

红外光谱减光技术的应用实验*

荆煦英 孙富荣**

(南开大学元素有机化学研究所)

摘要——采用红外光谱减光技术,改进了小面积样品测量、低温样品测量及带有碳黑填充剂样品测量时的实验条件,使低光能通量下测得的光谱质量得到提高,其结果可与通常条件下所获得的光谱质量相比拟。

一、引 言

在吸收光谱中,有两种光能量损失:一种是光谱性损失,它是由样品的吸收所致,因此与吸收物质的分子结构有关,吸收强度随频率的分布随分子结构而异;另一种是非光谱性损失,它来自于仪器的透光窗片、吸收池窗片和样品成型时所用载体等的吸收或散射,其能量损失的大小随频率的变化缓慢,形成光谱的基线。在某些实验条件下,非光谱性的光能量损失很大,基线的位置很低,如按常规方法进行记录,就难以获得质量良好的光谱。这时,如果在参比光路中加以适当的减光来补偿非光谱性的损失,就可以使记录笔的活动范围变大,从而提高光谱质量。

本工作采用减光法测量了三种不同条件下的低光能通量的红外光谱,均获得良好的效果。

二、实验及结果

仪器采用 DS-301 型色散型红外分光光度计及其低温附件和 KBr 成型装置。所用的减光器均自制。

1. 小面积固态样品的红外光谱测量

图 1 中的曲线 A 是一个固态样品 KBr 压片的红外光谱。样品面积为 $4 \times 10 \text{ mm}^2$, 相当于光束截面 ($30 \times 10 \text{ mm}^2$) 的 $1/8$ 左右。实验中,采用 $3 \times 25 \text{ mm}^2$ 光孔的减光器(光孔宽度 25 mm, 大于光束宽度 10 mm, 以保证减光器的应用不致影响单色器的狭缝函数)^[1], 将其放在参比光路的通常位置上,用以补偿由于样品面积过小所造成的光能损失。减光后的光谱见图 1 曲线 B。

本文 1983 年 9 月 2 日收到,修改稿 1984 年 9 月 30 日收到。

* 本文内容曾于 1982 年 6 月在北京召开的光谱学术报告会上交流。

** 孙富荣现在天津市半导体技术研究所工作。

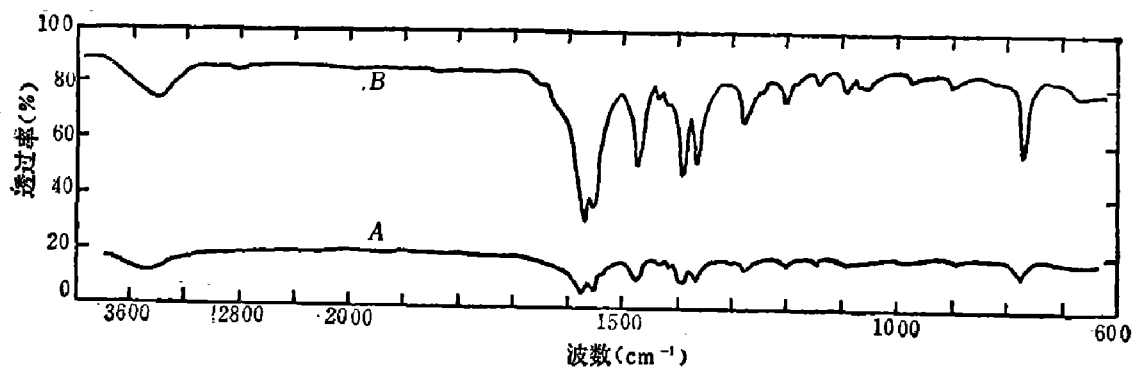


图1 小面积样品的红外光谱
A—减光前；B—减光后

2. 低温下液态样品的红外光谱测量

图2是液态样品在低温下测得的光谱。为避免低温时池窗结冰，样品放在轴真空的杜瓦井中。杜瓦井两侧透光窗的材料为KRS-5晶体。根据KRS-5晶体在中红外区的平均折射率 $n=2.4^{[9]}$ ，可算出晶片每个表面的反射率 $R=17\%^{[3]}$ 。基线最大透过率仅为 $T=T_0(1-R)^8=23\%$ （其中 T_0 为100%）。所测得的光谱见图2曲线A。采用减光技术后，这一反射损失得到了有效的补偿，所测得的光谱见图2曲线B。

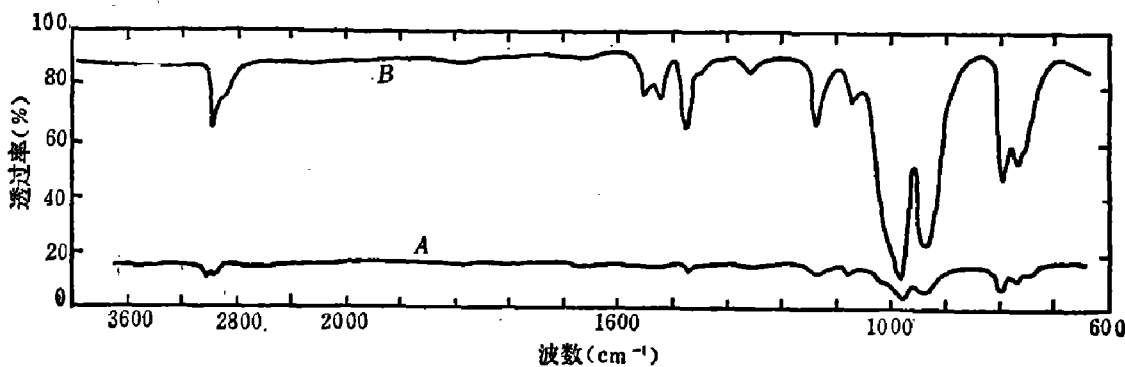


图2 低温(液氮)样品的红外光谱
A—减光前；B—减光后

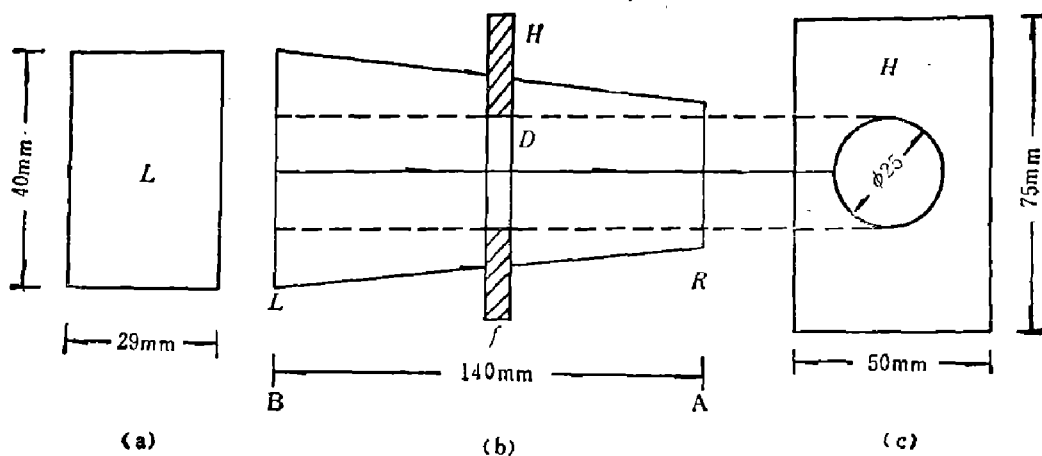


图3 异位减光法示意图

(a) 在光源出口B处的光束截面(以L表示) (b) 从B至单色器A之间光辐射路径的侧视图(H为减光器，D为光孔) (c) 减光器置于A处时的正视图

实验采用的减光装置如图3所示。减光器 H 置于图中的 AB 之间,位置可视需要而变动。减光器上加一块大于光孔的 KRS-5 晶体。由于减光器的位置不在单色器的入射窗处,而是在光源与单色器之间,其位置允许调节,故以“异位减光法”命名。

3. 带有炭黑填充剂的顺丁橡胶(1,4-顺式聚丁二烯)的红外光谱测量

图4是带有炭黑填充剂的顺丁橡胶 KBr 压片的红外光谱。由于样品中含有 20% 的炭黑,所以透光率很差,尽管此时已将 KBr 晶片的直径由通常的 $\phi 12\text{mm}$ 加大到 19mm ,并改进了制样技术,基线透过率仍很低,见图4曲线 A 。实验中,以等量的炭黑加入 KBr 粉末制成 KBr 晶片,作为参比样品,置于参比光路中。减光后获得了有效的补偿,所测得的光谱见图4曲线 B 。

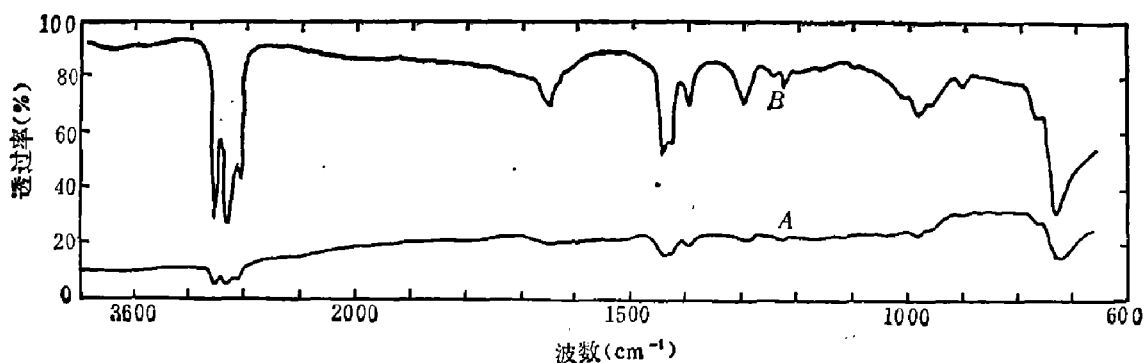


图4 带有炭黑填充剂的顺丁橡胶的红外光谱
A—减光前; B—减光后

三、讨 论

1. 从图1、2、4所测得的光谱可见,这三种实验条件下都使光能通量损失 80% 左右,光谱基线在 20% 透过率附近。经采用减光技术后,均获得了有效的补偿,使光谱的透过率范围扩大到仪器的整个量程区域,谱带的强度因此而得到了放大。

2. 为了观察本方法可测量的光能量下限,进一步测量了基线透过率低于 10% 的样品,并用小孔减光器减光。图5给出测量结果之一,光谱质量仍然良好。这表明,即使在光能量不到 10% 的条件下,仪器仍能正常工作。

3. 为了观察上述低光能通量条件下仪器所测光谱的线性,我们对图1样品的 1500、

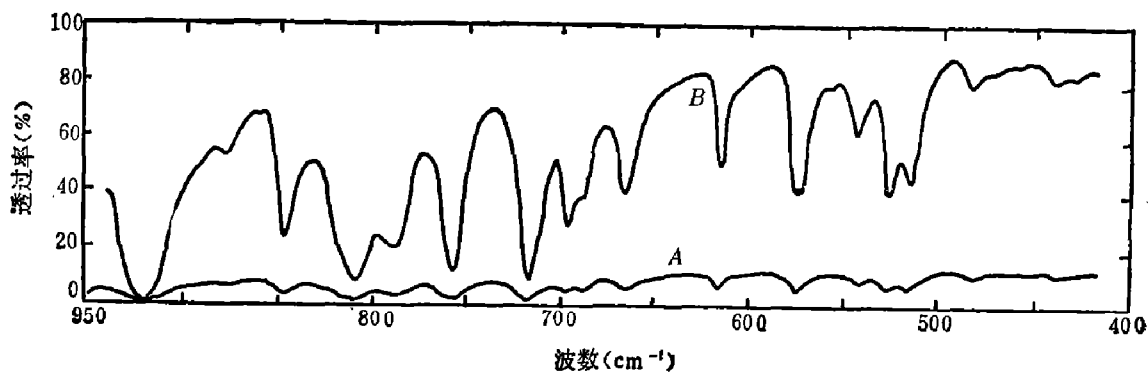


图5 低于 10% 透过比的低光能通量红外光谱
A—减光前; B—减光后

1420 和 805 cm^{-1} 三个吸收带以及图 5 的 571 cm^{-1} 带进行了定量测定。所测谱带强度对于 KBr 晶片总重量(样品与 KBr 粉末重量比一定)的关系, 如图 6(a)和(b)所示。由图可见, 在不同的波数范围内线性均很好。实验表明, 采用减光技术所测得的光谱不但可用于定性测量, 也可用于定量测量。

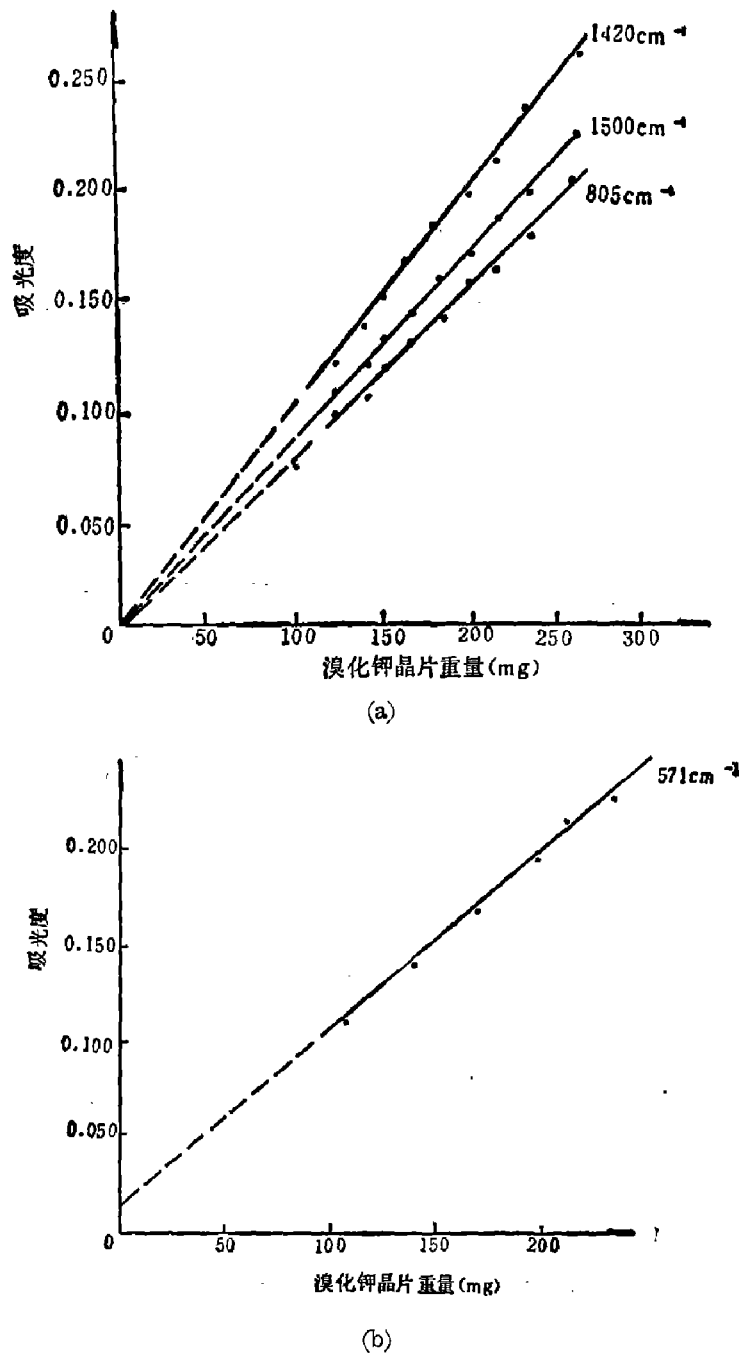


图 6 低光能通量红外光谱的定量曲线

4. 由于所测光谱是在低光能通量条件下获得的, 这就必须在扫描记录中放慢扫描速度, 使记录笔的时间响应与之相适应, 以避免谱带失真^[4]。图 7 给出不同扫描速度所记录的部分低能光谱。在减光后的光谱中, 若以通常扫描速度记录, 相互靠近的双峰谱带的相对强度确有失真现象。如图 7(a) 曲线 B 的 1592、1577 及 1417、1393 cm^{-1} 这两对谱带的相对强度, 不但失真, 而且光谱的分辨程度也不如曲线 C 好。图 7(b) 中的曲线 C 的 831、799 cm^{-1} 这两个吸收带也有类似失真现象。

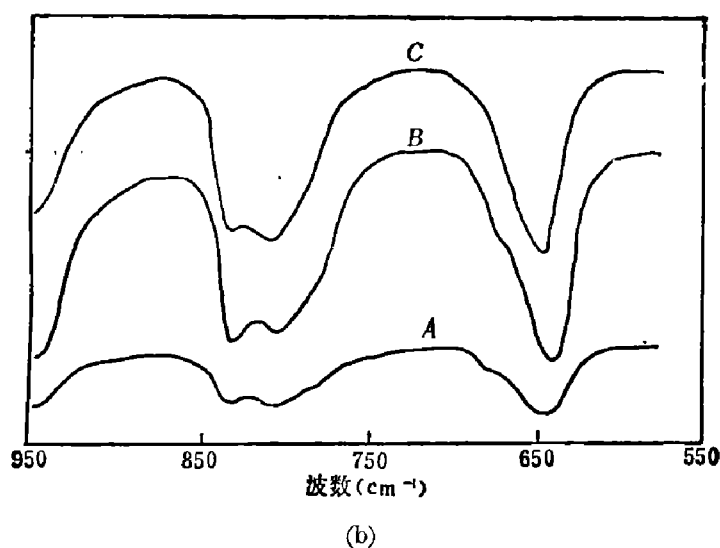
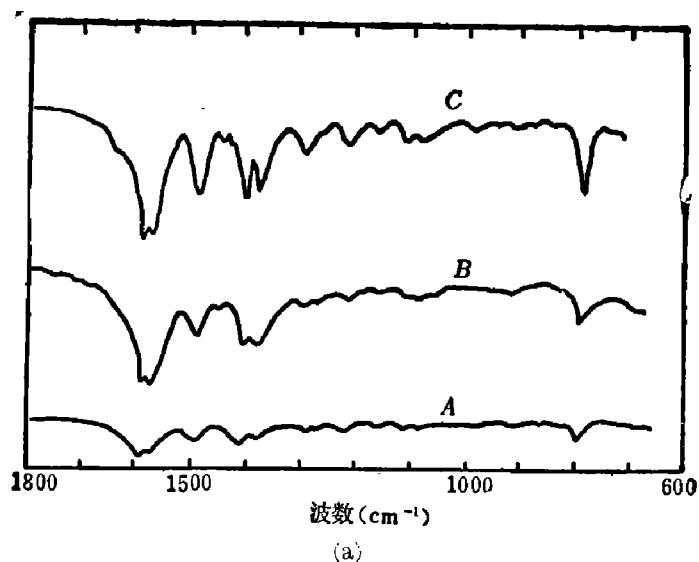


图7 不同扫描速度对低光能通量光谱测量的影响

(a) *A*为减光前的光谱, *B*、*C*为减光后的光谱, 扫描速度 *A*和 *B*为 $180\text{ cm}^{-1}/\text{min}$, *C*为 $60\text{ cm}^{-1}/\text{min}$; (b) *A*为减光前的光谱, *B*、*C*为减光后的光谱, 扫描速度 *A*和 *C*为 $60\text{ cm}^{-1}/\text{min}$, *B*为 $20\text{ cm}^{-1}/\text{min}$

5. 对于带有碳黑填充剂的顺丁橡胶的红外光谱, Corish 曾以超薄显微切片结合纵标扩大技术进行过测量^[5], 终因光能通量太低, 基线又严重倾斜, 效果不佳。Hart 等人报道的结果表明^[6], 在用色散型红外光谱仪进行测量时, 无论透射谱还是反射谱, 效果都不佳, 只有采用高灵敏的傅里叶变换红外技术才能获得满意的结果。从本文的结果看来, 传统的红外光谱仪测量灵敏度虽比傅里叶变换红外光谱仪低得多, 但对上述样品的测量, 若将常规技术稍加改进, 还是可以获得良好的结果。

参 考 文 献

- [1] Smith A. Lee, *Applied Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons N. Y., 1979, 112
- [2] 马文奇等, 光学与光谱技术, 1983, 3: 39.
- [3] Stewart J. E., *Infrared Spectroscopy—experimental methods and techniques*, Marcel Dekker Inc: N. Y., 1970, 170.
- [4] 董庆年, 红外光谱法, 化学工业出版社, 1977, 58.
- [5] Corish P. J., *J. Appl. Polymers Sci.*, 1960, 4, 86.
- [6] Hart W. W. et al., *Appl. Spectroscopy*, 1977, 31, 220.

APPLICATIONS OF INFRARED SPECTRAL ATTENUATION TECHNIQUE

JING XUYING, SUN FURONG*

(Institute of Elemental Organic Chemistry, Nankai University)

ABSTRACT

The low-energy throughput infrared spectra of some optically dense materials are obtained by using infrared spectral attenuation technique. The quality of these spectra is comparable with that obtained under normal state.

* Sun Furong works at Tianjin Institute of Semiconductor Techniques now.