

Application News

No. A476

分光光度分析
Spectrophotometric Analysis

将 ATR 光谱转换为透射光谱的高级 ATR 校正的介绍

Advanced ATR Correction to Convert ATR Spectra to Transmission Spectra

ATR 法不仅用于验证分析，还广泛用于异物分析。对 ATR 法扫描获取的光谱和用透射法扫描获取的光谱进行比较可以发现，因为原理不同，纵轴及横轴的数值有一定差别。所以，将 ATR 法的光谱与透射法的光谱或数据库进行比较时，通过对 ATR 光谱进行适当的校正，可取得更高精度的结果。本文向您介绍通过高级 ATR 校正，对 ATR 光谱和透射光谱进行近似处理的示例。

■ ATR 光谱的纵轴变化¹⁾

Penetration Depth Dependency of Absorbance and Transmittance for ATR Spectrum

进行样品的红外光谱扫描时，采用透射法需要调整样品的厚度与浓度，以防吸收饱和。采用 ATR 法时，需要使样品紧贴晶体。由此可从样品表面获取穿透深度为数 μm 的红外光谱，所以无需进行优化。但是，用 ATR 法获取的光谱，在整个波数范围中红外光的穿透深度 (dp) 不稳定。所以，比较 ATR 光谱和透射光谱时，ATR 方法中波数越低穿透深度越深，所得到的峰强度也越大。计算红外光穿透深度的公式如下：

$$dp = \frac{\lambda / n_1}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2 / n_1)^2}}$$

其中， θ 为红外光的入射角， λ 为波长， n_1 和 n_2 分别为 ATR 晶体和样品的折射率。

由该公式可知，红外光的穿透深度 (dp) 与波长 (λ) 成正比。但是，上述公式仅在红外光谱上没有谱峰时成立。

■ ATR 光谱的横轴变化¹⁾

Advantage of High Resolution

进行红外光谱扫描时，通常可获取很多峰。如果红外光谱中存在吸收峰，吸光度 (A) 可用以下公式计算：

$$A = (\log_{10} e) \frac{n_2}{n_1} \frac{E_0^2}{\cos \theta} \frac{dp}{2} \alpha$$

其中， E_0 为隐失波， α 为每个样品的膜厚吸光系数。由该公式可知，峰前后红外光的穿透深度均发生变化，与透射光谱相比，低波数峰发生偏移。

■ 高级 ATR 校正

Advanced ATR Correction

启用岛津高级 ATR 校正功能，可对上述纵轴和横轴变化进行校正。该校正可同时进行以下 3 种校正：

1. 受波长影响的红外光穿透深度带来的峰强度变化。
2. 由折射率的异常分散引起的低波数峰偏移。
3. 由偏光特性引起的来自朗伯-比尔定律的偏差。

■ 聚碳酸酯的 ATR 光谱

ATR Spectrum of Polycarbonate

图 1 为通过 ATR 法和透射法分别获取的聚碳酸酯 (PC) 红外光谱，表 1 为测定条件。为了方便比较 ATR 光谱和透射光谱，对强度进行了校正，使 1190 cm^{-1} 附近的吸光度一致。

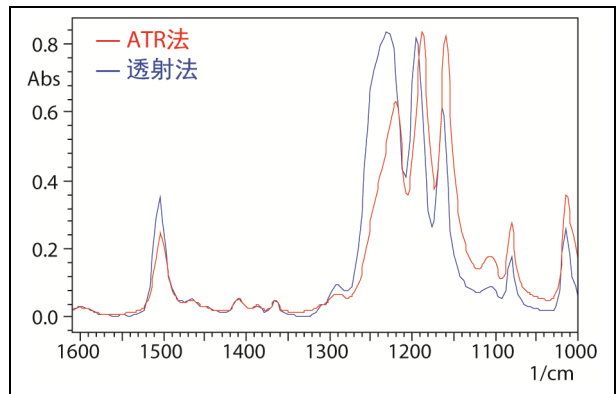


图 1 聚碳酸酯 (PC) 的 ATR 光谱和透射光谱
ATR Spectrum and Transmission Spectrum of Polycarbonate

表 1 装置和分析条件
Instrument and Analytical Conditions

Instrument	: IRTracer-100、DuraSampIIIR- II (ATR)、MHP-1(Transmission)
Resolution	: 4 cm^{-1}
Accumulation	: 45
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: DLATGS

由图 1 可知, 通过这两种方法进行测定, 分别获取的峰强度和峰位置有很大差异。

对图 1 的 ATR 光谱 (红线), 校正红外光的穿透深度引起的纵轴校正 (ATR 纵轴校正) 结果和透射光谱的重叠部分显示在图 2 中。由此可知, 仅通过 ATR 纵轴校正无法使 ATR 光谱与透射光谱相似。

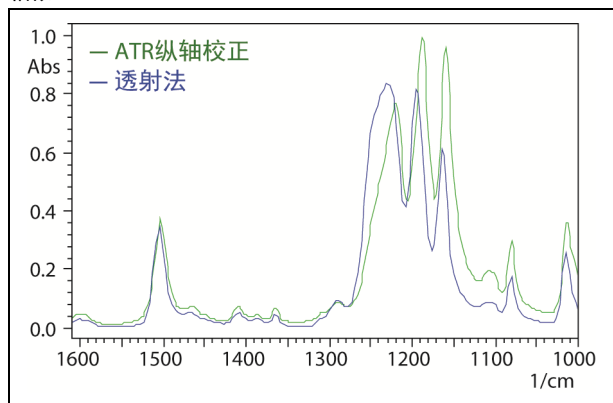


图 2 ATR 纵轴校正结果
Effect of ATR Ordinate Correction

因此, 需要对图 1 的 ATR 光谱 (红线) 进行本文介绍的高级 ATR 校正。获取的高级 ATR 校正光谱和透射光谱的重叠部分如图 3 所示。

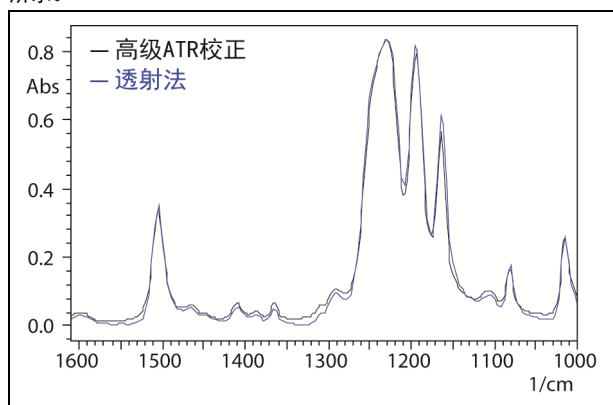


图 3 高级 ATR 校正结果
Effect of Advanced ATR Correction

比较高级 ATR 校正光谱和透射光谱可知, 峰强度和峰形极为相似。

对检索结果的影响

Influence on Search Result

我们使用透射法创建的数据库, 对检索 ATR 光谱的命中率的影响进行了调查。图 4 为未校正 ATR 光谱的检索结果, 图 5 为 ATR 纵轴校正后的检索结果, 图 6 为高级 ATR 校正后的检索结果。

由图可知, 按照无校正、ATR 纵轴校正、高级 ATR 校正的顺序, 命中率分别为 844 件、858 件、957 件, 呈上升趋势。

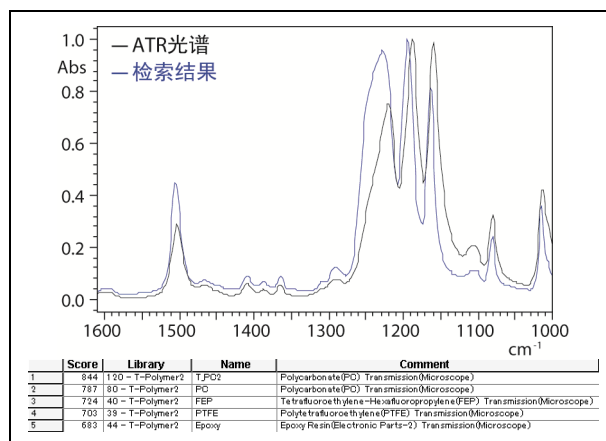


图 4 未校正的检索结果
Search Result without Correction

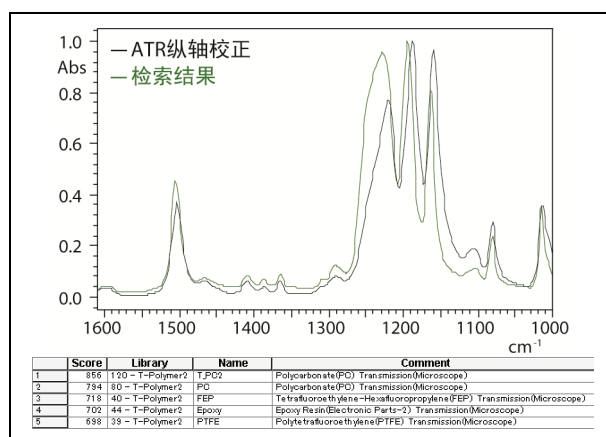


图 5 ATR 纵轴校正后的检索结果
Search Result after ATR Ordinate Correction

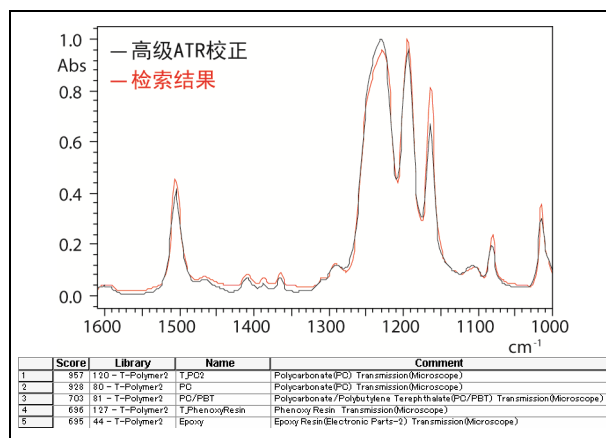


图 6 高级 ATR 校正后的检索结果
Search Result after Advanced ATR Correction

总结

Conclusion

综上所述, 经高级 ATR 校正可使 ATR 光谱与透射光谱相似。并且, 如果通过透射法数据库检索 ATR 谱图, 可获取高精度的检索结果。

1) 红外法的材料分析 基础和应用 锦田晃一、岩本令吉著 株式会社讲谈社



岛津企业管理(中国)有限公司
岛津(香港)有限公司

http://www.shimadzu.com.cn

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2014年2月