

傅立叶光谱仪用红外漫反射装置

孟庆华

(中国科学院长春光学精密机械研究所, 长春 130022)

摘要 简要介绍了傅立叶变换光谱仪上用的红外漫反射装置的基本原理和设计思想, 并对设计该装置的一些主要问题进行了讨论。该装置辐射能量损失 27%, 光斑缩小 6 倍。最后给出了在 FTS-7 傅立叶变换光谱仪上用该红外漫反射装置测量的几种样品的光谱图, 并对该装置的特点作了介绍。

关键词: 漫反射; 能量损失; 谱图

1 引言

随着表面科学的发展, 越来越多的材料需要了解它们的分子结构及其经过物理或化学处理后的变化。一般光谱仪是通过样品的透过光谱测量来分析其分子结构特性的。而某些材料是固体样品、粉末状、无定形时, 制备透过样品比较困难和复杂, 难以胜任对一些材料的光谱测定, 而漫反射法适于测量粉末状、无定形的固体样品, 目前该方法已广泛用在光谱分析、微量样品检定以及反应动力学的研究中。

2 基本原理

在光谱仪样品室里加一个漫反射装置, 使其在样品上漫反射的光同原光路重合, 则可用漫反射附件测得样品的反射光谱。红外漫反射装置的光学系统图如图 1。

光谱仪光源射出的光经一非球面镜将光束进一步会聚, 使小光斑照在样品上, 然后在样品上进行漫反射, 另一非球面镜收集漫反射光, 进行光路还原。当入射光照在固体样品上时, 除了部分光为其表面所反射外, 其余将“渗入”样品内部进行反射、折射、散射和吸收, 当这部分光再次穿出样品表面时, 即是被样品吸收所衰减了的反射光, 从而使我们能获得一个非常类似于通常透过样品的反射光谱。所以漫

反射测量方法不要求样品有足够的透明度或表面光洁度, 也就是说, 测定光谱前无需对样品进

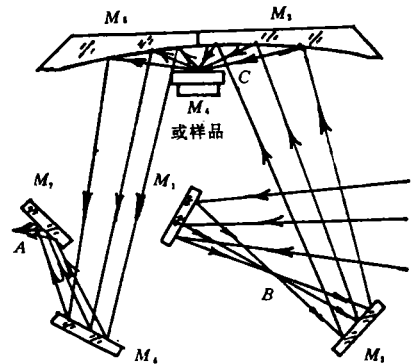


图1 漫反射装置光路图

行予处理,从而使操作大为简化。

漫反射光谱中的反射峰高 R 或相应的“吸光度” A 与样品浓度 C 没有线性关系。Kubolka-Munk 函数 $f(R)$ 和样品浓度成线性关系。

$$A = -1gR$$

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{2.303\epsilon C}{S}$$

其中 S 为散射系数,它同样品粒度有关, ϵ 为克分子吸收系数,这样从 $f(R)$ 光谱图中测得的特征峰高或面积将和浓度呈线性关系,一般说,粉末的散乱程度对测定的结果影响不大,而粉末的粒度越接近于入射波长,测定的灵敏度则越高。光线渗入样品中的深度取决于样品的折射率,折射率愈高,渗入深度愈小。

3 光学设计和结构设计

保证光能量损失尽量小和在样品上的入射光斑尽量小是该装置设计的关键问题。因为样品漫反射能量损失较大,这就要求光学面数尽量少,镜面在红外波段有很高的反射率;而对于某些微小样品,需要样品上的入射光斑很小,否则大部分能量将损失掉。

我们为 FTS-7 红外傅立叶变换光谱仪设计了红外漫反射装置。根据 FTS-7 的光学系统和样品室结构尺寸,我们将 $\Phi 18\text{mm}$ 的光斑缩小 6 倍,即 $\Phi 3\text{mm}$ 的光斑照在样品上,样品漫反射光收集 50% 左右。采用 4 块平面反射镜,两块椭球面反射镜和一块小反射调整镜,镜面镀铝反射膜,其反射率在红外波段 $\rho = 0.96$,则该漫反射装置能量损失为: $1 - \rho^7 = 0.2486$,能量透过 $\rho^7 = 0.7514$,即 75.14%。

在图 1 中 M_1, M_2, M_6, M_7 为平面反射镜, M_3, M_5 为离轴椭球面镜, M_4 为小平面反射调整镜或为样品。原光学主系统的光束聚焦于 A 点,光斑为 $\Phi 18\text{mm}$ 。放上漫反射装置后,光束经 M_1 反射,聚焦于 B 点,再经 M_2, M_3 聚焦于 M_4 (或样品上);经 M_4 反射 (或样品漫反射),由椭球镜 M_5 , 平面镜 M_6, M_7 , 聚焦于 A 点,和原主光路重合。原打算采用球面反射镜缩小光斑的方案,由于受到样品室空间的限制,为了达到 6 倍光斑缩小,须采用更多的平面反射镜,这将导致能量损失较大,而且由于球面反射镜离轴象差影响,得不到比较理想的小象点,所以,最后我们放弃了这个方案,而改用离轴椭球面反射镜。

在图 1 中, B 和 C 点作为椭球镜 M_3 的两个焦点, C 和 A 点作为椭球镜 M_5 的两个焦点,椭球方程为

$$\frac{x^2}{94.2404^2} + \frac{y^2}{51.9729^2} = 1$$

长轴长为 188.4808,短轴长为 103.9458,焦点距离为 157.2268,离轴角为 70° 。对于椭球镜 M_3 ,其物距 $r_1 = 161.555$,像距 $r_2 = 26.9258$,则其放大率为 $26.9258/161.555 = 1/6$,即缩小 6 倍。

结构设计主要考虑的是:平面反射镜 M_1, M_2, M_6, M_7 两维可调,调节俯仰和旋转,离轴椭球镜的位置靠镜座加工精度保证,样品池可在高度方向上微量调整。

4 测试结果

(1) 干涉图

图 2 和图 3 是原仪器透射光路和放入漫反射装置后测得的干涉图。

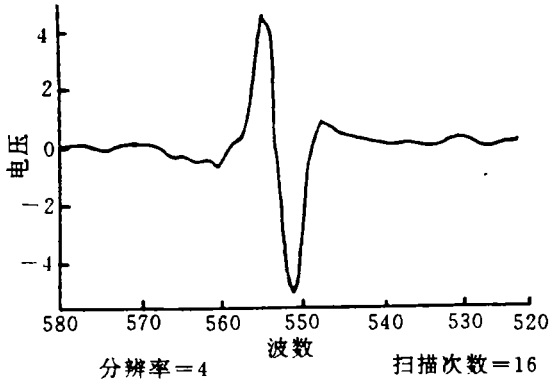


图 2 FTS-7 干涉图

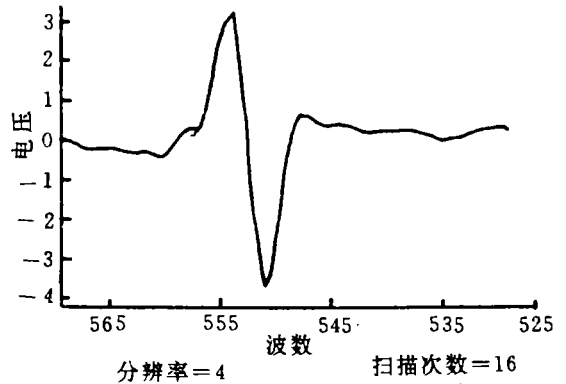


图 3 放入漫反射装置后的干涉图

(2) 样品谱图

图 4 和图 5 分别是用漫反射附件测得的黑沙土和聚乙烯的漫反射红外光谱图。

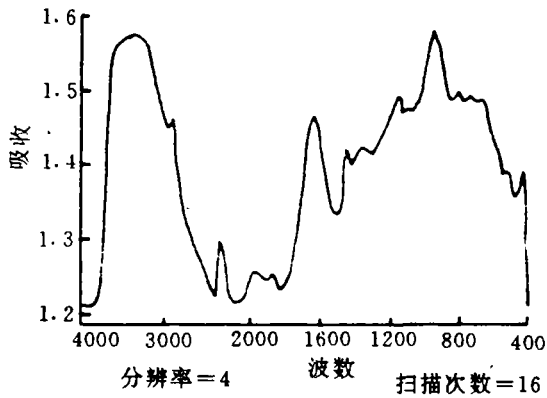


图 4 黑沙土的红外光谱图

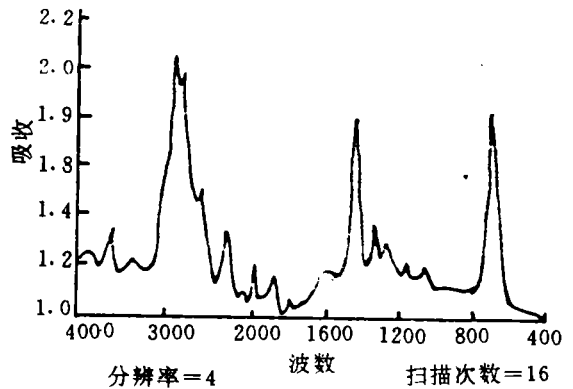


图 5 聚乙烯的红外光谱图

5 本装置特点

(1) 我们设计的红外漫反射装置,其性能略优于国外同类附件。国外提供附件能量损失 30%~40%,而我们的附件能量损失 27%。对类似样品的测试,我们的扫描时间比国外短,但谱图质量却优于国外提供的谱图。

(2)我们设计的附件,经调试后所有光学件全部被锁紧,用户不需任何调整,只需安放样品,因此操作方便,而国外提供的漫反射附件,椭球镜等没有被锁紧,对缺乏光学调整知识的用户带来极大不便,使有些用户买来附件后,一直不能正常使用。

(3)我们设计的漫反射附件造价低,小批量生产,售价 1.5 万元左右;而国外类似附件售价需 9000 美元(8 万元),如能在国内推广使用,会有较高经济效益。

(4)光束在样品表面会聚,光斑很小,可实现小样品和高光通量检测。

本装置是在 [王友民] 先生负责下进行的,在此对他表示感谢。

参 考 文 献

- [1] D. M. Hembree, JR., Anomalous dispersion effects in diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy; a study of optical geometries. *Applied Spectroscopy*, 1989, 43(2): 262-272
- [2] Wolfgang Richter, Accurate diffuse reflection measurements in the infrared spectral range. *Applied Optics*, 1987, 26(2): 4620-4624

Infrared Diffuse Reflectance Instrument Used in the Fourier Transform Spectroscopy

Meng Qinghua

(Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract

General consideration and design ideas for an infrared diffuse reflection instrument used in the Fourier transform spectroscopy are introduced and some main questions are discussed in design of instrument. Radiation energy loss of the instrument is 27 percent; incident optical spot is reduced by six times. At last spectral charts of several samples tested by the instrument are given, and the characters of the instrument are introduced.

Key words: Diffuse reflection, Energy loss, Spectral chart.