

# 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法 (ATR-FTIR)的原理与应用进展\*

黄红英,尹齐和

(中山大学化学与化学工程学院,广州 510275)

**【内容提要】**傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)在难以制备的样品、无损检测及表面信息的获取等方面具有独特的优势。本文对傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)的基本原理、特点及应用进展进行了较为全面的综述,对从事此方面相关工作的研究具有一定的参考价值。

**【关键词】**衰减全反射;傅里叶变换红外光谱;原理;应用;无损分析;表面分析

## 1 前言

红外光谱是分析化合物结构的重要手段。常规的透射法使用压片或涂膜进行测量,对某些特殊样品(如难溶、难熔、难粉碎等的试样)的测试存在困难。为克服其不足,20世纪60年代初出现了衰减全反射(Attenuated Total Refraction, ATR)红外附件,但由于受当时色散型红外光谱仪性能的限制,ATR技术的应用研究领域比较局限。80年代初将ATR技术开始应用到傅里叶变换红外光谱仪上,产生了傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(Attenuated Total internal Reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy,简称ATR-FTIR)。ATR的应用极大地简化了一些特殊样品的测试,使微区成分的分析变得方便而快捷,检测灵敏度可达 $10^{-9}$ g数量级,测量显微区直径达数微米<sup>[1,2]</sup>。

ATR附件基于光内反射原理而设计。从光源发出的红外光经过折射率大的晶体再投射到折射率小的试样表面上,当入射角大于临界角时,入射光线就会产生全反射。事实上红外光并不是全部被反射回来,而是穿透到试样表面内一定深度后再返回表面。在该过程中,试样在入射光频率区域内有选择吸收,反射光强度发生减弱,产生与透射吸收相类似的谱图,从而获得样品表层化学成份的结构信息<sup>[3,4]</sup>。

ATR-FTIR通过样品表面的反射信号获得样品表层有机成分的结构信息,它具有以

\* 收稿日期:2011-2-20

作者简介:黄红英,女,1987年9月生,四川南充人,中山大学化学与化学工程学院2010级材料物理与化学专业硕士研究生,电子邮件 honeyhongying@yahoo.com.cn.

下特点<sup>[5]</sup>: (1) 制样简单,无破坏性,对样品的大小、形状、含水量没有特殊要求; (2) 可以实现原位测试、实时跟踪; (3) 检测灵敏度高,测量区域小,检测点可为数微米; (4) 能得到测量位置处物质分子的结构信息、某化合物或官能团空间分布的红外光谱图像微区的可见显微图象; (5) 能进行红外光谱数据库检索以及化学官能团辅助分析,确定物资的种类和性质; (6) 在常规 FTIR 上配置 ATR 附件即可实现测量,仪器价格相对低廉,操作简便。

近年来,随着计算机技术的发展,ATR 实现了非均匀、表面凹凸、弯曲样品的微区无损测定,可以获得官能团和化合物在微分空间分布的红外光谱图像。

总之,ATR-FTIR 作为红外光谱法的重要实验方法之一,克服了传统透射法测试的不足,简化了样品的制作和处理过程,极大地扩展了红外光谱的应用范围。它已成为分析物质表面结构的一种有力工具和手段,在多个领域得到了广泛应用。

## 2 ATR-FTIR 的基本原理

### 2.1 衰减全反射(ATR)的原理

常规的透射式红外光谱以透过样品的干涉辐射所携带的物质信息来分析该物质,要求样品的红外线通透性好。但很多物质如纤维橡胶等都是不透明的,难以用透射式红外光谱来测量,另外有时人们对分析物表面感兴趣,在这些情况下,红外反射就成为有力的分析工具。

反射光谱包括内反射光谱、镜反射光谱和漫反射光谱,其中以内反射光谱技术(Internal Reflection Spectroscopy)应用为多<sup>[7]</sup>。内反射光谱也叫衰减全反射(ATR)光谱,简称 ATR 谱,它以光辐射两种介质的界面发生全内反射为基础。如图 1 所示,当满足条件:介质 1(反射元件)的折射率  $n_1$  大于介质 2(样品)的折射率  $n_2$ ,即从光密介质进入光疏介质,并且入射角  $\theta$  大于临界角  $\theta_c$  ( $\sin\theta_c = n_2/n_1$ ) 时,就会发生全反射<sup>[3]</sup>。

由于绝大多数有机物的折射率在 1.5 以下,因此根据  $n_1 > n_2$  要求,要获得衰减全反射谱需要试样折射率大于 1.5 的红外透过晶体,常用的 ATR 晶体材料有:KRS-5、锗(Ge)、氯化银(AgCl)、溴化银(AgBr)、硅(Si)等<sup>[8]</sup>,尤以前两种应用最多。KRS-5 是一种混晶,有毒。通常将 ATR 晶体做成菱形体,样品可以放到晶体的两个较大的侧面上。晶体的几何尺寸受到全反射次数和光谱仪光源光斑大小的约束。

如果在入射辐射的频率范围内有样品的吸收区,则部分入射辐射被吸收,在反射辐射中相应频率的部分形成吸收带,这就是 ATR 谱。

实际上,红外辐射被样品表面反射时,是穿透了样品表面一定深度后才反射出去的。根据麦克斯韦理论,当一红外束进入样品表面后,辐射波的电场强度衰减至表面处的  $1/e$  时,该红外束穿透的距离被定义为穿透深度  $d_p$ ,即

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (1)$$

式中:  $\lambda_1$  为红外辐射在反射介质中的波长;  $\theta$  为入射角;  $n_1$ 、 $n_2$  分别为晶体材料和试样的

折射率。

由式(1)可知,穿透深度  $d_p$  与光束的波长、反射材料和样品的折射率及入射角三个因素影响。常用中红外辐射波长在  $2.5 \sim 25\mu\text{m}$  ( $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ ) 之间,  $d_p$  与  $\lambda_1$  同数量级,这说明 ATR 谱仅能提供距界面微米级或更薄层的光谱信息,这也是 ATR 技术广泛用于薄层和界面吸附层研究的一个重要原因。 $d_p$  与  $\lambda_1$  成正比。不同波长的 IR 光透入样品层的深度不同,在长波时穿透深度大,因此,ATR 谱在不同波数区间灵敏度也不相同。在长波处吸收峰因透入深度大而使峰强增大,在短波处吸收峰较弱,这是 ATR 谱与透射谱的主要区别,也是 ATR 谱在短波区域灵敏度低的原因。

入射角与穿透深度的关系如图 2。当光束在棱镜与样品的接口上的入射角非常接近临界角时,穿透深度将极迅速地增大,而在入射角远远大于临界角时,穿透深度的变化则较缓慢。但当小于临界角时,几乎所有能量都进入样品。

另一与穿透深度有关的因素 ATR 晶体反射面与样品的接触效果。尽可能使样品与 ATR 晶体的反射面严密接触,提高接触效率,是获得高质量 ATR 谱的重要条件。

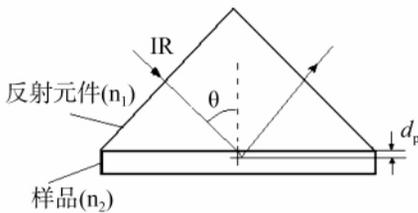


图 1 红外光在界面处发生全反射

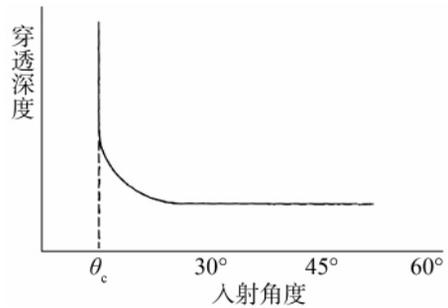


图 2 穿透深度与入射角的关系曲线

经过一次衰减全反射,光透入样品深度有限,样品对光吸收较少,因此光束能量变化也很小,所得光谱吸收带弱,信噪比差。为了增强吸收峰强度,提高测试过程中的信噪比,现代 ATR 附件多采用增加全反射次数使吸收谱带增强,这就是所谓的多重衰减全反射。其方法如图 3 所示。红外辐射束投射到一梯形反射元件上,经过 20 ~ 50 次全内反射,因而在样品中的总穿透深度大大增加,可以获得令人满意的谱图。通常用下式来计算反射次数  $N$ ,即

$$N = \frac{l}{d} \cot \theta \tag{2}$$

式中:  $l$  为全反射晶体的长度;  $d$  为两个反射面间的距离;  $\theta$  为入射角。

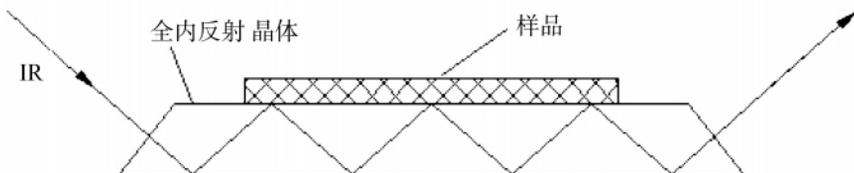


图 3 多重内反射的形成

全反射附件中使用 ATR 晶体的长度  $l$  和面间距  $d$  是固定的,而入射角  $\theta$  可在一定范围内变化。由式 2 可知,减少入射角能够增加全反射次数,使光束与样品作用次数增加,也就加大了光程,因此可以提高信号测试强度。

## 2.2 傅里叶变换红外光谱法(FTIR)的原理

20 世纪 50 年代,商品红外光谱仪问世,它以棱镜作色散元件,缺点是光学材料制造困难,分辨率低且仪器要求严格恒温恒湿。60 年代发展了以光栅作为色散元件的第二代红外光谱仪,它弥补了棱镜红外光谱仪的缺点,因此很快取代了它。70 年代出现了基于干涉调频分光的傅里叶变换红外光谱仪(简称傅里叶红外光谱仪),使仪器性能得到很大提高<sup>[8]</sup>。

傅里叶变换红外光谱仪没有色散元件,主要由光源(硅碳棒、高压汞灯)、迈克尔逊干涉仪、试样插入装置、检测器(DTGS 或 MCT)、计算机和记录仪等部分组成,其工作原理如图 4 所示。

由红外光源发出的红外辐射经准直镜准直后变为平行红外光束进入干涉仪,经调制后得到一束干涉光;该干涉光通过试样后成为带有试样信息的干涉光被检测器检测。检测器将干涉光信号变为电信号,由计算机采集,得到带有试样信息的时域干涉图,即时域谱(time domain)。时域谱难以辨认,经过计算机进行傅里叶变换的快速计算,将其转换成以透光率或吸收强度为纵坐标,以波束为横坐标的红外光谱图,即频域谱(frequency domain)。

光谱图的表达式(干涉图的傅里叶变换):

$$B(\nu) = RTB_0(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_D(x) e^{-i2\pi\nu x} dx = FT^{-1} [I_D(x)] \quad (3)$$

式中:FT 为傅里叶积分变换缩写,  $B(\nu)$  为复原光谱,它与真实辐射光谱  $B_0(\nu)$  相差一个乘数因子  $RT$ 。

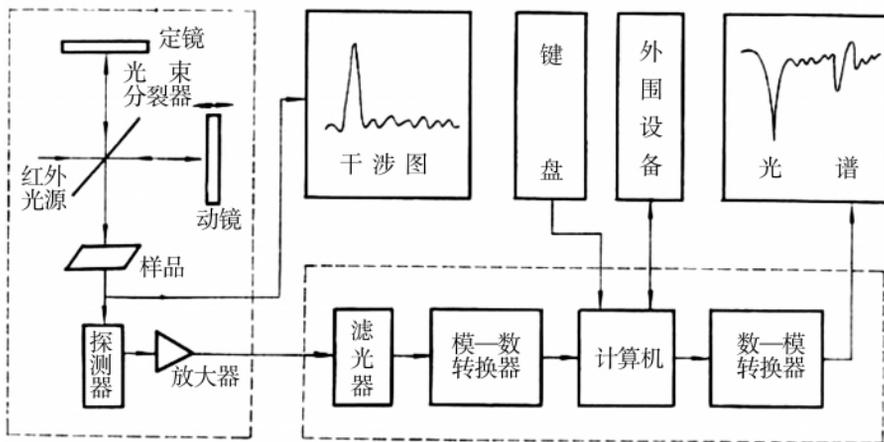


图 4 傅里叶变换红外光谱仪的排列和工作示意图

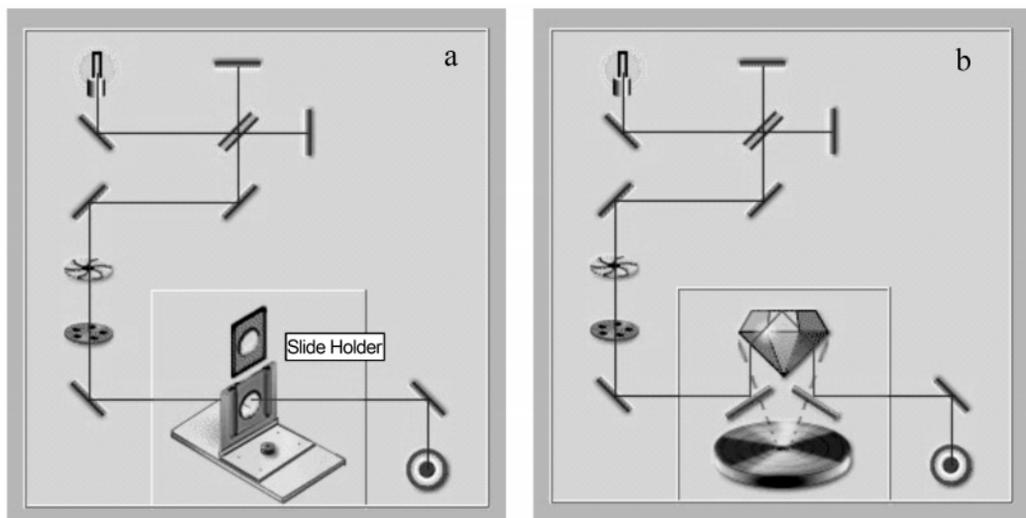


图5 傅里叶变换红外光谱仪透射法(a)和ATR法(b)的光路图比较

FTIR的ATR法与透射法相比,其差别主要是载样系统:ATR法用到衰减全反射附件,透射法通常采用用的KBr压片,它们的光路图比较如图5所示。因此只要在在FTIR上配置ATR附件即可实现ATR测试。

傅里叶变换光谱法具有许多优点:(1)具有多路传输和大光通量优势,大大提高信噪比、分析速度和灵敏度;(2)扫描速度快,在整个扫描时间内同时测定所有频率信息一般只需1s左右,可测定不稳定物质的红外光谱;(3)具有很高的分辨率,通常可达 $0.1 \sim 0.005 \text{ cm}^{-1}$ ,而一般色散型仪器分辨率只有 $1 \sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ;(4)其他优点,如光谱范围宽 $10000 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ ,测量精度高,重复性可达0.1%,杂散光干扰小,试样不受因红外聚焦而产生的热效应的影响等。

鉴于傅里叶变换红外光谱仪上述众多优点,它极大地提高了红外的性能,目前它已经成为红外光谱仪的主导产品。

### 2.3 ATR-FTIR 制样要求

ATR技术适用于测定固体和液体的吸收谱,对于固体样品,要求被侧面光滑,使之能与全反射晶体的反射面紧密接触,因此不适合多孔样品及表面粗糙的样品的测定。测量时把全反射晶体装入其固定座上,把样品放在全反射晶体的反射面上,进行测定。如果吸收峰太强,可采用单面放入样品或调节入射角的方法来解决。

对于一些能涂在全反射晶体反射面上的液体,可用一般测量固体样品的ATR附件,直接把液体涂在晶体反射面上进行测定。但对于低沸点液体,或不能在全反射晶体的反射面上形成液层的高沸点液体,必须使用带液体池的ATR附件。应用ATR进行液体的测定,其穿透深度容易控制,与透射法相比,更容易得到不产生饱和吸收的光谱图。

测试时要注意样品与内反射晶体之间不会由于接触而产生某种反应,或者其它影响测量精度的因素,即要注意测试样品和反射晶体之间的匹配。

对样品的大小、形状、状态、含水量没有特殊要求,属于样品表面无损测量。

## 2.4 ATR-FTIR 的特点

与常规透射式 FTIR 相比, ATR-FTIR 具有如下突出特点:

(1) 红外辐射通过穿透样品与样品发生相互作用而产生吸收, 因此 ATR 谱具有透射吸收谱的特性和形状, 因谱图数据库中多以透射谱形式出现, ATR 谱的这一特性使它便于与透射谱比较。但由于不同波数区间 ATR 技术灵敏度不同, 因此 ATR 谱吸收峰相对强度与透射谱相比较并不完全一致。

(2) 制样简单, 非破坏性, 能够保持样品原貌进行测定。常用的透射光谱, 如 KBr 压片法, 对样品研磨或挤压可能改变样品的微观状态。

(3) 可以实现原位、实时、无损测量。

(4) ATR 光谱法是一种表面取样技术, 所获得的主要是样品表面层的光谱信息, 因此尤其适合观测样品表面的变化。可将作为比较的样品放在参比光路中, 待测样品置于样品光路中, 调节两光路, 使样品处于同样条件下, 则由这种配置所给出的两红外光谱的差减结果, 即差示谱, 将反映出待测样品表面的各种微小变化。

(5) 由于 ATR 方法中, 红外穿透深度随几个参数变化, 因此可以调整它们, 由表及里来检测垂直于样品表面的剖面内不同深度处的状态。这种不破坏样品及可获得表面不同深度处信息是 ATR 法的独到之处, 对某些需要进行表面处理的工业产品的检测是一个有力的工具。

(6) IR 辐射的电场矢量在介质界面上三个正交方向上的分量数值是不同的, 它们与光线入射角和偏振方向有关。基于光的电矢量方向与振动偶极跃迁距方向相同时才能产生红外吸收的原理, 利用在不同入射角或偏振方向时测量 ATR 谱, 根据谱带强度变化可以推测出与谱带有关的跃迁距在 ATR 晶体基板上的平均取向, 由相应结构关系进一步得到化学基团的平均取向。

ATR-FTIR 属于红外光谱范畴, 具有一般常规 FTIR 的大部分特点。同样它也存在其他红外光谱的一些不足, 主要表现在: 定量分析不够好, 不适用于痕量组分的分析; 是一种间接分析技术, 方法所用的校正模型依赖于标准方法建立的样品数据库的精确度和适用性。科学家们正在寻求解决这些问题的方法, 如采用对相关检测器使用锁定放大器的办法提高仪器信噪比, 意图降低水及一些干扰组分的近红外光谱吸收对样品信号的干扰, 从而大大降低检测误差。

## 3 ATR-FTIR 的应用与进展

由于衰减全反射的上述特点, 极大地扩大了红外光谱技术的应用范围, 使许多采用透射红外光谱技术无法制样, 或者样品制做过程十分复杂、难度大、而效果又不理想的实验成为可能, 采用 ATR-FTIR 可以获得常规的透射红外光谱所不能得到的检测效果。目前它在食品药品、化工轻工食品、环境、医药临床、纺织印染、生命科学与医学等领域已得到广泛应用, 表现出交叉互补的应用趋势。

### 3.1 反应动力学及机理研究

ATR-FTIR 的一大优点就是它可以原位测定、实时跟踪, 这对某些物质的物理或化

学变化动力学过程及机理的研究非常有利<sup>[10]</sup>。Robson 等<sup>[11]</sup>用 ATR-FTIR 光谱仪实时在线跟踪单体浓度的变化,进行异丁烯聚合反应动力学研究。Dunuwila 等<sup>[12]</sup>用 ATR-FTIR 光谱原位跟踪测量溶液的过饱和度、溶解度和亚稳态,结果表明该法可行并具有较高的准确度和精确度。邱江等<sup>[13]</sup>用 ATR-FTIR 光谱在线跟踪监测糖化酶发酵过程,发现 ATR-FTIR 光谱反映了培养过程中碳源和氢源的变化,可望用于工业生产过程的常规监测。John L. Provis 等<sup>[14]</sup>用 ATR-FTIR 对飞尘地质聚合物凝胶形成的早期阶段进行了原位研究,得到了详细的动力学信息。此外,也有不少研究者利用 ATR-FTIR 实时原位研究光诱导非均相氧化反应<sup>[15-18]</sup>,这些研究都表明 ATR-FTIR 对表面吸附分子的分析非常灵敏,为机理研究提供强有力的工具。

### 3.2 界面研究

ATR 光谱法是一种表面取样技术,所获得的主要是样品表面层的光谱信息。采用透射法时,在基体中的光程与在涂层中的光程相比是相当长的,以致涂层的光谱难以辨认;而在 ATR 光谱中,光程在涂层与基体之间的分布极为平均,所以由涂层产生的吸收带很明显<sup>[8]</sup>。ATR 光谱法对于可分布在大面积 ATR 晶体上的微量样品已成为一种极为有效的方法。

ATR-FTIR 可用于表面活性剂吸附的测试研究,其主要优点在于它能够同时原位监视多种物质的吸附,分辨率可达 0.1 - 2s。这是其他方法如中子散射(neutron reflection)、椭圆光度法(ellipsometry)、反射测定法(reflectometry)和表面等离子体共振(surface plasmon resonance)所难以达到的<sup>[19]</sup>。张颖怀等<sup>[20]</sup>研究比较了与有机膜层/金属粘接界面相关的表征方法,结果表明:ATR-FTIR 用以分析高聚物表面结构、表面吸附、聚合物表面取向,对研究金属表面涂层分子取向、金属表面化学反应比较有效;XPS 研究粘接界面能较好地表征出金属与高聚物间的相互作用,分析界面间的化学反应;拉曼光谱与常规电化学方法相结合,在研究电极表面吸附、确定表面膜组成和厚度等方面的研究比较理想,但表面增强拉曼散射(SERS)仅限于基底为金、银、铜的金属,显微共聚焦拉曼聚焦位置与所研究部位能否完全一致有待进一步探讨。总之,XPS 与 FTIR 结合是相对理想的表征界面的方法。最近 Al-Abadleh 等<sup>[21]</sup>通过搜集不同 PH 值、离子强度、时间等条件下的 ATR-FTIR 谱图,原位分析了吸附在铁氧体表面上的对氨基苯酚的表面结构。

### 3.3 高分子材料研究

ATR 可克服传统透射法无法制样,或者样品制备过程十分复杂、难度大、而效果又不理想等困难,在塑料、纤维、橡胶、涂料、粘合剂等高分子材料的结构分析上已有广泛应用<sup>[5]</sup>。

罗传秋<sup>[22]</sup>用 ATR-FTIR 对两种表面改性的耐药性能良好的医用橡胶样品进行了研究,比较改性前后橡胶表面的红外谱图,得出两种样品表面层和体相组成完全不同。改性前表面层为氟化聚合物,C 与 F 的连接主要以—CF<sub>2</sub>—和—CFH—为主,体相为丁基橡胶;改性后样品表面层氟的含量高于未改性样品表面,且以—CF<sub>2</sub>—为主。为橡胶表面改性的研究提供了有利手段。陈晓红等<sup>[23]</sup>用 FTIR-ATR 分析三种不同类型复合材料成分,探讨了 FTIR-ATR 技术进行定性分析中的问题,并运用扫描电镜和光电子能谱方法

对结果进行了确证,实验表明 FTIR-ATR 技术在复合材料表层和夹层中高分子材料成分的分析应用中有明显的优势,简化了繁杂的分离纯化样品工作,方法简单、易于操作。

### 3.4 质量检测与控制

尽管 ATR-FTIR 才走过二十多年的历程,但其技术已经发展得相对成熟。由于仪器价格低廉、制样简单、容易操作、测试快捷准确,除了用于科学研究外,目前它已成为工业生产领域分析检测的重要工具和手段。

王宏菊<sup>[24]</sup>首次应用 ATR-FTIR 采用点对点采样技术无损鉴定纺织纤维。与以往的 ATR 技术相比,该方法无需调整光路,操作方便,只要将样品直接放在 ATR 附件上就可以直接测量且灵敏度高,可得到高质量的红外光谱图。与常规的光谱方法相比,该法更直接快速,并且不损坏样品。潘纯华<sup>[1]</sup>应用 ATR 附件对橡胶管、纱手套、表面过塑的不同品牌涤纶薄膜进行成分分析和刑侦鉴别,所得样品的红外谱图与标准谱图进行对照,并对其定性,为有关部门侦破案件提供了重要线索。徐琳<sup>[25]</sup>利用 ATR-FTIR 技术分析皮革材料的结构,依据不同物质所得 ATR 谱的不同,从而快速、简便地分析鉴别真皮革和人造革。该技术不破坏样品,能够准确地对皮革样品进行鉴定,易实现现场自动化测试。赵佳根<sup>[26]</sup>用 ATR-FTIR 对不同品牌的轮胎橡胶进行了检测,所需样品量小、检测速度快、重现性较好、结果准确。

王家俊<sup>[27]</sup>应用 ATR-FTIR 分析技术,结合偏最小二乘法(PLS)建立了预测 BOPP 薄膜厚度和定量等物理指标的校正模型。该方法用于 BOPP 薄膜厚度和定量等物理指标的测定,操作简捷、准确,结果令人满意。他们还采用 ATR-FTIR 采集了 420 个卷烟样品主流烟气总粒相物异丙醇萃取液的 FT-IR-ATR 光谱<sup>[28]</sup>,并应用二阶微分法和 Karl Norris 滤波器对这些 IR 光谱信号进行了基线校正和降噪处理,再通过 PLS 法将预处理的 390 个卷烟萃取液试样的 IR 光谱与用标准方法测定的烟气焦油、烟碱和水分含量进行拟合,建立了预测卷烟主流烟气焦油、烟碱和水分含量的校正模该法适用于卷烟主流烟气焦油、烟碱和水分快速分析。

### 3.5 环境分析检测

ATR-FTIR 也可用于监测分析环境中的污染物。李浩然<sup>[29]</sup>采用多重衰减全反射附件测定加氢渣油的红外光谱,讨论渣油组成的红外光谱信息,用偏最小二乘法(PLS)建立红外光谱测定渣油四组分的 4 个校正模型,该方法的测定结果与经典洗脱色谱法(EC)的结果吻合。与 EC 法相比,该方法具有快速、操作简单、不需分离、重复性好等优点。D. A. Beattie<sup>[30]</sup>原位 ATR-FTIR 研究了针铁矿 goethite 上的硫酸盐( $\text{SO}_4$ )和铜的协同吸附作用。基于 ATR-FTIR 和本体吸附数据,他们推测在针铁矿-水的界面处的  $\text{SO}_4$  和 Cu 在实验条件下并不具备三元复合物的性质。这点对于根据 PH 和溶液浓度评估起始硫酸羟基铜的比偶安眠沉积至关重要。

### 3.6 生物大分子的研究及医疗诊断

与透射式红外类似,ATR-FTIR 也可用于生物大分子的研究,尤其适合某些膜蛋白的研究,只需将膜蛋白固放在 ATR 棱镜上,在灌注不同缓冲液的过程中记录红外线的改变<sup>[31]</sup>。这种技术已被用来研究在一系列酶体系里的配体结合<sup>[32]</sup>、还原反应<sup>[33]</sup>及中间产物形成<sup>[34]</sup>等过程中伴随的结构改变<sup>[35]</sup>。

人体各种组织和细胞都是由蛋白质、核酸、脂类等生物分子组成,每种物质都有其特征的红外谱带。正常组织与癌变组织的各种生物分子构型、构象以及成分构成比例存在差异,借此可利用 ATR-FTIR 进行鉴别。目前临床诊断肿瘤的方法主要有影像方法,如 MRI、CT、B 超、X 射线透视、内窥镜方法,以及组织学诊断方法和各种生化检验方法等<sup>[36]</sup>。但在手术过程中对肿瘤性质的确定以及手术切除范围的判定,上述各种物理、生化诊断方法等目前都无法应用,唯一的判断依据是冰冻切片的检测结果。但是此方法诊断时间长(约需 30 min)。因此,肿瘤临床手术迫切需要一种快速、准确、实时,最好能够原位在体检测肿瘤组织的新方法。

红外光谱方法可以从分子水平反映肿瘤组织和正常组织的差别,可望发展成为一种检测肿瘤组织的灵敏方法。国际上利用红外光谱法研究肿瘤组织已经有近 20 年的历史,但迄今国内外的研究仍处于基础性研究阶段<sup>[37]</sup>。

徐怡庄课题组自 1994 年开始肿瘤组织红外光谱诊断新方法的探索性研究,1995 年提出了“利用中红外光纤与衰减全反射(ATR)相结合的红外光谱快速测定肿瘤新方法”<sup>[38]</sup>,针对临床应用的明确目标,开展了实时诊断肿瘤的红外光谱新方法的系统研究。通过各种红外光谱法的比较研究,发现 ATR-FTIR 的诊断结果与病理检验结果符合很好<sup>[39]</sup>,测试方便,符合快速诊断的要求。另外,利用光纤的可移动性,将中红外光纤和衰减全反射光谱测量方法相结合,实现了手术过程中肿瘤组织的原位、在体、实时检测和诊断<sup>[40]</sup>。累计研究了十几种肿瘤和相应的正常组织。与病理诊断结果进行对照发现红外光谱法诊断符合率达 90% 以上<sup>[36]</sup>。于舸等<sup>[41]</sup>采用 ATR-FTIR 研究乳腺良性病变组织和癌变组织,从谱型、吸收频率、相对强度等谱学参量分析其差异性,揭示这两类病变组织组成和分子结构的差异,发现它们之间存在明显而规律的光谱差异,表明傅里叶变换红外光谱可以从分子水平上揭示良、恶性肿瘤的分子结构信息,极有潜力成为一种临床原位诊断肿瘤的新方法。

红外线短时间照射对患者无痛苦、无伤害,相对于 MRI 和 CT 其成本低廉,检测简便、快速、准确率高。虽然从体表检测皮肤的红外光谱来诊断皮下腺体的机理尚待深入研究,但是以上初步研究结果表明该方法可望发展成为无创伤早期诊断肿瘤的新方法<sup>[42]</sup>,具有重要的临床实用意义和广阔的发展前景。

总之,由于 ATR-FTIR 固有的优点,使其在许多领域已经得到广泛应用并取得了良好的效果,显示出广阔的应用前景。

## 4 展望

ATR-FTIR 光谱技术具有制样简单、操作简便、可以实时原位跟踪无损测试等突出优点,极大地扩展了红外光谱的应用领域。ATR-FTIR 光谱的发展一方面是仪器的改进,另一方面是新应用领域的开发,同时,新的分析方法也正在不断建立。针对红外定量性不够好的不足,利用化学计量学将建立新的数学模型加以克服。ATR-FTIR 在表面分析、动力学、医学诊断上的应用将仍是科学工作者们研究的热点。

## 参考文献:

- [1] 潘纯华 张卫红 陈芬等. ATR 红外光谱法在高分子材料表面成份分析上的应用 [J]. 广州化工, 2000 28(3):34-36.
- [2] 江艳 沈怡 武培怡. ATR-FTIR 光谱技术在聚合物膜研究中的应用 [J]. 化学进展 2007 ,19(1): 173-185
- [3] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(第一版) [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- [4] 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [5] 方林 黄红海. ATR-FTIR 光谱技术在高聚物研究中的应用 [J]. 化学工程师 2008 3:33-36.
- [6] 王兆民 王奎雄 吴宗凡. 红外光谱学——理论与实践 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- [7] 徐琳. ATR-FTIR 在界面领域的应用研究 [M]. 南京理工大学硕士学位论文, 2004.
- [8] 曾泳淮 林树昌. 分析化学(仪器分析部分)(第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [9] [http://www.sintef.no/cgi-bin/MsmGo.exe?grab\\_id=0&page\\_id=2933&query=FTIR&hiword=FTIR%20FTIRBASED%20](http://www.sintef.no/cgi-bin/MsmGo.exe?grab_id=0&page_id=2933&query=FTIR&hiword=FTIR%20FTIRBASED%20).
- [10] 刘敏娜 王桂清 卢其斌. 红外光谱技术的进展及其应用 [J]. 精细化工中间体 2001 31(6):9-12.
- [11] Robson F, Donnanley Andrew B. Isobutylene polymerization kinetics at low  $[\text{TiCl}_4]$  via real-time in situ FTIR-ATR spectroscopy [J]. *Polymer Preprints*, 1998 39(1):32.
- [12] Dunuwila D D, Berglund K A. ATR FTIR spectroscopy for in situ measurement of supersaturation [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997 179(1-2):185-193.
- [13] 邱江 潘红春 韩崇家等. 红外光谱监测糖化酶发酵过程 [J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(6): 831-833.
- [14] Catherine A. Rees, John L. Provis, Grant C. Lukey, and Jannie S. J. van Deventer. In Situ ATR-FTIR Study of the Early Stages of Fly Ash Geopolymer Gel Formation [J]. *Langmuir* 2007 23: 9076-9082.
- [15] Ana Rita Almeida, Jacob A. Moulijn, and Guido Mul. In Situ ATR-FTIR Study on the Selective Photo-oxidation of Cyclohexane over Anatase  $\text{TiO}_2$  [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2008, 112: 1552-1561.
- [16] Dolamic I., Burgi T. Photoassisted Decomposition of Malonic Acid on  $\text{TiO}_2$  Studied by in Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, 110: 14898-14904.
- [17] Nakamura R., Imanishi A., Murakoshi K. et al. In Situ FTIR Studies of Primary Intermediates of Photocatalytic Reactions on Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  Films in Contact with Aqueous Solutions [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2003 125: 7443-7450.
- [18] Warren D. S., McQuillan A. J. Influence of Adsorbed Water on Phonon and UV-Induced IR Absorptions of  $\text{TiO}_2$  Photocatalytic Particle Films [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2004, 108: 19373-19379.
- [19] Spencer C. Clark, William A. Ducker. Exchange Rates of Surfactant at the Solid-Liquid Interface Obtained by ATR-FTIR [J]. *J. Phys. Chem. B.* 2003 107: 9011-9021.
- [20] 张颖怀 许立宁 路民旭. 高聚物/金属界面微观的表征方法 [J]. 材料导报. 2007 21(4): 44-47.
- [21] Matthew Chabot, Tuan Hoang, Hind A. Al-Abadleh. ATR-FTIR Studies on the Nature of Surface Complexes and Desorption Efficiency of p-Arsanilic Acid on Iron (Oxyhydr) oxides [J]. *Environ. Sci.*

- Technol.* 2009 43(9):3142 – 3147.
- [22] 罗传秋,刘泳,杨继萍等. 表面改性医用橡胶的光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析,1999,19(4): 553 – 555.
- [23] 陈晓红,张倩芝,张卫红等. 多重衰减全反射 – 红外光谱法在复合材料表面分析中的应用 [J]. 光散射学报,2007,19(2):158 – 162.
- [24] 王宏菊,陈旭辉,王成云. FTIR-ATR 无损快速鉴定纺织纤维 [J]. 印染,2001,3:45 – 47.
- [25] 徐琳. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法鉴定皮革产品 [J]. 光谱实验室,2005,22(6):1274 – 1276.
- [26] 赵佳根,张金庄. 傅立叶红外光谱(ATR)法无损检测轮胎橡胶 [J]. 辽宁警专学报,2009,5:66 – 68.
- [27] 王家俊,汪帆,马玲. ATR-FTIR 光谱法快速测定 BOPP 薄膜的厚度和定量 [J]. 光谱实验室,2005,9(5):999 – 1002.
- [28] 王家俊,杨清,汪帆. FTIR-ATR 法预测卷烟主流烟气中的焦油、烟碱和水分 [J]. 烟草化学,2007,9:33 – 37.
- [29] 李浩然,袁洪福. 多重衰减全反射红外光谱测定加氢渣油四组分方法的建立 [J]. 现代仪器,2004,6:13 – 17.
- [30] D. A. Beattie, J. K. Chapelet, M. Grafe *et al.* In Situ ATR FTIR Studies of SO<sub>4</sub> Adsorption on Goethite in the Presence of Copper Ions [J]. *Environ. Sci. Technol.* 2008,42:9191 – 9196.
- [31] Rich P. R., Iwaki M. In Biophysical and Structural Aspects of Bioenergetics [M]. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [32] Iwaki M., Rich P. R. Direct Detection of Formate Ligation in Cytochrome c Oxidase by ATR-FTIR Spectroscopy [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2004,126:2386 – 2389.
- [33] Iwaki M., Osyczka A., Moser C. C. *et al.* ATR-FTIR Spectroscopy Studies of Iron-Sulfur Protein and Cytochrome c<sub>1</sub> in the *Rhodobacter capsulatus* Cytochrome bc<sub>1</sub> Complex [J]. *Biochemistry*, 2004,43: 9477 – 9486.
- [34] Iwaki M., Puustinen A., Wikström M. *et al.* ATR-FTIR Spectroscopy of the P<sub>M</sub> and F Intermediates of Bovine and *Paracoccus denitrificans* Cytochrome c Oxidase [J]. *Biochemistry* 2003,42:8809 – 8817.
- [35] Masayo Iwaki, Nick P. J. Cotton, Philip G. Quirk *et al.* Molecular Recognition between Protein and Nicotinamide Dinucleotide in Intact, Proton-Translocating Transhydrogenase Studied by ATR-FTIR Spectroscopy [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2006,128:2621 – 2629.
- [36] 徐怡庄,赵莹,徐智等. 肿瘤临床诊断的红外光谱新方法 [J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(11):1775 – 1778.
- [37] S Gerald Steiner, Anthony Shaw, Lin-Ping Choo-Smith *et al.* Distinguishing and grading human gliomas by IR spectroscopy [J]. *Biopolymers* 2003,72(6):464 – 471.
- [38] 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 [J]. 光谱学与光谱分析,1996,16(5):22 – 25.
- [39] 任予,徐怡庄,赵莹等. 肿瘤组织傅里叶变换红外光谱诊断方法的比较研究 [J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(18):930 – 932.
- [40] 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 [J]. 光谱学与光谱分析,2003,23(5):883 – 884.
- [41] 于舸,吕淑华,许家林等. 衰减全反射红外光谱用于人乳腺癌组织的研究 [J]. 光子学报,2005,34(3):390 – 393.

[42] 曹书霞, 韩华云, 鲍改玲. 红外光谱法在癌症早期诊断中的应用 [J]. 光谱实验室, 2003, 20(6): 924 - 926.

## Fundamentals and Application Advances in Attenuated Total Internal Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy ( ATR-FTIR)

*Hongying Huang, Qihe Yin*

( School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

**【Abstract】**Attenuated total internal reflectance Fourier transform infrared spectroscopy ( ATR-FTIR) as a family member of the infrared spectroscopy has unique advantages in analysis for hard preparation, nondestructive sample and surface information. This paper fully reviewed the fundamentals, characteristics, application and developments of ATR-FTIR, which may give some reference for researchers interested in relevant work.

**【Keywords】**Attenuated total internal reflectance; Fourier transform infrared spectroscopy; Fundamentals; Application; Nondestructive analysis; Surface analysis