。ATR 测试对样品表面要求：样品表面比较平整，能够与晶体表面保持良好接触，因此多孔样品及表面粗糙的样品不适用于此方法。由于 ATR 法测试时红外光进入样品的深度很浅(仅 $2\text{--}15\mu\text{m}$)，因此 ATR 谱图特点是光谱的吸光度很小，谱图不会出现平头峰，但光谱的信噪比却很高。目前光谱组 ATR 附件的晶体是金刚石，具有较好的坚固性和耐磨性，但是金刚石晶体在 $1800\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ 范围内有吸收，在测定腈类(特征吸收在 2200 cm^{-1} 附近)等物质时应避免使用。该附件相较于锗晶体 ATR 附件更耐压，样品与晶体接触更紧密，入射深度更深，更易得到较好的红外光谱图。在测试时，样品与 ATR 光学晶体表面密切接触，如果二者之间存在小的间隙，驻波强度会随着距离衰减，穿透样品的深度会变浅，以致无法得到理想的 ATR 光谱。此外，红外辐射透过晶体穿透到样品的深度取决于红外辐射的波长，随着波数由 400

cm^{-1} 变化到 4000 cm^{-1} ，穿透样品的深度相应降至 $1/10$ ，因此 ATR 在高波数区域的灵敏度会显著下降。根据目前的实验数据，总结了一些适合用 ATR 测试的样品类型：（1）黏性高的样品，如郭玉国老师组的聚合物（图 3（a））；（2）液体样品，最好是纯溶剂或者离子液体之类的（图 3（b）），测试溶液时一般很难得到溶质的信号，因为溶质相对溶剂分子数太少；（3）非常适合纤维、织物、橡胶、塑料、弹性体类样品的红外测试（图 3（c-e）），这类样品很难进行研磨压片测试；（4）强吸收的薄膜类样品（图 3（f）），用普通透射法测试得到的吸收峰超出检出限而无法确定其真正的位置。相比而言，ATR 法不受样品颜色、形状、厚度限制，测试简便、快速、无损、样品可回收以及易吸湿物质的 IR 测试上有明显优势。

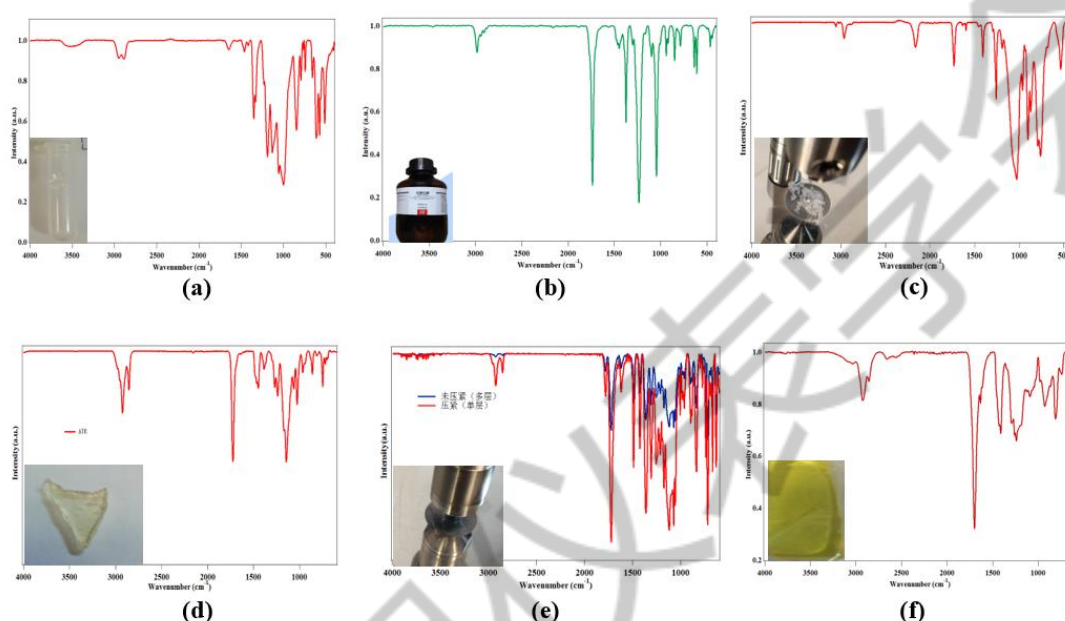


图 3 （a）黏性聚合物的红外光谱；（b）乙酸乙酯的红外光谱；（c）塑料颗粒的红外光谱；（d）水凝胶的红外光谱；（e）织物的红外光谱；（f）高吸收膜的红外光谱

4 显微红外模式

显微红外光谱系统是以固体的微小样品或者大样品上的微小区域为分析任务，以红外分析为核心内容，以定性、比较或趋势定量为最终结果的分析仪器。显微红外测试的第一步是将样品在可见光下成像，找到目标分析区域；然后对目标区域进行红外光谱测量；最后对红外谱图进行处理和分析。显微红外的应用非常广泛，可用于缺陷与杂质分析、颗粒鉴定、多层膜分析、表面分析、纤维鉴定、艺术品鉴定和分析以及复杂样品的化学成分分析等等。光谱组目前的显微红外有三个测量模式：透过、反射和 ATR 模式，其中 ATR 模式是使用最多的一个模式，下面着重介绍一下显微 ATR 模式。ATR 镜头是 $20\times$ 红外镜头，可进行可见观察和红外测量，可以对样品进行点扫描和面扫描。ATR 晶体可以设置不同压力，柔软的样

品设置大一些的压力，坚硬的样品设置小一些的压力，保证不同类型的样品都能跟晶体进行良好的接触。ATR 晶体为高折射率的 Ge 晶体，一方面提高了空间分辨率，另一方面入射深度浅可测试黑色样品。图 4 是目前显微红外测试的一些样品类型。

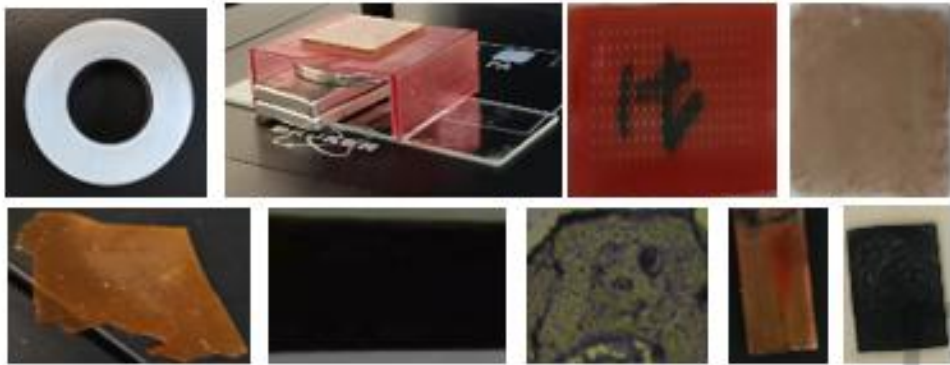


图 4 上排从左到右分别是钢材、磁性材料、COF 材料、玻璃片上的聚合物；下排从左到右分别是树脂、黑色橡胶、纤维素、MOF 材料、硅基底上的聚合物

显微 ATR 功能的增加大大拓宽了红外样品测试范围，弥补了主机测试模式的一些不足：

(1) 弥补了主机透过模式和 ATR 模式无法测试深色样品的缺陷。主机 ATR 的晶体是金刚石，折射率为 2.4，探测深度深，而黑色样品吸收信号强，反射出来的信号少；有些黑色样品折射率高于金刚石，不能满足全反射的条件，因此，主机 ATR 模式不适合测试黑色样品。显微 ATR 的晶体为 Ge，折射率为 4，探测深度浅，黑色样品吸收弱，能反射的信号强，适合测试黑色样品。

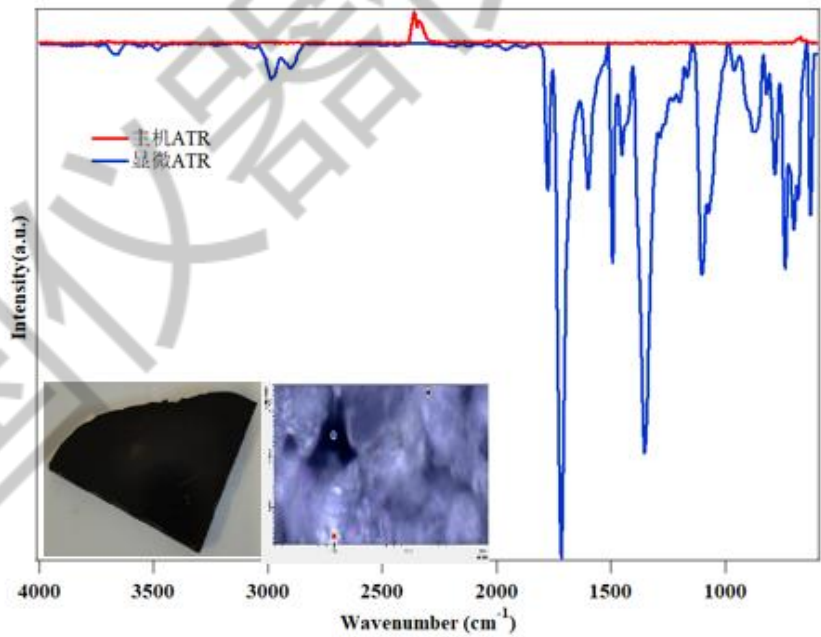


图 5 黑色橡胶的主机 ATR（红色）和显微 ATR（蓝色）红外光谱图

(2) 可对微米级尺寸的样品进行测试，对样品尺寸和形状的包容度更大。微米级样品无法完全覆盖金刚石晶体，也无法满足主机透射模式的制样要求。而显微 ATR 能检测尺寸几十微米以上的样品，这使得纤维状样品及单晶类样品的红外检测更方便快捷。

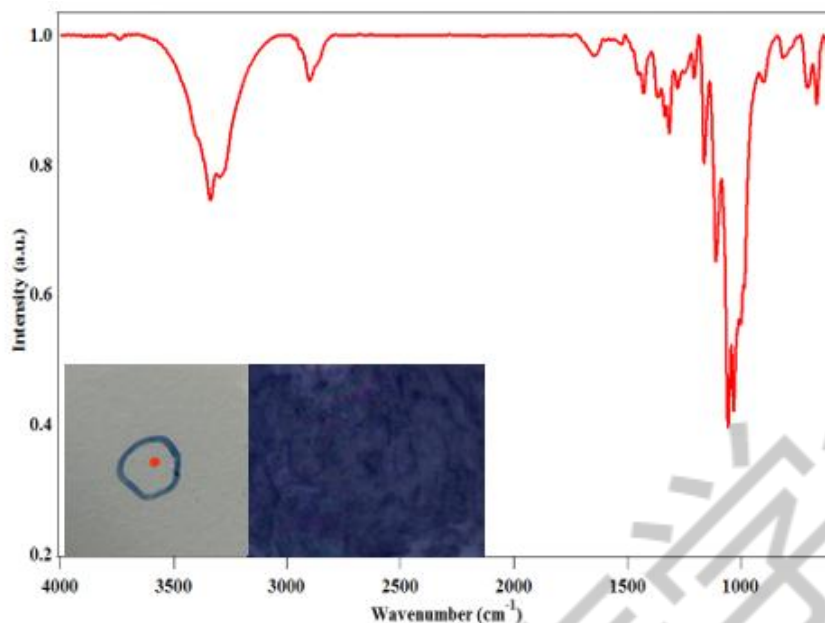


图 6 尺寸几十微米的纤维素样品的红外光谱

(3) 可对平整坚硬的样品或者是硅基底、载玻片、ITO 玻璃等基底的膜材料进行测试。主机 ATR 测试时需要样品与金刚石晶体紧密接触，而平整坚硬的表面无法与金刚石紧密贴合，驻波强度则会随着距离衰减，导致对样品穿透深度变浅，信号变弱。显微 ATR 测试模式是浸入式，晶体能与样品紧密接触，信号会较强。

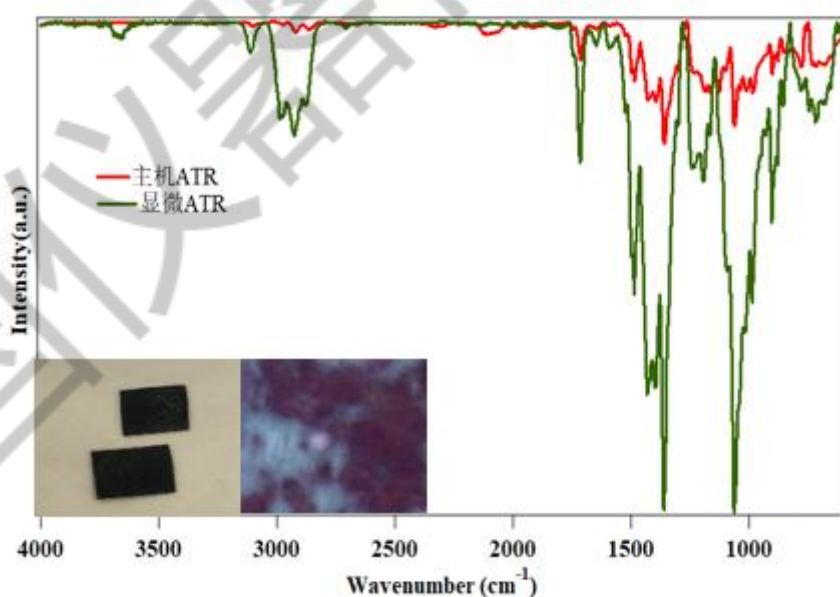


图 7 硅基底上聚合物样品的红外光谱

(4) 可对非均相的样品进行红外测试。主机透射模式和 ATR 模式测试的是样品整体的红外信号，不能得到不同微区的红外信号的区别。而显微红外可以在可见光下观察并定位样品要测试的区域，能得到同一样品不同微区的红外光谱。

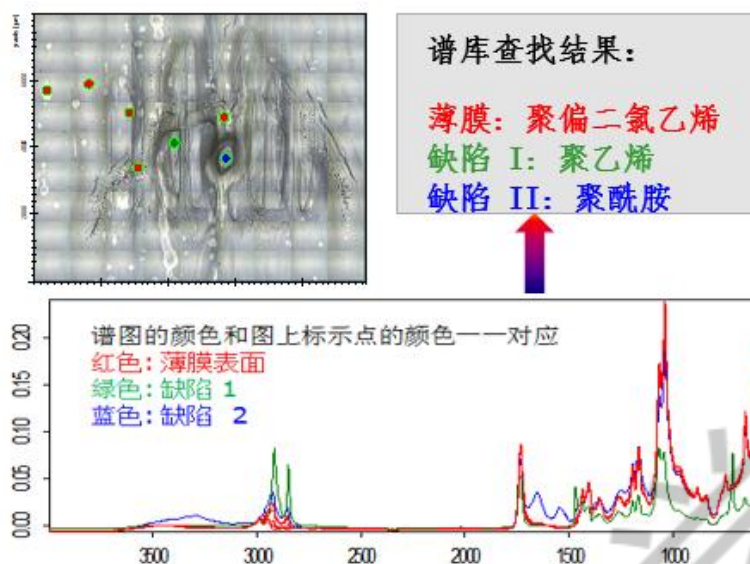


图8 薄膜上不同区域的红外光谱

总结：压片法为常规方法，其成本低，不足的是样品的浓度、厚度不易控制，样品太稀或太薄会使弱峰或光谱细微部分消失，样品太浓或太厚会使强峰超过零透过率而无法确定其峰位，常要返工多次才能得到高质量的红外谱图。主机 ATR 方法操作简单、无须制样，但是也存在其局限性，金刚石晶体在 1800-2700 cm⁻¹ 有吸收，不适合测试在该波段有吸收的样品；金刚石的折射率为 2.4，不能测试折射率大于 2.4 的黑色样品。显微 ATR 功能的增加弥补了主机测试的一些不足，能测试非均相样品不同区域的组分和结构，能测试深色样品，可以测试微米级尺寸的样品，还可对平整坚硬的样品或者是硅基底、载玻片、ITO 玻璃等基底的膜材料进行测试。红外光谱分析检测的整体思路：首先，根据待测样品的相态与性状选取最佳的测试方法；其次，根据选取的测试方法，选择与之匹配的制样方式；最后，对红外谱图进行校验和修正。总之，根据样品的特性和测试需求，选择合适的制样方法和测试方法，得到高质量的红外光谱图。