

焦平面阵列红外光谱图象系统

——FT-IR 光谱学的革命性进展

何林涛 蒋晓春

(中国伯乐(Bio-Rad China)公司,北京 100088)

摘要 显微红外光谱学已成为现代 FT-IR 光谱学的一重要分支,利用红外显微镜进行的红外图象分析有两种方式:(1)传统的“画地图”—Mapping 方式,利用自动显微镜载物台逐点移动样品,逐点测定其红外光谱;(2)最新的焦平面阵列(Focal Plane Array),红外图象系统,焦平面阵列式红外检测器含有 128×128 或 64×64 个阵列检测单元,它可以高空间分辨率快速完成较大面积的红外图象采集,该技术代表着 FT-IR 的最新发展,现已应用于生物学、医学、地质学、聚合物分析等领域。

关键词 红外显微镜(FT-IR Microscope) 焦平面阵列(Focal Plane Array) 红外图象(Infrared Image)

1 显微红外光谱学(Infrared Microspectroscopy)

1983 年 Bio-Rad/Dicilab 公司推出第一台商品 FT-IR 显微镜后,显微红外光谱学随之诞生,红外显微镜得到了广泛的研究和应用。常规的 FT-IR 显微镜具有透射和反射两种测量方式,90 年代初,衰减全反射(ATR)和掠角反射(Razing Angle Reflectance)技术被引入到 FT-IR 红外显微镜,产生了衰减全反射头(ATR)和掠角反射镜头。显微红外光谱具有较高的灵敏度,达到纳克级,测量的面积在微米范围。FT-IR 显微镜的检测器一般为高灵敏度的液氮冷却的 MCT(汞镉碲)中红外检测器或液氮冷却的 InSb(铟化铟)近红外检测器。FT-IR 显微镜均具有目视观察功能,近年来多媒体电视功能也运用到红外显微镜上。红外显微镜已广泛地应用在污染分析、法医学、生物学、地质学、半导体和聚合物分析等领域。

2 显微红外图象分析

显微红外图象分析有两种方式实现,许多研究者^[1]利用自动显微镜载物台逐点移动样品,逐点测定其红外光谱,进行红外图象分析,这种方式称之为“画地图”—Mapping 方式,见图 1。这种传统的 Mapping 技术所需的数据采集时间总是很长的,一般需数小时之久,因为必须逐点移动样品,对 Mapping 方式的红外图象实验而言, $100 \times$

100μ 的测量面积被认为是大面积了,如要求足够的空间分辨率,所需的测量时间达 5 小时多。此外,为达到准确图象分析的结果,整个 FT-IR 光谱仪和红外显微镜,甚至周围环境必须在长时间内处于稳定的工作状态。

Conventional Mapping

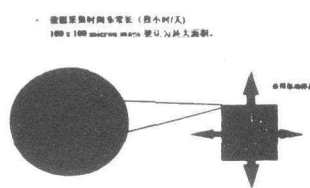


图 1 传统的 Mapping 方式

另一种红外图象分析新技术是焦平面阵列(Focal Plane Array)红外检测技术,这种技术以前仅用于军事侦察。1996 年 3 月份的匹茨堡国际会议上, Bio-Rad/Digilab 公司推出第一台商业化的焦平面阵列红外光谱图象系统,商品名为 StingrayTM, Stingray 将焦平面阵列检测器应用到红外显微镜上, Stingray 已有两种类型、焦平面阵列检测器:

(1)液氮冷却的 InSb 近红外检测器,含有 128×128 个阵列检测单元。

(2)液氮冷却的 MCTA 中红外检测器,含有 64×64 个阵列检测单元。

Stingray 焦平面阵列图象不像传统的 Mapping 图象方式,不再需要移动样品载物台来完成红外光谱的采集,并可对较大面积的样品进行红外图象分析。较传统的 Mapping 方式, Stingray 采集时间快 10000 倍。Stingray 在短时间内就完成 $16384 (128 \times 128)$ 张红外光谱的采集,对 $600 \times 600\mu$ 样品面积,以空间分辨率 3.5μ , 只需 7 分钟可完成红外图象采集,该图象含有 16384 张单独的红外光谱(见图 2)。Stingray 焦平面阵列图象系统要求与现代的步进扫描(Step-scan) FT-Scan 的光谱仪上,可以分步实现数据的采集、转移传递

和运算(见图3),因此,Stingray系统包括步进扫描 FT-IR 光谱仪、显微镜、焦平面阵列红外检测器和高级的工作站图象软件四大部分,如图4所示。Stingray是由 Windows NT 下的 Win-IR Pro 软件控制,并含有强大的图象处理软件。

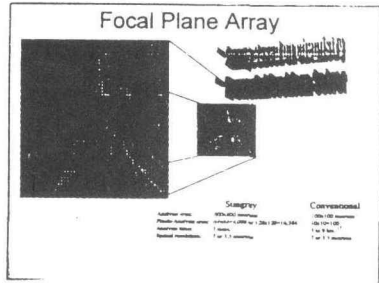


图2.焦平面阵列检测方式

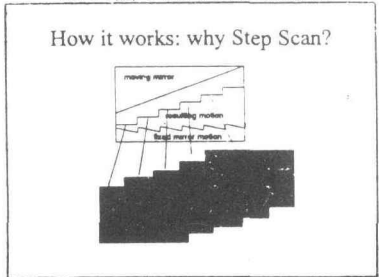


图3.步进扫描 FT-IR 的数据采集方式

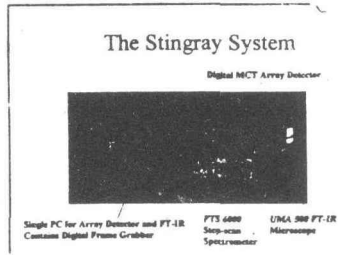


图4. Bio-Rad Stingray 焦平面阵列红外图象系统

3 焦平面阵列红外图象系统的应用

Stingray 系统在完成庞大的光谱数据采集后,运用其红外图象软件进行化学图象分析,Stingray 的图象软件可以萃取出任意红外吸收峰或化合物官能团的红外数据,产生相应的化学图象,绘制出不同组分的空间分布,并以彩色的平面图或三维立体图显示,对不同化学官能团或红外吸收峰的图象可以象“电影”一样连续动态显示。当鼠标指向图象上的任意点,即可实时显示出该位置的红外光谱。Stingray 可应用于任意非均匀的样品体系,现已应用于生物化学、药理学、法医、地质学、半导体、高聚物、涂层、污染物分析等领域。

E. N. Kidder^[2]等人利用 Stingray 焦平面阵列红外图象系统研究丰乳剂对人体乳房组织的影

响,美国国家卫生研究院(NIH)已运用该方法来观察妇女乳房组织中的丰乳剂等人工添加物引起的硅酮(Silicone)渗漏问题。(图5)显示了人体乳房组织中硅酮包结物的红外化学图象和光谱。

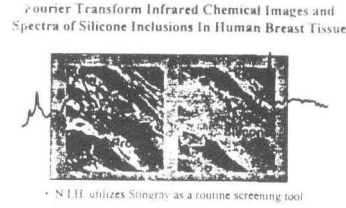


图5.人体乳房组织的红外化学图象

E. N. Lewis^[3]等运用焦平面阵列红外图象装置研究猴脑组织的化学图象,观察到猴脑组织中磷脂和蛋白质分布的差异(图6所示)。

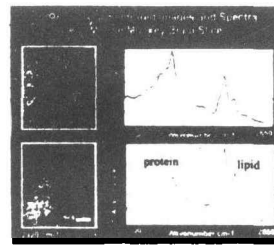


图6.猴脑组织切片的红外化学图象

图7为 Stingray 得到的高聚物薄膜的红外化学图象,该薄膜由三层组成:10 μ 聚丙烯、15 μ 尼龙和 10 μ 聚乙烯,(图8)显示了该高聚物薄膜中尼龙层分布的三维红外化学图象。

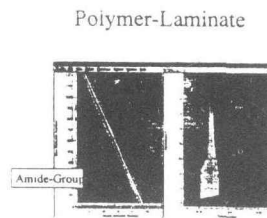


图7.高聚物薄膜的红外化学图象

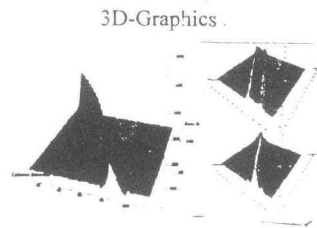


图8.高聚物薄膜中尼龙层的三维红外化学图象

焦平面阵列红外图象技术是 FT-IR 光谱学中近年来的最大进展, 该技术提供了独特的化学图象分析能力, 图象对比直观, 是观察和鉴定非均匀的化学、生物、医学样品的新工具, 而且, 它是非破坏分析技术, 必将成为其他图象技术如电镜 (SEM)、俄偈 (Auger) 和传统的光学显微镜、激光共聚焦显微镜等的强有力的补充。Bio-Rad/Digilab 公司致力于发展更大的焦平面阵列检测器, 以

更快的速度和高分辨率测定更大面积的样品。

参考文献

- 1 M. A. Harthcock and S. C. Atkin, Appl Spectrosc. 42, 449(1988).
- 2 L. H. Kidder, V. F. Kalasnsky, J. L. Luke, I. W. Levin, and E. N. Lewis, Nature Medicine, 3, 235(1997).
- 3 E. N. Lewis, A. M. Gorbach, C. Marcott, and I. W. Levin, Appl. Spectrosc. 50, 263(1996).

Introduction of FT-IR microscope

He Lintao

(Bio-Rad China, Beijing 100088)

Abstract Since the introduction of FT-IR microscope, it has been widely used in different areas such as forensics, semiconductor contaminant studies. Infrared microspectroscopy becomes an important part of advanced FT-IR spectrometry. Infrared image analysis has been developed in two ways. (1) Conventional mapping-by moving a sample on the motorized stage, which is time-consuming. (2) Focal plane array infrared imaging. The current focal plane array infrared detectors contain 128×128 pixels or

64×64 pixels, which produce revolutionary infrared imaging analysis on a larger area at a high spatial resolution and high speed. The focal plane array infrared imaging system (StingrayTM, Bio-Rad/Digilab) can collect equivalent data 10,000 times faster than conventional mapping. Stingray has been applied in biochemistry, geology, agriculture, polymer, impurity analysis and so on.

Keywords FT-IR Microscope Focal plane array Infrared image

26 种现代分析仪器的分析方法通则及计量检定规程。经申报国家技术监督局, 已由国家教委批准、实施。为把此法规文件尽快传达给国内每个使用现代分析仪器的单位, 本《规程与通则》已由科技文献出版社出版, 各大书店已售, 本刊部分章节摘登。

傅里叶变换红外光谱仪检定规程

1 前言

本规程参照国际法制计量组织(OIML)技术工作导则第二部分: OIML 国际建议和国际文件起草与表述规则、JJG1002—84 国家计量检定规程编写规划和 GB3100—93 国际单位制及其应用编写的。

2 范围

适用于新安装、使用中和修理后的傅里叶变换红外光谱仪(以下简称仪器)的检定。

2.1 原理

FTIR 是利用干涉仪干涉调频的工作原理, 根据干涉图和光谱图之间的对应关系, 通过测量干涉图和对干涉图进行傅里叶变换来获得光谱图; 它能同时测量、记录来自光源所有谱元的信息, 高效率地采集来自光源的辐射能量。检测器接收到的随光程差变化的信号强度便是光源所有谱元的贡献。

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \cos 2\pi\nu x d\nu \quad (1)$$

式中 $I(x)$ ——干涉图