

压力与接触程度的变化 对ATR光谱质量的影响



近年来，ATR（衰减全反射）技术已经逐渐成为红外光谱测试的常用方法。采样晶体与样品的接触程度对光谱的影响问题一度使该技术仅适用于液体和较软的固体，而现在使用小尺寸晶体的采样附件极大地减弱了这一影响，同时金刚石晶体的硬度和化学惰性也使得ATR技术成为一种近于万能的采样方法。然而，要使固体样品与ATR晶体良好地接触，需要施加一定的压力。压力的增加会改变不同波长处谱带的相对强度，也可能导致样品结构的改变。本文阐明和解释了上述可能发生的影响。

ATR测试

当红外光在与较低折射率物质的界面上发生全反射时，电场可以穿透接触界面较短的距离。这一电场被称为渐逝波（evanescent wave），可以被位于表面的样品吸收（如图1所示）。该电场的强度离表面越远而越弱，其穿透深度 d_p 定义为电场强度衰减为界面处 $1/e$ 时的距离。 d_p 正比于辐射的波长，与入射角 θ 以及晶体和样品的折射率也有关。¹对于金刚石ATR元件， 1000 cm^{-1} 处的穿透深度一般为1-2微米。由于波长的影响， $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的穿透深度有一个数量级的变化。在ATR测试中，样品需要与晶体表面足够接近以与渐逝波发生相互作用。当样品与晶体处于理想接触状态时， 1000 cm^{-1} 处的吸光度值与光程约为2-4微米的透射光谱相似。这一光程显著大于 d_p ，因为渐逝电场在穿透深度之外仍有相当程度的延续。



图1.ATR中的渐逝电场。

压力改变的影响

绝大部分固体样品需要被挤压以与ATR晶体接触，从而得到合适的红外谱带强度。测量到的吸光度值不仅决定于样品与晶体表面的接触面积，也决定于渐逝电场范围内样品的分布。样品与晶体之间的空气间隙越小，渐逝电场范围内样品越多，吸收谱带的强度也就越大。一般来说，高波数区域的谱带强度增加要快于低波数区域的谱带。这是因为随着样品与晶体接触紧密度的增加，原来已经对低波数区域吸收峰有所贡献的样品部分开始在高波数区域产生吸收。图2所示低密度聚乙烯的光谱就是一个例子。随着施加压力的不断增加，2900 cm^{-1} 处的C-H伸缩振动吸收峰与720 cm^{-1} 处的 CH_2 摇摆振动吸收峰强度之比增长到一个最大值后基本保持不变（如图3所示）。

获得始终如一的谱带强度比例对于定量分析来说是必需的，也可能会影响到物质的定性识别。由于难以确保样品与晶体的理想接触，通常需要一些光谱归一化处理或者根据相对谱带强度进行分析。定量分析所使用的光谱范围越窄越好，从而尽可能降低不同吸收峰处穿透深度的差异。

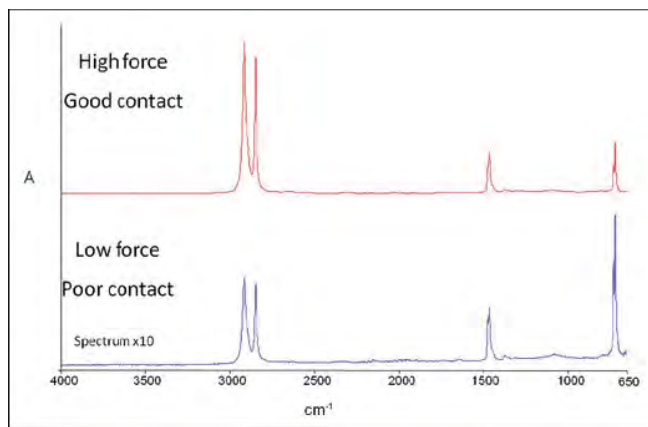


图2.较高和较低压力下低密度聚乙烯膜的ATR光谱（根据1470 cm^{-1} 处的强度归一化）。

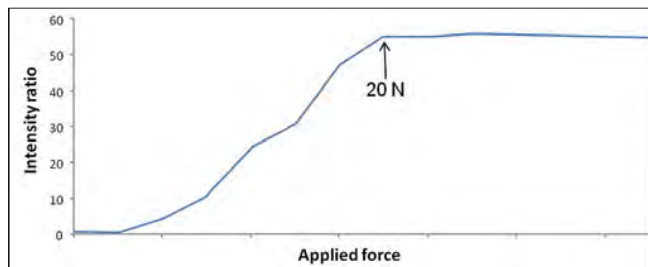


图3.不同压力下的谱带强度比。

一个常用的措施是调整所施加的压力，使最强吸收峰的强度达到某个指定的水平。PerkinElmer的UATR附件既可以显示所施加的压力，又可以实时显示调整压力后的光谱。这非常适用于检查压力和谱带强度，特别是对于可能分布不均的粉末样品。虽然其他一些ATR附件也提供“压力”读出功能，但都是假设压力是均匀施加在整个晶体表面的，不能准确反映分布不均匀样品的实际信息。

除了因为穿透深度的增加而引起的光谱变化以外，所施加压力的增加还可能产生其他的影响。对于聚乙烯，压力的增加会导致高分子的变形和结晶度的改变，这一影响在730/720 cm^{-1} 附近的 CH_2 摇摆振动谱带处表现得非常明显。结晶区域在730和720 cm^{-1} 处有两个吸收峰，而无定形区域只有一个较宽的吸收峰。在图4所示实例中，所施加的压力使一个高度结晶的聚乙烯样品在很大程度上转化为无定形状态。这种现象有些意外，因为结晶物质的密度更大，压力的增加本来应该提高物质的结晶程度。然而，这一现象不能简单归因于表面效应，因为挤压后样品的透射光谱也出现相同的变化。为了使样品与晶体接触良好而施加的压力虽然不足以导致结晶物质多晶型的改变，但是确实可以让吸收峰的位置发生较大的变化。如图5所示，挤压样品后，晶格的变形导致高岭石红外光谱中Si-O谱带的位移超过了10 cm^{-1} 。²

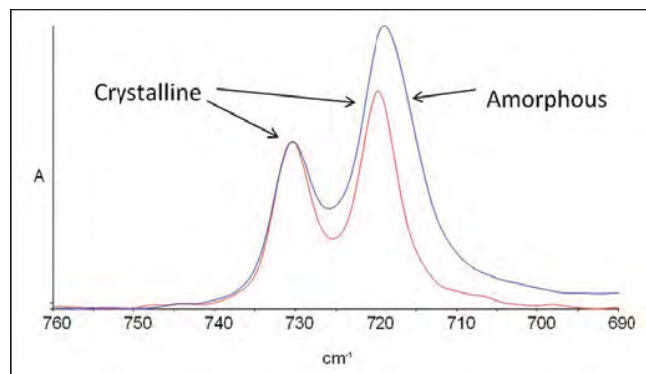


图4.较高（蓝色）和较低（红色）压力下高密度聚乙烯膜的 CH_2 摇摆振动谱带（根据730 cm^{-1} 处的强度归一化）。

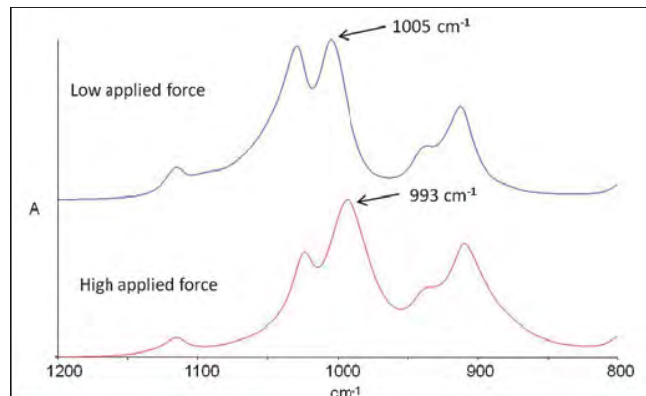


图5.压力增加导致的高岭石谱带位移。

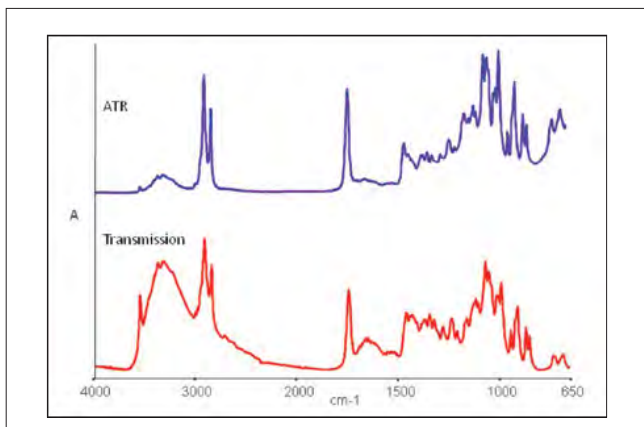


图6.巧克力的ATR光谱和透射光谱。

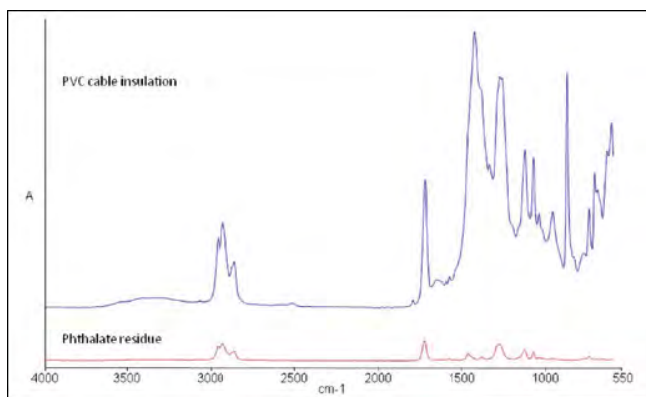


图7. PVC电缆绝缘层与邻苯二甲酸酯残余的ATR光谱。

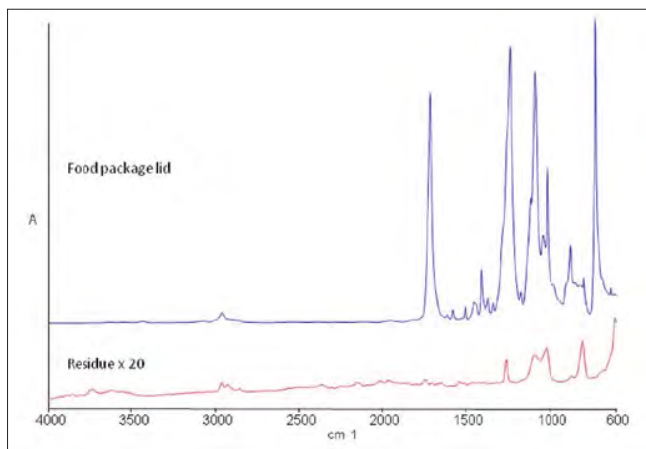


图8. 食品包装盖与聚硅酮残余的ATR光谱。

穿透深度的影响

由于穿透深度有限，ATR光谱可能无法表征样品的整体成分。如果要分析的是样品表面信息，这是一个优势。然而，如果没有认识到表面和整体成分的差异，就可能产生问题。图6所示巧克力的光谱是个典型的例子。相比于糖类成分的特征峰（例如3000 cm^{-1} 以上的O-H吸收峰），ATR光谱中脂肪特征峰（例如1740 cm^{-1} 处的C=O吸收峰）的相对强度显著高于透射光谱。这是因为与晶体接触的巧克力表面的脂肪含量要高于整体部分。悬浊液和乳液的光谱中上述现象非常普遍，使得定量分析比较困难。

ATR晶体上的残余物

为了使样品与晶体接触良好而施加的压力可能导致样品移除后在晶体表面留下残余物质。众所周知的例子是增塑剂和脱模剂，如图7和图8所示。在PVC绝缘材料的例子中，原光谱中邻苯二甲酸酯增塑剂的特征峰非常强。聚酯食品包装材料的光谱中聚硅酮脱模剂的存在并不显著。每个样品测试完成之后清洗晶体的重要性是众所周知的，另外在清洗晶体之前查看一下残余物质的光谱也是非常有益的。

参考文献

1. Harrick N.J. *Internal Reflection Spectroscopy*. John Wiley & Sons Inc. (1967).
2. F. Friedrich and P.G. Weidler, *App. Spectry.*, 64(5) 500-506 (2010).

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号

邮编：201203

电话：021-60645888

传真：021-60645999

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。