

红外傅里叶变换光谱仪用 ATR 装置

孟庆华

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 介绍了傅里叶变换光谱仪的衰减内全反射装置 (ATR) 的基本原理、光学和机械结构设计。将光斑缩小 3 倍聚焦到样品上, 光路再还原聚焦到接收器上。分析了穿透深度和内全反射次数, 对能量利用率进行了估算。该装置实际能量利用率为 6%, 内全反射 14 次。最后给出了在美国伯乐公司 FTS-7 傅里叶变换光谱仪上用该装置测试聚丙烯和头发样品的红外光谱图。

关键词: 红外傅里叶变换光谱仪; 能量利用率; 内全反射; 穿透深度

中图分类号: TH744.123 **文献标识码:** A

DOI: 10.3788/OMEI20112810.0048

ATR Instrument Used in Infrared Fourier Transform Spectroscopy

MENG Qing-hua

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences,
Changchun 130033, China)

Abstract: The general consideration, design of optical and mechanical structure for an inner attenuation total reflection (ATR) instrument used in infrared Fourier transform spectroscopy were introduced. The facula was reduced three times and focalized on samples, the optical system was restored and focalized to a receiver. The penetrating depth and inner total reflective times were analyzed, and the energy usage ratio could be calculated. The results showed that the energy usage ratio was 6%, the inner total reflection was fourteen times. At last, several samples of hair and polypropylene were tested by the FTS-7 infrared Fourier transform spectroscopy of American Bio-rad Company.

Keywords: infrared Fourier transform spectrometer; energy usage ratio; inner total reflection; penetrating depth

1 引言

在实际应用中,需要了解很多材料的分子结构及其经过物理或化学变化的情况。傅里叶光谱仪的优点是光通量大、分辨率高、信噪比大和光谱范围宽等,是分析研究工作的一种主要手段^[1-4]。对有些不透明、高度吸收和散射红外光的样品,常规的红外透射分析方法不适用,而用衰减内全反射(ATR)分析技术能得到满意的红外光谱图^[5],它特别适用于用一般制样方法不能制备的样品,尤其适合于表面涂层和表面反应的研究,在分子材料的红外光谱鉴定分析及有机材料的表面研究中尤其重要^[6-7]。ATR技术的使用拓展了傅里叶光谱仪的使用功能,满足了科研和生产重大项目的需要。本文介绍了红外傅里叶光谱仪用ATR装置的基本原理,对光学系统设计和机械结构设计进行了讨论。

2 基本原理

当一束光线从高折射率材料进入低折射率样品时,如入射角大于临界角则产生全内反射。理论上所有能量被反射,但实际上,光束总有些透过反射表面或渗入一些,穿透到样品表面内一定深度,其形成的驻波电场强度在样品内部以指数形式衰减。

$$E = E_0 e^{-z/d_p} \quad (1)$$

E 为从反射界面到样品某处的距离; E_0 为界面处的场强; d_p 为穿透深度。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(\sin^2\alpha - n_2^2)^{1/2}} \quad (2)$$

其中, $n_2 = n_2/n_1$, n_1 和 n_2 分别为样品和内反射元件的折射率; λ 为入射光线波长; α 为入射角。光学原理图见图1。

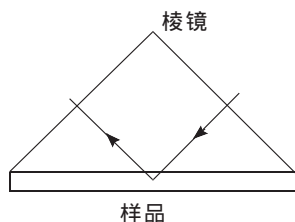


图1 光学原理示意图

在不同波长区域,样品吸收能量的多少各不相同,全反射光束的能量会有强有弱,样品吸收能量越多,其反射能量越弱。一般一次反射获得的能量变化是相当小的,光谱的吸收带很弱,如增加全反射次数,样品多次吸收光束的能量,反射光谱中吸收带就越强。为得到质量较好的ATR光谱图,根据待测样品选择合适的棱镜材料和最佳入射角。棱镜的折射率和入射角大,穿透深度低,样品吸收能量少,光谱吸收带弱但光谱畸变小;反之,若入射角小,穿透深度大,光谱图中吸收带强度会发生畸变,选择合适的入射角才能得到较好的光谱。

3 系统设计

3.1 光路设计

为了能得到满意的ATR光谱图,应根据实际情况综合考虑光谱强度和穿透深度。提高ATR的光谱强度,即有较深的穿透深度和较多的反射次数,但有时增加反射次数将导致能量利用率下降,二者相互矛盾。水平ATR装置可对粘性液体和较厚样品进行光谱分析,但体积较大,因此,我们采用竖直式光路设计^[8]。

内全反射次数为:

$$N = \frac{L}{T \tan\theta} - 1 \quad (3)$$

其中, N 为内全反射次数; L 为晶体长度; T 为晶体厚度; θ 为入射角。

棱镜的材料为KRS-5,入射角 θ 为 45° ,考虑KRS-5有毒,大块材料价格较贵且加工较难,红外傅里叶光谱仪样品室空间尺寸的限制,取晶体长度 L 为45 mm,外形为平行四边形,为了有一定的光能利用率,晶体厚度 T 为3 mm,则内全反射次数 $N=14$ 。

由于球面反射镜加工周期短且加工成本较低,选择球面反射镜作会聚镜,通过合理安排反射镜的位置减小会聚镜的离轴角,减小能量损失。在对FTS-7光学系统和样品室充分分析的基础上,设计了ATR装置的光学系统。为了提高能量利用率,将18 mm光斑缩小3倍,即6 mm的光斑照在棱镜端面

上, 光束在棱镜内部多次全反射后, 从棱镜另一端面射出, 再经还原系统, 与原光路重合。ATR 装置光学系统图见图 2。

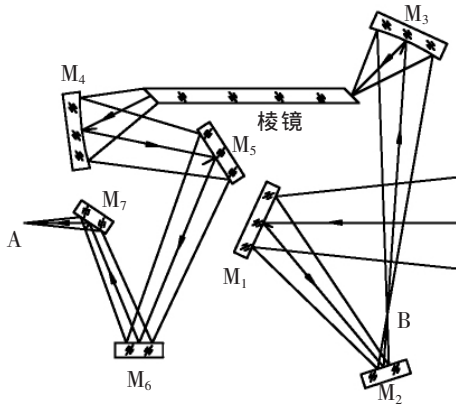


图2 光学系统示意图

原光学系统光束聚焦于 A 点, 为 $\phi 18$ mm 光斑。从傅里叶光谱仪主机出射的光线经 M_1 和 M_2 平面反射镜后聚焦于 B 点, 再经会聚镜 M_3 后, 聚焦于棱镜的右端面上; 在棱镜内部多次全反射后, 从左端面射出, 此时为一发散光束, 再经会聚镜 M_4 、平面反射镜 M_5 、平面反射镜 M_6 和平面反射镜 M_7 后聚焦于 A 点, 与原光路重合。

3.2 能量利用率

在光能量利用率上, 影响因素主要有: 反射镜的反射率; 平行四边形棱镜入射端面和出射端面反射损失; 棱镜吸收损失; 棱镜入射端面小于聚焦光斑尺寸, 使边缘光线不能进入光学系统所造成的损失; 棱镜上下表面由于材料硬度因素影响, 加工后有散射和漫射损失等。

• 7 个反射面, 表面镀铝反射膜, 反射率在红外波段经测试 R_1 为 0.94, 则能量利用率 $Q_1 = R_1^7 = 0.648$ 。

• KRS-5 的折射率为 2.38, 由反射率公式 $R_2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ 得出棱镜两个端面反射损失为 $1 - (1 - R_2)^2$, 能量利用率 $Q_2 = (1 - R_2)^2 = 0.694$ 。

• 厚度为 1 mm 的 KRS5 的透过率为 0.68, 而光线在棱镜内部反射的路径长度为 $14 \times \sqrt{3^2 + 3^2} = 59.397$ mm, 能量利用率 $Q_3 = \left(1 - \frac{Q_2 - 0.68}{Q_2}\right)^{59.397} = 0.298$ 。

• 照到棱镜入射端面的光斑为 6 mm, 而棱镜宽度取 15 mm, 入射端面的斜面长为 4.243 mm。则通过斜面的光斑与入射光斑的面积比值为 0.818, 能量利用率为 $Q_4 = 0.818$ 。

这四项因素的能量利用率为 $Q = Q_1 \times Q_2 \times Q_3 \times Q_4 = 0.1096$, 考虑散射和漫射损失实际能量利用率 $< 10\%$, ATR 装置的能量损失比较大。

3.3 结构设计和装调

傅里叶光谱仪样品室有两个定位销孔。ATR 装置的底面设计有两个定位销, 和傅里叶光谱仪样品室的定位销孔配做, 以保证 ATR 装置装在傅里叶光谱仪样品室后, 两光路能准确对准。反射镜可进行俯仰调整, 各个反射镜之间的位置和相对角度关系通过机械加工保证, 保证光轴在每个反射镜和平行四边形棱镜两个端面中心。由于机械加工存在一定的误差, 球面反射镜还需能调焦。调焦机构采用丝杆机构, 圆柱形导轨加工有导向槽, 用销钉进行导向。棱镜固定在棱镜架上, 一端刚性接触, 另一端用弹簧片压紧。弹簧片压力不能过大, 以免棱镜产生应力。

ATR 装置装调分两步进行, 先在机下用 He-Ne 激光器进行粗调, 再在光谱仪上精调。粗调只是进行光轴的大致调整, 把 ATR 装置放在转台上, 再把直角棱镜放在 ATR 装置基面上, 利用自准直原理把激光器和 ATR 装置的基面调平行; 调整各反射镜俯仰使激光垂直照在平行四边形棱镜一端斜面的中心, 把 ATR 装置旋转 180° , 同样调整, 使激光照在平行四边形棱镜另一端斜面的中心。粗调好后, 把 ATR 装置放在光谱仪样品室里, 观察信号输出, 通过微量调整各反射镜的旋转和俯仰, 球面反射镜进行前后调整使信号输出最大, 能量利用率接近设计值时调整完成。

4 测试结果

4.1 能量分布图

图 3 和图 4 是 FTS-7 傅里叶光谱仪透射光路和放入 ATR 装置后的能量分布图, 主峰高之比接近于

6%。从能量分布图可以看出,放入 ATR 装置后能量损失较大。由于晶体含一定杂质,在 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处出现一定的吸收。

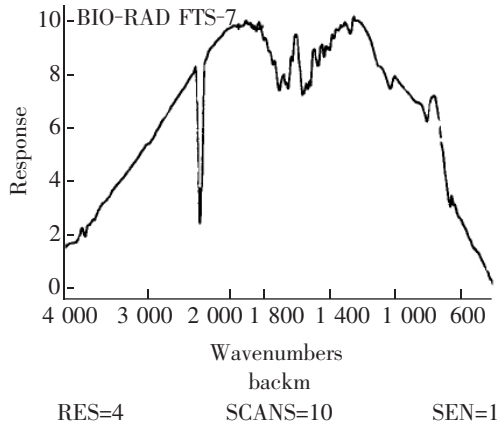


图3 FTS-7 能量分布图

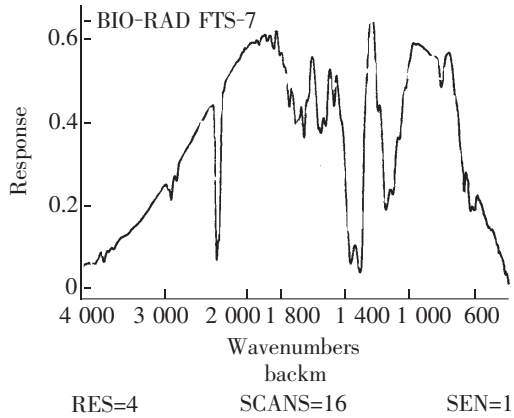


图4 放入 ATR 装置后的能量分布图

4.2 样品谱图

图5和图6是用 ATR 装置测得的聚丙烯和头发的红外吸收光谱图。由于聚丙烯和头发不透光,无法用透射方法测量光谱图。虽然用 ATR 装置能量损失较大,但多次全反射后样品吸收也增加,依然能得到较满意的聚丙烯和头发样品的红外吸收光谱图。

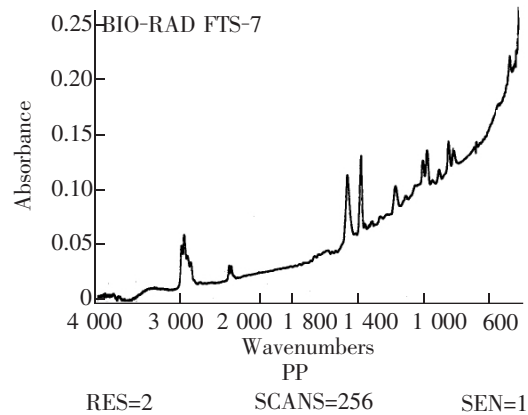


图5 聚丙烯的红外吸收光谱图

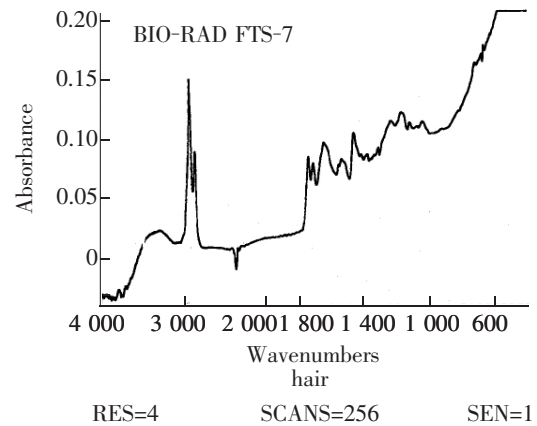


图6 头发的红外吸收光谱图

5 结 论

文中设计的 ATR 装置,其性能接近于国外同类装置水平。内全反射次数 14 次,光能利用率 6%。虽然能量损失比较大,但依然能得到较满意的样品红外吸收光谱图。仪器经调试后所有光学件全部被锁紧,用户只需安放样品,使用比较方便。由于晶体含一定杂质,在 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处出现一定吸收,尚需进一步改进。

参考文献

- [1] Hembree J. Anomalous dispersion effects in diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy: a study of optical geometries[J]. *Applied Spectroscopy*, 1989, 43(2): 262-272.
- [2] Wolfgang R. Accurate diffuse reflection measurements in the infrared spectral range[J]. *Applied Optics*,

1987, 26(2): 4620-4624.

- [3] 王有民, 孟庆华. 红外掠角反射装置[J]. 光学精密工程, 1993, 1(3): 33-35.
- [4] 孟庆华. 傅里叶光谱仪用红外漫反射装置[J]. 光学精密工程, 1996, 4(1): 49-52.
- [5] Ojohite R. Quantitative surface analysis by Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1994, 3: 359-365.
- [6] 孙瑞卿, 张汉辉, 杨融生. 一种包装膜的 ATR-FTIR 的剖析[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(1): 105-106.
- [7] 张红雨, 徐琳, 王乃岩. 皮革产品的 ATR-FTIR 快速鉴定[J]. 光谱实验室, 2004, 21(6): 1189-1191.
- [8] 孟庆华, 向阳. 傅里叶变换光谱仪用红外水平衰减全反射测试仪[J]. 光学精密工程, 2007, 15(10): 1515-1519.

作者简介: 孟庆华 (1963-), 男, 吉林长春人, 硕士, 研究员, 主要从事光学测量仪器、光谱仪和光电经纬仪的设计和研制。E-mail: changguangsuo@yahoo.com.cn

《中国光学》征稿启示

《中国光学》为双月刊, A4开本; 刊号: ISSN 1674-2915/CN22-1400/O4; 国内外公开发行, 邮发代号: 国内12-140, 国外BM6782。

★中国科技核心期刊

★中国光学学会光电技术专业委员会会刊

★中国学术期刊(光盘版)源期刊

报道内容: 基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型: 学术价值显著、实验数据完整的原创性论文; 研究前景广阔, 具有实用、推广价值的技术报告; 有创新意识, 能够反映当前先进水平的阶段性研究简报; 对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告; 以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿, 洽谈合作。

主管单位: 中国科学院

主办单位: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版: 《中国光学》编辑部

投稿网址: <http://chineseoptics.net.cn>

邮件地址: chineseoptics@ciomp.ac.cn, gxyygx2007@126.com

联系电话: (0431) 86176852; (0431) 84627061 传 真: (0431) 84627061

编辑部地址: 长春市东南湖大路3888号 (130033)

《中国光学》编辑部