

超微量样品的傅里叶变换红外漫反射光谱研究

陈 涛 陶桂兰
(北京微量化学研究所 北京 100091)

摘 要 本文通过对几个微克级以下的样品采用不同的采样方法,运用 FTIR 中的漫反射附件进行测试得到了清晰的红外光谱图。表明了 FTIR 漫反射技术可作为一种不制样超微量分析的方法。

关键词 漫反射、傅里叶变换红外光谱、超微量分析

引 言

漫反射附件与红外光谱仪的联用已被广泛地用于红外漫反射光谱的测量,这主要由于傅里叶变换红外光谱仪的高光通量和高信噪比的优点与高效收集漫反射附件的结合,使其灵敏度大大提高的结果。同时此技术还具有很大的灵活性,它不仅能用于固体、液体、黑体、以及各种涂层表面等样品的分析研究,而且对于难以制样的样品都能以简便省时的方法得到满意的分析结果。

本文仅就几个微克级以下的样品分析,阐明红外漫反射技术可作为一种不制样超微量分析的方法应用。

实验部分

1. 实验仪器

美国 BIO-RAD 分司 FTS-60 傅里叶变换红外光谱仪配 GLOBAL 光源和 DGTS 检测器。

美国 HARRICK 公司漫反射附件;普通显微镜及微量制样工具。

2. 样品来源

样品 A: 样品为某型号卫星红外地平仪光学探头上的异物,实际看到的是一点淡淡的水迹,样品量非常少。

样品 B: 样品为某运载火箭冷焊连接器上的油污。现场人员已将样品取到滤纸上。其样品量在微克以下。

样品 C: 样品为铜 C60 的三个非常小的晶体。样品量为纳克级,只能在显微镜下处理或转移样品。

3. 仪器条件

红外光谱仪扫描范围从 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$,分

辨率 8cm^{-1} , 溶剂挥发后扫描 32 次。

4. 制样方法

将漫反射样品杯装满溴化钾(约 10 微米以下和粒子为适),并多次垂直振动样品杯,使溴化钾呈紧密状态(严禁用力压),用刮刀刮平表面后采集背景光谱。

将样品转移至采集背景光谱的样品杯的表面后直接采集样品的光谱。微量液体样品用微量注射器转移,微量固体样品借助显微镜转移。务必使样品杯平面保持光滑。

样品 A 及样品 B 用数微升乙醇浸泡取样;样品 B 同时用空白滤纸作空白实验。

结果与讨论

1. 图 1、图 2、图 3 分别为样品 A、B、C 的红外漫反射光谱图

虽然样品量非常少且很难制样,但是都得到了高质量的光谱图。为用户提供了满意的分析结果。

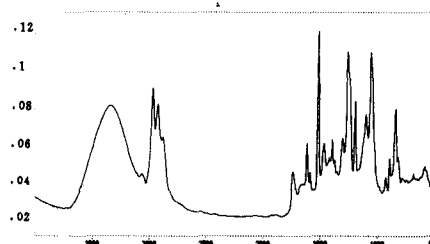


图 1 样品 A 的红外漫反射光谱

样品 A 的微量样品采用溶剂转移法取样,既能保证光学镜头不受任何损害,又能避免用传统的溴化钾压片法造成的样品损失及误差。由于近似纳克级的样品极易在制样过程中被环境所污

染,有时空气中的一粒灰尘就有可能影响分析结果。

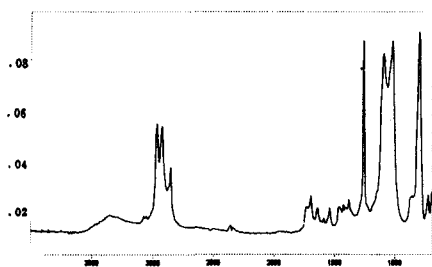


图2 样品B的红外漫反射光谱图

2. 本文实验采用将样品置于溴化钾表面的方法

因为在漫反射分析中红外光束仅能穿透35微米的深度^[1],样品杯的深度一般在5mm以下。由于对反射度最大的贡献产生于样品杯的表层^[2],这种方法可使微弱的红外信号得到充分的反射。从而大大提高了分析的灵敏度。

3. 样品C是在普通光学显微镜下才能看到的三个晶体

用漫反射法得到的谱图具有很高的信噪比,除了高灵敏度的红外显微镜以外,几乎没有任何一种这样简便的方法能得到这种高质量的红外谱图。可参见图3用漫反射及红外显微镜两种附件测试的该样品谱图的对比,两种方法的灵敏度几乎完全一样,但是显微镜法的低波数仅到 700cm^{-1} ,而漫反射法可到 400cm^{-1} 。

4. 漫反射法所用溴化钾的直径约10微米以下的粒子为适

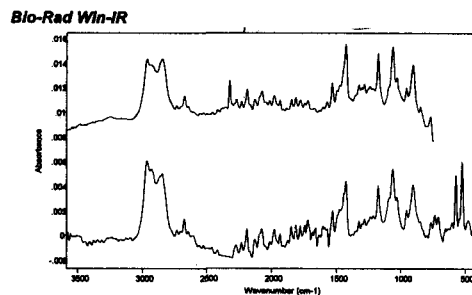


图3 样品C的谱图

上: 红外显微镜测试的光谱
下: 红外漫反射测试的光谱

如直径大于10微米,红外光在样品中的漫反射次数明显减少。使得检测限下降,光谱变形。而溴化钾直径要求过小不但研磨费时,而且光通量下降。

综上所述,傅里叶红外漫反射光谱法可作到微克至纳克级的水平,它可以使以前大量的红外光谱法无法完成的工作得以完成。这一技术得以实现的关键是将样品置于样品杯的表面。鉴于该技术具有如此高的灵敏度,因此我们可以考虑将傅里叶红外漫反射光谱法作为一种微量分析方法得到应用。

参考文献

- [1] Fuller, M. P. and Griffiths, P. R., *Anal. Chem.* 50, 1906 (1978)
- [2] Kuehl, D. and Griffiths, P. R., *J. Chromatogr. Sci.* 17, 471 (1979)

Diffuse Reflectance Measurements at Nanogram Level by Infrared Spectroscopy

Chen Tao Tao Guilan*

(Beijing Institute of Microchemistry 100091 Beijing)

Abstract Diffuse reflectance accessories have been attached to FTIR Spectroscopy and widely used for the measurements of infrared diffuse reflectance spectra. These accessories can in large part be attributed to their versatility for solids, liquids, powder, black body and some samples with difficulty to handle in routine work. Especially in micro and ultra micro analysis, the desired results can be obtained for diffuse reflectance spectrum measurements at microgram level by improving sample preparation methods.

In this report we described how to measure the samples at nanogram level and to obtain spectra with the desired signal-to-noise ratio by normally scanning times.

Key words Diffuse reflectance FTIR ultra micro analysis