

背景吸收强度可调控与 扣除干扰组分影响的红外光谱测量方法

陈玉静 王海水*

(华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘 要 多组分混合物的红外光谱由于特征谱带的重叠或部分重叠而给谱峰的归属辨认带来极大的困难。本研究通过扫描两个背景样品(纯 KBr 压片 (1) 和 KBr+ C₁₈TCNQ 压片 (2)) 实时合成一系列背景单光束谱。每个背景单光束谱既含有背景样品 1 的贡献也含有背景样品 2 的贡献。干扰组分 C₁₈TCNQ 在系列背景谱中的吸收强度随扫描次数变化而改变。当待测混合物和背景样品中干扰组分的吸收强度相等时, 就可以完全扣除干扰组分的影响。本测量方法用于硬脂酸与 C₁₈TCNQ 混合物中扣除硬脂酸 (或者 C₁₈TCNQ) 的干扰, 得到令人满意的结果。合成背景样品中干扰组分的含量在测量时成为与扫描次数有关的变量, 为扣除干扰组分的影响提供了直接便利的红外光谱测量方法。

关键词 红外光谱; 干扰组分; 双背景样品; 合成背景谱

1 引 言

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 是有机分析最常用的技术之一, 适用于气态、液态、聚合物或晶体等固态样品的分析测试。红外吸收峰的频率、强度和形状是各物质所特有的, 因此红外光谱可用来对样品进行定性、定量和结构分析。然而当测量样品为多组分的混合物时, 各组分的特征吸收频率可能出现在相同或相近波段, 致使谱带发生重叠或部分重叠, 从而给谱带的辨认和解析带来困难。如何分离多组分混合物和如何从混合物光谱中分离得到感兴趣的某一组分的红外谱图, 一直是研究热点^[1~3]。将混合物通过蒸馏、沉淀、萃取、色谱等分离技术进行分离纯化, 得到纯的待分析物, 然后测量其红外光谱是具有普遍意义的方法^[4]。例如色谱-红外联用技术就是先分离混合物然后测量得到各组分的红外光谱^[5~6]。

对混合物进行分离, 操作繁琐并且费时。因此, 如果不分离样品, 先得到混合物的红外光谱, 然后从复杂红外光谱中分离出某一组分的红外光谱引起广泛关注。目前, 主要有独立组分分析^[7,8]以及光谱差减技术(差谱技术)^[9~12]等。独立组分分析 (ICA) 是从混合物谱中分离出独立组分的红外光谱, 且这种分离是盲源分离, 目的是从非高斯信号中找到一个非线性表达, 使组分变成统计独立或者尽可能独立^[13]。由于 ICA 的运算处理繁琐, 在快速分析混合物谱图时尚有一定困难, 其应用受到限制。差谱技术是一种常用的分离混合物谱图的方法, 它要求谱图信噪比高, 符合比尔定律, 参比峰峰位置不移动且谱峰强度不能太弱^[14]。对谱图进行连续差减可得到单一组分的谱图, 但多次差减会降低谱图的信噪比甚至会得出错误的结论^[3,15]。尽管有各种局限性, 由于省去了样品分离的繁琐步骤, 差谱技术还是得到了广泛应用。

通常, 红外光谱测量时要测背景样品 (参比样品) 和待分析样品, 分别得到背景单光束谱和样品单光束谱。如果某一组分在背景样品和待分析样品中的存在状态和含量都一致, 则该组分不出现在最终的红外谱图上。这种背景扣除法把干扰组分直接扣除, 简便快捷。但是红外制样技术很难精确控制干扰组分的含量, 到目前为止, 这种方法基本上未得到应用。

基于背景扣除法的原理, 本研究利用两种不同的背景样品合成出一个虚拟的背景样品。这种背景样品中干扰组分的含量不再是固定的数值, 而是随着扫描次数的变化而发生变化, 即干扰组分在背景样品中的厚度是个变量。由于背景中干扰组分含量可以在一定范围内调控, 很容易实现背景样品与待分析样品中干扰组分含量相等的要求, 在测量时可直接从混合物谱图中扣除干扰组分的影响。

2009-06-29 收稿; 2009-09-02 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 20873136) 资助项目

* E-mail: hsw2000@yahoo.com.cn

2实验部分

2 1 仪器与试剂

Nicolet 380 红外光谱仪, 测量时分辨率为 4 cm^{-1} , 具有实时显示功能。
KBr(光谱纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 硬脂酸 (SA, > 99%, Sigma 公司); $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{TCNQ}$ (C_{18}TCNQ , 日本光敏染料研究所)。薄层色谱表明 C_{18}TCNQ 内不含其它组分。

2 2 样品制备

采用 KBr 压片法制备样品和背景。在玛瑙研钵里加入适量硬脂酸、 C_{18}TCNQ 和 KBr 研磨使三者混合均匀, 压片制成待测混合物样品。背景样品 1 为纯 KBr 压片, 背景样品 2 为 C_{18}TCNQ 的 KBr 压片。注意控制 C_{18}TCNQ 在背景样品 2 中的含量。保证 C_{18}TCNQ 在背景样品 2 中的含量大于该物质在混合物样品 (SA- C_{18}TCNQ -KBr) 中的含量。

2 3 仪器条件

采用 Nicolet 380 红外光谱仪测量时, 首先采集混合物样品谱, 扫描 32 次。然后放入背景样品 1 扫描 32 次, 暂停扫描, 用背景样品 2 取代背景样品 1, 继续扫描背景样品。根据实验结果确定对背景样品 2 的扫描次数, 即在干扰组分信号消失时, 停止扫描。

3 结果与讨论

3 1 实验设计思想

本实验分两个阶段分别扫描两个背景样品。背景样品 1 为纯 KBr 压片, 背景样品 2 为含干扰组分 A (C_{18}TCNQ) 的 KBr 压片。测量背景时先对背景样品 1 扫描 M 次, 然后扫描背景样品 2 扫描 N 次。假设背景样品 2 中 A 的有效厚度为 b , 那么完成 $(N + M)$ 次扫描后, 得到的背景谱是两阶段扫描总次数的平均结果。在合成背景中, 干扰组分 A 的厚度应该为:

$$b_s = (N \times b + M \times 0) / (M + N) = Nb / (M + N)$$

由上式可知, 合成背景的厚度 b_s 不仅与 b 有关, 而且与扫描次数 (M 和 N) 有关。 b_s 随着 M 和 N 的变化在 $0 \sim b$ 之间变化。若 b 值大于混合物样品中 A 组分的厚度 b_0 , 只要选择合适的 M 数值, 然后通过改变 N 值, 使合成的背景厚度 $b_s \approx b_0$, 从而实现扣除组分 A 影响的目的。

图 1 为所合成背景的厚度随扫描次数的变化。假设 A 在背景样品 2 的有效厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。背景样品 1 先扫描 M 次, 暂停扫描, 换上背景样品 2 继续扫描。从图 1 可看出, 换上背景样品 2 后, 随着扫描次数的增加, 合成背景样品的厚度从 0 开始逐渐增加。当 $M = 32, N = 32$ (即总扫描次数为 64) 时, 合成背景的厚度达到 $5.0\text{ }\mu\text{m}$, 见图 1 的点 (64 5.0)。如果 N 值继续增加, 厚度也会继续增加。同样, 当 $M = 128$ 时, $N = 32$ 时, b_s 为 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 。这说明 M 越大, 在扫描第二阶段背景样品时, 相邻两次扫描次数之间的厚度差值越小。即 M 值越大, 第 2 阶段相邻两次扫描之间的厚度变化值控制越精确 (步长越小)。这说明较大的 M 值有利于干扰组分的精确扣除。

3 2 硬脂酸与烷基 TCNQ 混合物的光谱分离

图 2 为硬脂酸和 C_{18}TCNQ 混合物的 R 谱。 2918 和 2848 cm^{-1} 的吸收峰分别为硬脂酸和 C_{18}TCNQ 中的 CH_2 的反对称和对称伸缩振动。 3049 和 2222 cm^{-1} 分别为 C_{18}TCNQ 中的 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动。 1530 和 1560 cm^{-1} 处的吸收峰为 TCNQ 环的 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动。硬脂酸的特征吸收峰出现在 $1703, 1298, 945$ 和 723 cm^{-1} , 分别为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动, $\text{O}-\text{H}$ 的面外弯曲振动和 CH_2 的摇摆振动。

图 3 显示了混合物 (SA- C_{18}TCNQ) 的红外光谱随扫描背景样品改变而发生变化的情况。第一阶段对背景样品 1 扫描 32 次 ($M = 32$)。由于背景样品 1 中不含 SA 和 C_{18}TCNQ , 所以 SA 和 C_{18}TCNQ 的吸收峰在光谱图上为正吸收 (图 3a)。第二阶段扫描背景样品 2。以 C_{18}TCNQ 的特征峰 2222 cm^{-1} 为参比峰来观察 C_{18}TCNQ 在混合物谱图中的变化情况。由于背景样品 2 中 C_{18}TCNQ 含量 (厚度) 大于混合物中 C_{18}TCNQ 含量, 所以随着扫描次数增加, C_{18}TCNQ 的吸收峰变小 (图 3b 和图 3c)。事实上, 随着第二阶

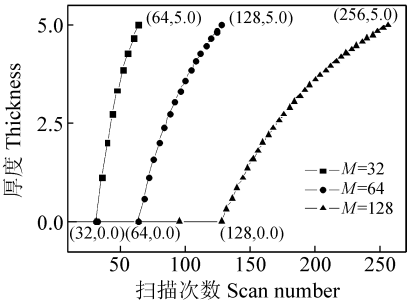


图 1 合成背景的厚度随扫描次数的变化

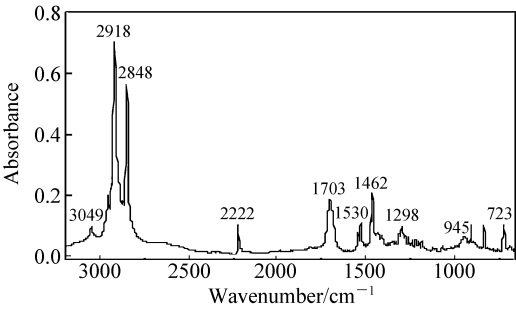


图 2 硬脂酸和 C_{18} TCNQ 混合物的红外光谱

Fig 1 Thickness of the synthetic background varied with the scan number

Fig 2 Infrared spectrum of the mixture of stearic acid and 2-oxatetradecyl-7,7,8,8-tetraazabicyclo[4.1.0]heptane (C_{18} TCNQ)

段扫描次数的增加,与 C_{18} TCNQ 有关的 $2222\ 3049$ 和 $1530\ \text{cm}^{-1}$ 以及与硬脂酸吸收峰重叠的 C_{18} TCNQ 的 CH_2 的对称和反对称伸缩振动峰都逐渐变小。而硬脂酸的特征峰 $1703\ 1298$ 和 $945\ \text{cm}^{-1}$ 并不随着扫描次数的增加而变化。当第二阶段扫描到 60 次 (总 92 次) 时, C_{18} TCNQ 参比峰 $2222\ \text{cm}^{-1}$ 强度接近 0 (图 3c)。此时不与硬脂酸相重叠的 C_{18} TCNQ 其它吸收峰如 $3049\ 1530\ \text{cm}^{-1}$ 也消除至基线。图 3d 为纯硬脂酸的红外吸收谱。对比图 3c 与图 3d 可见,二者的峰型和频率完全一致,并且图 3c 谱图的基线也比较平整。证明了利用合成的背景能完全扣除混合物中 C_{18} TCNQ 的干扰,得到单一组分硬脂酸的谱图。

图 4 是改变背景扫描次序,即先扫描背景样品 2 (KBr+ C_{18} TCNQ),再扫描背景样品 KBr 压片后得到的红外谱图。由于背景样品 2 中 C_{18} TCNQ 的含量高,因此图 4a 中 C_{18} TCNQ 相关的吸收峰为负值, C_{18} TCNQ 和硬脂酸重叠吸收区,例如 CH_2 伸缩振动区域,则看上去显得有点“怪异”。暂停扫描,换上纯 KBr 压片后,继续扫描。随着第二阶段扫描次数的增加, C_{18} TCNQ 的吸收峰逐渐变小 (图 4b 4c 和 4d)。当 $N = 24$ 时,得到完全消除了 C_{18} TCNQ 影响的硬脂酸的红外谱图 (图 4d)。再继续扫描, C_{18} TCNQ 的吸收峰重新出现,并且反向变为正吸收峰 (图 4e)。比较图 3 和图 4 说明背景样品的测量顺序并不影响 C_{18} TCNQ 的扣除情况。但将含有干扰物质的背景样品放在第一阶段扫描,使干扰组分的吸收峰为负,有利于参比峰的判断观察和选取。通常,以吸收光强最强且与其它吸收峰不干扰的谱峰为参比峰。

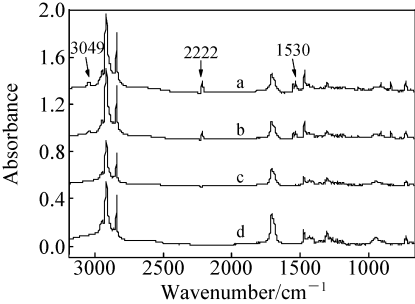


图 3 混合物 ($SA + C_{18}$ TCNQ) 的红外谱与双背景样品和扫描次数的关系

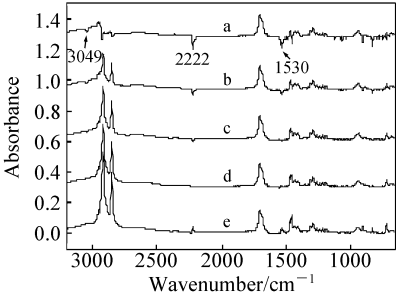


图 4 混合物 ($SA + C_{18}$ TCNQ) 的红外谱与双背景样品和扫描次序的关系

Fig 3 Effect of bi-background samples and scanning number on infrared spectra of C_{18} TCNQ and stearic acid
a Background KBr pellet 32 scans and plus b Background KBr+ C_{18} TCNQ, 32 scans c Background KBr+ C_{18} TCNQ, 60 scans d Pure stearic acid

Fig 4 Effect of bi-background samples and scanning order on infrared spectra of C_{18} TCNQ and stearic acid
a Background KBr+ C_{18} TCNQ, 32 scans and plus background KBr b 8 Scans c 16 Scans d 24 Scans e 36 Scans

如果以硬脂酸为背景样品,同样可以从硬脂酸与 C_{18} TCNQ 混合物的 R 谱图中扣除硬脂酸的影响,从而得到 C_{18} TCNQ 的红外谱图。由此表明,只要在背景谱中能够精确控制干扰组分的量,就可从混合物谱图中扣除其吸收峰的影响而得到目标组分的红外光谱。

3.3 小结

本研究提出了不同于常规的红外光谱测量的方法, 采用两个不同的背景样品, 其中一个样品含有待消除的干扰组分, 另一个不含干扰组分。按一定次序分别扫描两个不同的背景样品, 使合成的背景中干扰组分的厚度随着扫描次数的改变而变化。合成的背景中干扰组分的厚度是随扫描次数变化的变量。只要待扣除干扰组分在混合物谱图中相对独立的中等强度的特征峰, 即可有效地扣除该组分的干扰。

References

- 1 Stuart B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Ltd. **2004**
- 2 McDonald R S. *Anal. Chem.*, **1984**, 56(5): 349~372
- 3 YANG Hu-Hua(杨辉华), QIN Feng(覃 锋), WANG Yi-Ming(王义明), LUO Guo-An(罗国安). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2009**, 29(2): 322~326
- 4 GUAN Hong-Cai(管鸿才), WANG Fan-Fei(王凡非), JIANG Xiao-Qing(蒋晓青), XIA Quan-Wei(夏权威), SHAO Xiao-Hong(邵晓红), CHEN Zi-Jian(陈自健). *Zhejiang Chemical Industry*(浙江化工), **2005**, 36(6): 36~38
- 5 Putzig C L, Leugers M A, McKelvy M L, Mitchell G E, Yurga L. *Anal. Chem.*, **1994**, 66(12): 26~66
- 6 Istvan K, Keresztury G, Fekete J. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **2005**, 28(3): 407~421
- 7 BIXian(毕 贤), LITong-Hua(李通化), WULiang(吴亮). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2004**, 25(6): 1023~1027
- 8 Chen Y N, Jin W Q, Wang L X, Zhao L, Yu H S. *Optics Communications*, **2009**, 282(5): 786~797
- 9 Wang S L, Wei Y S, Lin S Y. *Vibrational Spectroscopy*, **2003**, 31(2): 313~319
- 10 Chittur K K. *Biomaterials*, **1998**, 19(4-5): 357~369
- 11 Ng L M, Simmons R. *Anal. Chem.*, **1999**, 71(12): 343~350
- 12 ZHOU Qun(周 群), LI Jing(李 静), SUN Su-Qin(孙素琴). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2003**, 31(3): 292~295
- 13 Pasadak N, Kardamak A A. *Anal. Chin. Acta*, **2006**, 578(2): 250~255
- 14 Powell J R, Wasacz F M, Jakobsen R J. *Appl. Spectrosc.*, **1986**, 40(3): 339~344
- 15 Griffiths P R, Haseth J A. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd ed. John Wiley & Sons Ltd. Hoboken. **2007**

Removing of Infrared Bands of Interferential Component from Complex Mixture Spectrum by Synthesizing a Background Spectrum with Absorption Controllable and Adjustable

CHEN Yu-Jing WANG Ha-Shu[†]

(School of Chemistry & Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A method for removing the bands of interferential component from mixture infrared spectra during the measurement was presented. A synthetic background with the thickness of the interferential component adjustable and controllable was produced by scanning two different background samples in sequence. The absorption intensity of the synthetic background spectrum varies with the scanning number during the measurement. Therefore, when the infrared absorption of the interferential component in the background sample becomes equal to that in the mixture sample, the effect of interferential component can be deducted. This method was applied to stearic acid and 2-octadecyl-7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane ($C_{18}TCNQ$) mixture system. The results showed that the absorption peaks of stearic acid or $C_{18}TCNQ$ can be removed completely from the final resulted infrared spectrum.

Keywords Infrared spectra; Interferential component; Background; Synthetic background spectrum

(Received 29 June 2009; accepted 2 September 2009)