



比较教学法在红外光谱分析实验教学中的探索与应用

况 婷, 罗海健, 宋琳琳, 柯丁宁*

(哈尔滨工业大学(深圳) 实验与创新实践教育中心, 深圳 518055)

摘要: 紧密结合实验特性和教学目的, 提出将比较教学法应用于实验课堂, 深入探讨了其在红外光谱分析实验教学中的应用与实践。通过实施这种教学方法, 学生不仅能深入理解透射法与衰减全反射红外光谱分析法的异同点, 而且能掌握这两种方法的实际应用技巧。实践表明, 比较学习法有效推动了高分子材料分析实验的教学改革和质量的提升, 有助于强化学生实践操作能力, 激发他们的科研兴趣, 为培养未来的科研人才奠定坚实基础。

关键词: 比较教学法; 傅里叶变化红外光谱法; 衰减全反射技术; 高分子材料

中图分类号: G64

文献标志码: A

DOI: [10.12179/1672-4550.20230164](https://doi.org/10.12179/1672-4550.20230164)

Exploration and Application of the Comparison Teaching Method in the Experiment Teaching of Fourier Transform Infrared Spectrum Analysis

KUANG Ting, LUO Haijian, SONG Linlin, KE Dingning*

(Experiment and Innovation Educational Center, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, China)

Abstract: By seamlessly integrating the distinctive characteristics of experiments with teaching objectives, the comparative teaching method was innovatively employed in the experimental class, thoroughly examining its application and practice within infrared spectroscopy analysis experimental teaching. Through the implementation of this teaching method, students not only gain a profound understanding of the similarities and differences between transmission method and attenuated total reflection infrared spectroscopy analysis method, but also master the practical application skills of these two methods. Practice has demonstrated that the comparative learning method not only effectively drives the reform and quality enhancement of polymer material analysis experiments, but also serves to strengthen student's practical operation ability, stimulate their research passions, and establish a robust foundation for nurturing future research talents.

Key words: comparison teaching method; fourier transform infrared spectroscopy; attenuated total reflection technology; polymer materials

红外光谱法是一种经典且高效的物质化学结构分析与鉴别方法, 它基于分子内部的相对振动等关键信息确定分子结构^[1-2]。该方法专属性强, 能够提供丰富的信息, 不仅适用于定性识别, 还可用于精确的定量分析^[3]。红外光谱测试具有用样量少、快速简便、重复性好、准确度高等特点, 被广泛应用于化学、材料、生物医药等学科领域^[3-5]。

红外光谱法已成为高分子聚合物鉴定的主流方法, 广泛应用于高分子材料分析实验课程。在传统的红外光谱法实验教学中, 通常是将固体材料研磨后与溴化钾混合并压制成片, 以此制备待测样品; 然后, 运用透射法-傅里叶变换光谱技术(transmission-Fourier transform infrared, TR-FTIR), 获取样品的红外光谱数据信息^[5]。但高分子材料难研磨、粉碎, 导致样品制备困难,

收稿日期: 2023-03-24; 修回日期: 2024-03-01

基金项目: 哈尔滨工业大学(深圳) 创新实验课建设项目 (INEPI021)。

作者简介: 况婷(1989-), 女, 硕士, 助理实验师, 主要从事生物材料实验教学方面的研究。

* 通信作者: 柯丁宁(1980-), 女, 博士, 高级实验师, 主要从事材料分析检测技术与实验教学方面的研究。E-mail:

kedingning@163.com

增加了红外光谱分析的难度^[6]。衰减全反射-傅里叶变换红外光谱分析法(attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)能很好地解决这一问题。其利用先进附件直接测定各种固体与液体材料,无需复杂预处理,快捷简便,为织物、橡胶、涂料等高分子材料样品提供独特解决方案。因此,ATR-FTIR 技术在高分子材料实验教学中正逐步推广^[7]。

为了将先进测试技术融入本科教学,哈尔滨工业大学(深圳)高分子材料分析实验课程在传统透射法-傅里叶变换红外光谱法基础上,引入了衰减全反射-傅里叶变换红外光谱分析法。鉴于这两种红外测试方法在原理、设备和分析流程上的相似性,传统教学法极易使学生产生混淆,难以根据样品和测试需求选择合适方法,并可能因处理结果不当引发数据误差,影响分析结果的准确性。

著名教育学家乌申斯基曾指出:“比较是一切理解和思维的基础”^[8]。比较法教学通过对比教学内容的关联与差异,不仅帮助学生辨识知识真伪,还提升和培养比较思维能力,被广泛应用于多学科教学^[9-13]。在分子材料分析实验课程中,我们运用比较教学法,以傅里叶变换红外光谱分析实验为例,对比不同红外技术,提升学生对仪器功能的认识与应用,激发实验兴趣和创新精神,为构建新型实验教学模式奠定基础。

1 仪器原理的比较

傅里叶变换红外光谱仪是一种采用干涉调频分光为核心技术的先进仪器。其核心组件包括红外光源、光阑、迈克逊干涉仪、样品室、检测器以及计算机信息系统等。

光源发出的红外光经分束器分为两束,分别经定镜和动镜反射后再会合。动镜以一定速度进行直线运动,导致两束光之间产生光程差,进而引发干涉效应。干涉光穿过样品池后被检测器转换为电信号,再经傅里叶变换处理,最终得到样品的透射或吸收光谱,如图1所示。

衰减全反射是红外光谱测试技术中广泛应用的采样技术,仅替换了TR-ATR设备的样品池部分。红外光的入射角在大于ATR晶体临界角时,入射光透过晶体与样品界面,深入样品表面数微米获取衰减红外光谱信号的过程^[6,13]如图2所示。由于光在样品中的穿透深度有限,吸收较少,导

致信号较弱。为解决此问题,ATR附件通过优化入射角、增加反射次数和延长光程,加强了光与样品的相互作用,显著提高了光谱信噪比^[14]。

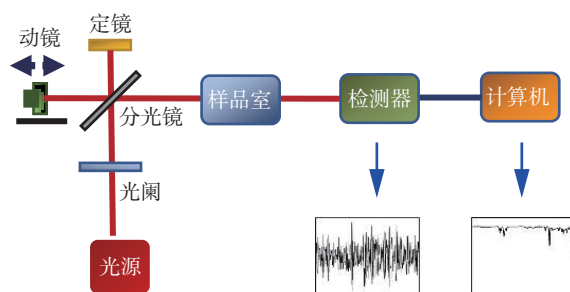


图1 傅里叶变换红外光谱仪基本构成与原理

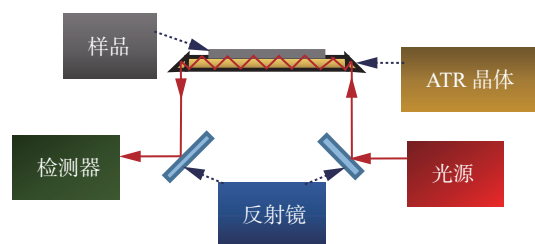


图2 衰减全反射附件基本构成与原理

2 制样方法的比较

为规避克里斯坦森效应,TR-FTIR分析固体样品时常用溴化钾压片法^[15]。此法需将1%~2%样品与溴化钾在干燥条件下研磨至 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下颗粒,再用模具压成薄片测试^[15-16]。此法在实验教学中存在若干缺陷。

1) 样品与溴化钾比例控制困难,常需多次尝试以获得理想红外谱图。比例过高导致样片过厚,红外光全吸收,出现平头峰,无法精确测定吸收峰波数^[17];比例过低则谱图信噪比低,弱峰或细微光谱信息丢失^[18]。

2) 由于样品与大气直接接触,溴化钾压片法难以判定高分子中是否含结晶水或羟基,因 3400 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 附近有水吸收峰干扰^[4]。

3) 研磨KBr粉末时,可能与样品发生吸湿、离子交换等固相反应,导致谱带变异^[4]。

4) 压片需10吨压力,易致样片厚薄不均,脱模易碎,且样品与溴化钾均不可回收。

除溴化钾压片法外,还有粉末法、薄膜法和糊剂法等制样手段^[18]。但因操作复杂,这些方法在本科实验教学中应用较少^[18]。

ATR-FTIR法是一种无损检测技术,无需对固体样品进行分离和制样处理,适用于各种样品类

型。该方法不受样品大小、形状限制,可用于测试厚重、高透光性材料及其表面性质。同时,ATR-FTIR 法还能有效检测含水或潮湿样品,对表面和界面的微小变化极为敏感^[4]。为确保获得高质量的谱图,需确保样品表面平整,以维持与 ATR 晶体间的紧密接触^[16]。

3 不同状态样品测试方法的比较

TR-FTIR 压片法测试固体时,需将样品与 KBr 共同研磨至 2.5 μm 以下的颗粒,并压制成薄片。然而,对于薄膜、柔软聚合物及胶状物,因难以破碎或研磨成颗粒,故不适用此法。对于液体样品,TR-FTIR 测试主要有 3 种方法:液膜法,在液体池窗片间形成薄液膜;溶液法,将样品溶解于适当溶剂后注入液体池;薄膜法,用刮刀将样品均匀涂于窗片上,再加压推移形成无气泡液膜^[18]。液膜法适用于高沸点试样,而液体池法在检测易挥发性液体时,可避免因空白溶剂挥发导致的测定误差^[19]。

ATR-FTIR 测试法省去了繁琐的制样步骤,仅需将待测样品或其特定部分与 ATR 晶体紧密接触。这种方法在测试粉末、薄膜、柔软聚合物、胶状物以及液体等多样化样品时,显得尤为便捷和实用。不同状态样品测试方法的比较如表 1 所示。

表 1 不同状态样品测试方法的比较

样品状态	TR-FTIR 分析法	ATR-FTIR 分析法
粉末	适用	适用
薄膜	不适用	适用
柔软聚合物	不适用	适用
胶状物	不适用	适用
液体	适用	适用

4 高波数区穿透深度的比较

选用性质稳定、红外光谱特征明显的聚苯乙烯(PS)薄膜材料,以评估 TR-FTIR 和 ATR-FTIR 的谱图强度。PS 薄膜因其独特的红外吸收特性,常作为红外光谱仪的校准标准物质^[20]。如图 3 中曲线 a~c 所示,3 种 FTIR 方法获得的 PS 薄膜红外光谱图主要吸收峰位置一致,具体表现为:3 102 cm^{-1} 、3 082 cm^{-1} 、3 060 cm^{-1} 、3 025 cm^{-1} 和 3 002 cm^{-1} 的峰位分别对应于聚苯乙烯苯环 C—H 的伸缩振动^[21];2 921 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 则反映 CH_2 中 C—H 的不对称和对称伸缩振动;1 601 cm^{-1} 、

1 583 cm^{-1} 、1 493 cm^{-1} 和 1 452 cm^{-1} 的峰位与苯环骨架振动相关^[22];1 068 cm^{-1} 和 1 028 cm^{-1} 归因于苯环 C—H 的面内弯曲振动;而 964 cm^{-1} 和 906 cm^{-1} 则与烯烃面外变形振动模式相关;最后,750 cm^{-1} 和 695 cm^{-1} 的峰位代表苯环上 C—H 的面外弯曲振动模式^[23]。

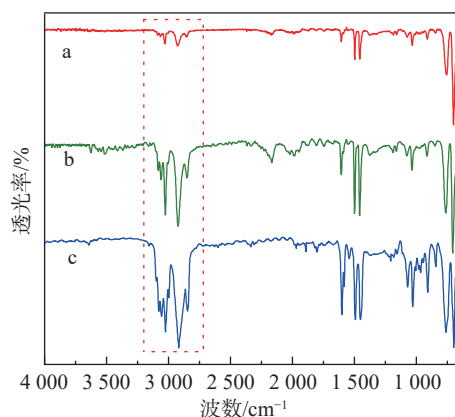


图 3 聚苯乙烯薄膜 TR-FTIR 与 ATR-FTIR 光谱图

通过对比图 3 中曲线 a 和 c 的 FTIR 红外光吸收图,我们观察到 PS 薄膜的 ATR-FTIR 光谱图在高波数区的红外光吸收明显低于 TR-FTIR 光谱图。这一差异可归因于红外光在样品中的穿透深度。具体来说,高波数的红外光在穿透样品时的深度较浅,因此获取的样品信号相对较弱,导致光谱强度降低^[6]。

ATR 样品穿透深度 d_p 与入射光波长 λ 、ATR 晶体折射率 n_1 、样品折射率 n_2 、红外光入射角 θ_1 有关。穿透深度为:

$$d_p = \frac{\lambda/n_1}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta_1 - n_1^2/n_2^2}}$$

对于已商用的 ATR 附件和样品(其中 n_1 、 n_2 和 θ_1 均为固定值),ATR 样品的穿透深度仅与入射光波长成正比。因此,在高波数区,由于波长较短,穿透深度较浅,导致透过率显著偏高。为解决这一问题,我们利用 Ominic 软件中的 ATR 校正功能来处理不同波长红外光对样品红外信号的影响。如图 3 曲线 b 所示,经过 ATR 校正后的红外光谱图在高波数区的红外光吸收峰强度得到显著增强^[4]。这一校正过程有效弥补了 ATR-FTIR 测试中因样品穿透深度引起的高波数区吸收峰强度低的问题,从而提高了红外光谱图的准确性和可靠性。

5 光谱范围的比较

TR-FTIR 光谱范围受限于红外光源,通常覆盖 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。而 ATR-FTIR 的光谱范围则受 ATR 晶体材料影响。ZnSe 晶体价格适中,光谱范围广($4\,000\sim 675\text{ cm}^{-1}$),但其在 pH 5~9 环境下不稳定,不适合弱酸碱测定,且易划痕,更适合液体和凝胶分析。Ge 晶体光谱范围较窄($4\,000\sim 650\text{ cm}^{-1}$),但其 pH 适用范围广,适用于弱酸碱分析。在所有晶体中,Ge 折射率最高,穿透深度为 $0.66\text{ }\mu\text{m}$,适合表面信号测量,尤其适用于强吸收和高折射率样品。金刚石作为 ATR 晶体,坚固耐磨,光谱范围广($4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$),但在 $1\,800\sim 2\,700\text{ cm}^{-1}$ 有红外吸收,测定腈类时应避免使用。

TR-FTIR 的光谱范围相对稳定,而 ATR-FTIR 的光谱范围则因 ATR 晶体材料的不同而有所变化,如表 2 所示。因此,在选择实验方法时,必须充分考虑样品的性质以及所需的光谱范

围。这一选择对红外光分析技术的准确性和可靠性具有决定性的影响。

表 2 常见 ATR 晶体材料性质

ATR 晶体材料	光谱范围/ cm^{-1}	折射率	穿透深度/ μm (45° , $1\,000\text{ cm}^{-1}$)
ZnSe	$4\,000\sim 675$	2.4	2.01
Ge	$4\,000\sim 650$	4.0	0.66
金刚石	$4\,000\sim 400$	2.4	2.01

6 小结

通过运用对比教学法,引导学生深入比较 TR-FTIR 和 ATR-FTIR 两种测试方法在设备原理、制样方式、不同状态样品的适用方法、高波数区穿透深度以及光谱范围 5 个方面的差异。对比学习有助于学生更全面地理解两种测试方法的特性和应用,从而在实际操作中能够做出更准确的判断和选择。

表 3 展示了学生对 TR-FTIR 和 ATR-FTIR 测试技术进行的对比分析,列出了它们之间的差异性以及共性。

表 3 TR-FTIR 和 ATR-FTIR 测试技术的不同点与相同点

比较内容	TR-FTIR	ATR-FTIR
光吸收方式	透过	全反射
固体样品制备方式	溴化钾压片法	无需制备
固体测试消耗品	溴化钾	无
样品放置位置	透射样品架	ATR 晶体
样品穿透深度量级	毫米	微米
胶状样品、薄膜样品、柔软聚合物	不适合	适合
样品深度与入射波长关系	无	正比
样品深度与入射波长对应图谱处理方式	无	ATR 高级校正
光谱范围	$4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$	与 ATR 晶体有关
相同点	① 样品对部分红外光的选择性吸收,得到样品的透过或吸收光谱 ② 样品的定性和定量分析方式 ③ 适合测试固体粉末和液体样品 ④ 除样品池外,其他光谱仪部件 ⑤ 光谱图基本数据分析过程	

7 结束语

在红外光谱分析实验教学中,采用对比教学法,引导学生有针对性地对比学习 TR-FTIR 和 ATR-FTIR 两种红外光谱测试方法。通过这种教学方法,学生不仅能够深入理解傅里叶变换红外光谱原理,还能熟练掌握这两种不同的测试技术,并培养出优秀的红外数据分析能力。在实验课堂

上,学生们展现出了对复杂实验的积极态度,他们不仅乐于参与实验操作,还能认真记录数据,并积极参与课堂讨论,展现出了极高的学习热情和主动性。课后评价结果显示,高达 92% 的学生认为对比教学法在辅助学习红外光谱分析实验方面效果显著,极大地提升了实验教学的效果。这种教学方法不仅增强了学生的实践操作能力,也激发了他们对科学研究的兴趣和热情。

参考文献

- [1] 刘劲松, 王刚, 吴德林, 等. 《波谱解析》课程教学改革与实践[J]. 安徽医药, 2013, 17(1): 178-179.
- [2] 吴东旭, 侯梦雨, 冯琦琦, 等. ATR-FTIR 在药学专业实验教学中应用的优势和实践[J]. 现代科学仪器, 2019, 4(1): 136-138.
- [3] 劳万里, 李改云, 周群, 等. 红外光谱法测定杉木/聚丙烯复合材料中木粉和塑料含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6): 1546-1550.
- [4] 杨珊, 蔡秀琴, 张怡丰. 固体物质的红外光谱衰减全反射与透射测试方法的比较研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(9): 2775-2780.
- [5] 程丝, 范丽娟, 王新波. 红外光谱仪在材料专业实验教学中的利用及实践探索[J]. 实验室科学, 2009, 2(1): 159-160.
- [6] 肖军, 王洪涛, 冯建阔, 等. ATR-FTIR 附件在废旧塑料鉴别方面的应用[J]. 河北化工, 2010, 33(3): 12-13.
- [7] 孟庆华, 向阳. 傅里叶变换光谱仪用红外水平衰减全反射测试仪[J]. 光学精密工程, 2007, 15(10): 1515-1519.
- [8] 高翔, 叶向群, 朱明乔, 等. 比较教学法在化工原理实验课程教学中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2018, 37(11): 215-218.
- [9] 李改英, 田亚东, 王春秀. 比较教学法在蛋品质测定实验中的应用[J]. 实验科学与技术, 2016, 14(2): 24-26.
- [10] 薛雅蓉, 刘常宏. “对错比较教学法”在细胞生物学实验教学中应用[J]. 实验室研究与探索, 2013, 32(11): 141-143.
- [11] 林立华, 周群, 汤猛. 大学物理实验中的比较法及应用研究[J]. 实验科学与技术, 2016, 14(5): 186-189.
- [12] 许海, 张雷. 归类比较教学法在元素性质实验课中的应用[J]. 化学教育, 2016, 37(6): 42-45.
- [13] 施慧娟, 郭寅龙, 肖峥, 等. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法化学试剂定性鉴别数据库的建立[J]. 上海计量测试, 2014(1): 9-13.
- [14] 冉敬, 杜谷, 潘忠习. 衰减全反射-傅里叶红外光谱法快速测试干酪根样品[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 113-117.
- [15] 刘晓东, 侯蓝田. 在溴化钾粉末中掺入大量 α -碳化硅压片的异常红外透射光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(5): 770-773.
- [16] 秦大可, 彭伟良, 蒋耀兴. 新型纺织材料红外光谱分析的制样及测试[J]. 天津工业大学学报, 2010, 29(5): 19-21.
- [17] 林德娟, 尤秀丽. 傅里叶变换红外光谱固体制样技术[J]. 光谱实验室, 2003, 20(1): 48-51.
- [18] 刘立军, 姜恒, 宫红, 等. 红外光谱分析中样品处理方法的改进[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(1): 62-64.
- [19] 颜萍, 何开勇, 江燕, 等. 红外光谱液体池法分析药用卤化丁基橡胶塞表面残余硅油含量[J]. 药品评价, 2022(19): 1353-1356.
- [20] 冯国进, 马宇轩, 梁凤臣, 等. 聚苯乙烯红外波长标准物质的研制[J]. 计量技术, 2019, 12(1): 3-5.
- [21] 陈志军, 杨清香, 李浩, 等. 悬浮聚合法制备聚苯乙烯磁性微球[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(1): 62-65.
- [22] YU C, KE Y, HU X, et al. Effect of bifunctional montmorillonite on the thermal and tribological properties of polystyrene[J]. Montmorillonite Nanocomposites, 2019, 11(5): 834-836.
- [23] 尉念伦, 赵茉含, 陈丽云, 等. 聚苯乙烯变温红外光谱研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2019, 36(1): 129-133.

编辑 张俊