

## 一、試料測定槽概述

Cell window (鹽片) 材質的選擇

表 1 為一般常用窗板之使用波數範圍及特性。

- (1) 一般鹵化鹽結晶最為常用，其有廣大的透明區域、折射率小、劈開性顯著、不耐熱衝擊，有潮解性，故水溶液或水份多之樣品不適用。取用時須注意勿使窗板模糊。
- (2) 水溶液、乳狀物、或含水份多之樣品，應使用  $As_2Se_3$ 、LiF、 $CaF_2$ 、AgCl 等窗板。
- (3)  $As_2Se_3$ 、AgCl、KRS-5\*，KRS-6\* 等因折射率大，在液體用固定式 Cell 使用時易起干涉與樣品之吸收混雜，而易產生誤判。對於液體用固定的使用雖然範圍上有些限制，但  $CaF_2$  仍算不錯的。
- (4)  $As_2Se_3$  對強酸或強鹼水溶液很方便，但溶於濃硝酸生成亞砷酸，而有毒性應注意之。
- (5) KRS-5 (TII-TIBr 的結晶) 較柔，折射率大常用 ATR 法，因含 TI 故有毒性須小心使用。
- (6) CsBr、CsI，PE 用於遠紅外線區之測定。
- (7) 此等窗板應保存在乾燥器內，特別是具有潮解性之鹵化鹽 CsBr，CsI 等。

表 1 鹽片

材質	可用波數	備註
NaCl	可見光 ~ 650( $cm^{-1}$ )	潮解性
KBr	可見光 ~ 400	潮解性
KCl	可見光 ~ 550	潮解性
$As_2Se_3$	近紅外光 ~ 650	耐水性、耐酸
KRS-5*	可見光 ~ 250	成份有毒，TIBr 44% TII 56%
KRS-6*	可見光 ~ 280	成份有毒，TICI 70% TIBr 30%
AgCl	可見光 ~ 280	感光性
LiF	可見光 ~ 1,400	耐水性
$CaF_2$	可見光 ~ 800	耐水性
CsBr	可見光 ~ 250	潮解性
CsI	可見光 ~ 200	潮解性
PE	700~遠紅外光	遠紅外光用

\*KRS: Kristall aus dem Schmelzfluss 的縮寫

## 二、測定槽種類

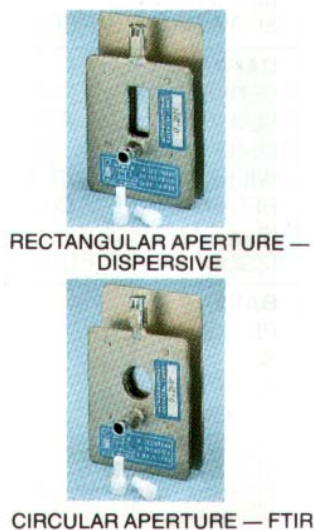
- (1) 組合式液槽 (Demountable Cell) : Demountable Beta-Cell (詳見 R032)  
用於 ①液體樣品溶膜法 ②固體樣品 paste 法
- (2) 組合注入式液槽 (Demountable Liquid Cell with luer fitting) : SL-2 Precision Sealed Liquid Cell (詳見 R027)  
用於液體樣品液膜法，易清洗，易注入適合一般定性液體及揮發性液體。因厚度精確度差，不做定量測定。
- (3) 固定式液槽 (Sealed Liquid Cell) : SL-3 Sealed Liquid Cell (詳見 R027)  
密封性佳，厚度精確，為定量用液槽及揮發性液體之測定。
- (4) 氣體測定槽  
一般氣體用液槽約 5 ~ 10cm 長，但分析高純度中微量不純物或非常稀薄之氣體測定時，則需用特別長之氣體測定槽。



(1) 組合式液槽



(2) 組合注入式液槽



(3) 固定式液槽



(4) 氣體測定槽

### 三、液體樣品測定法

液體樣品測定是 IR 測定中最簡單的，有 (1) 液膜法 (2) 溶液法。

幾乎所有液體定性分析都用液膜法。而溶液法用於定量分析或樣品與溶劑之內反應及與氫鍵結合之研究等時使用。

#### (1) 液膜法

##### A. 所需工具

組合式液槽架(Cell Holder)

鹽片(Window)

墊片(Spacer)

橡膠墊(Neoprene Gasket)

##### B. 操作及測定

此法又名三明治法，在試料處理中為簡易方法之一，如圖 (Fig. 1)。在鹽片上滴 1 ~ 2 滴樣品，再放上一枚鹽片樣品成一層薄膜來測。在鹽片與液槽架間需放置橡膠墊，以免栓緊時鹽片破裂。

為配合樣品吸收之強弱、濃度大小，以獲得較好之光譜，可在兩片鹽片中間以 Teflon，鉛或金屬之墊片增加其厚度。

一般而言 ① 脂肪族碳水化合物	約 0.02mm 以下
② 鹵化物芳香族	約 0.01mm 以下
③ 含氧或氟之有機化合物	約 0.005mm 以下

註：

1. 此法不適用於揮發性高之液體。
2. 液體架栓緊時，須注意對角兩個螺絲平穩上緊。
3. 使用墊片時，注意不要使空氣夾在裏面。操作方法如下圖 (Fig. 2):

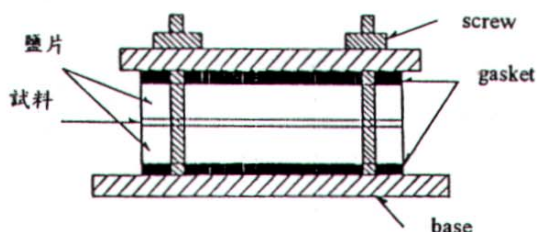


Fig.1

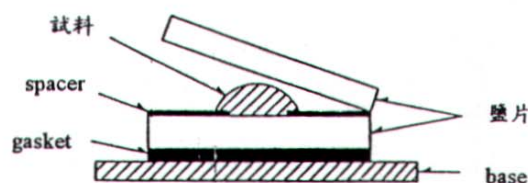


Fig.2

## (2) 溶液法

溶液法是將樣品以適當的紅外光譜用溶劑溶解後，注入液體用固定式或附注入口組合式液槽內測定。

此方法比其他方法之優點為：① 吸收光譜的波形比較尖銳，分離較好。

② 再現性好，故適用於定量分析。

但因為紅外光譜用溶劑本身有很強的吸收，故如想測定樣品整個範圍的光譜時，非使用數種溶劑測定不可。

紅外光譜用溶媒，需其本身吸收少，溶解力大，而溶媒效應小及反應少者，又須考慮不會侵蝕鹵化鹽片；故一般為無極性，又不含氫原子之二氧化硫，四氯化碳及極之弱氫仿等。其他如 cyclo-hexane, benzene, dioxane 及 THF 等也可使用。

## A. 所需器具

液體用固定式或附注入口組合式液槽 (2 個) 厚度

吸管或注射針筒

溶劑

## B. 液體用測定槽之使用方法

## 1. 液槽厚度之測定

一般有 0.1mm 或 0.2mm 等厚度標示，但實際上會有少許誤差。定性分析時，可以不必確知其厚度但如要定量分析時，則必須測知其正確厚度，一般稱液槽厚度，即二片鹽片中間之距離 (光徑)。空的液槽置於測定位置時，會產生如下圖 (Fig. 3) 之干涉光譜。

液槽厚度 (d) 以下列公式計算：

$$d = \frac{n}{2 (\nu_1 - \nu_2)}$$

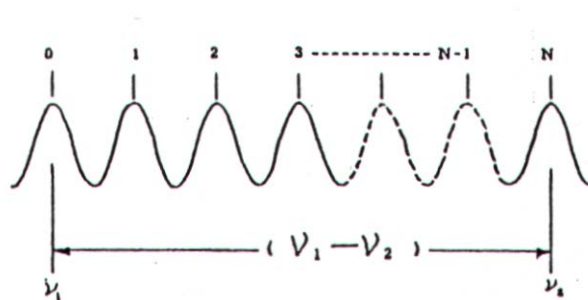


Fig. 3

## 2. 樣品注入及排出之順序如圖 (Fig. 4)

- (1) 將注入口及排出口之 Teflon 栓取出，以注射針筒吸管將溶媒注入，然後將排出口朝下，把液槽內溶媒排入廢液瓶。如此反覆清洗數次。
- (2) 將二連橡膠球裝於注入口，吹入空氣使充份乾燥。
- (3) 將液槽傾斜 45° 注入口朝上，將樣品由注入口慢慢注入，此時若急速注入則將會有空氣殘存在液槽內，產生誤差。

注意：液槽內殘存氣泡很難排出或是無法將樣品溶液導入時，其原因為乾燥不充份，排出口處殘存液體。請依 (1) (2) (3) 順序確實操作。

- (4) 然後將樣品排出口以 Teflon 栓塞住，再將注入口塞住。
- (5) 測定完畢後再度徹底清洗，乾燥，然後放入乾燥器內。

注意：

- ① 易潮解之鹽片請勿使用含有水份之溶媒。
- ② 液槽內部受污模糊或是樣品出入口處塞住而不能使用時，請送回研磨處理。
- ③ 使用真空泵時，如果急速將樣品溶液吸引，液槽易被損壞或模糊因此請勿使用為宜。
- ④ 用非揮發性溶媒時，最後務必再以與揮發性溶媒混合之溶媒清洗乾淨。
- ⑤ 液槽務必置於乾燥器內保存。

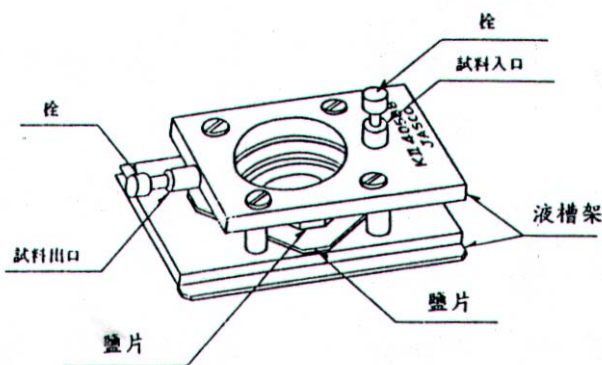


Fig. 4

## C. 試料處理

## 1. 樣品濃度

溶液法，通常液槽厚度為 0.1 ~ 0.5 mm，標準為 0.1mm。

以定量分析為目的時，需依樣品種類來決定。而定性分析時，則大約如下：

0.1mm 時，不含氧或氮化合物濃度約 10%，而含氧或氮之化物濃度在 3%~5% 為宜。一般來說，只用一種濃度是不夠的，以 2~3 種濃度或是以不同厚度之液槽來測定，才能得到全部範圍之完整資料。

## 2. 溶媒

IR 用溶媒前述之  $\text{CS}_2$ ， $\text{CCl}_4$ ， $\text{CHCl}_3$  等為其代表，例如 0.1mm 液槽，以  $\text{CS}_2$  為溶媒時，對於  $\text{CS}_2$  的吸收小於 20% 之部份便不能測定，此部份以  $\text{CCl}_4$  測定來補充。又  $\text{CCl}_4$  則在  $800\sim 700\text{ cm}^{-1}$  間不能測定，且試料的溶解度小時因必須用厚一點的液槽，因此不能測定的範圍增大，即使使用各種溶媒也很難測得全範圍的光譜，不過若為定量分析的話，只要特性吸收帶附近會透光即可以，不像定性分析那麼困難，因此想要以溶液法測定時，必須以使用液槽先測其溶媒之吸收光譜圖，以了解吸收特性。

注意：① IR 用溶媒，請使用光譜級或用試藥特級品替代。

② 同一種溶媒也會因不同廠牌，不同批號，不純物之種類含都不同，因此避免混合併用。

## D. 測定

大體上使用厚度成對的一組的液槽，稍微厚的一方用來裝樣品溶液，而另一方稍薄的液槽用來裝溶媒，前者置於測定光束，後者置於參考光束，來測定。

如使用 FT/IR 時，只用一組液槽即可。溶質濃度低時，兩邊液槽內溶媒的厚度可視為不變。因此溶媒的吸收互相抵消，可測得只有溶質的吸收，但是這也只限於溶媒吸收小的範圍。溶媒吸收強的範圍，則測定不正確。溶質濃度高時，使用同樣厚度的液槽其溶媒的強吸收的地方，因抵消過份，而將樣品的吸收也消去，或使樣品的吸收比實際吸收短。

## 四、固體試料測定法

固體樣品包括各種結晶、粉末、無定型物、薄膜、凝膠及板狀物等，因此測定方法也各不同。

大體來說，固體試料的測定分下列幾種方法：

- ① Nujol 法 (paste 法)：粉末或能磨成粉末之試料。
- ② KBr 錠法：粉末或能磨成粉末之試料。
- ③ 溶液法：能溶於適當溶媒之試料。
- ④ 薄膜法：能成為薄膜之試料。
- ⑤ 紅外線全反射法：不溶、不融、不易粉碎之試料。
- ⑥ 其他：熱壓法、擴散反射法，偏光反射法。

簡介如下：

## (1) Nujol 法：

此法為固體試料處理中最簡易之方法。

Nujol 法所用之液體本身必須具在紅外光區吸收少、不易揮發等特性。通常液態石蠟油 (Nujol) 為最適當，故又稱 paste 法。

特點：① 只要能成細粉便可，幾乎大部份的試料均可適用。

② 試料處理迅速且容易。

③ 有無 OH 基之判斷容易。

## A. 必需之器具

- a. 組合式液槽
- b. 瑪瑙研鉢
- c. 小藥匙
- d. 液態石蠟油

## B. 試料處理

- ① 取 5-10 mg 試料置於瑪瑙研鉢，儘可能磨細 (約 5 -10 $\mu$ m 左右)。
- ② 滴 1-2 滴液態石蠟油後，充分混合成膏狀。
- ③ 混合好之試料以小藥匙將之塗在鹽片上，再以一片鹽片將之夾在組合式液槽上。在鹽片上下 (與液槽架接觸之面) 墊上橡膠墊然後小心夾緊。

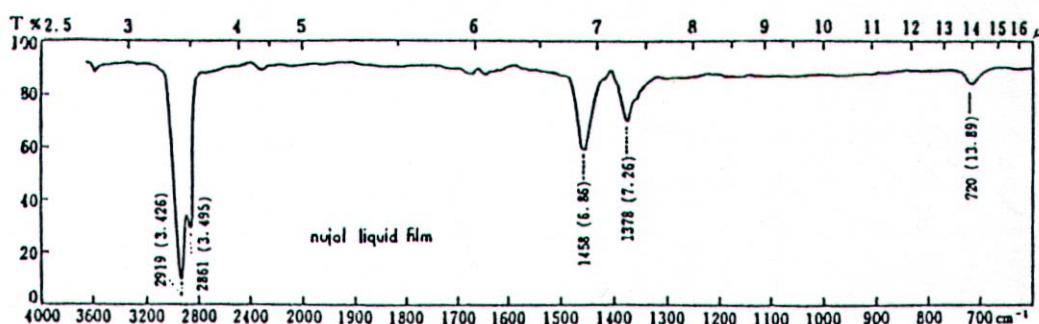
注意：

1. 試料中不能夾有氣泡。
2. 夾緊時用力要小心均一，否則鹽片 (或其他鹽片) 容易破裂。
3. 試料之厚度可以螺絲夾緊之程度來控制之。

## C. 測定

使用 FT/IR 時直接測定即可。

又試料之濃度，以最強吸收落在 10% 左右透過率最為適當。試料濃度太大時，可以將液槽再栓緊一些以得到理想之光譜。濃度如果太小，則需在重新調配。



For solid samples. Bands are due to methylene and methyl groups.

Fig. 5

## (2)KBr 錠劑法

此法乃將微量之試料以 KBr 粉末混合研磨，置於錠劑成型器內，抽真空下加壓使成透明錠劑，然後測定之。此法廣泛地被使用著，因為 KBr 在  $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$  之間都沒有吸收故可得完整之吸收光譜。

特點：

- ① 少量之試料即可測 (1~2 mg)。
- ② 可以測得全部範圍之吸收光譜。
- ③ 如果注意試料之粒度，則散亂光少，可得尖銳之吸收光譜。
- ④ 使用過之錠劑可以保存，再測定之。

### A. 必需之器具

- \* 錠劑成型器及錠劑架
- \* 油壓機
- \* 真空幫浦
- \* 瑪瑙研鉢
- \* KBr 結晶或粉末

### B. 試料處理

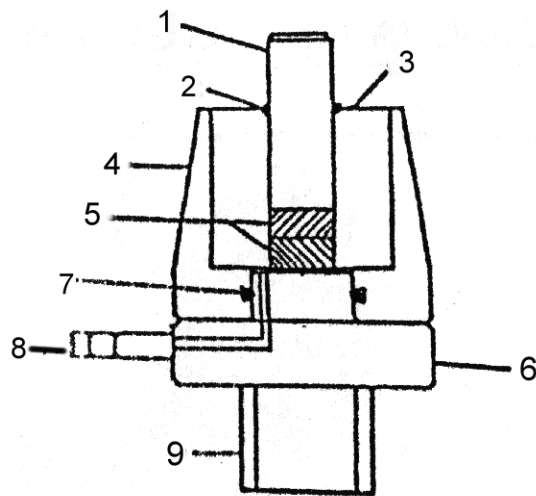
試料處理順序如下 (以 13mmKBr 錠劑為例)：

1. 取約 1mg 試料，放入瑪瑙研鉢內磨成細粉末。
2. 放入 150~200mg KBr 與試料充分混合，研磨成粉末 (200 網目以下)。
3. 如圖 (Fig. 6) 之錠劑成型器。
  - (1) 將一只鏡面板朝上，輕放入壓片器內筒中。(STEP 1)
  - (2) 取磨好之試料約 10 ~ 20mg 平均分散於內筒內之鏡面板上，請輔以 paper 或刮刀使樣品平鋪適當，再置入押棒，下壓至粉末處並緩慢旋轉  $1\frac{1}{2}$ ~2 圈 (注意：不要施與壓力)。(STEP 2)
  - (3) 移出押棒，將另一只鏡面板朝下，輕放於試料上。(STEP 3)
  - (4) 將 O-ring 置入。(STEP 3)
  - (5) 將押棒由下壓入。(STEP 3)
  - (6) 將油壓機 Platen (底座) 降至最低，安裝整組壓片器於油壓機上，並將抽真空接管套上壓片器。(STEP 3)
  - (7) 抽真空：一邊抽真空，一邊加壓至 7 噸 (ton)，然後維持 3 分鐘左右。(STEP 3)
  - (8) 3 分鐘後，洩去油壓機之壓力與真空度，將真空接管拆下，然後關掉真空幫浦，將底座降至最低。(STEP 4)



- (9) 取下整組壓片器，卸下底座，卸下 O Ring。 (STEP 5)  
(注意) 若 O Ring 難以取下，可上一點點潤滑劑幫助取出。
- (10) 試料錠片可用押棒輕輕將其推出。 (STEP 5)
- (11) 小心將錠劑取出輕放於錠劑架上，便可拿到儀器上去測定。 (STEP 6)
- (12) 使用後之二只鏡面板及內筒必須以丙酮清洗數次(如以水清洗後必須再以丙酮清洗)烘乾後，保存在乾燥器內以防生鏽，(因 KBr 具強腐蝕性)。
- (13) 如果很久不用 (10 天以上) 則內筒及二只鏡面板應塗上機械油後保存，以防生鏽。

## 13mm KBr 壓片器



1. Plunger (押棒)
2. Plunger Seal
3. Cylinder
4. Sleeve
5. Pellet (Two)
6. Base (Platen)
7. Base Seal
8. Vacuum Tube (抽真空接管)
9. Extraction Ring

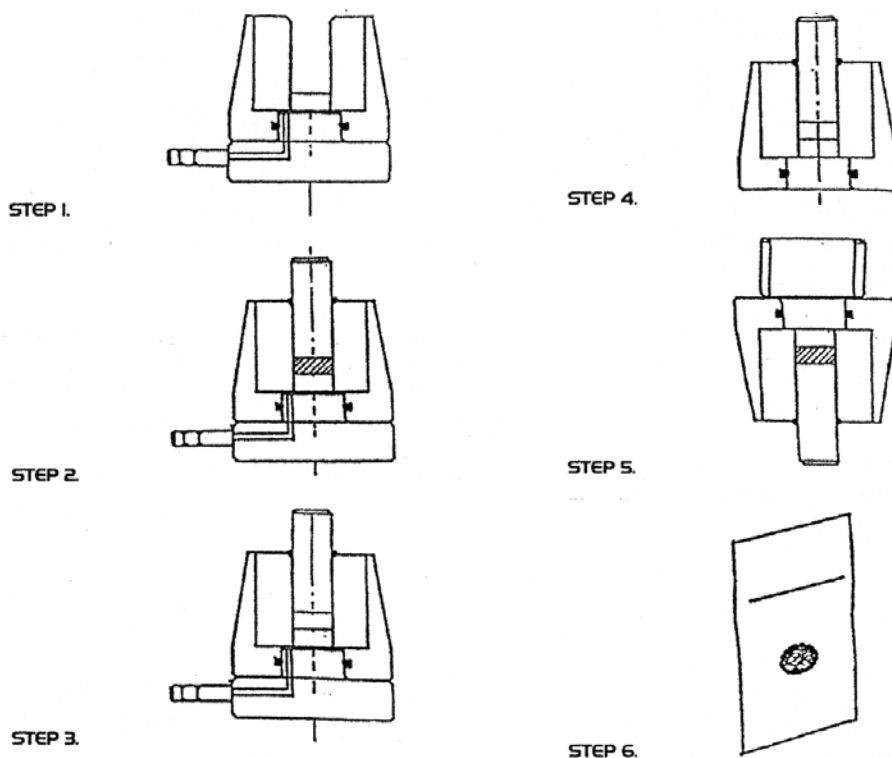


Fig. 6

表 2 錠劑成形條件

	直徑 (mm)	KBr 量 (mg)	試料量 (mg)	壓力 (t)	加壓時間	排氣
錠劑成形器	20	700	3.0	10.0	5 min	2 mm Hg 位
	10	150	1.0	7.0	3 min	
微量成形器	5	20	0.15	1.3	60 sec	不要
	3	10	0.06	0.7		
	2	5	0.03	0.4		

## C. 測定

1. 將上述 (10) 所打好之錠劑放於圖 (Fig. 7) 錠劑架上，然後放到儀器上測定光束側，將另一只空的錠劑架置於參考光束。
2. 調整波數於  $2000\text{cm}^{-1}$  左右，然後調 0 ~ 100% 鈕使筆在 80% 處，如無法調到時，以減光器置於參考光束光源側增加效果。
3. 一般試料處理以最大吸收約在 10% 透過率為最適當，如果太濃或太稀則需重新打錠。

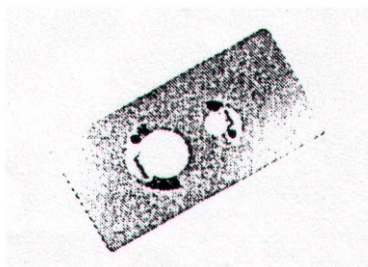


Fig. 7

注意：

1. 試料儘可能磨細，如果沒有磨細，無法得到很 Sharp 之光譜圖。
2. 放入成型器的試料在加壓之前，請散佈均勻，如果疏忽則錠劑無法成透明，而且甚至會使鏡面板受損。
3. 會昇華物質、吸水或會與 KBr 反應之樣品及腊狀物質，無法用此法測定。

(3) 溶液法 (同 2-2-2 溶液法)

## (4) 薄膜法

### A. 融解法

使用於低融點物質或熱安定性化合物。

將試料置於鹽片上，以白熾燈等加熱使融解。此時再放上另一鹽片使成薄膜，待冷卻固化後測定。

此法對腊狀物特別方便。

注意：

1. 鹽片材質一般熱膨脹很大，因此不能急速地變化溫度。
2. 冷卻時有些結晶成一方向平行成長，對此方向，分子之振動方向與入射光之電磁場方向不一致，吸收帶之強度會產生變化。

### B. 由溶液作成薄膜法

將試料溶於適當之溶媒。將此溶液滴在玻璃板，塑膠板或金屬板等，使溶媒蒸發後而成薄膜。將此薄膜貼在錠劑架上便可測之。

此法適用於高分子。

### C. 塗在窗板上之方法

將試料溶於溶媒後滴於鹽片上使溶媒揮發，而在鹽片上成一薄膜，然後裝於測定架上便可測定之。

## (5) 紅外線全反射法 (請參閱相關書籍)