

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

(All the contents in this file are solely for educational purpose)



引言



紅外線光譜儀分析技術原理

- 紅外線光譜儀與分子動能量的關係。



紅外線光譜儀儀器

- 光源的分類與偵檢器的適用範圍。
- 傅立葉轉換紅外線光譜儀的優點。



紅外線光譜儀的分析方法

- 樣品的處理法。
- 定性分析方法。



材料分析的應用

- 實例簡介。

引言

在談到傅立葉轉換紅外線光譜儀之前，必須先提到紅外線光譜儀 (infrared spectrum) ;IR 最初是在1950年末期用來鑑定有機化合物的一種工具。



紅外線光譜儀 (infrared spectrum)外觀圖

早期的紅外線光譜儀雖然簡單，但是此儀器的出現使的化學家在有機與無機及生化分子的鑑定上面出現了極大的革命性變化。

而且其結構的決定也變的大為省時而且有效。

紅外線光譜儀是一種有重要的分析方法，尤其利用傅立葉轉換紅外線光譜 (FTIR)來獲得光譜資訊，是一項強而有力的分析工具。

□ 紅外線光譜學

紅外線光譜學是研究某化學分子的或者化學物種因為吸收(或發射)紅外線輻射，而在某些震動的模式下產生震動，藉助於紅外線光譜的分析使化合物的結構與含量得以決定。

光區	波長範圍(μm)	涵蓋範圍(cm^{-1})
近 IR	0.78~2.5	12800~4000
中IR	2.5~50	4000~200
遠IR	50~1000	200~10
最常用IR	2.5~15	4000~670

(表一) 紅外線光譜區的劃分

紅外線光譜涵蓋的範圍為12800~10 (cm^{-1}) 或者波長為0.78~1000 μm 。

近IR光譜區中可以觀測分子振動模式的倍頻(overtone)及組合譜帶(combination band)的吸收。

中IR光譜區即一般所指的紅外線光譜區。

$$1 \text{ wavenumber } (\text{cm}^{-1}) = 0.124 \text{ meV} = 0.124 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

□ 一般紅外線光譜區(中IR)

依照振動又可分為：

1. 特徵頻率區 (**characteristic- group frequency region;**
4000~1300cm⁻¹)

其可以顯現分子的一些**官能基**的吸收頻率。

2. 指紋區(**finger-print region; 1300cm⁻¹ 以下**)

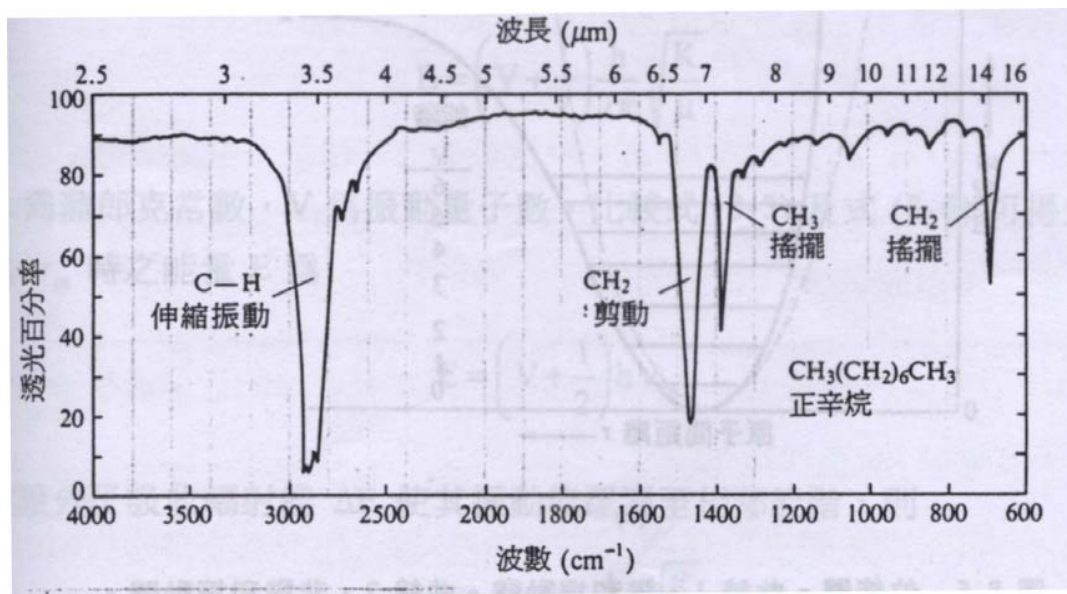
可以顯現分子結構的細微差異。

紅外線光譜分析在定性與定量上已經被廣泛的應用。對於有機化合物及一些無機化合物的鑑定與分析幫助很大，那是因為紅外線光譜具有獨特的**指紋區**能夠提供許多有用的資訊。

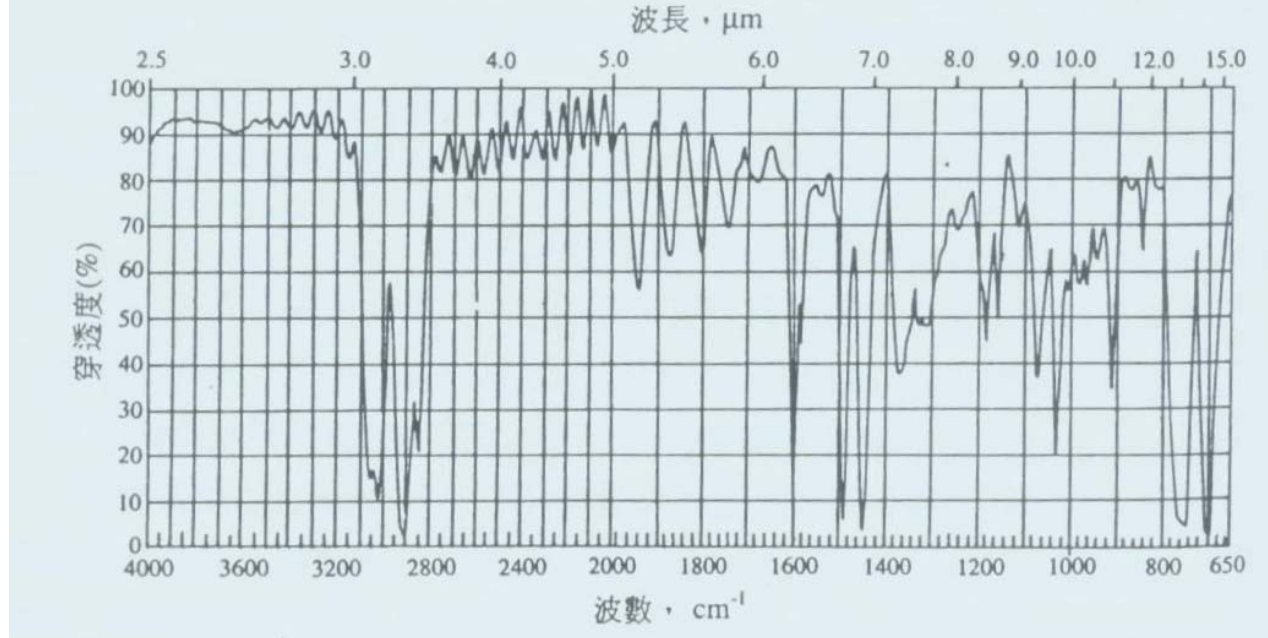
紅外線光譜儀分析技術的原理

紅外線光譜儀通常是以穿透度對波數作圖來表示分析物對紅外線輻射的吸收情形。以正辛烷為例，其有四個主要吸收帶：

1. 2800~3000 cm^{-1} : C-H的伸縮(stretching)振動
2. 1460 cm^{-1} : CH_2 的基剪動 (scissor)
3. 1385 cm^{-1} : CH_3 的基搖擺 (rock)
4. 695 cm^{-1} : CH_2 的基搖擺 (rock)



圖一 正辛烷的紅外線光譜 (波數範圍由600~4000 cm^{-1})



(圖二) 聚苯乙烯薄膜的紅外線吸收光譜

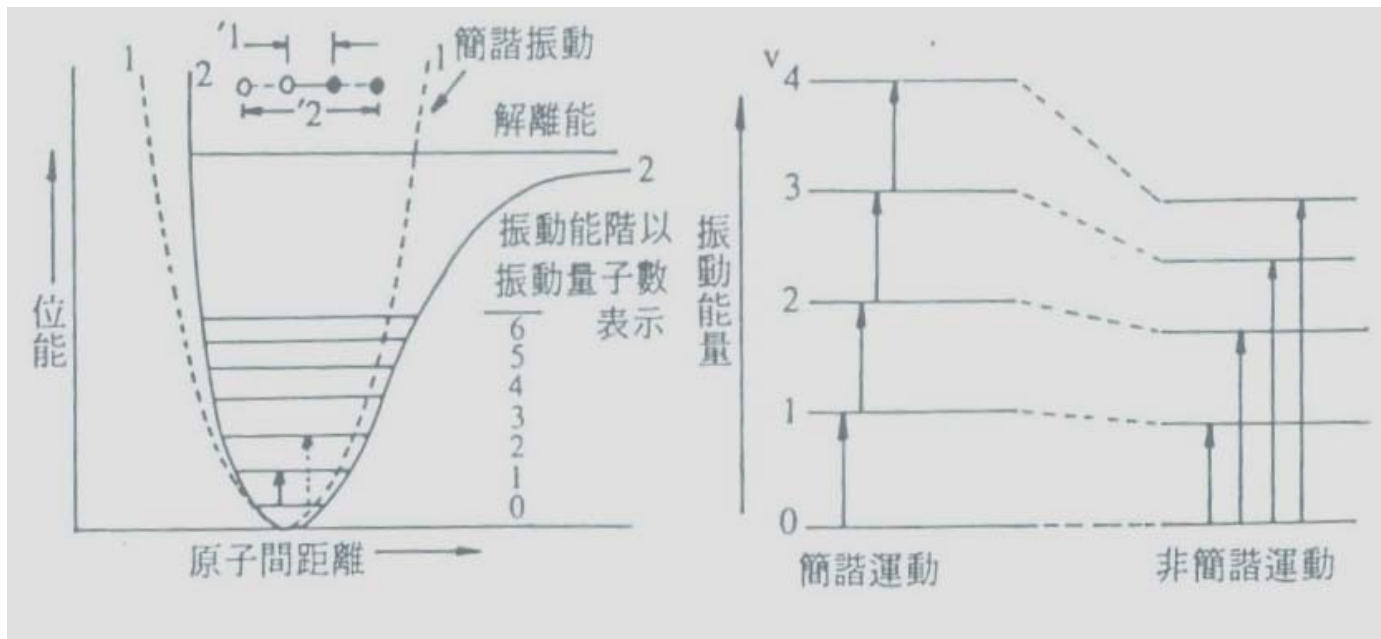
如圖二 被吸收的的輻射頻率是分子振動所吸收的能量。分子振動時，分子內各原子不時的對於其平衡位置作振動，振動的模式數目會隨著分子所含原子的數目而增多，而且越趨於複雜。

若是分子具有線性的結構，則分子會有 $3N-5$ 個基本振動模式(fundamental vibrational mode)。其中 N 表示分子所含原子的數目。

若是分子結構具有非線性結構，則會有 $3N-6$ 個基本振動。

Ex CO 具有 $3(2)-5=1$ 個基本振動模式， H_2O 具有 $3(3)-6=3$ 個基本振動模式。

振動模式可以依照原子間的鍵長或鍵夾角的改變而表現為伸縮運動或彎曲振動。振動運動是可量子化的，所以一個振動模式的行為可以視為簡諧運動



(圖三) 簡諧運動與非簡諧運動的振動能階與允許躍進

簡諧振盪中振動能量的吸收僅涉及一個振動量子數的變化，即 $\Delta v = \pm 1$ ，但在非簡諧振盪中則無此限制。

所謂的 **基本振動** 是指振動分子從 $v = 0$ 的振動基態能階吸收能量激發到 $v = 1$ 的能階上去。如圖三 所示。

倍頻(overtone)吸收則涉及振動分子數的變化大於2的情況。

而**組合譜帶(combination band)**則涉及兩個以上的振動模式同時吸收。

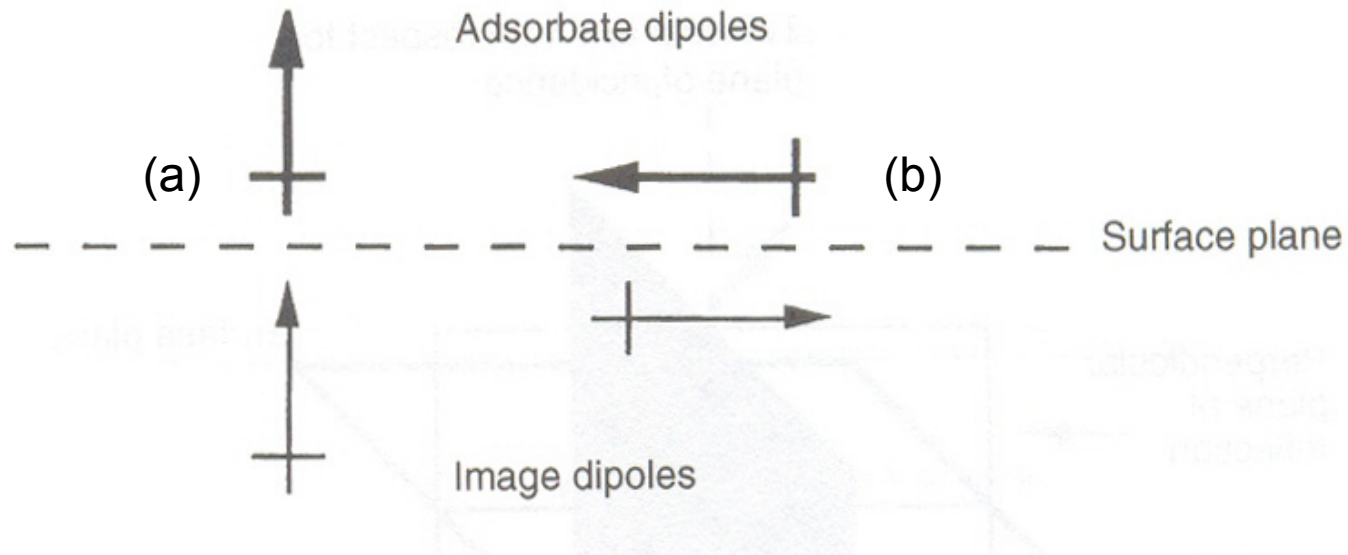
□ 振動模式之選擇法則 (***selection rule***)

在室溫下，大部分的分子通常是以最低的振動能階存在著。當分子吸收恰當的能量而被激發到更高的振動能階時，分子的振幅也會隨著加大。

然而並非所有的的基本振動都會出現在紅外線光譜中。實際上，基本振動譜帶的出現的數目取決於**選擇法則(selection rule)**。

選擇法則要求分子在吸收光量子時，振動模式必須隨著偶極矩而改變，否則無法出現在紅外線光譜中。

事實上，偶極矩是否能改變可以藉由分子(或者振動模式)的對稱性來加以判別。



(a) Adsorbate dipole \perp surface plane

1. image dipole formed via the response of the conduction electrons
2. net dipole = 2 x (magnitude of adsorbate dipole)
3. energy only lost to the vibration with dynamic dipole \perp surface plane

(b) Adsorbate dipole \parallel surface plane

1. image dipole formed via the response of the conduction electrons
2. net dipole = 0
3. no energy loss to the vibration with dynamic dipole \parallel surface plane

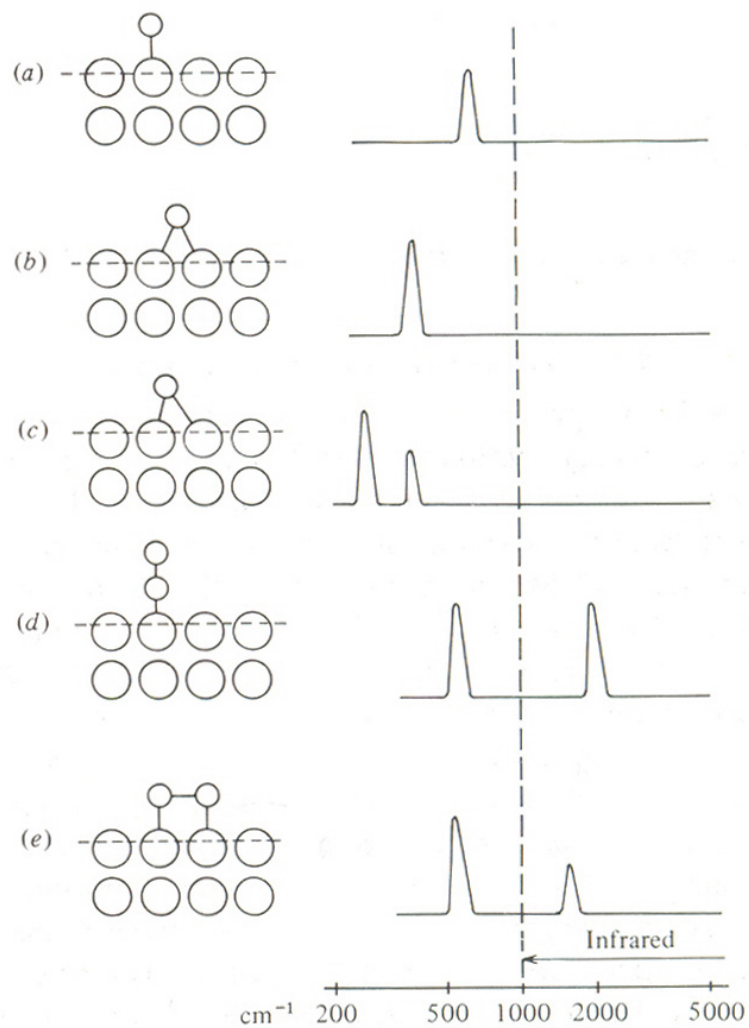
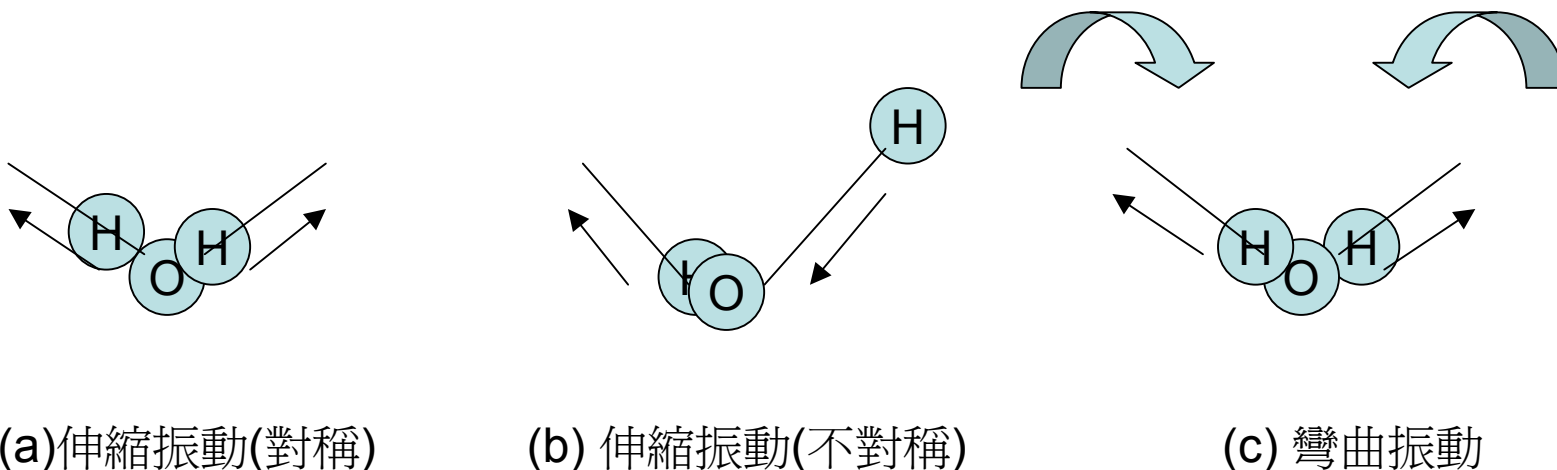


Fig. 9.11 Set of imaginary adsorption states showing the expected loss peaks associated with each structure.

□ 水分子的三種基本振動模式

考慮水分子的基本振動模式如圖四所示。



(圖四)

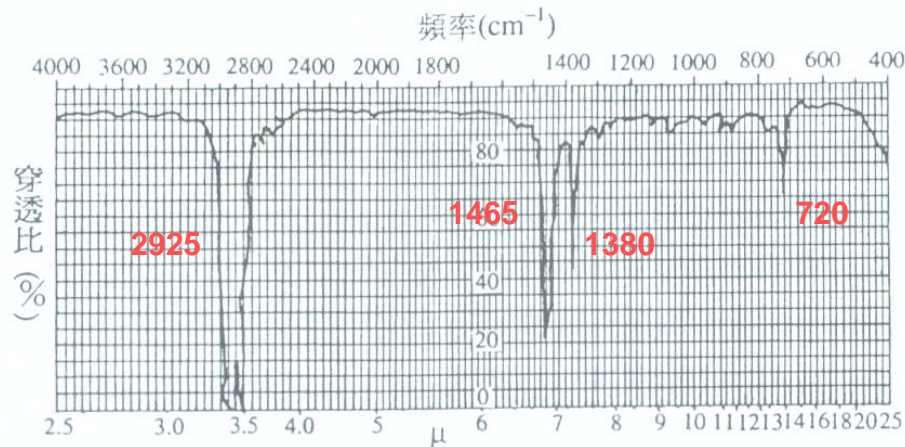
(a)兩個O-H鍵可以彼此同相(in phase)拉伸(對稱伸縮)

(b)以不同相或異相(out phase)拉伸(不對稱壓縮)

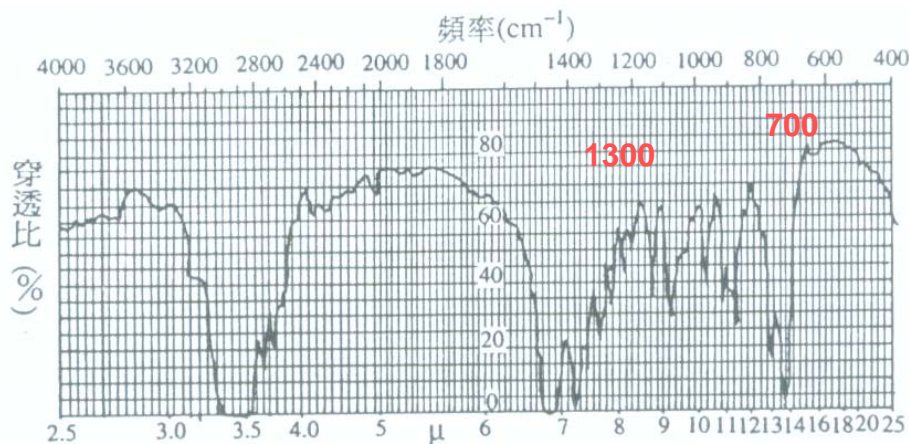
(c)H-O-H鍵角在彎曲振動(bending vibration)時也可以改變稱為發生剪運動(scissoring motion)

□ 所測的紅外線光譜與外界條件之關係

譜帶位置與譜帶強度通常與測定分子的物理狀態，分子週遭的環境及溫度有關。因此測得的紅外線光譜會因為測定條件的不同而有所差異。



(a)正辛烷之紅外線光譜 (液槽厚度0.016毫米)



(b)正辛烷之紅外線光譜 (液槽厚度0.2毫米)

(a) 圖其主要的四個吸收譜帶於2925，1465，1380，720 cm^{-1} 。

2925 cm^{-1} 為 C-H 的伸縮運動

1465 cm^{-1} 為 - CH_2 的變形振動

1380 cm^{-1} 為 - CH_3 的變形振動

720 cm^{-1} 為 - CH_2 的搖擺振動

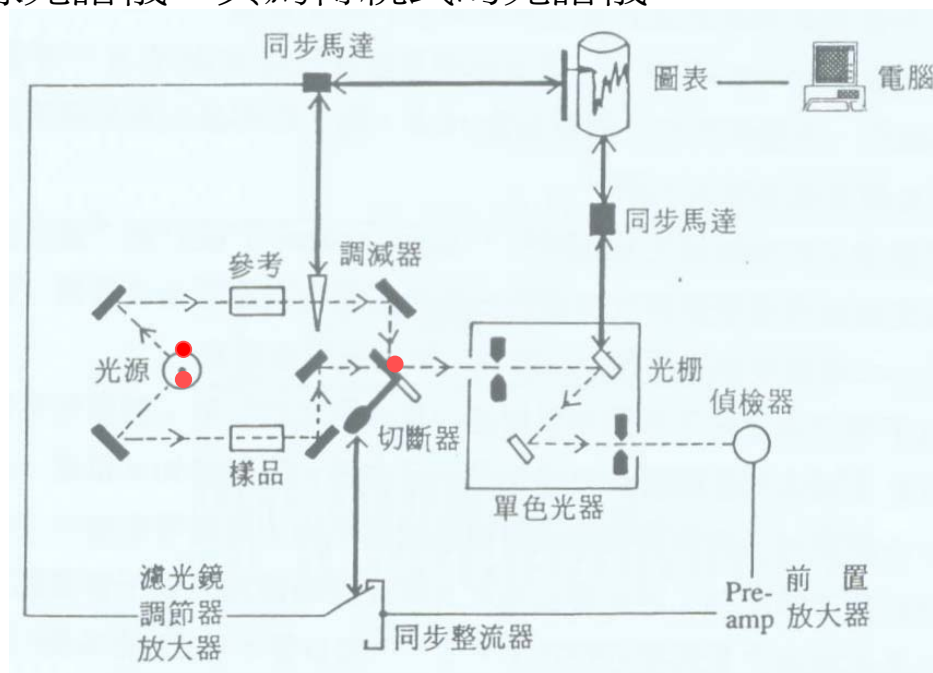
(b) 圖顯然可以看出使用厚度較大的液槽可以使本來強度吸收較低的吸收譜帶加強，並於光譜中觀測到更多的吸收帶，尤其是從1300~700 cm^{-1} 的區域(指紋區)。

雖然光譜的複雜性會帶來譜帶的指認或分析的困難，但是卻可以從中分析出樣品分子的不同，作為鑑定不同化合物的依據。

紅外線光譜儀設備簡圖

其可分為分散型(dispersive type)與非分散型(non-dispersive type)

➤ 分散型紅外線光譜儀，其為傳統式的光譜儀。

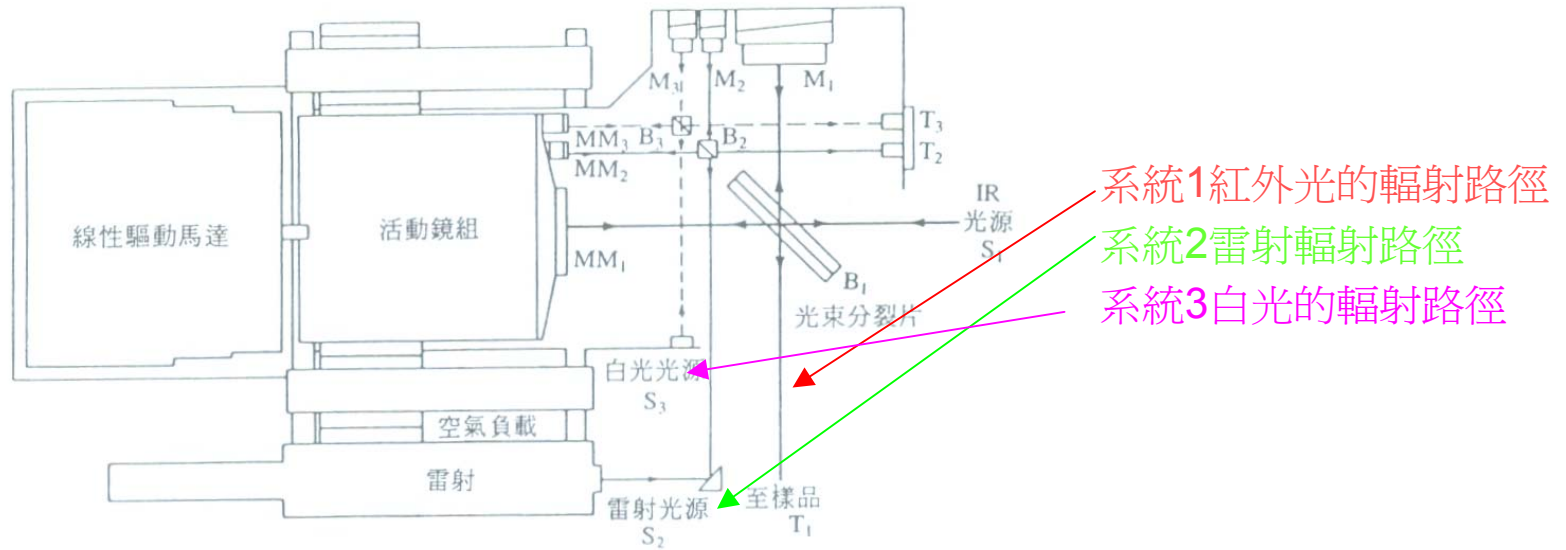


(圖五)雙光束紅外線光譜儀之略圖

其由光源發射出來的輻射被分為兩道光束。一束通過樣品槽區，另一數通過參考區，並經由調減器到切斷器使得參考光束與樣品光束能交替到達單色光器，在經過光柵將輻射散開來，轉成電子訊號，再經轉換成為光譜訊號。其需要較多時間來進行光譜的掃描。

□ 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)

➤ 非分散型的儀器即為傅立葉轉換紅外線光譜儀。



(圖六) 傅立葉轉換紅外線光譜儀

由光源(S_1)發射出來的輻射經過光束分裂片(B_1)後，分為兩道光束分別到達固定鏡面(M_1)與活動鏡面(MM_1)之後再回到分裂片，通過樣品槽(T_1)進入檢測器。

由上圖知道，傅立葉轉換紅外線光譜儀除了光源之外，儀器組件與傳統式的分散型儀器有顯著的不同。

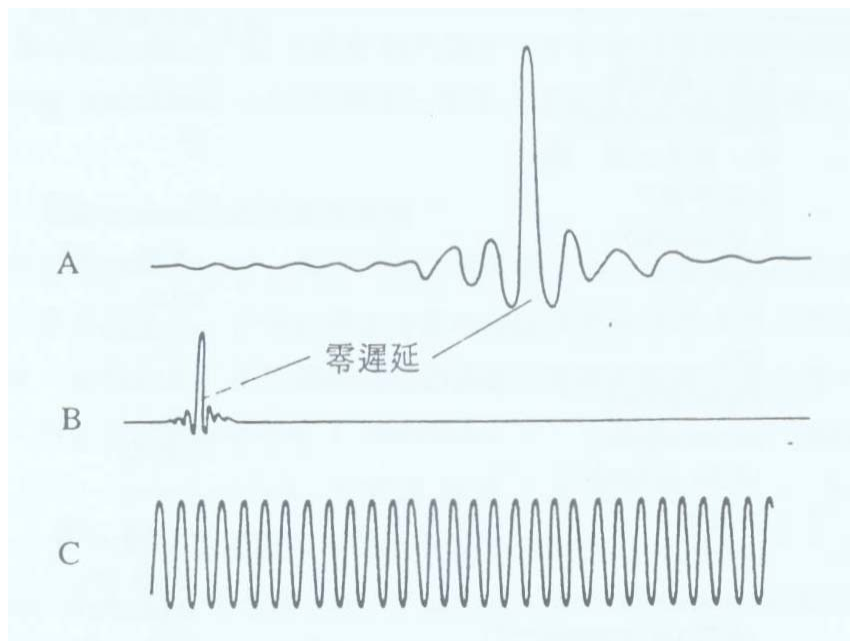


干涉系統

由圖六知道傅立葉轉換紅外線分光儀的三個干涉系統：

1. 紅外光系統(系統1) 提供干涉圖型 →
2. 雷射干涉波紋參考系統(系統2) 能精確而規律的決定取樣間隔 →
3. 白光系統(系統3) 用來精確的決定每次取樣掃描時的啟動 →

此三個干涉系統的時域訊號如圖七所示



這三個干涉系統的時域信號經由傅立葉轉換的處理(由電腦程式軟體處理)，即可獲得頻域訊號的紅外線光譜圖。

(圖七) **A:**紅外光訊號 **B:** 白光訊號 **C:** 雷射干涉波紋參考訊號



紅外線光源與檢測器

紅外線光源爲一通電加熱可達1500~2200K的白熱電阻棒所產生的熱輻射能。在中紅外光區常用的光源爲熾棒(glow bar)光源及能斯特發光體(Nernst glower)。熾棒爲碳化矽棒。能斯特發光體是由稀土族氧化物所製。

一、光源	適用波長範圍 (cm ⁻¹)
石英—鹵素燈	25000-3000
熾熱棒(Glowbar)	10000-200
汞（或汞／氬）燈	200-10
二、光束分裂片	
石英(quartz)	25000-4000
CaF ₂	12000-1200
KCl	9000-550
KBr	9000-450
Mylar (3μm)	850-125
Mylar (6μm)	450-75
Mylar (12μm)	200-40
三、偵檢器	
InSb	12000-1800
MCT (wide range)	9000-450
MCT (high sensitivity)	9000-650
DTGS(mid-IR)	9000-400
DTGS(far-IR)	750-160
Cu : Ge	4000-325

(表二)爲傅立葉轉換紅外線光源，光束分裂片及偵檢器的適用範圍

□ 傅立葉轉換紅外線光譜儀的優點

與傳統的紅外線光譜儀比較，傅立葉轉換紅外線光譜儀除了高解析度之外($<0.1\text{cm}^{-1}$)，其頻率的再現性非常好。

此頻率再現性之特性對於光譜必須相減以便修正背景或者扣除其他物種的光譜特別有用。

傅立葉轉換紅外線光譜儀另有三大優點：

■ 能量輸出大

其需要的光學元件較少，而且沒有狹縫來限制輻射的強度，故到達偵檢器的的輻射功率遠大於分散型的儀器。

■ 頻率的準確度與精確度非常高

能使訊號經多次掃描，而造成訊號/雜訊比的增大。

■ 光譜掃描時間短

因為光源發出的輻射波長會全部同時到達偵檢器，因此在極短的時間內就能獲得單次掃描的全光譜。

紅外線光譜儀的分析方法



樣品的處理

依照其物理狀態或存在介質環境的不同所呈現出來的紅外線光譜圖會有所不同，因此需要有正確的處理技巧才能得到所要的光譜資料。

1. 氣體樣品及低沸點的液體樣品

將低沸點液體的蒸氣或氣體引入氣體容槽(gas cell)中加以測定。槽長可以從幾公分到幾十公尺。

2. 溶液樣品

其為將樣品溶在溶劑中，而溶劑會因為某部分光譜區的吸收而無法完全穿透。為了避免喪失此光譜區的訊息，容槽厚度必須減小或可以選用吸收位置不同的溶劑來加以測定。

3. 液體樣品

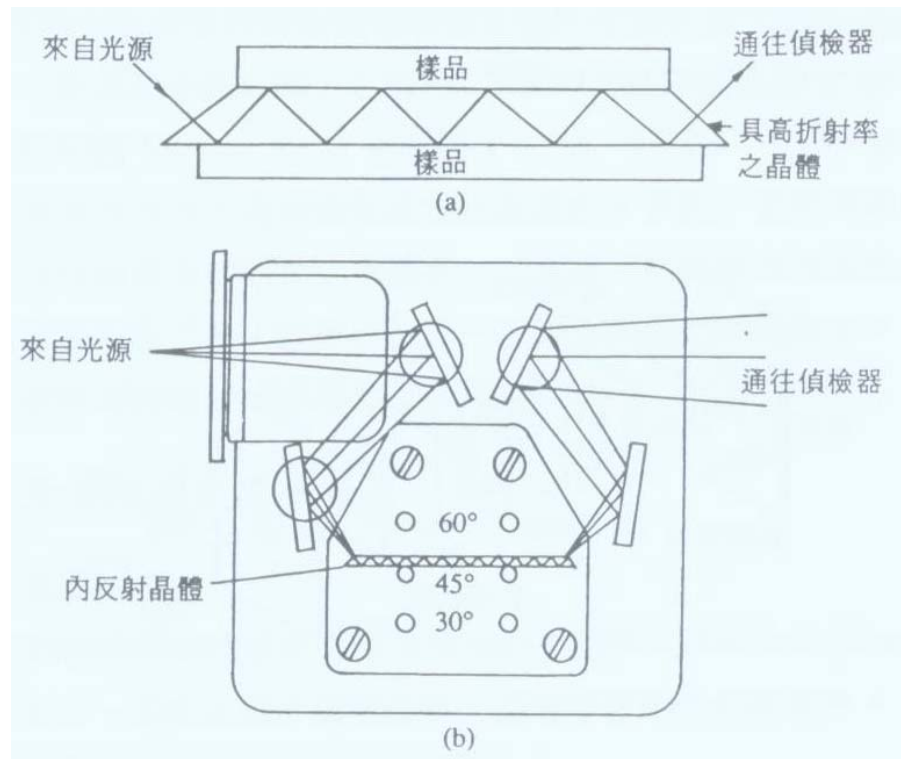
若是作定性的光譜測定，可以將一滴純液體滴於一鹽片上，再用另一鹽片夾起來，放在樣品之架上固定。

4. 固體樣品

固體樣品可以磨成細粉分散在液體油膏或者固體粉末介質中進行測定。

內反射法

若是固體或粉末樣品不易被紅外光穿透或是要得到固體表面的光譜圖，則可以應用內反射法[internal reflection spectroscopy (IRS) or attenuated total reflectance (ATR)]或擴散反射法加以測定。

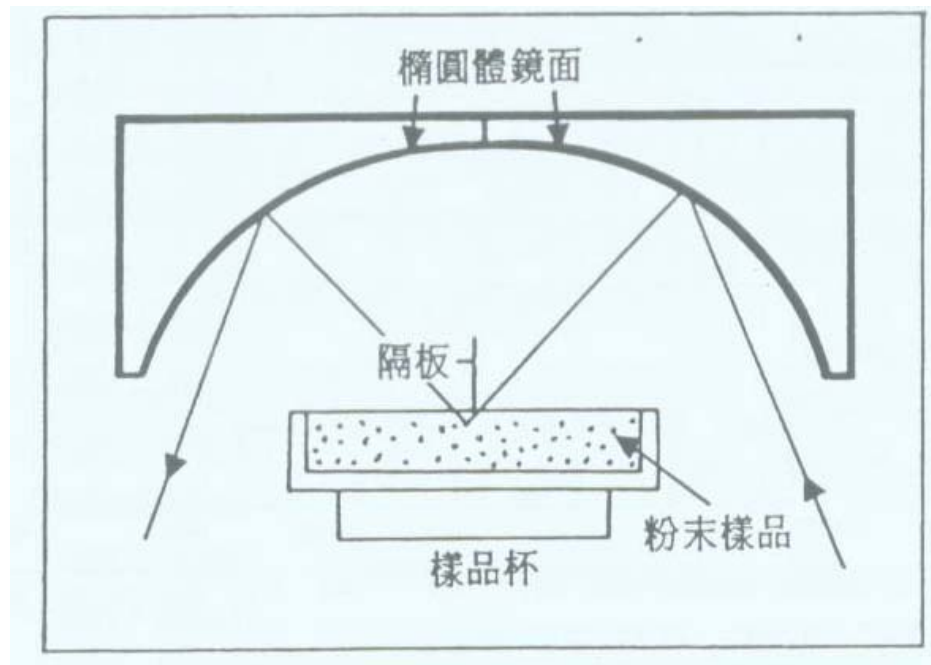


(圖八) 多次內反射裝置 (a)樣品放置 (b)內反射光徑示意圖

擴散反射法

通常固體樣品可以與溴化鉀粉末壓成薄片或不需加壓以擴散反射法(diffusion reflectance method)加以測定。

擴散反射法是將來自光源的紅外光在橢圓體的鏡面上反射後聚焦在照射於樣品(細微顆粒)的表面。紅外光於表面穿透數個微米之後再反射並經過另一橢圓體鏡的反射後，收集於裝置的一端以便進入FTIR儀器的干涉器區域。對於固體粉末或粉末表面的測定，此法常常被採用。



(圖九) 擴散反射裝置

➤ 紅外線光譜的定性分析方法

紅外線光譜的定性分析方法通常可由**特徵頻率**光譜區

($4000\sim1300\text{cm}^{-1}$)的特徵吸收頻率來判定分析物可能含有哪些官能基，以便推斷可能的分子結構。

然後再進一步對分析物的光譜與可能結構的分子的紅外線光譜加以鑑定。此時**指紋區**之光譜($1300\sim400\text{cm}^{-1}$)對分子的鑑定就特別的有用。

因為結構分子的微小差異就能造成光譜圖形的改變。若指紋區的光譜非常吻合，則幾乎可以確認是由相同的分子或物質所產生。

鍵型	化合物類型	頻率範圍 (cm^{-1})	強度
C - H	Alkanes	2850-2970	強
		1340-1470	強
C - H	Alkenes (>C=C<H)	3010-3095	中等
		675-995	強
C - H	Alkynes($\text{-C}\equiv\text{C-H}$)	3300	強
C - H	Aromatic rings	3010-3100	中等
		690-990	強
O - H	Monomeric alcohols, phenols	3590-3650	可變
	Hydrogen-bonded alcohols, phenols	3200-3600	可變，有時寬廣
	Monomeric carboxylic acids	3500-3650	中等
	Hydrogen-bonded carboxylic acids	2500-2700	寬
N - H	Amines, amides	3300-3500	中等
C = C	Alkenes	1610-1680	可變
C = C	Aromatic rings	1500-1600	可變
C \equiv C	Alkynes	2100-2260	可變
C - N	Amines, amides	1180-1360	強
C \equiv N	Nitriles	2210-2280	強
C - O	Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters	1050-1300	強
C = O	Aldehydes, ketones, carboxylic acids	1690-1760	強
NO ₂	esters	1500-1570	強
	Nitro compounds	1300-1370	強

(表三) 一些常見的官能基的特性頻率

➤ 紅外線光譜的定量分析方法

紅外線光譜的特點就是對不同的化合物能提供獨特或唯一的指紋光譜。此特點就是定量分析的重要依據。
在定量分析上，某一化合物的含量是由選定的某一譜帶，依照**Beer's Law**加以定量。

$$A = \log (T_o/T_s) = \epsilon l C$$

其中 A 為吸收度

T_o 為溶劑對參考光束的穿透度

T_s 為分析物溶液對參考光束的穿透度

ϵ 為莫耳吸收度

l 為容槽厚度

C 為濃度

若是測定的濃度範圍，**Beer's Law**沒有產生偏差時，吸收度**A**與濃度**C**會呈線性的關係

➤ 注意事項

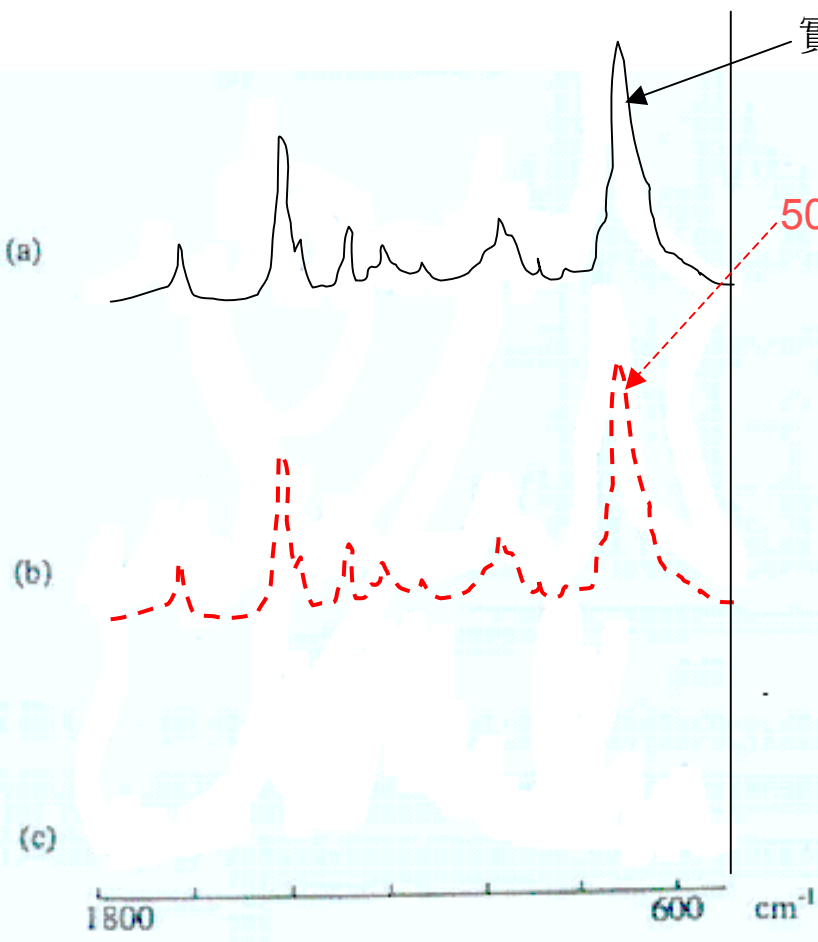
應用紅外線光譜儀作定量分析時，會因為光譜的複雜性(如重疊)，或沒有遵守**Beer's Law**，甚至是所使用的容槽太窄而不方便使用，都會導致分析上的不準。

因此，紅外線定量分析的誤差會比紫外光及可見光的誤差程度大。

材料分析的應用

紅外線光譜於材料分析上有相當廣泛的應用，諸如高分子聚合物材料，高溫超導材料，有機導電材料，半導體晶片，微電子元件，清潔劑，界面活性劑，潤滑油添加劑，油漆，橡膠等等。

例子：分析聚苯乙烯-聚環氧化丙烯摻合物的分析



實際摻合物之紅外線光譜

50%聚苯乙烯50%聚環氧化丙烯之紅外線光譜

若將50%聚苯乙烯與50%聚環氧化丙烯的光譜相加組合時，可以得到左圖中以虛線表示的紅外線光譜圖。實線表示實際摻合物之紅外線光譜。

從左圖中實線與虛線光譜的吻合程度可以知道曲線與實際的組成百分比誤差在0.5%以內。

不過若是把實線光譜與虛線光譜相減再放大10倍時，仍然可以看到些許差異的光譜訊息。

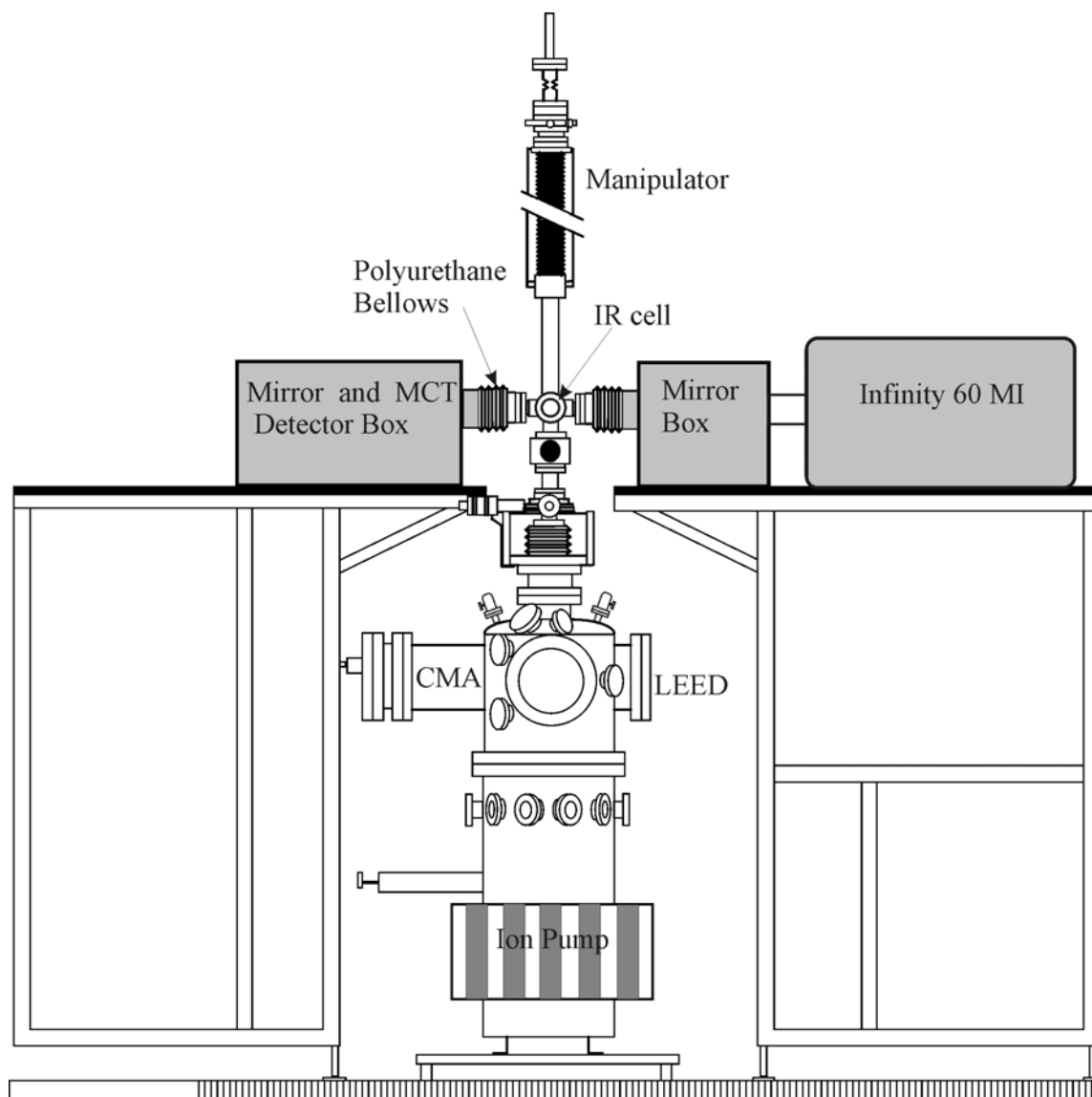
這是因為摻合物中聚苯乙烯與聚環氧丙烯間存在著微小的相互作用應力所導致。

(a) 實際摻合物之紅外線光譜

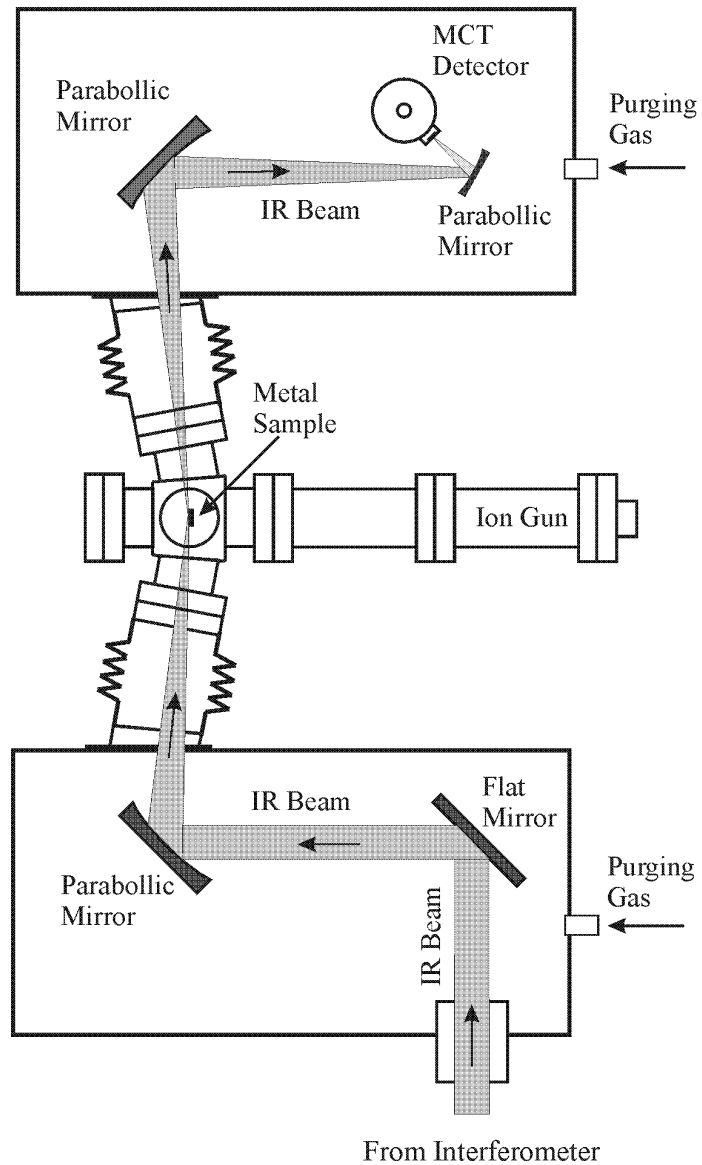
(b) 50%聚苯乙烯 50%聚環氧化丙烯之紅外線光譜

(c) 為(a)圖與(b)圖重合的紅外線光譜圖

FTIR Chamber



Path of IR beam



Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)

