

文章编号 1004-924X(2007)10-1515-05

傅里叶变换光谱仪用红外水平衰减全反射测试仪

孟庆华, 向阳

(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:介绍了用于傅里叶变换光谱仪的红外水平衰减全反射(ATR)测试仪的基本原理和设计思想,分析了影响光谱强度的穿透深度和反射次数。将光斑缩小三倍聚焦到样品上,把光路还原聚焦到接收器上,对能量利用率进行了分析计算。给出了在FTS-7傅里叶变换光谱仪上用该测试仪测量的几种样品的光谱图。结果表明,该测试仪能量利用率为5%,全反射15次,所测谱图质量接近于同类装置水平。

关键词:傅里叶变换光谱仪;衰减全反射测试仪;能量利用率;光谱图

中图分类号:TH744.1 **文献标识码:**A

Infrared horizontal ATR instrument used in Fourier transform spectroscopy

MENG Qing-hua, XIANG Yang

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

Abstract: The general consideration and design ideas for an infrared horizontal Attenuation Total Reflection(ATR) instrument used in the Fourier transform spectroscopy were introduced, and the penetrating depth and reflective times affecting on the spectrum intensity were analyzed. The facula was reduced three times and focalized on samples, the optical system was restored and focalized to a receiver, and the energy usage ratio can be calculated and analyzed. Several samples were tested by the FTS-7 Fourier transform spectroscopy, the results show that the energy usage ratio is 5%, the total reflection is fifteen times, and the quality of the spectrum is close to the level of the similar instrument.

Key words: Fourier transform spectrometer; Attenuation Total Reflection(ATR) instrument; energy usage ratio; spectrogram

1 引言

随着表面科学的发展,需要了解越来越多材料的分子结构及其经过物理或化学变化的情况。傅里叶光谱仪与常规色散型光谱仪相比,具有光

通量大、分辨率高、信噪比大和光谱范围宽等突出优点,目前已成为分析研究工作的一种主要手段^[1-4]。通常的光谱仪是通过测量样品的透射光谱来分析其分子结构特性的,但有些样品不透明、高度吸收和散射红外光,不适于用常规的红外透射分析。而用衰减全反射(ATR)分析技术能得

收稿日期:2006-11-12;修订日期:2007-07-06.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 60538020)

到满意的红外光谱图^[5],它为织物、橡胶、涂料、纤维和纸质等样品提供了独特的制样摄谱技术,在 高分子材料的红外光谱鉴定分析以及有机材料的表面研究中尤显重要^[6-7]。水平 ATR 不仅有其它种类 ATR 特点,还可对粘性液体和较厚样品进行光谱分析,样品安装更加方便。

ATR 技术的使用不仅拓展了 FTS-7 傅里叶光谱仪等大型设备的使用功能,满足了科研和生产重大项目的需要,而且可替代进口,在国内有一定的推广价值。本文介绍了水平 ATR 测试仪的基本原理,对影响光谱强度的因素进行了分析,对光学系统设计思想和能量利用率也进行了讨论。

2 基本原理

用水平 ATR 测试仪测得的是样品吸收光谱,光学原理示意图见图 1。

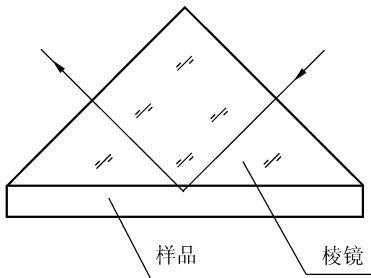


图 1 光学原理示意图
Fig. 1 Optical principle

样品和棱镜紧密接触,当光经棱镜底面和样品表面时,满足折射定律:

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2, \quad (1)$$

式中 n_1 为棱镜折射率; θ_1 为入射角; n_2 为样品折射率; θ_2 为折射角。当全反射时 θ_2 为 90° , 此时 $\sin \theta_1 = n_2/n_1$, θ_1 为临界角。对同一种样品,不同材料的棱镜会有不同的临界角, KRS-5 ($n_1 = 2.38$) 红外棱镜的临界角与样品折射率关系见表 1。

表 1 临界角与样品折射率关系

Tab. 1 Relationships between critical angles and refractive indexes of samples

样品折射率	1.6	1.5	1.4	1.3	空气
临界角($^\circ$)	42.24	39.07	36.03	33.11	24.85

为保证全反射的产生和所获光谱的质量,入射角 θ_1 必须远大于临界角。当入射角 θ_1 大于临界角时,还有部分光束透过反射表面进入样品,穿透一定深度后,再反射回棱镜。进入样品的光,在样品有吸收的频率范围内光线会被样品吸收而强度衰减,在样品无吸收的频率范围内光线被全部反射。

ATR 的光谱强度取决于穿透深度 dp 、反射次数、样品本身吸收大小和样品与棱镜的紧密贴合情况,穿透深度 dp 见式(2):

$$dp = \frac{\lambda/n_1}{2\pi \cdot \sqrt{\sin^2 \theta_1 - n_2^2/n_1^2}}, \quad (2)$$

式中 λ 为入射光波长; n_1 为棱镜折射率; n_2 为样品折射率; θ_1 为入射角。从式(2)可以看出 dp 取决于 λ 、 n_1 、 n_2 和 θ_1 。对已选定的棱镜材料和样品(即 n_2 和 n_1 已定)而言,对某一波长的穿透深度主要取决于入射角 θ_1 , 入射角愈大则 dp 愈小; 对已选定的入射角(θ_1 一定)和样品(n_2 一定),当棱镜 n_1 愈大 dp 愈小。ATR 的反射次数与棱镜长度、厚度和角度的关系示意图见图 2。

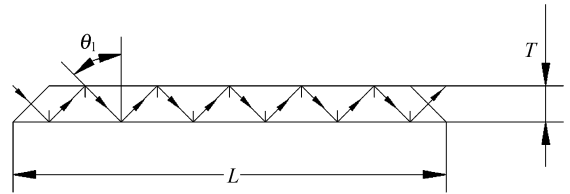


图 2 光线全反射示意图
Fig. 2 Total reflection of optical beam

全反射次数 N 计算如下:

$$N = \frac{L}{T \cdot \tan \theta_1} - 1. \quad (3)$$

从式(3)可以看出增加 L , 减小 T 和 θ_1 可以使反射次数增加。但在实际中受到材料来源和整个装置的设计尺寸限制,一般 L 不超过 50 mm。 T 减小,使进光斜面减小,会造成光能利用率减小。为保证获得好的光谱质量,入射角不能等于或接近临界角,否则将会产生波峰畸变。

3 光学设计和结构设计

3.1 光学设计

为了能得到满意的谱图,在保证水平 ATR 测试仪有一定的能量利用率外,可尽量提高 ATR

的光谱强度,即有较深的穿透深度和较多的反射次数。但有时为了提高 ATR 的光谱强度,增加反射次数,将导致能量利用率下降,二者相互矛盾,所以应根据实际情况,综合考虑。

为了有较高的光谱强度,首先应有较深的穿透深度,即应有较小的入射角和棱镜有较低的折射率,参照国外类似装置,本文取棱镜的材料为 KRS-5,入射角为 45° ;其次应有较多的反射次数,考虑材料来源和装置设计尺寸限制,取晶体长度 $L=48\text{ mm}$,为了有一定的光能利用率,晶体厚度 $T=3\text{ mm}$,则反射次数 $N=15$ 。

在红外掠角反射装置^[8]中,会聚镜采用球面反射镜,但离轴角偏大,造成能量损失偏大。在红外漫反射装置^[9]中,会聚镜是采用离轴椭球面反射镜,加工周期长,加工成本较高,加工和装调都有一定难度。经过对以上两种装置的分析 and 参考国外类似装置,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基础上,设计了水平 ATR 测试仪的光学系统。为了提高能量利用率,可将 $\Phi 18\text{ mm}$ 光斑缩小 3 倍,即 $\Phi 6\text{ mm}$ 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。水平 ATR 测试仪光学系统图如图 3。

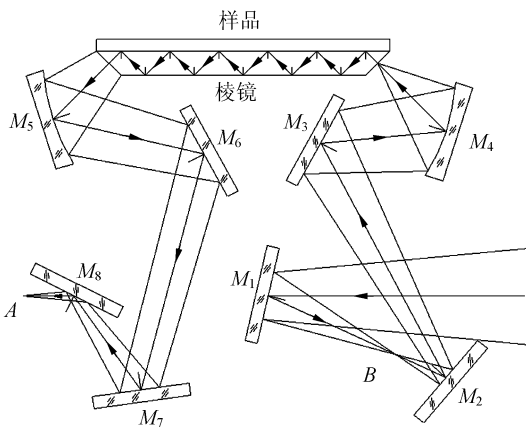


图 3 光学系统示意图
Fig. 3 Optical system

原光学系统光束聚焦于 A 点,为一 $\Phi 18\text{ mm}$ 光斑。从傅里叶光谱仪主机出射的光线经 M_1 平面反射镜后聚焦于 B 点,再经平面反射镜 M_2 、平面反射镜 M_3 和会聚镜 M_4 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_5 、平面反射镜 M_6 、平面反射镜 M_7 和平面反射镜 M_8 后聚焦于 A 点,与原光路重合。其中棱镜是该装置的关键元件,加工精度要求较高。

3.2 能量利用率

在光能利用率上,影响水平 ATR 测试仪的因素较多,主要有反射面反射率;棱镜入射端面和出射端面反射损失;棱镜吸收损失;棱镜入射端面小于光斑尺寸,导致部分边缘光线不能进入系统;棱镜上下表面由于加工因素,有散射和漫射损失等。

(1)8 个反射面,表面镀铝反射膜,反射率在红外 $\rho=0.95$,则能量利用率 $K_1=\rho^8=0.663$;

(2)KRS-5 的折射率为 2.38,由反射率公式 $R=(n-1)^2/(n+1)^2$ 得出棱镜两个端面反射损失为 $1-(1-R)^2=0.306$,则能量利用率 $K_2=0.694$;

(3)由材料供应商提供的数据,厚度为 1 mm 的 KRS-5 的透过率为 0.68,而光线在棱镜内部反射的路径长度为 $N=14 \times \sqrt{3^2+3^2}+2 \times 3=65.397\text{ mm}$,只考虑吸收损失的能量利用率为:

$$K_3=(1-\frac{K_2-0.68}{K_2})^{65.397}=0.264;$$

(4)照到棱镜入射端面的光斑为 $\Phi 6\text{ mm}$,而棱镜宽度取 15 mm,入射端面的斜面长为 $\sqrt{3^2+3^2}=4.243\text{ mm}$ 。棱镜端面投影与光斑相对关系如图 4。阴影部分光斑能量将被利用,通过计算,阴影部分面积与光斑面积比为 0.818,则能量利用率为 $K_4=0.818$ 。

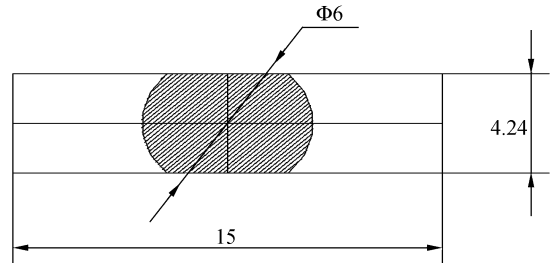


图 4 棱镜端面投影与光斑相对关系
Fig. 4 Relative relationship between facula and prism surface

考虑这四项因素的能量利用率为 $K=K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4=0.099$,即能量利用率只有 9.9%,所以 ATR 装置的能量损失是比较大的。

3.3 结构设计

ATR 装置的底面设计有两个定位销。定位

销和傅里叶光谱仪样品室的定位孔配做,以保证 ATR 装置装在傅里叶光谱仪样品室后,两光路能准确匹配。

反射镜可进行俯仰和旋转两维微量调整,以保证光轴在每个反射镜和梯形棱镜两个端面中心。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,俯仰和旋转微量调整采用常用的三拉三顶机构进行调整。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。所测固体样品可直接放在棱镜上,粘性样品可涂敷在棱镜面上。

4 测试结果

4.1 干涉图

图 5 和图 6 是 FTS-7 傅里叶光谱仪透射光

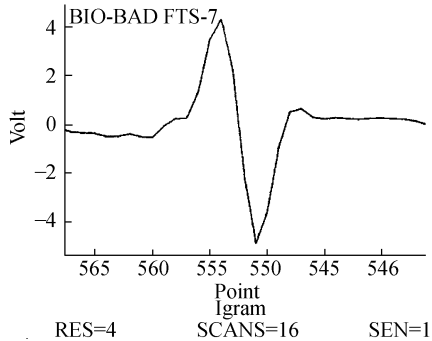


图 5 FTS-7 干涉图

Fig. 5 FTS-7 interference pattern

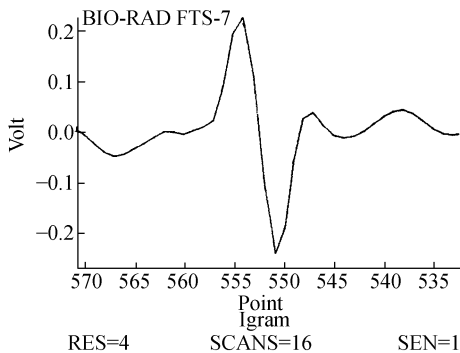


图 6 放入测试仪后的干涉图

Fig. 6 Interference pattern after measuring instrument

路和放入水平 ATR 测试仪后的干涉图,干涉图主峰高之比接近于 5%。从干涉图可以看出,放入水平 ATR 测试仪后能量损失较大。由于 KRS-5 晶体采用国产材料,材料的纯度和晶体表面加工的光洁度不如国外,能量利用率比理论计算值也要低一些。

4.2 样品谱图

图 7 和图 8 是用水平 ATR 测试仪测得的聚氯乙烯和化妆品的红外吸收光谱图。由于聚氯乙烯和化妆品是粘性液体不透光,无法用透射方法测量光谱图。虽然用水平 ATR 测试仪能量损失比较大,但多次全反射后样品吸收也增加,依然能得到较满意的聚氯乙烯和化妆品等样品的红外吸收光谱图。

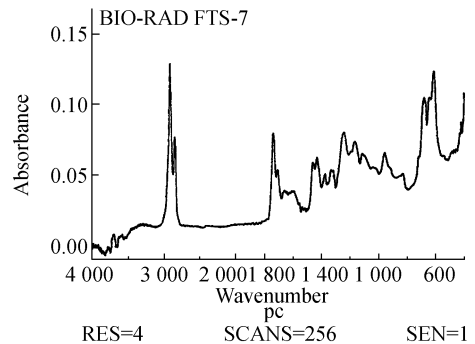


图 7 聚氯乙烯的红外吸收光谱图

Fig. 7 Infrared absorption spectrogram of polyvinyl chloride

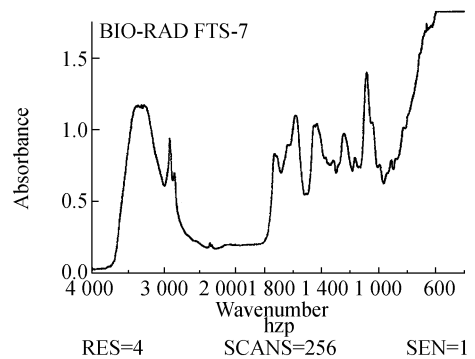


图 8 化妆品的红外吸收光谱图

Fig. 8 Infrared absorption spectrogram of cosmetic

5 结论

本文设计的水平 ATR 测试仪,其性能接近于国外同类装置水平。全反射次数 15 次,光能利

用率 5%。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。红外水平 ATR 测试仪造价低,如果能在国内推广使用,会有较高的经济效益。

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] 陈洁梅,潘涛,陈星旦. 二阶导数光谱预处理在用 FTIR/ATR 方法定量测定葡萄糖-6-磷酸和果糖-6-磷酸中的应用[J]. *光学精密工程*, 2006, 14(1): 1-7.
CHEN J M, PAN T, CHEN X D. Application of second derivative spectrum prepares in quantification measuring glucose-6-phosphate and fructose-6-phosphate using a FTIR/ATR method [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(1): 1-7. (in Chinese)
- [4] 曾立波,尹邦胜,何冰,等. 傅里叶变换红外光谱仪动镜倾斜误差分析[J]. *光学精密工程*, 2006, 14(2): 191-196.
ZENG L B, YIN B SH, HE B, et al.. Error analysis of moving mirror in Fourier transform interferometer [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(2): 191-196. (in Chinese)
- [5] OJIOHTE R. Quantitative surface analysis by Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 1994, 3: 359-365.
- [6] 孙瑞卿. 一种包装膜的 ATR-FTIR 的剖析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2001, 1: 105-106.
SUN R Q. Analysis of one kind of package film by ATR-FTIR [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, 1: 105-106. (in Chinese)
- [7] 张红雨. 皮革产品的 ATR-FTIR 快速鉴定[J]. *光谱实验室*, 2004, 11: 1189-1191.
ZHANG H Y. High-speed examination of leather products by ATR-FTIR [J]. *Spectroscopy Laboratory*, 2004, 11: 1189-1191. (in Chinese)
- [8] 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.
WANG Y M, MENG Q H. Infrared grazing reflectance instrument [J]. *Opt. Precision Eng.*, 1993, 1(3): 33-35. (in Chinese)
- [9] 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.
MENG Q H. Infrared diffuse reflectance instrument used in the Fourier transform spectroscopy [J]. *Opt. Precision Eng.*, 1996, 4(1): 49-52. (in Chinese)

作者简介:孟庆华(1963—),男,吉林长春人,工学硕士,中国科学院长春光机与物理研究所研究员,主要研究方向为光谱仪器和光电经纬仪设计和研究。E-mail:changguangsuo@yahoo.com.cn