

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  $128 \times 128$  pixels or

$64 \times 64$  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 (Stingray<sup>TM</sup>, 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

$B(\nu)$  ——吸收光谱  
 $\nu$  ——频率  
 $x$  ——光程差

$I(x)$  是在光程差为  $x$  时检测器接收到的信号强度,也称为干涉图。

数据处理系统通过对干涉图函数进行傅里叶变换得到按频率(波数)分布的物质的吸收光谱  $B(\nu)$ 。

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

由于它有多通道优点,因而有较高的信噪比、分辨率、检测灵敏度和较快的扫描速度,广泛应用于物质的定性定量及结构成分分析。是测量、研究分子振动、转动光谱的重要工具。

### 2.2 构成

FTIR 由光学系统及数据处理系统两部分组成。仪器构成如下:



图1 仪器组成图

### 3 计量单位

波数( $\text{cm}^{-1}$ )和吸光度。

### 4 计量要求

#### 4.1 计量特性

仪器技术指标见表1。

#### 4.2 等级评定

等级评定按表2。

1~10项中如有2项以上(包括2项)达不到指标,要按降档处理。

表1 技术指标

序号	项目	要 求
1	仪器能量值	单光谱最高值/最低值为 3:1~5:1
2	基线噪声	P-P(峰-峰) 6000:1~2000:1
3	基线倾斜	0.1% T~0.5% T
4	波数范围	中红外 $4000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ 截止频率噪声 < 2% T
		近红外 < $4000\text{cm}^{-1}$ 截止频率噪声 < 1% T
		远红外 < $400\text{cm}^{-1}$ 截止频率噪声 < 2% T
5	分辨率	高级研究型 优于 $0.1\text{cm}^{-1}$
		研究型 $0.1\text{cm}^{-1} \sim 0.5\text{cm}^{-1}$
		分析型 $0.5\text{cm}^{-1} \sim 1\text{cm}^{-1}$
		通用型 大于 $1\text{cm}^{-1}$
6	波数准确度	$1\text{cm}^{-1} \sim 4\text{cm}^{-1}$ 分辨率 4 $\text{cm}^{-1}$ 符合聚苯乙烯峰值表或测 2924 $\text{cm}^{-1}$ 峰位移优于设定分辨率的 1/2
		$1\text{cm}^{-1}$ 以下分辨率 用 CO 测量优于设置分辨率的 1/2
7	透过率准确度	0.1% T
8	基线重复性	99.8% T~99.3% T

续表

9	基线倾斜 重复性	0.3% T
10	波数重复性	小于设置分辨率的 1/2
11	透过率重复性	0.1% T ~ 0.5% T
12	吸光度重复性	0.005
13	扫描速度	>1 次/s(4000cm <sup>-1</sup> ~ 400cm <sup>-1</sup> , 分辨率为 4cm <sup>-1</sup> )

表 2 等级评定

序号	项目	高级研究型	研究型	分析型	通用型
1	仪器能量值	高/低, 3:1	高/低, 3:1	高/低, 4:1	高/低, 5:1
2	基线噪声	P-P 6000:1	P-P 6000:1	P-P 4000:1	P-P 2000:1
3	基线倾斜	0.1% T	0.1% T	0.3% T	0.5% T
4	波段范围	5000cm <sup>-1</sup> ~ 4cm <sup>-1</sup>	1500cm <sup>-1</sup> ~ 20cm <sup>-1</sup>	7800cm <sup>-1</sup> ~ 400cm <sup>-1</sup>	4000cm <sup>-1</sup> ~ 400cm <sup>-1</sup>
5	分辨率	0.002cm <sup>-1</sup> ~ 0.1cm <sup>-1</sup>	0.1cm <sup>-1</sup> ~ 0.5cm <sup>-1</sup>	0.5cm <sup>-1</sup> ~ 1cm <sup>-1</sup>	>1cm <sup>-1</sup>
6	波数准确度	所设分辨率的 1/2			
7	透过率准确度	0.1% T			
8	基线重复性	99.8% T	99.8% T	99.5% T	99.3% T
9	基线倾斜重复性	0.3% T			
10	波数重复性	小于所设分辨率的 1/2			
11	透过率重复性	小于 0.1% T	小于 0.1% T	小于 0.3% T	小于 0.5% T
12	吸光度重复性	< 0.005			
13	扫描速度	>1 次/s(4000cm <sup>-1</sup> ~ 400cm <sup>-1</sup> , 分辨率为 4cm <sup>-1</sup> )			
14	干涉仪特点	空气轴承扫描中动态准直步进扫描	空气或机械轴承扫描后动态准直	机械轴承	机械轴承
15	计算机	内存 32MB、 外存 1000MB A/D > 22 位 自动控制仪器 多 CPU 控制, 实时处理	内存 > 8MB 外存 > 500MB A/D > 20 位 自动控制仪器 多 CPU 控制, 实时处理	内存 > 4MB 外存 > 200MB 控制仪器 多 CPU 控制	内存 > 1MB 外存 > 50MB A/D > 16 位 控制仪器
16	联机功能	机内可装多种附件, 有几条可从仪器输出的测量光路和输入外光源的光路, 最少能外联 4 种以上的大型附件	机内可装多种附件, 有几条可从仪器输出的测量光路, 最少能外联 3 种以上的大型附件	机内可装多种附件, 有几条可从仪器输出的测量光路, 最少能外联 2 种以上的大型附件	机内可装多种附件, 机外能联 1 种大型附件或不能联接附件

## 5 技术要求

### 5.1 外观要求

仪器应有下列标志: 仪器名称、型号、制造厂名、出厂日期和仪器编号, 使用说明书齐全。仪器及附属设备外观应完好无损, 联结牢固。特别注意事项应有清楚醒目的警示标志。

### 5.2 安装条件

仪器应安装在清洁无尘、无振动、无电磁干

扰、无腐蚀性气体、通风良好、恒温恒湿的实验室; 室温: 20℃ ~ 25℃ 之间; 相对湿度: ≤ 60%; 有良好的独立地线。供电应有稳压设备, 电压 220V ± 5V, 频率 50Hz; 如采用独立稳压电源, 输出功率应为仪器额定功率的两倍左右。

### 5.3 检定环境

检定环境按 5.2。

### 5.4 检定设备

- 1)电压表 0V~220V,10A
- 2)示波器 20kHz
- 3)10cm长气体池,CO气体(分析纯),真空装置。

5.5 检定项目和检定方法

在以下各检定项目中,凡是用计算机或绘图仪输出的数据,均不使用数据点平滑。

5.5.1 波段范围

检定方法:仪器调至能量最佳状态,在  $4\text{cm}^{-1}$  分辨率条件下测量单光谱,决定波段范围的方法是用单光谱最高能量与截止区波段的能量值的比来决定波段范围,其值应不小于  $1/10$ ,小于  $1/10$  处即是光谱的截止区,计算方法为

$$E = E_{\text{截止区}}/E_{\text{最高}} \geq 1/10$$

E——能量比

$E_{\text{截止区}}$ ——单光谱截止区能量值

$E_{\text{最高}}$ ——单光谱最高能量值

用噪声水平决定波段范围应符合下列要求:其最大噪声峰一峰值应不超过:

- 近红外 + 1% T
- 中红外 + 2% T
- 远红外 + 2% T

截止区波数范围选择:近、中红外自截止区选择  $200\text{cm}^{-1}$  作为噪声水平测量区,远红外从长波截止端选取  $50\text{cm}^{-1}$ ,作为噪声水平测量区。

5.5.2 基线噪声

在  $4\text{cm}^{-1}$  分辨率条件下(光阑可最大),扫描5次,以  $2100\text{cm}^{-1} \sim 2000\text{cm}^{-1}$  区 100% 线的峰峰值表示基线噪声。各类仪器的基线噪声应符合表 3 规定的指标。

表 3 各类型仪器的基线噪声(峰峰值)

仪器	基线噪声 $2100\text{cm}^{-1} \sim 2000\text{cm}^{-1}$
研究型	6000:1
分析型	4000:1
通用型	2000:1 以上

5.5.3 分辨率检定

5.5.3.1  $4\text{cm}^{-1}$  分辨率检定

设定  $4\text{cm}^{-1}$  分辨率条件下,扫描5次,测量  $0.03\text{mm}$  厚的聚苯乙烯薄膜 在  $2800\text{cm}^{-1} \sim 3150\text{cm}^{-1}$  区内应有 7 个吸收谱带,计算  $2850\text{cm}^{-1}$  和  $2924\text{cm}^{-1}$  谱带的分辨程度,按图 2 量取 X、Y

值,  $Y/X$  应  $\leq 0.2$ 。

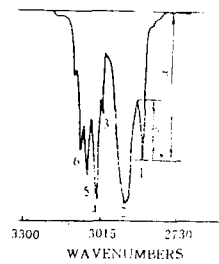


图 2  $4\text{cm}^{-1}$  分辨率(聚苯乙烯)谱图

5.5.3.2  $2\text{cm}^{-1}$  分辨率检定

设定  $2\text{cm}^{-1}$  分辨率,扫描5次的条件内下,测量水汽的光谱。在  $3670\text{cm}^{-1} \sim 3660\text{cm}^{-1}$  范围,读出 X、Y 的值或量取 YZ 和 XZ 高,分别计算出它们的比值,见图 3。

$Y/X$  应  $\leq 0.15$ ;

$YZ/XZ$  应  $\geq 0.7$ 。

5.5.3.3 高于  $1\text{cm}^{-1}$  分辨率测定

用  $10\text{cm}$  长气体池,装入不同压力的 CO 气体,分别在  $1, 0.5, 0.1 \dots$  波数分辨率条件下,检查仪器的分辨能力。测定  $2103.25\text{cm}^{-1}$  或  $2107.46\text{cm}^{-1}$  的吸收峰,谱带半高宽对应的波数值的差值即仪器的分辨率,见图 4。

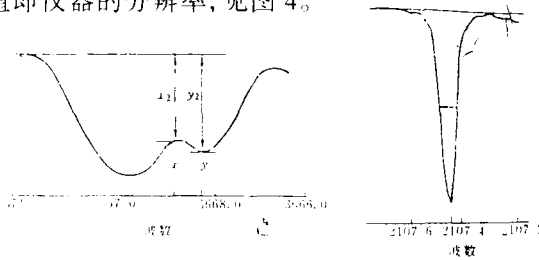


图 3  $2\text{cm}^{-1}$  分辨率检定(水汽) 图 4  $1\text{cm}^{-1}$  以下分辨率计算

(CO, 半高宽法)不同分辨率对应的气体压强参见表 4。

表 4 CO 气体检定分辨率时的气体压强

分辨率/ $\text{cm}^{-1}$	1	0.5	0.1	0.05	0.01
压强( $P/10^2\text{Pa}$ )	100	40	12	7	2

高分辨仪器可以从仪器的最高分辨率开始检定,达到指标后,低分辨可以免检。

5.5.4 准确度检定

5.5.4.1 波数准确度检定

设定  $4\text{cm}^{-1}$  分辨率条件下,测量  $0.03\text{mm}$  厚聚苯乙烯的光谱图,扫描5次 用计算机输出各谱带的波数值,各谱峰值应符合表 5 所列值。

表5 聚苯乙烯峰值表(单位为  $\text{cm}^{-1}$ )

编号	1	2	3	4	5	6	7
峰值	$3102.0 \pm 0.5$	$3027.1 \pm 0.3$	$2924 \pm 4$	$2850.5 \pm 0.3$	$1944 \pm 1$	$1601.4 \pm 0.3$	$1583.1 \pm 0.3$
编号	8	9	10	11	12	13	14
峰值	$1181.4 \pm 0.3$	$1154.3 \pm 0.3$	$1069.1 \pm 0.3$	$1028.0 \pm 0.3$	$906.7 \pm 0.3$	$699.5 \pm 0.5$	$540.3 \pm 0.5$

用 CO 气体检定高于  $1\text{cm}^{-1}$  分辨率, 测定准确度时 (参见表 4)。 $2103.25\text{cm}^{-1}$  或  $2107.46\text{cm}^{-1}$  的准确度应大于设定分辨率的 50%。谱带位移只允许同时向高频或低频位移。

#### 5.5.4.2 透过率准确度检定

在  $4\text{cm}^{-1}$  分辨率下测量 5 次  $0.03\text{mm}$  厚聚苯乙烯膜的光谱, 每次扫描 5 次其  $2924\text{cm}^{-1}$  峰的透过率变动应小于  $0.1\%T$ 。

#### 5.5.5 重复性检定

##### 5.5.5.1 基线重复性

检定方法: 仪器稳定后, 在  $4\text{cm}^{-1}$  分辨率条件下, 扫描 5 次, 测量 100% 线, 每间隔 10min 测量 1 次, 共测量 6 次。纵坐标扩展, 由计算机或绘图仪输出每次的测量噪声最高值和最低的百分值。中红外取  $2100\text{cm}^{-1} \sim 2000\text{cm}^{-1}$  区间的峰峰值。 $B_{\max}$  为 6 个最高值中的最大值,  $B_{\min}$  为 6 个最低值中的最小值。

$$\text{基线重复性} = 100\% - (B_{\max} - B_{\min})$$

基线重复性应优于 99.5%。

##### 5.5.5.2 基线倾斜率

检定方法: 按 5.5.5.1 取值方法, 计算检定波数范围两端截止区内 100 波数范围的基线值。取一端 6 次测量最大值与另一端最小值之差作为基线倾率, 基线斜率应小于 (偏离或倾斜) 0.3%。

##### 5.5.5.3 波数重复性

检定方法: 仪器稳定后, 设定  $4\text{cm}^{-1}$  分辨率, 测量聚苯乙烯标样的吸收光谱; 扫描 5 次, 每次间隔 10min, 共测量 6 次。用计算机输出各吸收谱带值。波数重复性应不小于测量时设定分辨率的 50%。

##### 5.5.5.4 吸收强度重复性

检定方法: 仪器稳定后, 在  $4\text{cm}^{-1}$  分辨率条件下测量  $0.03\text{mm}$  聚苯乙烯标样的吸收光谱, 扫描 5 次, 每次间隔 10min, 共测量 6 次。读出吸光度

的最大值和最小值。最大相对偏差应小于 0.005 吸光度值。

##### 5.5.5.5 透过率重复性

按 5.5.5.4 测量条件及检定方法, 在  $4000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$  范围内透过率变动不大于  $0.1\%T$ 。

##### 5.5.5.6 仪器能量检定

检定方法: 将仪器测量的干涉图值调整到最大 (检测器此时不应饱和过载), 测量单光谱图, 其图应平滑, 谱峰最高值与高频截止部位谱峰高的比值, 研究型应小于 4:1, 通用型应小于 5:1。

#### 5.5.6 计算机功能检查

##### 5.5.6.1 仪器控制功能检定

仪器控制功能包括: 变换扫描速度, 干涉仪动态准直, 检测器自动转换, 联机检测功能及时间分辨, 步进扫描, 谱图输出等 (无此项功能的可以不检)。

##### 5.5.6.2 数据处理功能检定

数据处理功能必须检查的项目有: 透过率一吸光度转换、差谱、加谱、积分、微分、基线校正、数据平滑。

仪器具有或申报项目有谱图检索、多组分自动定量分析及其他功能等, 应按项目逐项检查。

## 6 计量管理

### 6.1 检定结果处理

经检定后的仪器, 发给检定证书。在检定结论中需明确说明被检定的仪器应属于何种级别、是否合格、存在的问题和建议等。

### 6.2 检定周期

6.2.1 新安装和修理后的仪器应按本规程进行首次检定。

6.2.2 仪器检定周期为 2 年。