

傅立叶变换中红外光纤光谱技术及其应用

张元福^{1*} 徐怡庄¹ 翁诗甫¹ 潘庆华¹ 高学军² 龚蓉晖² 吴瑾光¹

(1. 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

(2. 北京瑞利分析仪器有限公司 北京 100015)

摘 要 本文主要介绍傅立叶变换中红外光纤光谱技术的基本理论、仪器装置和一些应用举例。

关键词 红外光谱仪 中红外光纤 空芯光纤

红外光谱法是根据未知物红外光谱图中吸收峰的强度、位置和形状,可确定该未知物分子中包含有哪些基团,从而推断该未知物结构。它属于分子光谱,和核磁共振谱、质谱、紫外光谱共称为四大光谱,是确定分子组成和结构的有力工具之一。红外光谱分析技术的优点是灵敏度高、波数准确、重复性好。红外光谱可以用于定性分析,也可以用于定量分析,还可以对未知物进行剖析。对固体、液体或气体样品,对单一组分纯净物和多种组分混合物都可用红外光谱法测定。红外光谱应用范围非常广泛,可以说,对于任何样品,都可以得到一张红外光谱。因此,红外光谱是非常有用的分析技术^[1-4]。

但是,应用此技术需要将待测样品用各种制样方法制备,然后用各种附件放到红外光谱仪器上测量,而对于需要原位在体无创检测的样品等就不能使用此技术,解决这个问题方法就是创建新的装置和技术——傅立叶变换中红外光纤光谱技术。此技术就是将中红外光谱仪中从干涉仪出来的红外光引出到中红外光纤探头,再将中红外光纤探头检测到的红外信息送回到红外光谱仪的检测器,然后经红外光谱仪的数据处理系统处理成红外光谱,实现此技术将为红外光谱分析技术开辟新天地。

1 傅立叶变换中红外光纤光谱检测装置

傅立叶变换中红外光纤光谱检测装置由傅立叶变换中红外光谱仪和中红外光纤附件组成,其中傅立叶变换中红外光谱仪须根据中红外光纤的特点和要求进行设计,主要考虑光源尺寸、干涉仪和检测器。傅立叶变换中红外光纤光谱仪的主要部件和结构及工作原理与通用的傅立叶变换中红外光谱仪基本相同^[5]。使用的 FTIR 仪器是由北京瑞利分析仪器有限公司研制的专用傅立叶变换中红外光纤光谱仪(WQF-660 型 FTIR),它使用 MCT 检测器,整

套仪器重约 20kg,分束器和窗片均用硒化锌材料制作,防潮和防震性能好(见图 1)。

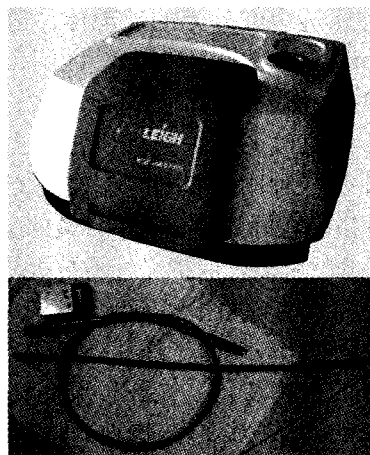


图 1 WQF-660 型傅立叶变换中红外光谱仪和空芯中红外光纤

2 中红外光纤附件

中红外光纤附件由光纤耦合器(光纤接口)和光纤采样附件(光纤和光纤探头)组成,它位于傅立叶变换红外谱仪的干涉仪部件和红外探测器部件之间,光纤采样附件固定在光纤耦合器部件上,它们与干涉仪部件和红外光源部件构成一条完整的傅立叶变换红外光谱仪光路系统,它们之间要完全匹配。光纤耦合器的作用是将从干涉仪出来的平行光会聚成<1mm 的光斑,且聚焦到入射光纤端面上,使红外光高效耦合进入采样附件的入射光纤,并将出射光纤输出的光高效耦合进光路系统。然后光束沿原光路射向红外检测器。红外光束经入射光纤、探头和出射光纤返回到光纤接口。当中红外光纤 ATR 探头放在待测样品上,并与其紧密结合时可采集到待测样品的 ATR 红外光谱^[6]。

中红外光纤接口目前有:(1)光锥(圆锥形中空镀金反射镜),用作实芯的硫化物和卤化物中红

*联系人:张元福 信箱:zyf@email.jlu.edu.cn 电话:13683217807

外光纤的接口（不能用作空芯中红外光纤的接口）；
(2) 一组反射镜组成的光纤耦合器（接口），用于空芯中红外光纤。此种光纤耦合器要与光纤和光谱仪完全匹配，否则光能受到极大损失或无光输出。

2.1 中红外光纤

中红外光纤是光纤采样附件中的关键部件。目前,可用中红外光纤有硫化物和卤化物 ($\text{AgBr}_x\text{Cl}_{1-x}$) 实芯中红外光纤及同合作伙伴研发的空芯中红外光纤。3种光纤的内径均是1mm,其性能特点比较如下:(1) 硫化物中红外光纤是由美国的 Spectra-Tech 公司推出的,性能较好,可在实验室中小心使用。光纤材料由硫族元素化合物制成。硫族化合物是一种能透中红外光的玻璃体,透光区间为 $4000\sim900\text{cm}^{-1}$ 。在 $2300\sim2200\text{cm}^{-1}$ 区间,由于硫族化合物中 H-Se 伸缩振动而出现全吸收。这个谱带可以通过生成直线的数据处理方法除去。硫族化合物玻璃体是一种刚性材料,制成的光纤直径约1mm。光纤被套在好几种套管中,最外层套管为不锈钢丝编织的软管,以保护光纤不被折断。为避免光纤断裂,光纤的弯曲半径不能小于20cm。其缺点是:a) 它是实芯玻璃体光纤,太脆,弯曲半径大,极易损坏;b) 价钱高;c) 光纤与探头要无缝连接,否则损失光和产生干涉条纹;因此,它不实用。(2) 卤化物 ($\text{AgBr}_x\text{Cl}_{1-x}$) 中红外光纤在 $1355\sim1470\text{cm}^{-1}$ 有一个很强的吸收带,其通光带宽也较窄;因此,它也不适用。(3) 空芯中红外光纤的特点是:a) 空芯中红外光纤的内径是1mm,内壁镀有n种不同材料的镀层,通光带宽 ($700\sim3600\text{cm}^{-1}$),能量高(1m长单根空芯光纤通光能力可达70%~80%,两根1~1.5m长光纤加上光纤探头可通光10%~20%),带宽可根据需要选择。光纤长度可根据需要在0.5~3.0m间选择;b) 光纤柔软,不易坏;c) 光纤成本低。整套空芯中红外光纤附件的成本仅是美国硫化物实芯光纤的几分之一,非常具有实用性。三种中红外光纤通光光谱比较(见图2,3)。

2.2 光纤探头

根据测试样品方法设计或选用不同形状的光纤探头。目前多采用衰减全反射(ATR)方法检测样品,其探头形状为斜面(配实芯光纤),直角锥或直角斜面(配空芯光纤)。也可以采用其他方法检测样品,如镜面反射法或透射法,这只要设计相应的光纤探头即可。在采用衰减全反射(ATR)方法检测样品时,一定要注意探头的材质的折光指数要大于待测样品的折光指数,还要注意红外光的入射角。制作

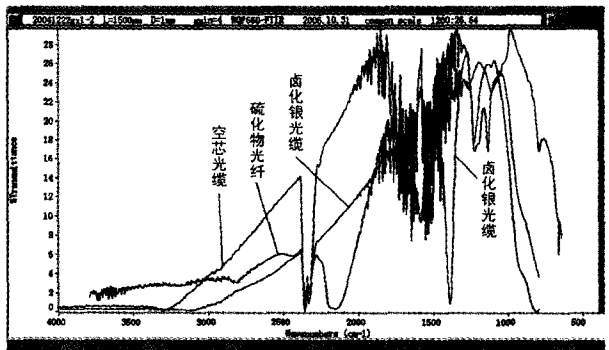


图2 3种中红外光纤通光光谱比较图

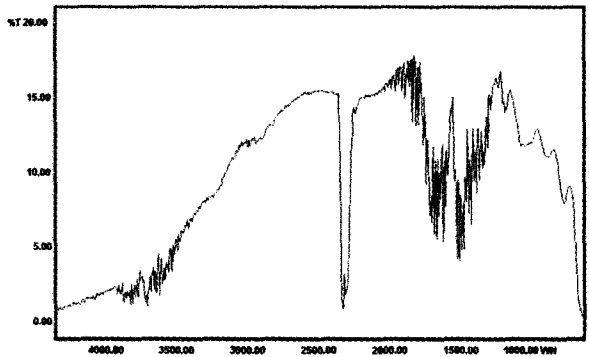


图3 1.2m长单根中红外空芯光纤带宽图(最佳)

的探头的材质是硒化锌(折光指数=2.43)和锗(折光指数=4.00),其入射角均为45°。另一个要注意的问题是待测样品是否会腐蚀损坏探头。随着傅立叶变换中红外光纤光谱技术的发展和需要,还可以有各种中红外光纤探头,如反射针状探头、漫反射探头和光纤液体流动池(见图4)。

傅立叶变换中红外光谱仪与中红外光纤采样附件联用,可方便地采取到待测样品的红外光谱数据,经过仪器本身的数据处理器处理即可得到样品的红外光谱。

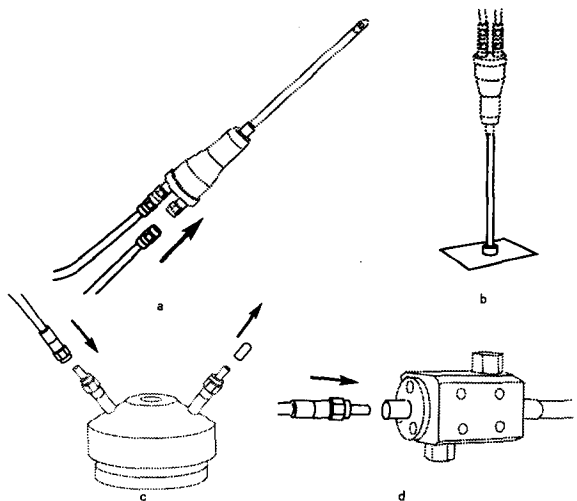


图4 各种光纤探头示意图

a.ATR针状探头, b.反射针状探头, c.漫反射探头, d.光纤液体流动池

3 检测光纤光谱的操作步骤

首先,选定仪器工作参数,主要工作参数包括扫描速度、扫描次数、增益、仪器分辨率、光谱范围等。其次,扫描空气背景,得到背景光谱(见图2,3),即用光纤 ATR 探头扫描测定环境的空气背景光谱。然后,将探头放在受检者(或待测样品)待测部位的皮肤表面(或待测部位上),紧密接触后进行扫描,记录光谱,即可测得待测样品中红外光纤光谱(见图5)。所用仪器分辨率为 8cm^{-1} ,扫描次数可为25次。光谱范围: $800\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 。

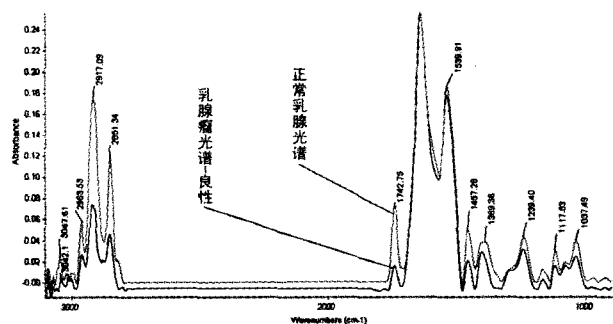


图5 同一乳房上的乳腺正常体表组织和乳腺腺瘤体表的中红外光纤光谱比较

4 傅立叶变换中红外光纤光谱技术的应用

中红外光纤附件非常适合于测试远离红外光学台的样品、不能用普通方法制样的样品、需要原位无创检测的样品以及不能将样品放入红外光学台的样品。因此,傅立叶变换中红外光纤技术可应用到医学研究、医疗检测与诊断;石油、化工合成中的实时检测和实时监测;农业、植物的检测;环保、环境的实时检测或实时监测等,其应用领域广阔。

例如用中红外光纤的 ATR 探头测试人体器官中的正常组织和肿瘤组织的中红外光谱,可以发现这两种组织的红外光谱存在很大的差别(见图5)。将红外光谱仪器安放在医院的外科手术室,就可用中红外光纤 ATR 探头测试手术过程中在体组织的红外光谱,为外科医生提供一种判定所测部位是否癌变的非常有用的分析手段;或为健康人、病人作乳腺、腮腺、甲状腺等体表无创检测,诊断其是否有病或肿瘤的性质(见图6)。北京大学化学学院分子光谱课题组应用傅立叶变换中红外光纤光谱技术对人体器官中的正常组织和肿瘤组织进行大量的测试研究,建立中红外光谱无创检测诊断肿瘤的新方法^[7-14]。随着中红外光纤技术的不断完善,将来有望发展成为一种用中红外光谱法诊断肿瘤组织的新医疗仪器。

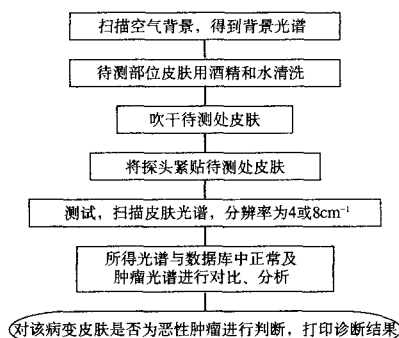


图6 中红外光纤原位在体无创体表检测甲状腺照片

由于中红外空芯光纤比较柔软,易弯曲,探头可以放到溶液中测量。因此,用此方法很容易测量溶液的光谱,甚至定量分析也会比较容易、准确;还可以观测合成反应中的过程,了解反应是否完全,投料配比是否合适;特别是观察、检测易发生爆炸的化学反应或对实验人员人身有危害的化学实验,更是一种有用的技术。随着傅立叶变换中红外光纤光谱检测装置的推出和发展,傅立叶变换中红外光纤光谱技术必将会得到迅速推广、应用。

参考文献

- 1 吴瑾光主编. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用, 上、下册, 北京: 科学技术文献出版社, 1994
- 2 翁诗甫 编著. 傅立叶变换红外光谱仪, 北京: 北京化工出版社, 2005
- 3 王绪明. 近年来红外光谱在临床医药学中的应用, 现代仪器, 2007, (1): 5~9
- 4 宋占军, 沈世杰, 赵晓光. 傅立叶变换红外光谱仪及其图像技术在生物医学中的应用, 现代仪器, 2003, (1): 9~12
- 5 武惠忠, 王百华, 高学军. 国产傅立叶变换红外光谱仪研制的动向——通用仪器向专用仪器的发展, 现代仪器, 2001, (5): 14~16
- 6 张煦, 许振华. 光导纤维在傅立叶变换红外及拉曼光谱中的发展及应用, 现代仪器, 1998, (5): 8~13
- 7 翁诗甫, 高建平, 徐怡庄等. 国产中红外光纤的研制及其

(下转第37页)

参考文献

- 1 K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, et al. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.* 1997, 78:1667~1670
- 2 YunWei, Charles Cao, Rongchao Jin, Chad A. Mirkin. Nanoparticles with Raman Spectroscopic Fingerprints for DNA and RNA Detection. *Science* 2002, 297:1536~1540
- 3 J. Steidtner and B. Pettinger. Tip-Enhanced Raman Spectroscopy and Microscopy on Single Dye Molecules with 15 nm Resolution. *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100:236101~236104
- 4 任斌, 田中群. 表面增强拉曼光谱的研究进展, *现代仪器*, 2004, (5):1~8
- 5 A. Dogariu, A. Goltsov, D. Pestov, A. V. Sokolov and M. Scully. Real-time detection of bacterial spores using coherent anti-Stokes Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 2008, 103: 036103~036105
- 6 M. Gaft & L. Nagli. UV gated Raman spectroscopy for standoff detection of explosives. *Optical Materials*, 2008, 30(11):1739~1746
- 7 S. Bernard, O. Beyssac and K. Benzerara. Raman mapping using advanced line-scanning systems: geological applications. *Applied Spectroscopy*, 2008, 62(11):1180~1188
- 8 J. Chan, D. Taylor, S. Lane, Nondestructive identification of individual leukemia cells by laser trapping Raman spectroscopy. *Anal. Chem.*, 2008, 80 (6):2180~2187
- 9 Jishi R. A., Venkataraman L; Dresselhaus M S, et al. Phonon modes in carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 209: 77~82
- 10 S.S. Fan, L. Liu and M. Liu, Monitoring the growth of carbon nanotubes by carbon isotope labelling. *Nano-technology*, 2003, 14(10), pp. 1118~1123
- 11 S. D. M. Brown, P. Corio, A. Marucci, and M. S. Dresselhaus, Anti-Stokes Raman spectra of single-walled nanotubes. *Phys. Rev.* 2000, B 61 :R5137~R5140

Raman spectral imaging technology: new developments and applications

Liu Zhaojun Tao Yaping

(College of Physics and Electronic Information, Luoyang Normal College, Luoyang 471022)

Abstract Raman spectra image is a new development of Raman spectra analysis technology, Supported by the modern confocal micro-Raman system and new signal detector, the traditional single-point measurement was extended to global imaging analysis of a large area. Much more information, such as the nature and distribution of chemical species, the physical or chemical properties of a surface, etc, can be retrieved by Raman image. In this paper we discussed the basic principle and experimental methods of Raman mapping. Particularly, the new DuoScan and SWIFT fast Raman imaging technologies from HORIBA Jobin Yvon were introduced in detail. Finally, some experiment results were provided to show the important applications offered by these Raman imaging technology.

Key words Confocal micro-Raman spectrometer Raman imaging technologies DuoScan SWIFT

(上接第29页)

- 应用研究, *光谱学与光谱分析*, 2004, 24 (5) : 628~630
- 8 杨丽敏, 徐智, 张元福等. 中红外光纤技术用于肿瘤在体原位诊断的研究, *光谱学与光谱分析*, 2003, 23 (5) : 883~884
- 9 潘庆华, 王冰冰, 来国桥等. 傅立叶变换中红外光纤光谱法用于腮腺肿瘤的检测, *高等学校化学学报*, 2007, 28 (5) : 843~846
- 10 徐怡庄, 张元福, 杨丽敏等. 中红外光纤技术用于口腔肿瘤在体原位检测的研究, *高等学校化学学报*, 2004, 25 (2) : 348~350
- 11 孙传文, 徐怡庄, 孙开华等. 中红外光纤技术用于腮腺肿瘤诊断的研究, *光谱学与光谱分析*, 1996, 16(5) : 22~25
- 12 徐怡庄, 赵莹, 徐智等. 中红外光纤光谱法用于甲状腺肿瘤的体表、在体及离体检测研究, *高等学校化学学报*, 2005, 26 (12) : 2227~2229
- 13 王冰冰, 潘庆华, 张元福等. 傅立叶红外光谱法用于体表检测涎腺多形性腺瘤的研究 *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(12) : 2427~2431
- 14 李庆波, 徐智, 徐怡庄等. 傅立叶变换红外光谱法用于体表无创性检测乳腺肿瘤的研究, *高等学校化学学报*, 2004, 25 (11) : 2010~2012

FT-mid-IR fiber optics spectroscopic technique and applications

Zhang Yuanfu¹ Xu Yizhuang¹ Weng Shifu¹ Pan Qinghua¹ Gao Xuejun² Gong Rongye² Wu Jinguang¹

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering of Peking University Beijing 100871)

(2. Beijing Rayleigh Analytical Instrument Co. Beijing 100015)

Abstract This paper summarizes recent development of FT-mid-IR fiber optical techniques from the aspects of both theory and instrumentation. Some application examples are also included.

Key words IR spectrometer Mid-IR fiber optics Hollow optics fiber