

液体物质红外光谱的简便测试方法研究

杨 珊, 蔡秀琴, 刘雨晗, 王 伟

渭南师范学院化学与材料学院, 陕西 渭南 714099

摘 要 红外(IR)光谱是液体物质定性分析的重要工具。液体 IR 光谱常用液膜法制样、透射(TR)法测试, 所需用的盐窗价格昂贵、易受力或受潮开裂且表面清洁不彻底或划伤容易造成测试干扰, 而且可拆卸液体池安装麻烦, 进样时混入空气也会造成测试干扰。研究液体物质红外光谱的简便测试方法, 比较改进的 TR 法(用在一次性压制的 KBr 片上涂覆液体的涂片法制样)与衰减全反射(ATR)法在液体 IR 光谱测试中的优劣。选取 6 种挥发性、吸水性、腐蚀性不同的液体试剂, 采用改进的 TR 法和 ATR 法测试其 IR 光谱, 比较两种方法所测谱图, 并与 SDBS 谱库中谱图进行比较; 同时研究扫描次数和分辨率对 ATR 法测试谱图的影响。结果发现, 两种方法用于液体 IR 的定性分析都很准确。改进的 TR 法简化了制样过程且避免了清洁盐窗, 降低了成本, 但水的干扰仍难以避免; 相比之下, ATR 法无需制样, 更简便、快速, 水的干扰基本可以忽略, 虽然谱图的整体强度和精细程度不如 TR 法, 但通过提高分辨率、增加扫描次数可得到高质量的谱图。对于易挥发液体, 用改进的 TR 法和 ATR 法测试时需加大液体用量; 对于强酸性和/或腐蚀性液体, 建议采用改进的 TR 法测试; 对于吸湿性液体, 用 ATR 法测试的谱图更容易解析。相比之下, 除强酸性和/或腐蚀性液体外, 其余液体物质皆可用 ATR 法快速完成 IR 光谱的准确检测。

关键词 红外光谱; 液体物质; 涂片法; 透射法; 衰减全反射法

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)07-2143-05

引 言

红外(IR)光谱是进行物质组成及结构分析的常用工具。IR 光谱测试具有用样量少、试样无损、快速、简便、重复性好、准确度高特点, 被广泛用于固、液、气态物质和材料的检测^[1-2]。液体物质 IR 光谱常用透射(TR)法测试, 制样最常用的液膜法会用到的可拆卸液体池, 其关键部件就是透明的 KBr 或 NaCl 盐窗, 盐窗脆且价格昂贵, 易受力或受潮开裂, 用前需要进行表面清洁, 在反复使用过程中表面清洁不彻底或划伤容易导致测试干扰, 而且可拆卸液体池安装麻烦, 进样时混入空气也会造成测试干扰^[2-3]。由于液体物质 IR 光谱广泛应用于液体食品、液体燃料、废水等的分析检测领域^[4-6], 但常规方法的测试过程繁琐且多有干扰, 本研究液体物质 IR 定性检测的方法简便。拟用直接在一次性压制的 KBr 片上涂覆液体的涂片法简化 TR 法的制样过程, 鉴于衰减全反射(ATR)法测样的简便性^[7], 同时比较研究 ATR 法在测试液体物质上的优劣。选取 6 种代表性有机小分子液体物质作为 IR 测试对象, 用改进 TR 法和 ATR 法测试其 IR

光谱, 将谱图与其 SDBS 谱库中 IR 谱图比较, 以确定改进 TR 法和 ATR 法测试液体 IR 的准确性。本研究对选择适宜的 IR 测试方法快速、准确地定性检测液体物质有一定的指导和帮助。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

丙酮, 二甲亚砜(DMSO), N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 甲醇, 正己烷, 无水乙醇, 丙烯酸, 甲基丙烯酸正丁酯(BMA), 皆为分析纯; 溴化钾(KBr), 光谱纯。

1.2 仪器与方法

傅里叶变换红外光谱仪(Tensor II, 德国 Bruker), ZnSe 单点衰减全反射附件(美国 Pike, 入射角 45°); BM-13B 压片模具, FW-5A 手动压片机(博天胜达)。

改进 TR 法: 称取 0.1 g 的 KBr, 在红外灯下研磨至约 200 目, 在 10 MPa 下压成直径 10 mm 的 KBr 片, 固定在透射样品架上, 再用注射器或移液枪在 KBr 片的一面均匀地涂上 10~15 μL 液体试剂, 立即测试样片的 IR 光谱。测试条

收稿日期: 2021-07-01, 修订日期: 2021-08-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21703157), 渭南师范学院教育科学项目(2020JYKX010)资助

作者简介: 杨 珊, 女, 1981 年生, 渭南师范学院化学与材料学院教授 e-mail: yss12041981@163.com

件:以 KBr 空白片为背景,波数 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 、分辨率 4 cm^{-1} 、扫描 16 次。

ATR 法:无论是易挥发、不易挥发的液体皆可使用 ATR 法直接测试 IR 光谱,液体用量以能盖住 ATR 附件的晶体表面为宜,一般为 $15\sim 30\ \mu\text{L}$ 。测试方法:以空气为背景,波数 $4\,000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 、分辨率 4 cm^{-1} 、扫描 16 次。

扫描次数和分辨率的影响:固定波数 $4\,000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 和分辨率 4 cm^{-1} ,比较扫描次数为 16, 32 和 64 次的 ATR-IR 光谱;固定波数 $4\,000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 和扫描次数 16 次,比较分辨率为 8, 6, 4, 2 和 1 cm^{-1} 的 ATR-IR 光谱。

分子振动类型的符号为^[2]: 伸缩振动 ν , 不对称伸缩振动 ν_{as} , 对称伸缩振动 ν_{s} , 变形振动 δ , 面内摇摆振动 ρ , 面内剪式振动 σ , 面外摇摆振动 ω , 面外扭曲振动 τ 。

2 结果与讨论

2.1 改进 TR 法与 ATR 法的比较

2.1.1 易挥发液体

典型的易挥发液体如丙酮,其 IR 谱图见图 1。图 1(a) TR 法谱图中各吸收峰归属如下^[2]: $3\,016$, $2\,970$ 和 $2\,947\text{ cm}^{-1}$ 弱峰为 $\nu(\text{CH}_3)$, $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 最强峰为 $\nu(\text{C}=\text{O})$, $1\,437$ 和 $1\,368\text{ cm}^{-1}$ 为 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 和 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $1\,216\text{ cm}^{-1}$ 强峰为 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 。ATR 法对应各峰的波数见图 1(b), 峰形与 TR 法相同,各峰的波数相对略小但更接近 SDBS 标谱,只是高频区吸收峰强度较弱、不如 TR 法细节清楚。ATR 法高频区峰的强度小与短波长的光穿透样品深度浅有关^[8]。由于丙酮的挥发性很强,故 TR 法图中基本看不到水峰(水的 IR 谱图见图 2(a,b), TR 法谱图中 $3\,600\sim 3\,200$, $1\,638$ 和 666 cm^{-1} 对应 $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$, $\omega(\text{OH})$ 。对于这种挥发性很强的液体,涂片时要加大液体用量或者涂双面才能够保证吸收峰的强度。ATR 法测试时则需要加大液体用量,或测试中在晶体旁补充液体,以确保 ZnSe 晶体表面液体量充足。

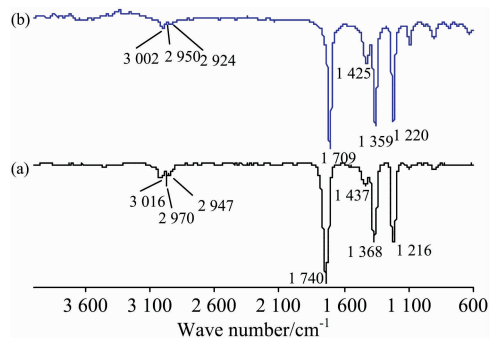


图 1 丙酮的 IR 谱图

(a): TR; (b): ATR

Fig. 1 IR spectra of acetone

(a): TR; (b): ATR

2.1.2 易吸湿液体

(1) DMSO

图 3 为强吸湿性液体 DMSO 的 IR 谱图。对图 3(a) TR 法谱图中各吸收峰归属如下^[2]: $3\,442\text{ cm}^{-1}$ 宽峰为水的

$\nu(\text{O}-\text{H})$, $2\,998$ 和 $2\,913\text{ cm}^{-1}$ 表征 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 表征 H_2O 的 $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$, $1\,437\text{ cm}^{-1}$ 为 $\delta(\text{CH}_3)$, $1\,043\text{ cm}^{-1}$ 强峰为 $\nu(\text{S}=\text{O})$ 。ATR 法图中水的吸收峰极弱($3\,500\sim 3\,400$ 和 $1\,657\text{ cm}^{-1}$), 其余各峰的波数见图 3(b)。对比可知, TR 法受水的干扰很大, ATR 法基本不受水的干扰,而 ATR 法峰的位置比 TR 法略小几个 cm^{-1} , TR 法的峰位置和峰形与 SDBS 标谱(液膜法)完全一致。涂片后立即测试的 IR 谱图即图 3(a)所示,然而涂片 1 min 后再测,则水的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 即成为第一强峰[图 3(a)]。由于 DM-SO 吸湿性强,在 KBr 片涂膜后液膜与空气的接触面大,吸水迅速,故而 TR 法的水峰很大,且水峰随着在空气中暴露时间的延长而增大。因此,对于这种吸湿性液体,定性测试用 ATR 法更好。

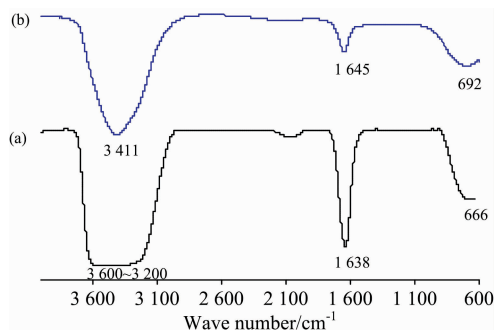


图 2 水的 IR 谱图

(a): TR; (b): ATR

Fig. 2 IR spectra of water

(a): TR; (b): ATR

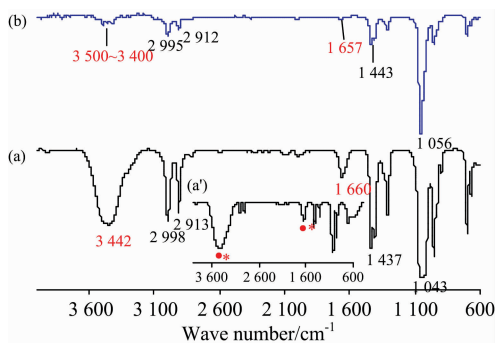


图 3 DMSO 的 IR 谱图

(a): TR; (b): ATR

Fig. 3 IR spectra of DMSO

(a): TR; (b): ATR

(2) 甲醇

甲醇是有一定吸湿性和挥发性的液体,其 IR 谱图见图 4(a,b)。对 TR 法谱图 4(a)各吸收峰归属如下^[2]: $3\,356\text{ cm}^{-1}$ 大宽峰为水和甲醇的 $\nu(\text{O}-\text{H})$, $2\,945$ 和 $2\,833\text{ cm}^{-1}$ 为 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $1\,665\text{ cm}^{-1}$ 弱峰为 H_2O 的 $\rho(\text{H}-\text{O}-\text{H})$, $1\,453\text{ cm}^{-1}$ 为 $\rho(\text{O}-\text{H})$ 和 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 的叠加, $1\,415\text{ cm}^{-1}$ 为 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $1\,032\text{ cm}^{-1}$ 强峰为 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 。ATR 法谱图[图 4(b)]中未见 H_2O 的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 面内弯曲振动峰,其余各峰的波数见图 4(b)。对比可见, TR 法谱图与 SDBS 标谱^[9]—

致，ATR 法 OH 伸缩振动峰减小，其余各峰的位置和峰形与 TR 法一致，但 ATR 法高频区的峰强度相对较弱。ATR 法 O—H 伸缩振动峰减小既有 ATR 法的固有原因，同时也少了水的干扰。

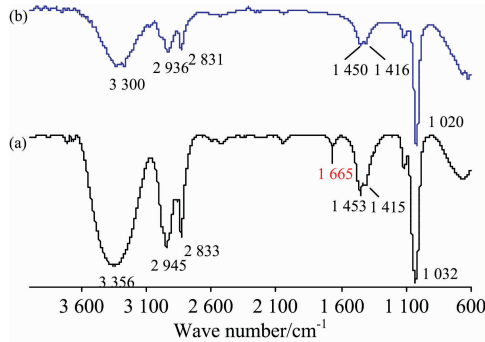


图 4 甲醇的 IR 谱图

(a): TR; (b): ATR

Fig. 4 IR spectra of methanol

(a): TR; (b): ATR

(3) 丙烯酸

丙烯酸是有腐蚀性的酸性液体物质，有一定的吸湿性，其 IR 谱图见图 5。对 TR 法谱图中各峰归属如下^[2]：3 300~2 500 cm^{-1} 宽散峰为二聚体的 $\nu(\text{O—H})$ 且并入了 $\nu(\text{=CH})$ ，1 727 cm^{-1} 为羧酸二聚体的 $\nu(\text{C=O})$ （波数小于游离羧酸的 $\sim 1 760 \text{ cm}^{-1}$ ），1 636 cm^{-1} 为 $\nu(\text{C=C})$ ，1 186 cm^{-1} 强峰为 $\nu(\text{C—O})$ ，1 061 cm^{-1} 为 $\delta(\text{C—O})$ ，986 cm^{-1} 为 $\omega(\text{=CH}_2)$ ，929 cm^{-1} 为二聚体 $\omega(\text{O—H})$ 。ATR 法各峰的波数如图 5(b) 所示。对比可知，TR 法的谱图形状与其 SDBS 标谱(液膜法)的基本一致，ATR 法的波数与其一致；TR 法谱图中 OH 的伸缩振动峰比 ATR 法大得多，除了方法原因外，可能也有水的干扰；此外，TR 法的图更精细，图中有峰的裂分(见图 5a 中星标处)。对于酸性较强或腐蚀性的液体，因其会腐蚀 ATR 晶体，故用 TR 法测试较好。

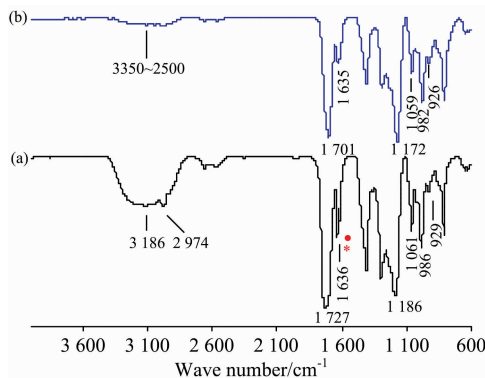


图 5 丙烯酸的 IR 谱图

(a): TR; (b): ATR

Fig. 5 IR spectra of acrylic acid

(a): TR; (b): ATR

2.1.3 疏水性液体

(1) 正己烷

图 6 为疏水性液体正己烷的 IR 谱图。由于正己烷疏水，ATR 法和 TR 法的 IR 图中均未检出水峰。对 TR 法谱图中各吸收峰归属如下^[2]：2 969，2 936 和 2 880 cm^{-1} 依次为 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ， $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ，1 467 cm^{-1} 为 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 和 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 的叠加，1 386 cm^{-1} 为 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ，725 cm^{-1} 极弱峰为 $\rho(\text{CH}_2)_4$ 。ATR 法谱图中各峰的波数见图 6(b)，对比可知，ATR 法谱图与 SDBS 标谱(液膜法)的峰形和相对强度更接近，ATR 法低频处 3 个峰却比 TR 法的相对强度大，但 TR 法各峰的波数与标谱更接近。对于这种疏水性液体，水的干扰可以忽略，但 ATR 法在低频区的强度较大，这有利于结构分析。

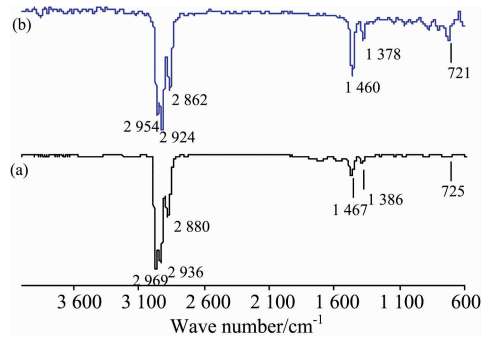


图 6 正己烷的 IR 谱图

(a): TR; (b): ATR

Fig. 6 IR spectra of n-hexane

(a): TR; (b): ATR

(2) BMA

图 7 为疏水性液体物质 BMA 的 IR 谱图。对图 7(a) TR 谱图中各峰归属如下^[2]：3 435 cm^{-1} 极小峰为水的 $\nu(\text{O—H})$ ，3 106 cm^{-1} 极小峰为 $\nu(\text{=CH})$ ，2 961，2 935 和 2 873 cm^{-1} 依次为 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ， $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ，1 721 cm^{-1} 强峰为 $\nu(\text{C=O})$ ，1 638 cm^{-1} 为 $\nu(\text{C=C})$ ，1 455 cm^{-1} 为 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 和 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 的叠加，1 169 cm^{-1} 强峰为 $\nu_{\text{as}}(\text{C—O—C})$ ，939 cm^{-1} 为 $\omega(\text{=CH}_2)$ ，815 cm^{-1} 为 $\rho(\text{CH}_2)$ 。ATR 法谱图中各峰的波数见图 7(b)，未见水峰，峰的整体强度比 TR 法小，但不如 TR 法精细，TR 法图中有 3 处峰有明显的裂分

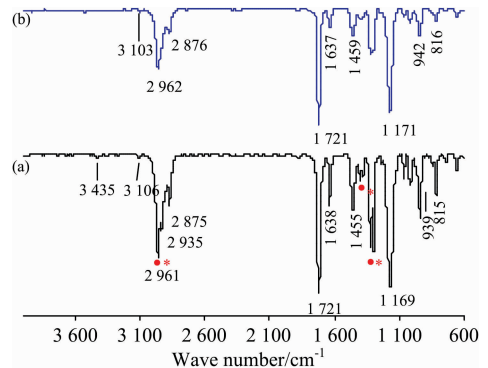


图 7 BMA 的 IR 谱图

(a): TR; (b): ATR

Fig. 7 IR spectra of BMA

(a): TR; (b): ATR

[见图 7(a)中星标处]; TR 法的谱图与其 SDBS 标谱的峰形和波数一致。

整体上看,图 1—图 7 的 IR 谱图中 ATR 法的基线相对不平滑,这是由于 ATR 法谱峰的吸收强度与入射光的穿透深度有关,而测样深度仅约 $2\sim 15\ \mu\text{m}$ ^[3],故而 ATR 法谱图的整体强度比 TR 法要小;同时,由于 ATR 法入射光的穿透深度随波长的增大而增大^[3, 8],故而 ATR 法谱峰在高频区比 TR 法小、在低频区比 TR 法大,该问题通过 ATR 校正可有所改善^[7]。另外,对比各液体的 ATR 法和 TR 法的谱图可知,各官能团吸收峰的位置有几个到几十 cm^{-1} 的差异,这在固体的 IR 测试中也存在^[7],推测是两种方法的测试原理不同所致,该差异并不影响定性测试。

2.2 扫描次数和分辨率的影响

以 ATR 法测试 BMA 的 IR 谱图为例,固定分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$,研究扫描次数对 IR 谱图的影响,测试结果见图 8。比较可知,随着扫描次数的增加,BMA 谱图的峰形、位置、相对强度基本一致,仅个别峰在扫描次数增加时有轻微裂分[见图 8(a)和(b)中星标处]。

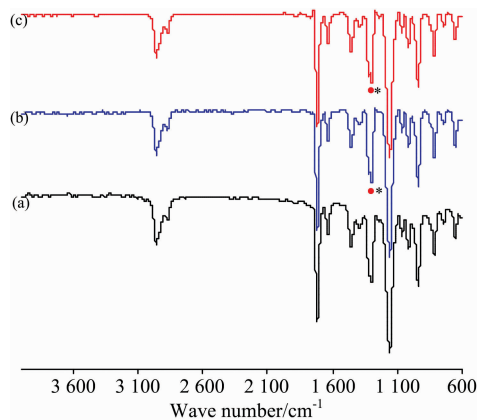


图 8 扫描次数对 BMA 的 ATR-IR 谱图的影响

(a): 16 次; (b): 32 次; (c): 64 次

Fig. 8 Effect of scanning times on ATR-IR spectra of BMA

(a): 16 times; (b): 32 times; (c): 64 times

以 ATR 法测试 BMA 的 IR 谱图为例,固定扫描次数 16 次,研究分辨率对 IR 谱图的影响,测试结果见图 9(a—e)。对比可见,当分辨率为 8 和 $6\ \text{cm}^{-1}$ 时,BMA 谱图的峰形、位置、相对强度基本一致;随着分辨率从 6 提高到 $4\ \text{cm}^{-1}$ 再到 $2\ \text{cm}^{-1}$,谱峰的整体强度增加,且裂分峰逐渐增多、

显著[见图 9(c)和(d)中星标处];但当分辨率再从 $2\ \text{cm}^{-1}$ 提高到 $1\ \text{cm}^{-1}$,谱峰的整体强度变化以及峰的裂分的变化很小,反而基线噪音增大(见图 9e 两个末端处)。

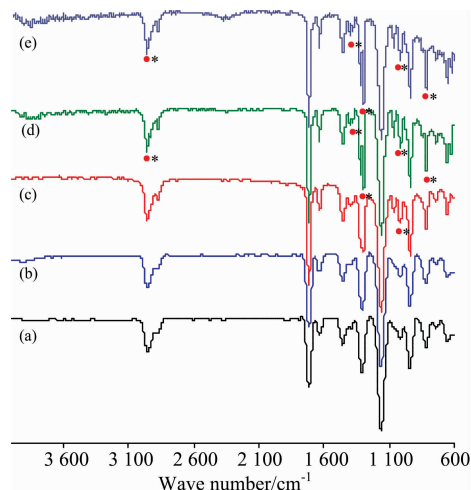


图 9 分辨率对 BMA 的 ATR-IR 谱图的影响

(a): $8\ \text{cm}^{-1}$; (b): $6\ \text{cm}^{-1}$; (c): $4\ \text{cm}^{-1}$;

(d): $2\ \text{cm}^{-1}$; (e): $1\ \text{cm}^{-1}$

Fig. 9 Effect of resolution on ATR-IR spectra of BMA

(a): $8\ \text{cm}^{-1}$; (b): $6\ \text{cm}^{-1}$; (c): $4\ \text{cm}^{-1}$;

(d): $2\ \text{cm}^{-1}$; (e): $1\ \text{cm}^{-1}$

实验表明,增加扫描次数和提高分辨率都有利于得到更加精细的图谱,其中分辨率的影响比扫描次数的影响更大。兼顾测试精度和效率,一般定性测试选择分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$ 、扫描次数 16 次即可,但精度要求较高时选择分辨率 $2\ \text{cm}^{-1}$ 、扫描次数 32 次。

3 结 论

比较了改进 TR 法和 ATR 法在 6 种代表性有机小分子液体物质的 IR 光谱测试过程和结果的差异。两种方法用于液体 IR 的定性分析都很准确:改进 TR 法用涂片法制样,简化了制样过程,降低了成本,且避免了清洁盐窗的问题,但水的干扰仍难以避免;相比之下,ATR 法无需制样,更简便、快速,而且水的干扰基本可忽略,虽然谱图的整体强度和精细程度不如 TR 法,但通过提高分辨率、增加扫描次数可得到高质量谱图。除强酸性和/或腐蚀性液体外,其余液体物质皆可用 ATR 法快速完成 IR 光谱检测。

References

- [1] Tolstoy V P, Chernyshova I, Skryshevsky V A. Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films, 2003. XIII.
- [2] DENG Qin-ying, LIU Lan, DENG Hui-min(邓芹英, 刘 岚, 邓慧敏). Spectral Analysis Course(波谱分析教程). 2nd Edition(第 2 版). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2007. 44.
- [3] Larkin P. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. Elsevier Science Inc., 2011. 27.
- [4] Lerma Garcia M J, Ramis Ramos G, Herrero Martinez J M, et al. Food Chemistry, 2010, 118(1): 78.
- [5] Michel K, Bureau B, Boussard Pleled C, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, 101(1/2): 252.
- [6] Ault A P, Pomeroy R. Journal of Chemical Education, 2012, 89(2): 243.

- [7] YANG Shan, CAI Xiu-qin, ZHANG Yi-feng(杨 珊, 蔡秀琴, 张怡丰). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(9): 2775.
- [8] Christopher Blair Crawford, Brain Quinn. Microplastic Pollutants. Elsevier Science Inc. , 2017. 219.

A Simple Measuring Method for Infrared Spectroscopy of Liquid Matters

YANG Shan, CAI Xiu-qin, LIU Yu-han, WANG Wei

College of Chemistry and Materials, Weinan Normal University, Weinan 714099, China

Abstract Infrared (IR) spectroscopy is an important tool for the qualitative analysis of liquid matters. IR spectroscopy of liquid samples is commonly prepared by liquid film method and tested by transmission (TR) method, while the salt window required is expensive, prone to force or moisture cracking. The incomplete surface cleaning or scratches can easily cause test interference; moreover, installing the demountable liquid cells is troublesome, and mixing the trapped air into the sample will also cause test interference. In this paper, a simple method for measuring IR spectra of liquid substances is studied. The differences between the improved TR method, samples prepared by smearing method of directly coating liquid onto a single-use compressed potassium bromide (KBr) disc, and the attenuated total reflection (ATR) method in IR spectra of liquid substances are compared. 6 kinds of liquid reagents with different volatility, hygroscopicity and corrosivity were selected as the research objects, and their IR spectra were tested by both the improved TR method and ATR method. The IR spectra measured by the two methods were compared with those in the SDBS spectral database. The influence of scanning times and resolution on ATR spectra was also studied. The results show that the two methods are accurate in the IR qualitative analysis of liquid samples. The improved TR method simplifies the sample preparation process, avoids the problem of cleaning salt window, and reduces the cost, but water interference is still difficult to avoid. In contrast, the ATR method requires no sample preparation, is more simple, convenient and faster, and the interference of water is negligible. Although the overall intensity and fineness of the spectra tested by the ATR method are not as good as tested the TR method, the high-quality spectra can be obtained by improving the resolution and increasing the scanning times. The amount of liquid should be increased when using the improved TR method and ATR method for volatile liquids. The improved TR method is recommended for strongly acidic and/or corrosive liquids. For hygroscopic liquids, the spectra measured by the ATR method are easier to analyze. In contrast, except for strongly acidic and/or corrosive liquids, the other liquid substances can be rapidly and accurately tested by the ATR method.

Keywords Infrared spectroscopy; Liquid matter; Smearing method; Transmission method; Attenuated total reflection method

(Received Jul. 1, 2021; accepted Aug. 22, 2021)