

红外制样和测试方法总结

►丰荣娟 刘美蓉

(分析测试中心光谱组 Tel: 010-62566250 Email:fengrj@iccas.ac.cn)

现代红外光谱分析技术被广泛用于有机化合物、聚合物、高分子材料等的结构解析。在红外光谱制样技术中，针对不同类型的样品和实验条件需采取不同的制样方法和测试方法。对不同类型的样品采用适合的制样方法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。样品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可能产生显著的不同。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^[1]。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 μm （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 μm ），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（8 MPa）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，如在机械力作用下易于发生分解、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^[2]。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（表 1 为溴化钾压片质量不正常原因分析）、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，这样的谱图就是好的红外谱图（图 1）。

表 1、 KBr 压片质量不正常原因分析

不正常现象	原因	纠正方法
整个片子不透明	压力不够，加上分散不好	重新研磨或压片，使其分散均匀，并加大压力，但不要超载
刚压好片子很透明，一分钟后或更长时间后出现不规则云雾状浑浊	锭片吸收空气中水汽	可抽真空进行测试，或检查真空度并延长抽真空时间
片子出现许多白色斑点，其余部分是清晰透明的	研磨不匀，有少量粗粒	重新研磨
片子中心出现云雾状	模具压舌面不平整	调换模具或者模具重新抛光
片子中有不规则块状物或全部呈云雾状浑浊	样品或者 KBr 受潮	干燥或延长抽真空时间

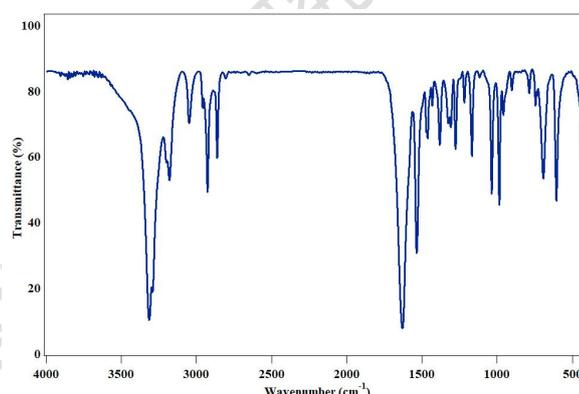


图 1、高质量的红外谱图

2、薄膜法

薄膜法是将固体样品溶解在合适的溶剂中，用滴管将溶液滴在相应的窗片上，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（表 2 为常用溶液成膜窗片类型），油溶性溶剂最常用的是 KBr、NaCl 盐片；水溶性溶剂则可选用 CaF_2 、 BaF_2 、KRS-5 等水、醇不溶性窗片，但是上述窗片只能透 1000 cm^{-1} 以上的红外光。如样品为水溶性溶剂，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 CaF₂ 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，有时可通过加热去除溶剂。

表 2 、常用溶液成膜载体类型

材料类型	主要成分	适用范围/cm ⁻¹	说 明
溴化钾	KBr	5000-400	适用于现有设备，无需揭膜测试
氯化钾	KCl	5000-400	适用于现有设备，无需揭膜测试
氯化钠	NaCl	5000-650	650 cm ⁻¹ 以下不显示图谱，若需要 400-650 cm ⁻¹ 内的谱图建议揭膜测试
氯化银	AgCl	5000-400	适用于现有设备，无需揭膜测试
溴化银	AgBr	5000-285	适用于现有设备，无需揭膜测试
碘化铯	CeI	5000-200	适用于现有设备，无需揭膜测试
硒化锌	ZnSe	5000-650	650 cm ⁻¹ 以下不显示图谱，若需要 400-650 cm ⁻¹ 内的谱图建议揭膜测试
硫化锌	ZnS	5000-500	500 cm ⁻¹ 以下不显示图谱，若需要 400-500 cm ⁻¹ 内的谱图建议揭膜测试
载玻片	SiO ₂ CaO	5000-1350	1350 cm ⁻¹ 以下不显示图谱，若需要 400-1350 cm ⁻¹ 内的谱图建议揭膜测试
硅	Si	5000-660	660 cm ⁻¹ 以下不显示图谱，若需要 400-660 cm ⁻¹ 内的谱图建议揭膜测试
氟化钙	CaF ₂	76900-1000	1000 cm ⁻¹ 以下不显示图谱，若需要 400-1000 cm ⁻¹ 内的谱图建议揭膜测试
氟化钡	BaF ₂	50000-1000	1000 cm ⁻¹ 以下不显示图谱，若需要 400-1000 cm ⁻¹ 内的谱图建议揭膜测试
溴碘化铯	KRS-5	17900-250	适用于现有设备，无需揭膜测试

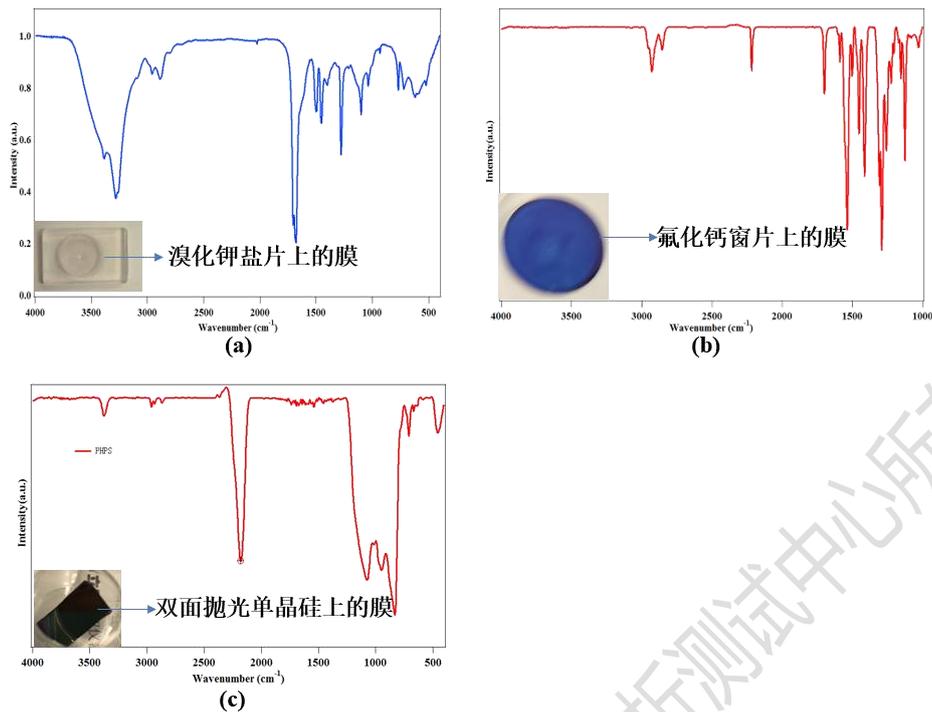


图 2、(a) 以溴化钾盐片为基底的膜的红外透射光谱；(b) 以氟化钙窗片为基底的膜的红外透射光谱；(c) 以双面抛光单晶硅为基底的膜的红外透射光谱

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

ATR 方法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，部分替代压片法和液体透射池法，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) ATR 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 2-15 μm)，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。目前光谱组有单次衰减全反射附件 (ATR) 和水平多次衰减全反射附件 (HATR)。单次衰减 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 1800-2700 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，样品与金刚石晶体表面

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指数衰减，穿透样品的深度会变浅，以致无法得到理想的 ATR 光谱（图 3）。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^[3]。根据目前的实验数据，总结了一些适合用单次衰减 ATR 测试的样品类型：（1）黏性高的样品（图 4（a））；（2）液体样品，最好是纯溶剂或者离子液体之类的（图 4（b）），测试溶液时一般很难得到溶质的信号，因为溶质相对溶剂可测分子数量太少；（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 4（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 4（f）），红外辐射完全被样品吸收，检测不到透射光，无法用普通透射进行测试。

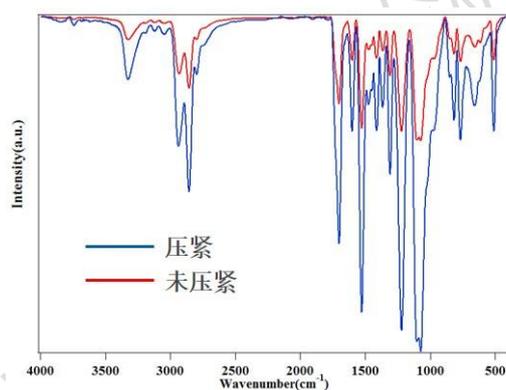


图 3、压紧和未压紧的薄膜材料的红外光谱

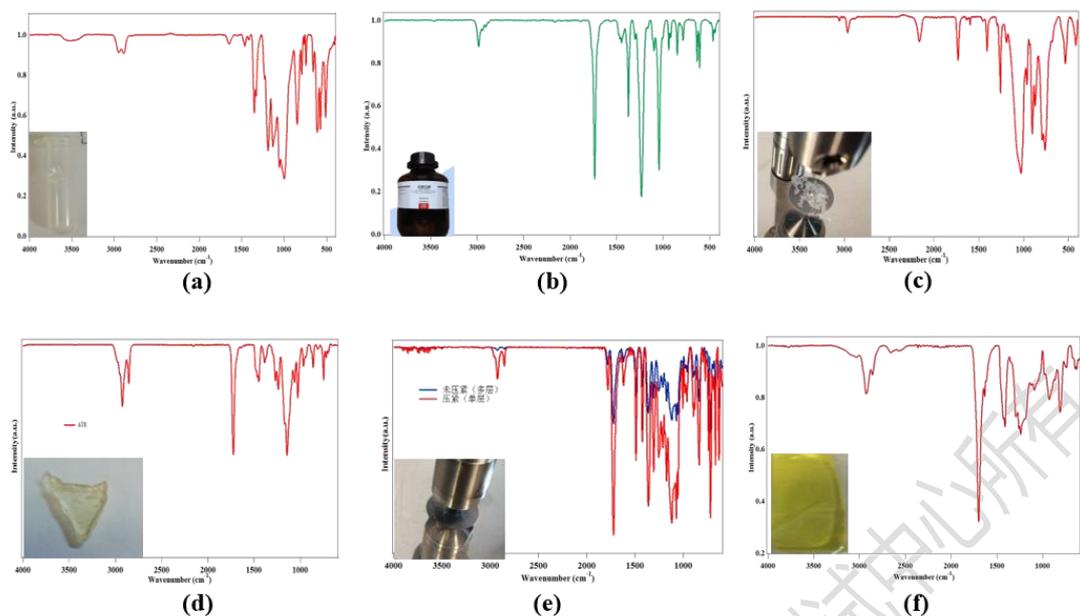


图 4、(a) 黏性聚合物的红外光谱；(b)乙酸乙酯的红外光谱；(c)塑料颗粒的红外光谱；(d)水凝胶的红外光谱；(e)织物的红外光谱；(f)高吸收膜的红外光谱

对浓度比较低的溶液和平整坚硬样品，ATR 附件测试效果不佳，而 HATR 附件测试上述样品信号会强很多，还可以进行定量分析，能够弥补单次衰减全反射附件的不足。光谱组目前的 HATR 附件红外光在样品上进行 17 次内部反射，对低浓度组分具有较高灵敏度，光通量高，获得谱图信噪比高，质量较好。HATR 附件的 ZnSe 晶体水晶板可拆卸，便于快速清理。

六氟磷酸锂 (LiPF_6)、双氟磺酰亚胺锂盐 (LiFSI)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI)、二氟双草酸硼酸锂 (LiODFB) 等锂盐是目前常用的锂电池新型电解质锂盐^[4]。但是这些锂盐在有水的环境下极易吸水，为其红外测试增加了不小的难度。我们必须选择合适的测试方式保证锂盐在转移和测试过程中隔绝空气。通过比较各种测试模式，确定了只能用 HATR 法来进行测试。HATR 其样品槽可拆卸，可以为其设计一个盖子，在手套箱里完成装样和密封。基于此需求，我们设计加工了一个负压吸引盖（图 5），其真空度为 15 KPa。然后用双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐测试了盖子密封的效果。如图 6 所示，我们发现锂盐在空气中暴露五分钟，红外光谱就发生了明显的变化，而密封后的样品在三小时后测得的红外光谱跟密封后立即测试的红外光谱几乎没有任何差别，说明这个盖子的密封性良好，保证了数据的可靠性和准确性。

总之，相比红外透射而言，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，并且对于易吸湿物质的 IR 测试上有明显优势。

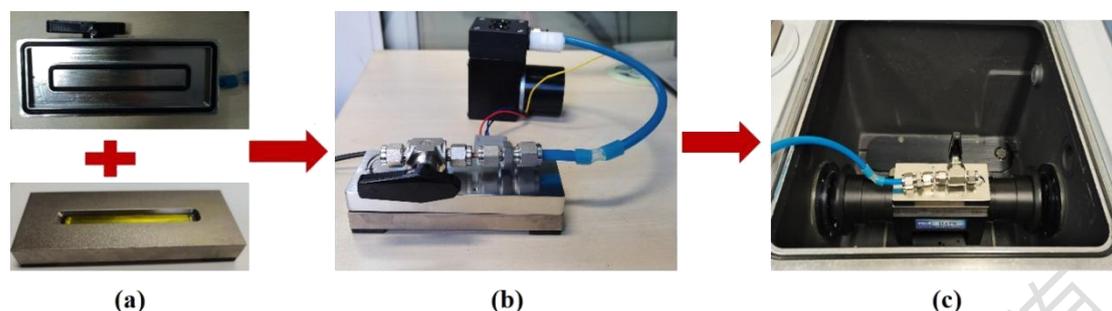


图 5、(a) 上：负压吸引盖，下：HATR 样品槽；(b) 分子泵对组装好的样品腔抽真空；(c) 抽好真空的样品槽放入 HATR 附件中进行测试

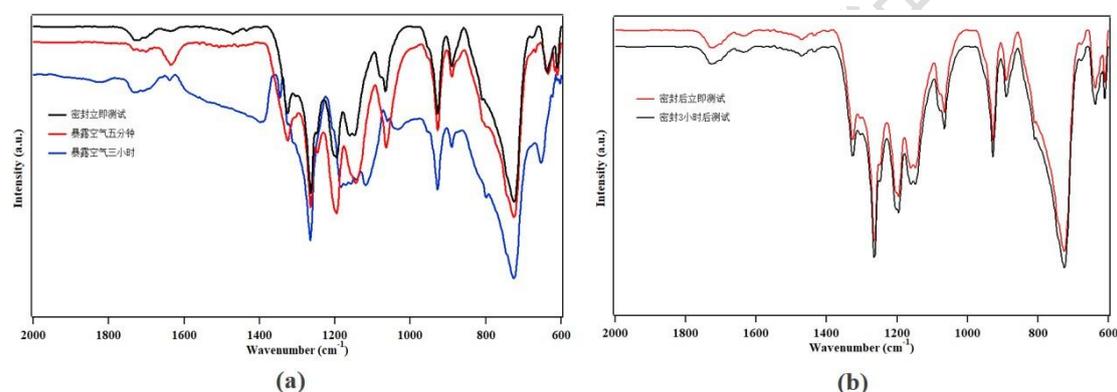


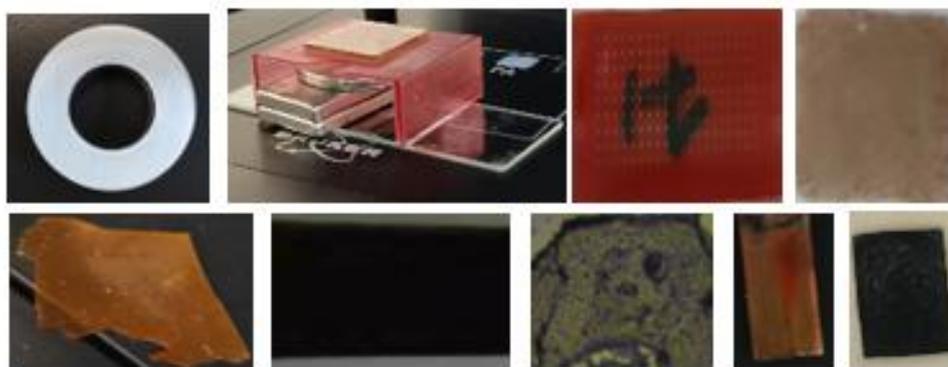
图 6 、(a) 双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐分别在密封后立即测试、暴露空气五分钟后测试及暴露空气三小时测试得到的红外光谱；(b) 双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐分别在密封后立即测试及密封三小时后测试得到的红外光谱

4、显微红外模式

显微红外光谱系统是以微小的固体样品或者大样品上的微小区域为分析对象，可对红外谱图进行定性、比较或趋势定量。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试；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种测试模式：透射、反射和 ATR 模式，其中 ATR 模式是使用最多的一个模式。ATR 镜头是 20x 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

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。显微透射模式有两种测试方式：金刚石池和溴化钾盐片。金刚石池可以将两晶片挤压，产生几十个至上百个大气压的压力，能将微量样品压制成膜，适用于很难制成微细粉末的高分子材料或者是耐压的微克级的粉末样品；溴化钾盐片法是将样品放置于 0.5 mm 厚的溴化钾盐片上直接进行透射模式测试，适用于某些不耐压、尺寸几十微米以上且厚度在几微米左右的样品。显微反射模式适合测试不能挤压且反射率比较高的样品或者是沉积在高反射率的基底上的样品。图 7 是目前显微红外测试的一些样品类型，大大拓宽了红外的测试范围，使得红外测试对样品形状、质量、状态的包容性更强。



●图 7、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

4.1 黑色样品的测试

在进行红外光谱测试时，经常遇到一些含碳类黑色固体物质需要检测，常见的如石墨烯、石墨、碳纳米管等^[5]，这类物质因具有优良的导热性、高比表面积、非凡的电子传递性能、高吸附性能和磁学性能^[6-7]，使其具有广阔的应用前景。利用红外光谱对这类物质进行结构表征是必不可少的，但是这些黑色物质对光的吸收很强，导致测试时透过率不够高；或者制作的片子不够透明红外散射非常强，致使在整个红外光谱范围透过率都很低，特征吸收峰很弱，透射模式很难得到理想的红外光谱。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 模式也不适合测试黑色样品，不便研究它们

的光谱特征。显微 ATR 功能的增加弥补了主机透射模式和 ATR 模式无法测试深色样品的缺陷。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 8）。

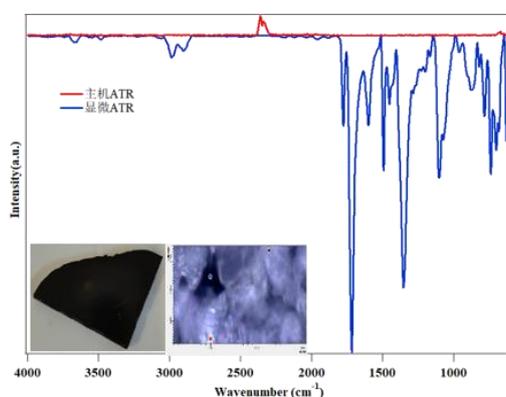
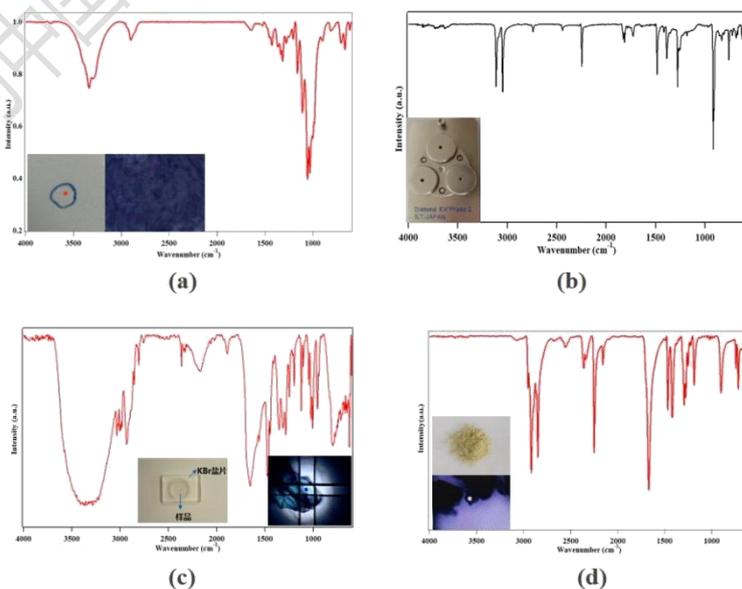


图 8、黑色橡胶的主机 ATR（红色）和显微 ATR（蓝色）红外光谱图

4.2 对微米级尺寸和微克级的样品进行测试

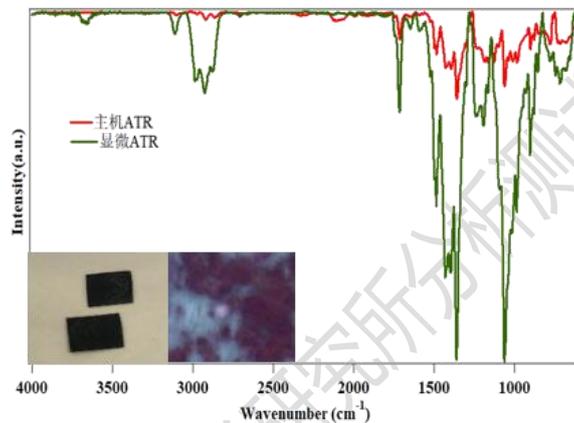
微米级样品无法完全覆盖金刚石晶体，也无法满足主机透射模式的制样要求。显微 ATR 能检测尺寸几十微米以上的样品，这使得纤维状样品及单晶类样品的红外检测更方便快捷（图 9（a））。微克级别的样品显然无法满足主机透射模式（毫克级）对样品量的需求，不能用主机透射模式测试。其中，可以按压的微克级的样品可以放在金刚石池中采用显微透射模式进行红外测试（图 9（b））；不能按压且厚度在几微米的样品可以直接放在溴化钾盐片上进行显微透射模式测量（图 9（c））。此外，还有些样品是不能按压的且反射率比较高的，可以采用显微反射模式进行测试（图 9（d））。



●图 9、(a) 尺寸几十微米的纤维素样品的显微红外 ATR 光谱；(b) 可以按压的微克级粉末样品的显微红外透射光谱；(c) 不能按压且厚度在几微米的样品的显微红外透射光谱；(d) 不能按压且反射率比较高的样品的显微红外反射光谱

4.3 平整坚硬样品或者膜材料的显微红外测试（图 10）

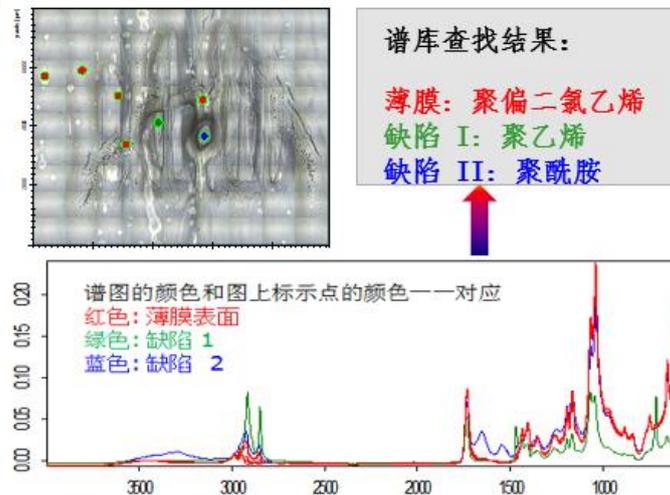
对平整坚硬的样品或硅基底、载玻片、ITO 玻璃等基底的膜材料进行测试，主机 ATR 测试时需要样品与金刚石晶体紧密接触，而平整坚硬的表面无法与金刚石紧密贴合，驻波强度则会随着距离指数衰减，导致对样品穿透深度变浅，信号变弱。显微 ATR 测试模式是浸入式，晶体与样品紧密接触，信号会较强。



●图 10、硅基底上聚合物样品的红外光谱

4.4 非均相样品的显微红外测试

主机透射模式和 ATR 模式测试的是样品整体的红外信号，不能得到样品微区的红外信号。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 11）。



●图 11、薄膜上不同区域的显微红外光谱

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，样品太浓或太厚红外吸收太强，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。显微红外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及微克级重量的样品，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，根据待测样品的状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。

参考文献：

- 1、翁诗甫，徐怡庄，傅里叶变换红外光谱分析[M]，化学工业出版社，2016.
- 2、弥迟芳，石朴，刘慧杰，梅丹丹，刘文超，韩春来，红外光谱分析中几种常用样品制备方法简介与应用实例，*当代化工*，2023，52 (3)，743.
- 3、黄红英，尹齐和，傅里叶变换衰减全反射红外光谱法（ATR-FITR）的原理与应用进展，*中山大学研究生学刊*，2011，32 (1)，21.
- 4、王霖霖，向富友，熊伟，新型锂盐电解液添加剂研究进展，*广东化工*，2019，46 (9)，155.
- 5、牛玉芳，姚杰，盛沈俊，KBr 压片法对所测含碳类黑色固体物质红外光谱图的影响，*光谱学与光谱分析*，2014，34 (10)，101.
- 6、徐海升，郜鹏程，薛媚月，石墨烯材料功能化改性的研究进展，*石油化工*，2021，50 (11)，1202.
- 7、李艾远，余龙，邱华，顾鹏，碳纳米管纤维的制备及其在柔性器件上的应用，*合成纤维*，2023，52 (12)，22.