



中国科学院化学研究所
INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

分析测试中心通讯

第4期



分析测试中心 主办
2013年3月18日

目 录

评述

绝对构型测定的新进展.....	1
-----------------	---

典型应用案例

利用气相色谱质谱联用仪分析地沟油的转化产物.....	5
X 射线光电子能谱分析中的纳米尺寸效应.....	8
采用单晶结构分析方法测定绝对构型.....	8

测试技术及技巧

盖玻片对共聚焦荧光光谱测试的影响.....	9
高质量核磁样品的制备.....	14
电镜测试中常用的元素分析方法.....	20

仪器及功能介绍

表面增强拉曼散射(SERS)光谱简介.....	26
核磁共振波谱仪功能介绍.....	29
Escalab 250Xi 型光电子能谱仪功能介绍.....	34

分析测试中心动态

《分析测试中心通讯》征稿启事.....	35
---------------------	----



绝对构型测定的新进展

► 郝 项

(分析测试中心 X 射线衍射组 Tel: 010-62658187 Email: haoxiang@iccas.ac.cn)

引言

在《采用单晶结构分析方法测定绝对构型》的短文，介绍了以 Flack 参数¹为衡量结果可靠性的方法，这种方法是目前国际晶体学界普遍认同的标准方法。但是，在通常的实际测试工作中，特别是当化合物晶体只由 C、H、N、O 等轻元素组成的时候，结果常常并不理想。很多实验数据表明，即使采用 CuK α 作为入射 X-射线光源，这类轻元素晶体结构的 Flack 参数偏差也常常落在 0.1-0.2 的区间，这与理想情况（偏差低于 0.1）²有较大的差距，从而影响了绝对构型测定的可靠性；至于采用 MoK α 作为入射 X-射线光源，那么这类轻元素晶体结构的 Flack 参数偏差将毫无意义，因而无法测定绝对构型，这就是为什么测定绝对构型一般要求化合物的组成元素中含有原子序数大于 S 的元素。但是，在实际工作中，特别是某些天然提取物，通常只由 C、H、N、O 等轻元素组成，且不易或不适合做 S 或卤素的衍生化，如果采用传统的 Flack 参数法，通常不易可靠地测定绝对构型。于是，Hooft 等人提出了新的测定方法³。

评述

在这种新的方法中，虽然也提出了一个类似 Flack 参数的新参数，即 Hooft 参数，但是该方法的主要思路并非通过单一参数来判定绝对构型测定的可靠性，而是采用概率的方法，给出绝对构型被正确测定的概率。在文章中，Hooft 等人列举了若干化合物的晶体结构数据，对比了 Flack 参数法和新方法的测定结果，所有化合物都只由 C、H、N、O 等轻元素组成，多数数据采用了 CuK α 作为入射 X-射线光源，还有少量数据采用了 MoK α 作为入射 X-射线光源。对比的结果如下：

1. Flack 参数法对数据的“绝对构型覆盖率”（Bijvoet Pair Coverage）没有特殊要求，即使覆盖率为 0%仍可以使用，而新方法要求覆盖率最好达

到 100%。这意味着新方法要求收集更多的数据，因而收集时间更长，理论上至少长一倍，不过这符合新方法的概率特点。由于仪器的快速发展及数据收集的高自动化程度，新方法的这种要求通常不成为问题。

2. 新方法得到的 Hooft 参数类似于 Flack 参数，但是 Hooft 参数的偏差更小，通常为 Flack 参数偏差的一半。如果 Hooft 参数有类似于 Flack 参数的物理意义，那么这将意味着新方法的绝对构型判定能力更强，结果也更可靠。
3. 新方法同 Flack 方法的根本差别在于，前者是概率的方法，并非通过单一参数，即 Hooft 参数判定结果的可靠性，而是给出绝对构型被正确测定的概率，这个概率是一个可以连续变化的百分数。对比而言，Flack 方法更象是一种非此即彼的方法，当 Flack 参数合理，则结果可信，否则结果不可信，当 Flack 参数介于合理和不合理之间的时候，结果很“模糊”。
4. 采用 $\text{CuK}\alpha$ 作为入射 X-射线光源的数据，两种方法都有效，但是新方法的结论更确定。Flack 方法给出的 Flack 参数偏差通常较大，在 0.1-0.2 之间，有的甚至大于 0.2，虽然可以勉强确定绝对构型，但是判定能力较弱。
5. 采用 $\text{MoK}\alpha$ 作为入射 X-射线光源的数据，Flack 方法无效，新方法虽不全部有效，却至少有一定的效力，这代表了一个很大的进步。

目前，该新方法已经植入晶体学通用程序 PLATON⁴ 中。结构解析完成后，采用 PLATON 中的 Bijvoet Pairs 选项即可完成绝对构型的测定。

案例

我组测试了 cytidine 的晶体结构及绝对构型，印证了新方法相对于传统 Flack 方法的进步，结果参看表 1。由于晶体学程序 PLATON 即包含了新方法，又涵盖了传统的 Flack 参数方法，因此输出的表 1 同时给出了两种方法的结果。从表 1 中看出 Flack 参数为 0.01，偏差为 0.19，这种偏差表明绝对构型已经确定了，但不是很理想，其确定能力较弱。采用新方法分析，结果表明绝对构型被正确测定的概率 $P2(\text{true})$ 和 $P3(\text{true})$ 均为 1.000，说明绝对构型被非常确定地测定了，而且

新方法的 Hooft 参数的偏差 0.07 也大大低于 Flack 参数的偏差 0.19。其他参数的具体含义可以参看相关文献。

表 1. 测定 cytidine 绝对构型的晶体学程序 PLATON 的详细输出列表

Formula	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₅	
Space Group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Wavelength	1.54178	
Flack x	0.01	
Flack (su) .	0.19	以上为采用 Flack 方法分析绝对构型
Bijvoet Pairs	754	以下为采用新方法分析绝对构型
Coverage ...	97	
DiffCalcMax.	12.01	
Outlier Crit	24.02	
Scatter Plot		
Sigma Crit..	0.25	
Select Pairs	179	
Number Plus	110	
Number Minus	69	
Aver. Ratio	0.742	
Slope	0.954	
Normal Prob. Plot		
Sample Size.	743	
Corr. Coeff.	0.995	
Intercept ..	0.041	
Slope	0.992	
Bayesian Statistics		
Type	Gaussian	
Select Pairs	743	
P2(true)....	1.000	

P3(true)....	1.000
P3(rac-twin)	0.9E-11
P3(false) ..	0.4E-46
G	0.9556
G (su)	0.1337
Hooft y	0.02
Hooft (su) .	0.07

结论

采用单晶衍射测定绝对构型有了新的进展, 在传统的 Flack 参数法的基础上, Hooft 等人另辟蹊径, 提出了新的方法。其基本思路是采用概率统计的方法, 给出绝对构型被正确测定的概率。对只由 C、H、N、O 等轻元素组成的晶体结构数据进行测试比较, 表明新方法得到的结论更确定, 甚至对于一些 $\text{MoK}\alpha$ X-射线数据, 新方法都能够至少指明一个正确的方向, 这是传统的 Flack 方法所无法做到的。另一方面, 新方法同传统方法相比的缺点是, 要求数据收集得更完备, 因而数据收集时间更长, 这显然与新方法的概率属性相匹配。如果在 95 年以前, 即使提出这种新方法, 其缺点也将极大地限制该方法的普及, 因为这样收集数据的时间太长了, 而且样品可能会坏掉; 但是到 95 年后, 特别是进入 2000 年后, 晶体学仪器和软件快速地发展, 先进的低温技术、快速灵敏的固体面探测器、高亮度的微焦斑 X-射线光源, 以及数据收集的高度自动化程度, 使得数据收集速度极大地提高, 为新方法的提出奠定了技术上的基础。

主要参考文献:

- 1、Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876-881.
- 2、Flack, H. D. & Bernardinelli, G. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 1143-1148.
- 3、Hooft, R. W. W., Straver, L. H. & Spek, A. L. (2008). *J. Appl. Cryst.* **41**, 96-103.
- 4、Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7-13.

典型应用案例

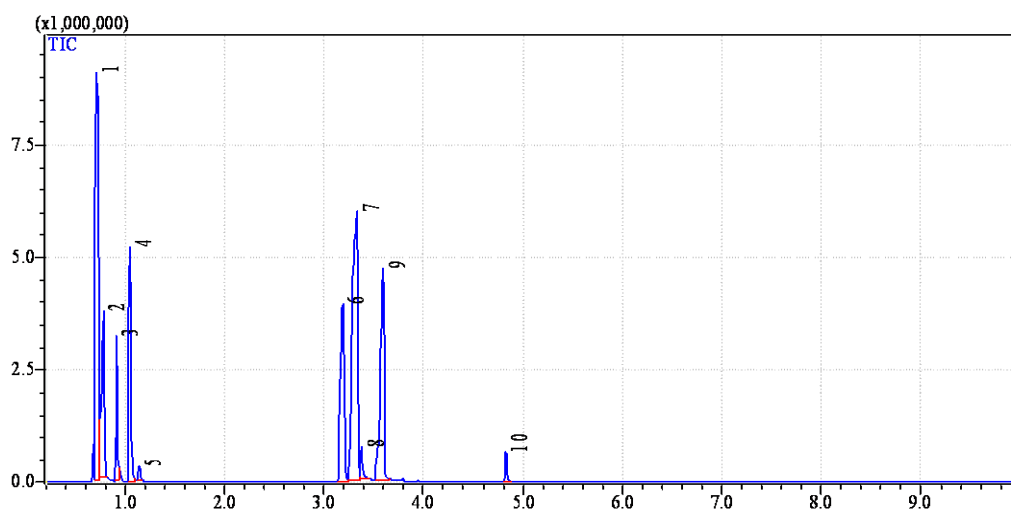
利用气相色谱质谱联用仪分析地沟油的转化产物

► 王振鹏

(北京质谱中心 Tel: 010-62554495 Email:wang_82713@iccas.ac.cn)

地沟油是现在餐饮行业的一大毒瘤，它极大地危害着广大人民的身体健康。为了禁止地沟油流入餐桌。北京思同万博环保科技有限公司研发出利用地沟油作原料生产甲苯，二甲苯等化工原料的专利技术。利用这种专利技术将地沟油转化成乙苯，二甲苯等工业原料，可以消除地沟油对食品安全的影响，且得到更好的经济效益。

在这个专利技术研发过程中，北京质谱中心承担了分析测试任务。利用日本岛津公司 QP2010 型气相色谱质谱联用仪对实验结果进行定性定量分析。样品分析条件是：进样口 250℃，离子源 200℃，升温程序起始 40℃保持两分钟，然后以 20℃/min 升到 300℃，保持 20 分钟，分子量扫描范围 20-650Da.每个样品至少分析两遍，将得到的平行实验数据进行对比，首先除去干扰峰，然后再对图中每一个色谱峰的质谱图进行标准质谱库（NIST 08 版）检索。对找不到标准质谱图的组分，根据质谱碎裂原理推算出它的结构。最后经过反复对比分析得出专利技术“地沟油转化成乙苯，二甲苯等化工原料”的转化率大约为 55%左右。具体分析分析结果见下图 1：



► 图 1、地沟油样品的质谱检测 TIC 总离子流图

表 1、地沟油样品成分分析结果

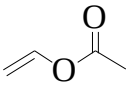
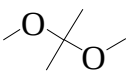
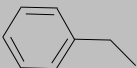
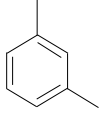
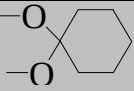
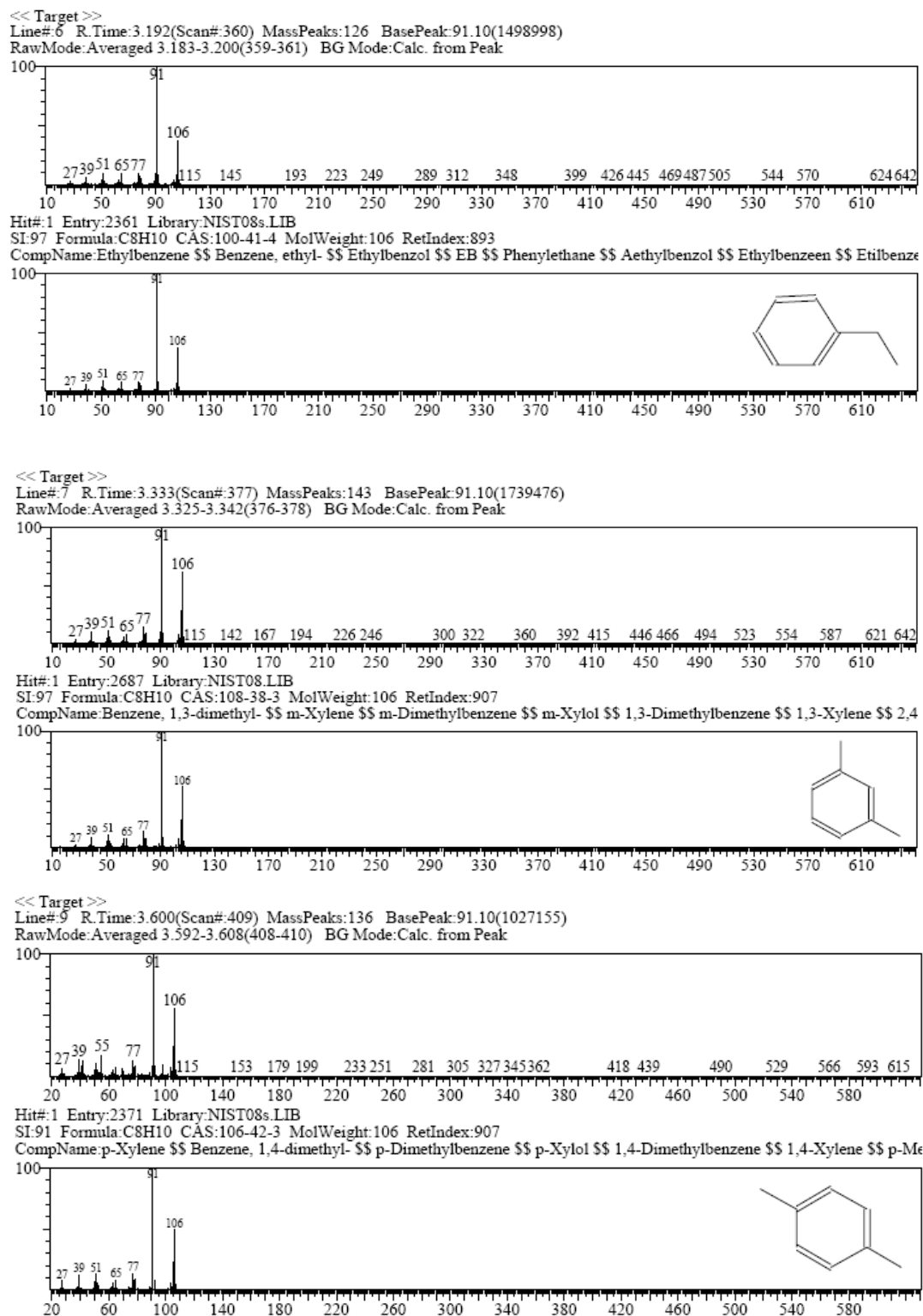
序号	样品名称	结构	相对含量 (%)
1	甲醇	—OH	25.00
2	丙酮		7.31
3	乙酸乙烯酯		3.98
4	呋喃		7.56
5	2,2-二甲氧基丙烷		0.45
6	乙苯		11.68
7	间二甲苯		26.62
8	正己醇		1.21
9	对二甲苯		15.18
10	环己酮二甲缩酮		1.02

表 1 中所列化合物的序号与图 1 中色谱峰的序号一一对应。序号后面所列的物质就是将样品的质谱图通过 NIST 标准质谱图库检索后所得到的结果。

图 2 具体地给出了三个比较重要的化合物，将他们的质谱图和 NIST 标准质谱图库中检索到的质谱图进行对比。很明显可以看出三对谱图两两之间都非常吻合，相似度均大于 90%，所以我们可以认定检索出来的标准谱图所对应的物质就是目标化合物。

通过这种方法,很快的鉴定出,地沟油的主要成分就是表 1 中的 10 种物质。
并且通过软件利用面积归一法计算出乙苯、二甲苯的总含量大约为 55%。



► 图 2、色谱峰 6、7、9 组分的实测和库检索质谱图

X 射线光电子能谱分析中的纳米尺寸效应

► 刘芬

(分析测试中心光电子能谱组 Tel: 010-62553516 Email: xps@iccas.ac.cn)

在 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析中, 元素芯能级光电子峰结合能位移称之为“化学位移”, 它往往是判定该元素化学态的依据。近年来, 随着纳米材料研究的发展, 人们发现在 XPS 分析中有纳米尺寸效应存在。我们认为纳米粒子尺寸效应常使电子结合能向高位移。这种电子结合能向高位移的现象并不是以往的元素化学态改变所致。所以, 当用 XPS 分析 20nm 以下的纳米材料时, 要仔细分析谱峰电子结合能的增高, 究竟是化学位移的影响还是纳米尺寸效应的影响。

表、一些样品的实验结果

化合物	能级	纳米化合结合能 (eV)	非纳米化合物结合能 (eV)	结合能位移 (eV)
Pt	Pt4f _{7/2}	72.0	71.0	1.0
TiO ₂	Ti2p _{3/2}	458.63	458.54	0.14
ZnO	Zn2p _{3/2}	1021.53	1021.27	0.26
SiO ₂	Si2p	103.57	103.17	0.40

采用单晶结构分析方法测定绝对构型

► 郝项

(分析测试中心 X 射线衍射组 Tel:010-62658187 Email:haoxiang@iccas.ac.cn)

手性分子绝对构型的测定在天然产物和不对称合成化学中有着重要的意义, 而单晶结构分析是确定绝对构型的重要方法 (有时候是唯一的方法)。目前国际上公认的方法是, 在单晶结构分析中, 表征绝对构型的参数称为 Flack x parameter, 当结构分析进入到最后的精修阶段时, 该参数也参与到最小二乘精修中, 如果该参数等于或接近 0, 而且该参数的偏差小于 0.2, 那么一般认为绝对构型就被确定了。

小分子单晶结构分析目前最常见的 X-射线是 $\text{MoK}\alpha$ ，如果晶体中含有 S 或者 S 以后的元素，那么绝对构型是可以被确定的；如果晶体中所有的元素都位于 S 之前（例如化合物由 C、H、N、O 组成），那么由于这些轻元素对 $\text{MoK}\alpha$ X-射线的反常散射太弱，所以绝对构型是不能被确定的，反映在 Flack x parameter 上就是，该参数的偏差大于 0.2，且该参数本身也不接近 0（如等于 0.6）。为了解决“只由 C、H、N、O 组成的化合物的绝对构型的测定”这个问题，必须采用波长更长的 X-射线，目前仪器厂商提供的主要是 $\text{CuK}\alpha$ X-射线。鉴于我们组于 09 年购买了两台 $\text{MoK}\alpha$ X-射线单晶衍射仪，于是我们把原有的老单晶衍射仪作了改造，把 X-射线从原来的 $\text{MoK}\alpha$ 改成了 $\text{CuK}\alpha$ ，于是只由 C、H、N、O 组成的化合物的绝对构型也能够测定了。采用单晶结构分析方法测定绝对构型，原理上是利用最小二乘拟和，因此对数据的质量要求非常高，或者说对样品的质量要求非常高，一般我们组除了要求晶体外形完美、透明性好外，还要求单个晶粒的长宽高均在 0.3mm 以上，另外还要做低温数据收集，对只由 C、H、N、O 组成的化合物的晶体，要求还要更高一些。

综上所述，我们在测试绝对构型时，原理上没有对化合物的元素种类做特别要求，但是实际测试时，由于绝对构型的测定受数据质量的影响比较大，因此对晶体质量（也就是数据质量）要求比较高。

测试技术及技巧

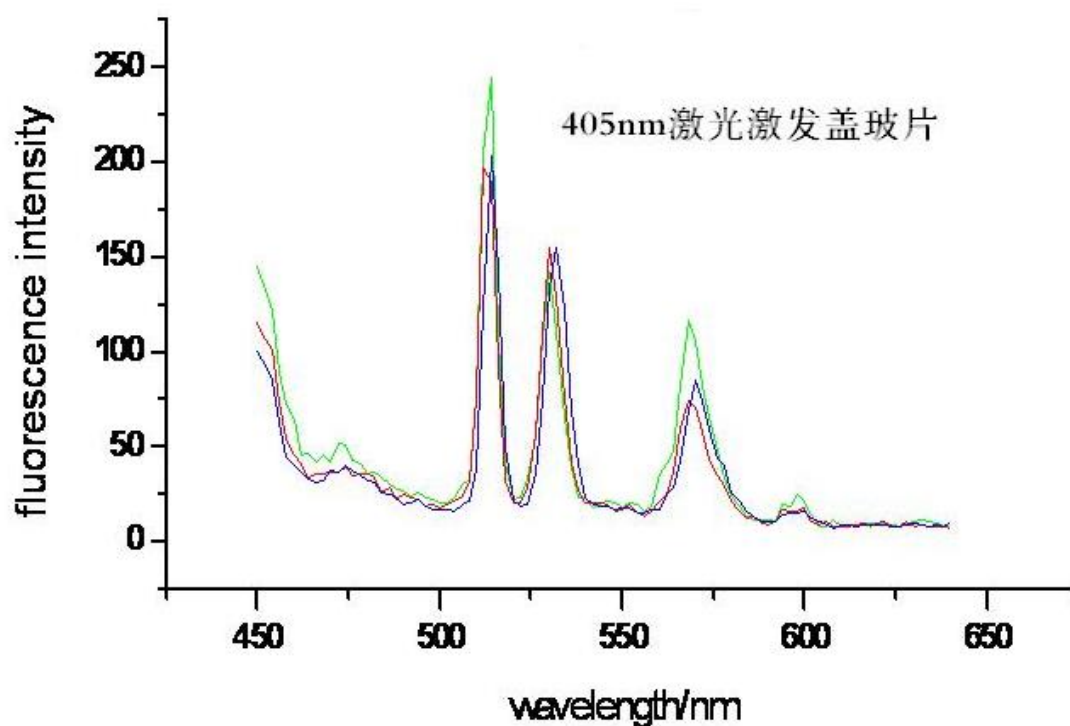
盖玻片对共聚焦荧光光谱测试的影响

► 刘芙蓉

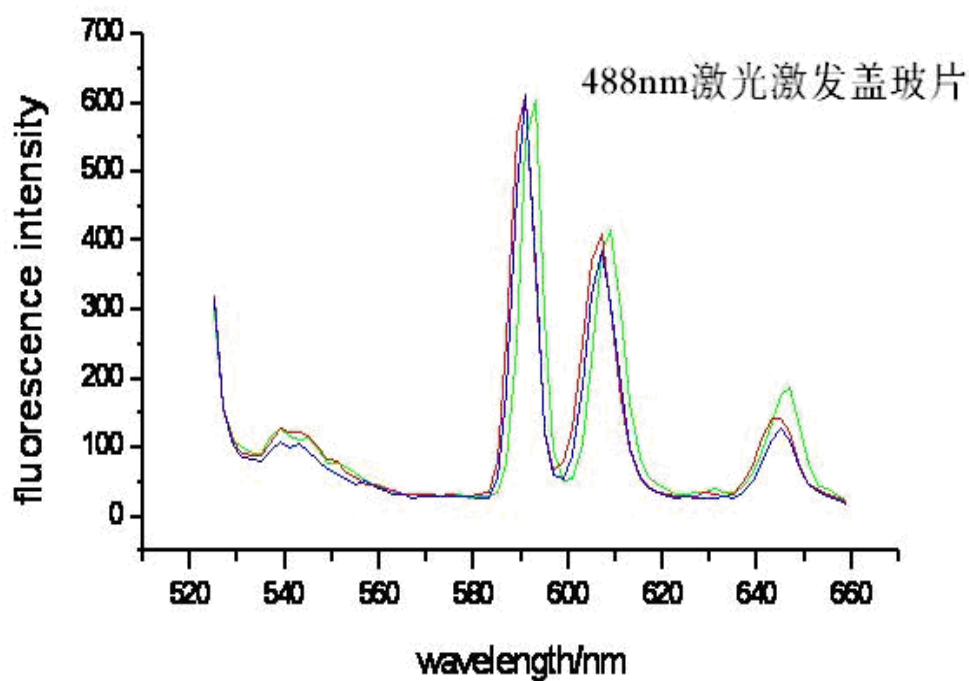
(分析测试中心光谱组 Tel: 010-82613026 Email: mrlu@iccas.ac.cn)

共聚焦显微镜可以做样品的发射光谱。一般来说，样品置于盖玻片上。在一定的取图参数下，盖玻片本身会有荧光。图 1—图 4 分别是 405nm、488nm、515nm，559nm 激光激发国产盖玻片的发射光谱图。当样品荧光比较强时，我们可以通过调节参数，忽略背景荧光。只选样品部分做荧光光谱。但是当样品荧

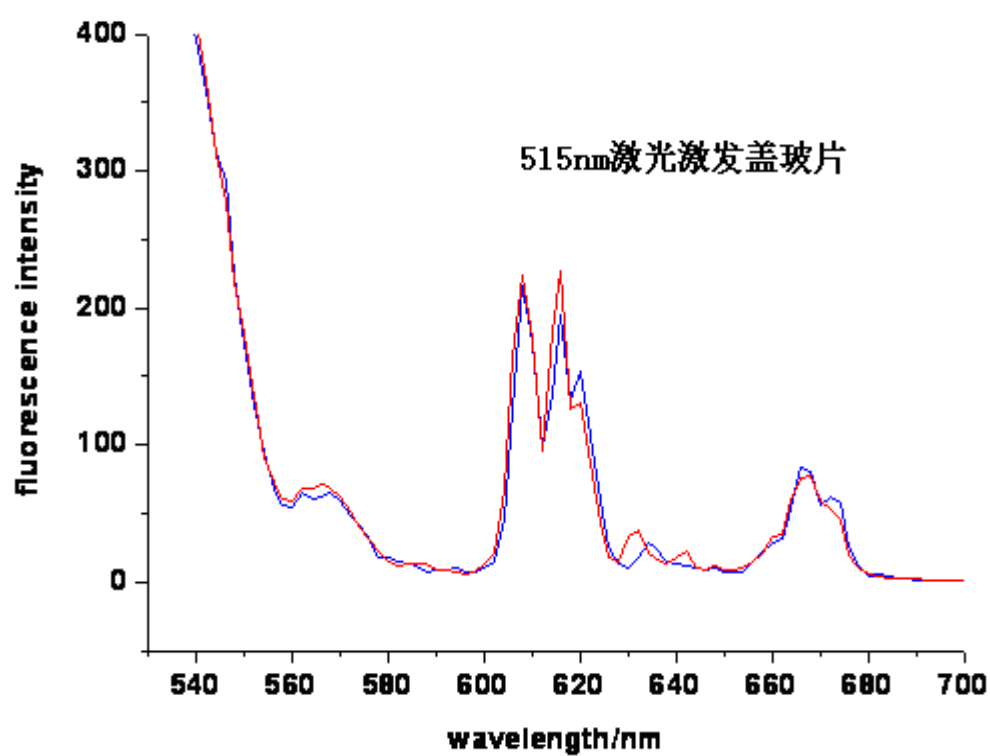
光较弱，背景荧光无法排除时，就要既选择样品部分还要选择背景部分做荧光光谱。两者求差才是样品的实际荧光光谱。



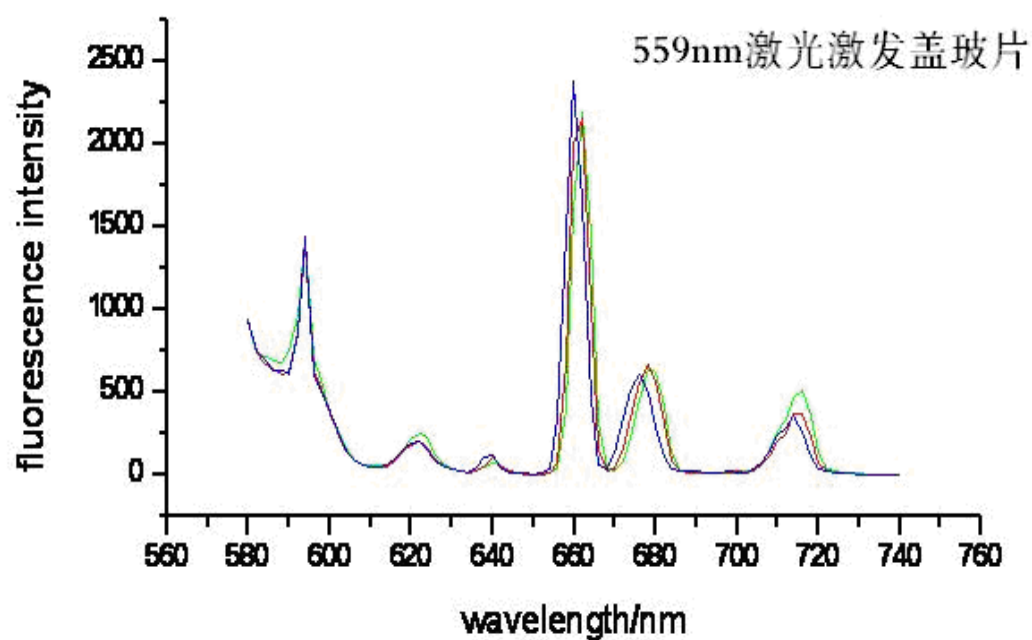
► 图 1、405nm 激光激发盖玻片产生的荧光光谱



► 图 2、488nm 激光激发盖玻片产生的荧光光谱



► 图 3、515nm 激光激发盖玻片产生的荧光光谱

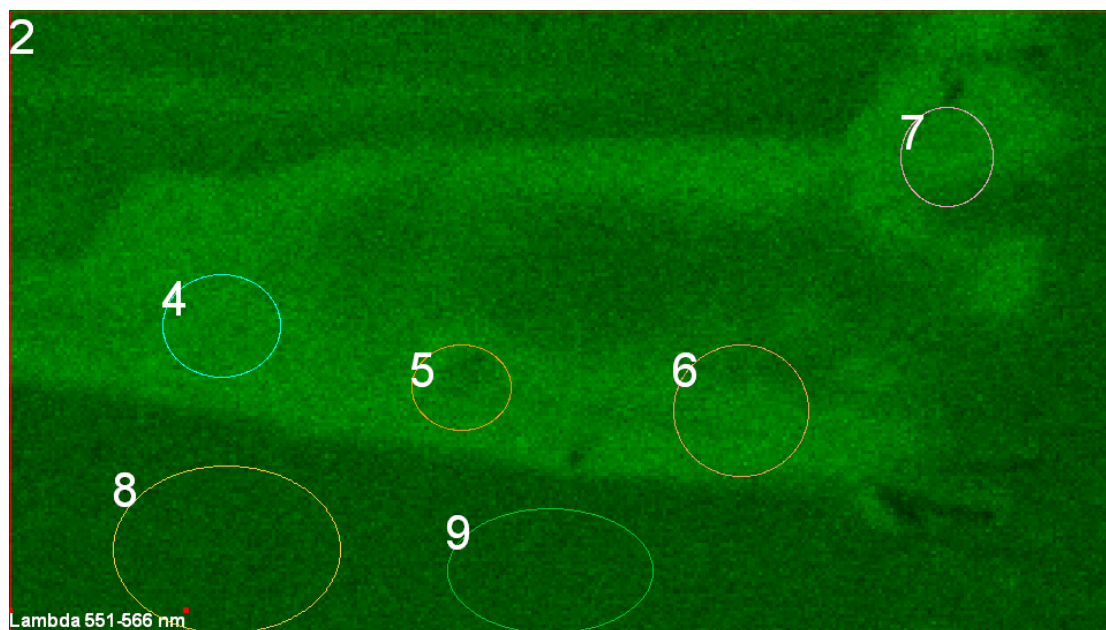


► 图 4、559nm 激光激发盖玻片产生的荧光光谱

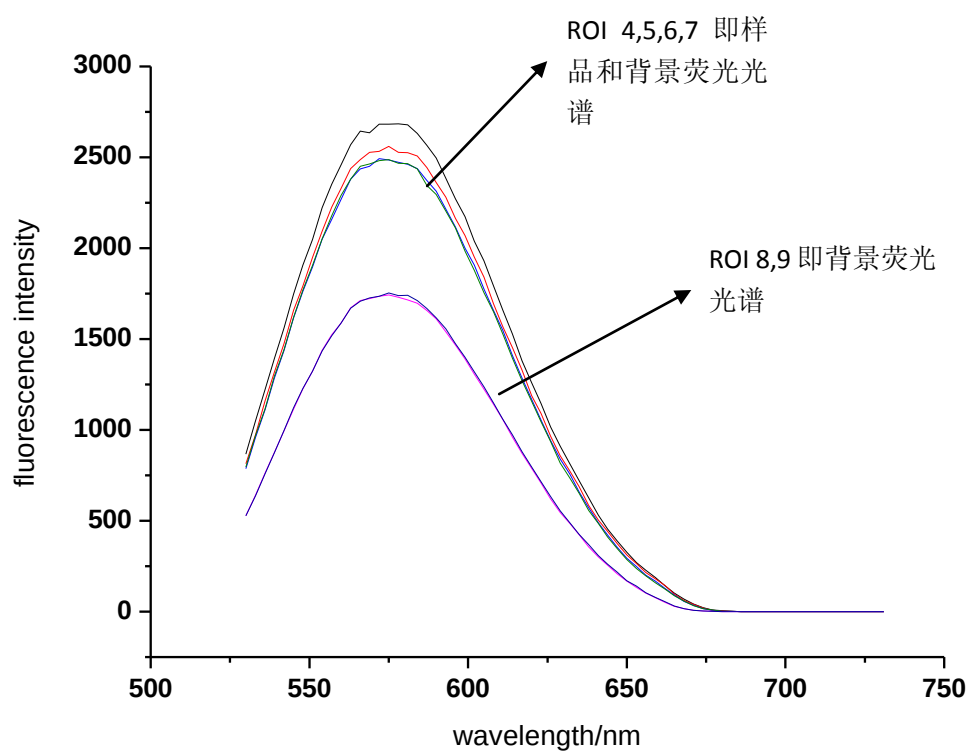
以 515nm 激光激发样品用共聚焦做荧光发射光谱序列图，发射波长范围 530nm-750nm，步进 3nm，带宽 15nm. 图 5 是共聚焦所做荧光发射光谱序列图之一。ROI 4,5,6,7 是样品部分，ROI 8,9 是背景部分（背景荧光包括盖玻片荧光及溶剂的荧光）。分别做样品和背景部分的发射光谱。其中 ROI 4,5,6,7 的发射光谱包括了样品和背景两部分的发射光谱。图 6，图 7 是用 515nm 激光激发样品，共聚焦软件做的光谱图。

从图 5 可以看出，背景 ROI 8,9 处荧光很强，同样可做出发射光谱（图 6 显示）。从图 6 可看出，背景的发射光谱与样品部分的发射光谱相似，只是强度略低。从共聚焦软件中不仅可得到荧光发射光谱图而且有 excel 数据（波长-荧光强度），我们只需将样品部分的荧光强度减去背景部分的荧光强度，即可得到样品的实际荧光强度。

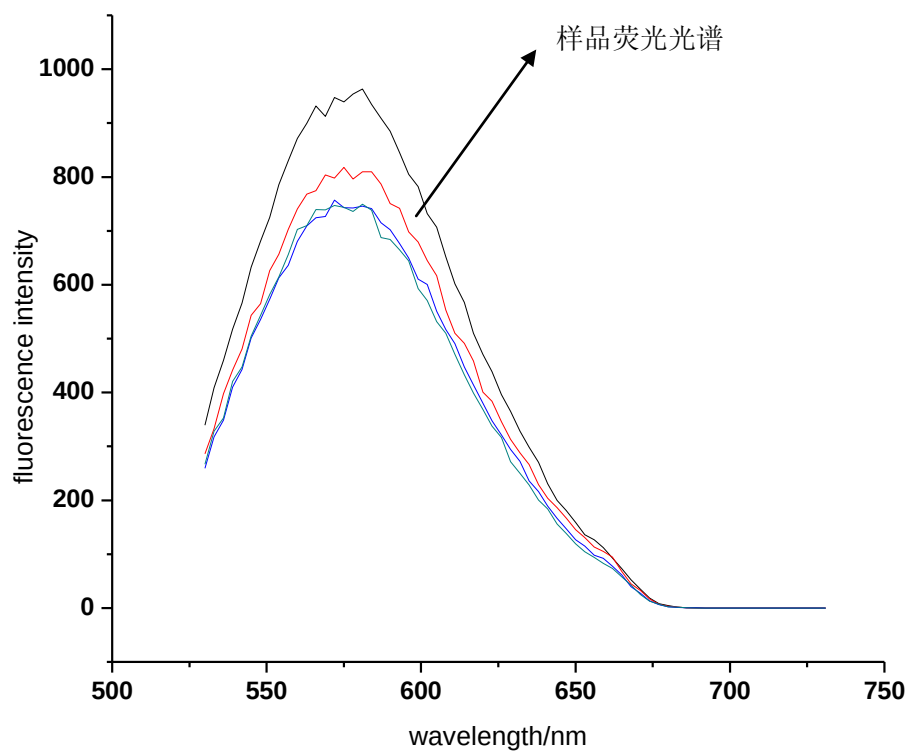
波长-荧光强度用 origin 作图可得荧光发射光谱图。



► 图 5、共聚焦做出的样品荧光照片



► 图 6、采用 ROI 做出的荧光光谱图



► 图 7、扣除背景后样品荧光光谱图

高质量核磁样品的制备

► 向俊锋 崔洁

(分析测试中心核磁组 Tel:010-62627946 Email: jfxiang@iccas.ac.cn)

现代核磁仪器是多个复杂设备的有机结合,必须精确的控制多种条件才能揭示正确而深奥的分子结构。从 1940 年第一次发现核磁共振现象以来,核磁仪器的发展速度非常惊人。这里对核磁样品配制环节可能遇到的易犯错误提供一个合理的概述,同时提出一些核磁方面独到的见解,期望能给大家的核磁样品制备环节提供一定的帮助。

样品的温度、观测核的频率和样品中自旋核的数目都会影响检测信号的强度。将样品的浓度尽可能最大化并降低样品的温度方面来改进检测灵敏度的方式不是在任何情况之下都可行的。增加溶质的量和降低溶液温度会增加溶液粘度,从而降低谱图的分辨率,因此粘度引起的谱峰增宽实际上降低了信噪比。

配制高质量的样品溶液是得到理想核磁数据的前提条件。下面介绍配置高质量样品的一些基本原则。

1、核磁样品管的选择

尽可能选择经济承受范围以内的最高质量核磁样品管。样品管的直径与核磁核磁探头的线圈直径相匹配。除非没有其他的选择,不要把 5mm 的样品管放在 10mm 的探头里面。在任何情况下,绝对不能使用比探头线圈直径大的样品管。对于大多数的有机样品, wilmad 527-pp-7(国外报价 10 美元以内)或者同等质量的样品管就能够满足需要。价格便宜的样品管管壁厚度不一,这种不均匀性使得样品在匀场过程中很难甚至不可能达到很好的状态。同轴性、曲面、横截面的不均匀性都限制了数据的质量。想办法在核磁管上节约成本的人应当了解一下公式 (1), 其中 t 为时间, $\$$ 为花费, 通过公式计算, 我们可以选择在核磁管上多花费 $\$10$ 或者花一个小时时间来匀场还可能得不到分辨很好的图谱。另外, 核磁管可以多次使用, 高质量核磁管的额外花费在多年的使用过程很容易就会回报回来。

$$t = \$ \quad (1)$$

2、样品的纯度

样品纯度越高越好。核磁实验希望样品有高的溶解度, 但是样品的纯度高更

好。如 5mM 高纯度产物比 20mM 掺杂有其他异构体或者中间反应产物更好。为了采集到的 ^{13}C 信号更强，可以在做样品提纯之前先测试一维的碳谱。根据氢碳—HMQC/HSQC 和 HMBC 图谱结果能帮助区分出混合物中 1D 谱图里的假峰。在机时紧张的情况下，很难保障提纯后的样品能够得到信噪比足够高的 ^{13}C 谱。也就是说，提纯后低浓度的样品花 24 个小时采集的一维碳谱有可能在我们希望能够观测到季碳化学位移的范围内只看到噪声。扫描 4 天后虽然能够加倍信噪比，但是在多用户使用的条件下也是不可行的。因此如果我们只有少量的产品，可以通过二维技术，避免重复合成、分离、提纯和样品的准备，在不用扫描一维 ^{13}C 谱的情况下，还是能够完全的指认我们分子的 ^1H 和 ^{13}C 谱峰。

3、氘代溶剂的选择

使用高质量的氘代试剂。尽可能使用一次性的 0.5 到 0.6 毫升的小瓶试剂，而不是用容量为 50 或者 100g 的大包装试剂。氘代氯仿保存时间超过 6 个月会降解产生酸性，因此会交换溶质分子中的不稳定氢。如果溶质分子包含有低的 pKa 的氢原子或者被酸催化会被降解时，必须要特别注意这一点。

4、核磁管的清洗

当使用样品管的时候，即使是新样品管，也要进行彻底的清洗。如果清洗核磁管不当，会检测到核磁管残留的溶剂信号。一般情况下把样品管浸泡在钟酒精浴中 30 秒能够解决此问题。注意，当进行此步骤的时候，需要戴上手套、实验服或者围裙、安全口罩或者面罩。

有时候，使用正确的方式清洗核磁管也会不可避免的引起物理磨损。在这种情况下，我们就要轻轻的擦洗核磁管的内壁和外壁。可以用管刷来清洁 5mm 样品管，但是必须非常小心以免管刷尾部暴露的金属刮坏核磁管的内壁。

另外也可以使用核磁 样品管清洗器，这种装置可以在 Wilmad 核磁管代理和青岛腾龙微波公司处买到。如果可能，使用色谱或者光谱纯度水或者丙酮用于最后的冲洗。最好的冲洗最好不要使用 DMSO，除非接下来需要重新使用 DMSO 溶解样品。这是因为 DMSO 蒸气压力低而造成其挥发慢。注意：在使用 DMSO 时一定要戴手套。如果 DMSO 溶液接触到我们的皮肤，DMSO 就会将溶质透过皮肤直接导入到我们的体内血液循环中去。

5、核磁管的干燥

烘干价格昂贵的核磁管时，尽量把核磁管平放在厨房用纸或者干净的织物上面。不要把核磁核磁管竖直放在容器或者烧瓶中存放，不要把样品管放在干燥箱中超过一分钟。价格昂贵的核磁核磁管同心性和弧度非常高，壁厚和玻璃组成成分非常均匀。管壁越厚，玻璃管在平面上滚动越快。如果将核磁管直立在干燥箱的容器内，地心引力会将核磁管弯曲，改变本来的弧度。如果将核磁管平放太长时间，它们也会形成一段椭圆形的部分，因而同心性会变差。而薄的管壁比较容易破损。

另外，核磁管可以用核磁管检测器来检查同心性和弧度。核磁管检测器可以从 Wilmad 或者其他厂商买到。

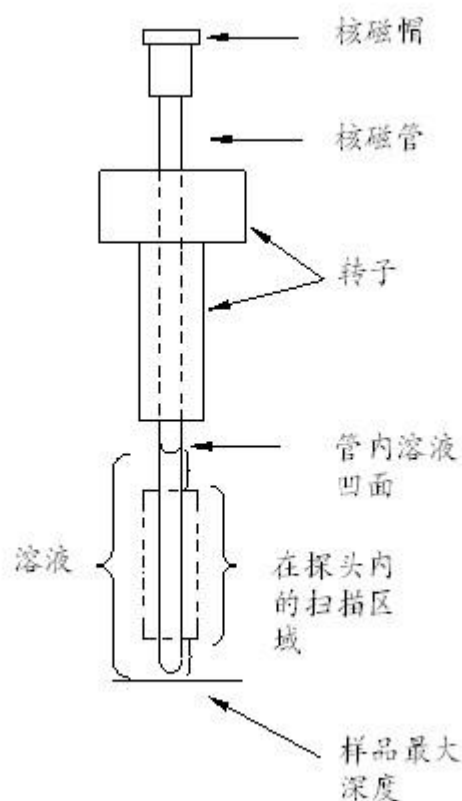
6、样品混合

如果样品有限，并已经样品溶解到溶剂中，必须确认溶液完全混合。但是，在混合样品时必须很小心，因为标准高密度聚乙烯材质的核磁核磁管帽子可被常用的氘代核磁 溶剂溶解（至少染色剂会被溶解）。用振荡器可以实现有效混合，但是也有例外。核磁核磁经验丰富的人经常用一只手轻轻的握住核磁管，用手指拍打来加速混合和溶解（对薄壁核磁管一定要特别小心，例如 wilmad 535-pp 或者更高质量）。有时可用细长巴斯德吸液管重复吸走再引入来加速混合。重水样品在混合过程中容易产生气泡，因此必须小心不要太用力的混合。

7、样品的体积

配制溶液的体积会影响到匀场速度。在 5mm 直径的核磁核磁管里，体积为 0.6-0.7ml 的溶液最适宜的。

每一台核磁核磁谱仪都配有一个高度量筒来准确标定核磁管相对于探头检测线圈的位置。如图 1 所示，当转子-样品管装好并放进磁体之后核磁核磁管的样品将处于探头的检测器区域，（检测器在电阻器-电感线圈-电容器回路中的电感线圈）。在把核磁管放进转子之前，需要小心翼翼的擦拭核磁管（指纹会有信号并妨碍平稳转动）。利用高度量筒将核磁管在转子里定位，一旦样品管-转子在空气的帮助下放入磁体内，溶液的上表面（溶液凹面）和下表面（管子底部）到检测区域的中心是等距的。



► 图 1 样品管、转子之间正确位置

千万不要让样品管超出转子中样品深度的最大值，这样将导致样品管放入的时候损坏核磁管或探头上的玻璃保护套。如果样品管的溶液过高，不能把溶液的中心对准检测区域的中心。此时，把转子中的样品管推到最低深度，此时凹面到检测中心的距离长于核磁管底部到检测中心的距离。

8、样品浓度

理想情况下，我们尝试使用一个样品浓度的平衡。如果我们的样品太稀，采集一个简单的一维谱图可能会花掉几个小时的时间。如果样品太浓，信号峰会因高浓度引起的粘度过高，分子转动速度变慢而增宽。分子转动速度慢只会部分平均偶极和化学位移张量，不能实现各个方向的平均。只有各个取向的平均才能观测到窄的共振峰。

a、溶质过量的情况

当样品充裕的时候，配制溶液应当确保均匀。首先必须避免固体存在于核

磁管中，一个例外情况是干的分子筛（或者干燥剂）在核磁样品管的底部，远离检测区域。如果想要配制饱和溶液又不担心粘度高引起核磁核磁谱峰增宽，可加入过量溶质充分混合之后再过滤。

没有过滤的溶液也可以进行核磁检测，但是这种实验的结果一般不是很理想，因为这会丢失掉很多有用的细节信息，同时会引起核磁谱峰增宽。固体和液体的磁化率（让磁场线透过材料的能力）有很大差别，因此尽量避免能够引起谱线增宽的因素。溶液的不均一性将导致磁场不均匀，这种不均匀性很难通过匀场线圈进行有效的补偿。新手描述溶液中的固体存在方式为漂浮（在溶液顶部的固体）或者沉淀（在溶液底部的样品）或者悬浮（在溶液中部的固体）。在这三种情况中，悬浮引起的问题更多，因为这些固体会不断的进出检测区域。每个没有溶解的溶质颗粒通过检测区域时都会有磁场均匀性的畸变。

溶液在放入核磁样品管之前首先要过滤固体颗粒。当使用传统核磁样品管的时候，样品的温度必须一直保持在溶剂的沸点以下，尤其是当使用腐蚀性的溶剂如三氟醚乙醇（TFE）和三氟乙酸（TFA）时更要如此。因为加热样品会给核磁样品管造成额外的压力，样品管的帽子可能会崩开，样品管内的溶液会喷出溅到磁体上部的腔体上，然后滴落到核磁探头内，因而对仪器造成很大的损害。在核磁管帽周围包裹聚氯乙烯绝缘带可以防止样品在加热的过程中帽子被弹出，但是更可行的方法是使用特殊的核磁管，例如 J.Young 核磁管。

b、溶质有限的情况

当溶质量有限且溶解度很高时，可以尝试减少溶液总体积来增加浓度。但是溶液体积太少会引起谱峰增宽，从而降低了信噪比。这种谱峰变宽是由于检测区域附近磁场的均匀性造成的，也就是，减少溶液的体积来增加浓度经常会利大于弊。

如果样品的量虽然少，但是稀释之后可以在仪器时间允许的情况下完成实验，此时，我们可以借助于使用磁化塞子，shigemi 管，甚至特殊的探头（价格昂贵的可用特殊核磁管），例如布鲁克 80 微升样品容量的微量探头或者瓦里安 40 微升样品容量的 nano 探头。在 400MHz 或者 500MHz 核磁谱仪上，经验证明扫描浓度低于 2mM 样品的 2D 谱图是有问题的。扫描浓度低于 5mM 样品的一维碳谱也是有问题的。在 200 MHz 或者 300MHz 核磁谱仪上，需要的样品浓度大

约是上述要求的两倍。

9、最优化的溶质浓度

一般而言，获取优质核磁图谱的样品浓度在 20-50mM 范围之内。溶液粘度引起的偶极作用或者化学位移各向异性引起的谱线增宽的临界点会依据溶质的量、溶剂、温度和核磁操作者判断而改变。

样品浓度对于核磁测试非常重要。假设浓度为 20mM 的样品，花费 30 秒钟时间采集氢谱（扫描 4 次），其中非耦合甲基峰的信噪比为 100:1。同一样品浓度为 1.4mM 时，该甲基峰的信噪比是多少呢？

信号强度 S_i 直接正比于扫描次数 n 和样品的浓度 C_i ，但是噪声部分被抵消，只有扫描次数的平方根。因而信噪比的增长为扫描次数的二分之一次方。

$$S_i \propto nC_i \quad (2)$$

$$N \propto n^{1/2} \quad (3)$$

$$\frac{S_i}{N} \propto n^{1/2} C_i \quad (4)$$

如果 20mM 样品采样 30 秒的信噪比为 100:1，1.4mM 样品相同条件下信噪比则为 $1.4/20 \times 100:1$ 或者 7:1。

1.4mM 样品要得到 20mM 样品（30 秒）的信噪比，必须增加两个浓度比例平方的采样时间，即使用核磁仪器时间（98 分钟）得到同样的信噪比。

10、避免样品的降解

在前面提到，使用一次性溶剂溶解样品，尽可能阻止样品发生化学反应包括不稳定的质子交换。使用有机溶剂的时候，尽可能保持样品无水，如在 5mm 样品管的底部放入分子筛，保持分子筛边缘处于样品的检测区域以外。

尽可能减少样品暴露在氧气和水蒸气中的时间，方便的话在手套箱中准备样品。如果要保证核磁管内的样品处在惰性的环境中，可以先使用乳胶膜取代聚乙烯帽子密封我们的样品管，然后使用插管透过乳胶膜将溶液倒入到样品管中。但是乳胶膜随着时间变长可渗透氧气和水蒸气。把另一个保护套套在核磁样品管帽子上也会降低水蒸气和氧气进入引起的降解。要意识到样品管卖家在销售时不会清洗样品管。

通过上述步骤基本上能够得到高质量的核磁样品。要获取高质量的核磁图谱

还与仪器操作的技巧相关，我们将在以后的《分析测试中心通讯》中向大家介绍。

电镜测试中常用的元素分析方法

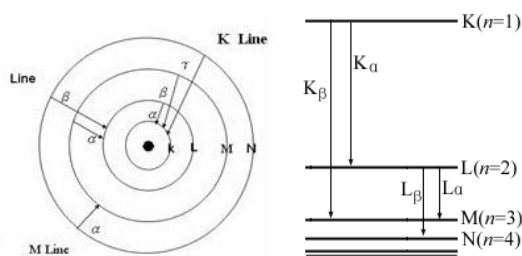
► 窦海啸 关波

(分析测试中心电镜组 Tel: 010-62588935 Email: douhaixiao@iccas.ac.cn)

元素分析在电镜分析中经常使用，随着科学技术的发展，现代分析型电镜通过安装 X 射线能谱、能量过滤器、高角度环形探测器等配件，逐步实现了在多学科领域、纳米尺度下对样品进行多种信号的测试，从而可以获得更全面的结构以及成分信息。以下是几种现在常用的电镜中分析元素的方法。

1 X 射线能谱 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)

X 射线能谱是微区成分分析最为常用的一种方法，其物理基础是基于样品的特征 X 射线。当样品原子内层电子被入射电子激发或电离时，会在内层电子处产生一个空缺，原子处于能量较高的激发状态，此时外层电子将向内层跃迁以填补内层电子的空缺，从而释放出具有一定能量的特征 X 射线。



► 图 1 EDS 原理示意图

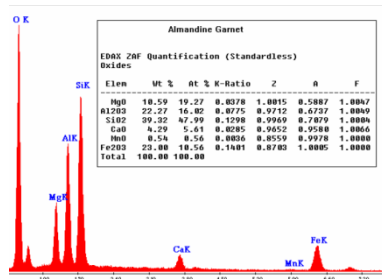
特征 X 射线是从试样 0.5~5 μm 深处发出的，它的波长与原子序数之间满足莫塞莱定律：

$$\lambda = \frac{1}{(Z - \sigma)^2}, \quad \sigma \text{ 是常数}$$

不同的波长 λ 对应于不同的原子序数 Z 。根据这个特征能量，即可知所分析的区域存在什么元素及各元素的含量。根据扫描的方式，EDS 可分为点分析、线

扫描及面扫描三种：

EDS 点分析是将电子束固定于样品中某一点上，进行定性或者定量的分析。该方法准确性较高，用于显微结构的成分分析。定量分析样品中含量较低的元素时，常用点分析的方法。图 2 所示为陶瓷样品的 EDS 点分析结果。



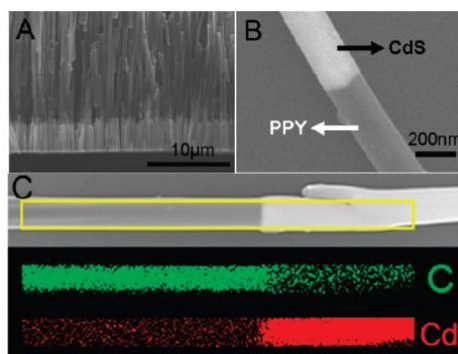
► 图 2 陶瓷样品的 EDS 点分析结果

EDS 线扫描分析是电子束沿一条线对样品进行扫描，能得到元素含量变化的线分布曲线。结合样品形貌像对照分析，能直观获得元素在不同区域的分布情况，如图 3 中，通过线扫描可以清楚地看出 CdS 和有机物含量沿异质结分布的情况。



► 图3 无机(CdS)/有机(PPY)异质结线扫描分析结果

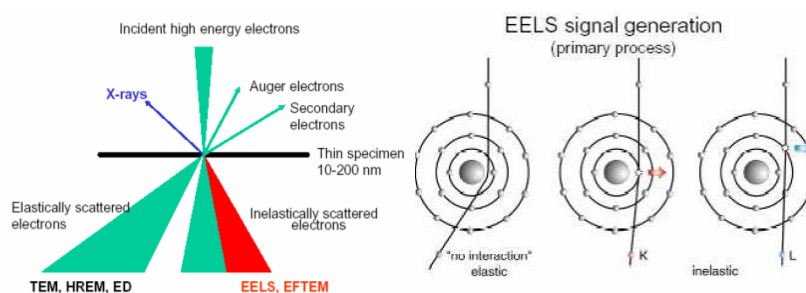
EDS 面扫描分析是电子束在样品表面扫描，试样表面的元素在屏幕上由亮度或彩色表现出来，常用来做定性分析。亮度越高，元素含量越高，结合形貌像常用于成分偏聚、相分布的研究中。图 4 所示的是有机、无机纳米线的面扫描结果，可以看出 C 和 Cd 元素的分布于纳米线的形貌像一致。



► 图 4 无机(CdS)/有机(PPY)异质结面扫描分析结果

2 电子能量损失谱 (Electron energy-loss spectroscopy, EELS)

入射电子穿透样品时,与样品发生非弹性相互作用,电子将损失一部分能量。如果对出射电子按其损失的能量进行统计计数,便得到电子的能量损失谱。由于非弹性散射电子大都集中分布在一个顶角很小的圆锥内,适当地放置探头,EELS 的接受效率会很高,相比 EDS 分析,EELS 的记谱时间更短,特别是用于小束斑分析薄样品时;另外,EDS 在探测轻元素 ($Z < 11$) 时只有 1% 的信号能接收到,且谱线重叠比较严重,而 EELS 的能量分辨率 (1eV) 远高于 EDS (130eV),因此,EELS 在探测轻元素方面更有优势;而且,除了对样品进行定性和定量的成分分析外,EELS 的精细结构还可提供元素的化学键态、最近邻原子配位等结构信息,这是其他电子显微分析方法所不能比拟的。



► 图 5 电子能量损失谱 EELS 原理

在 EELS 谱图中,除了几个电子伏特的化学位移,同一种元素的电离损失峰的能量坐标总是近似相同的,因此,通过标定电离损失峰的能量坐标,即可定性地分析样品所含的元素。然后通过测量元素的电离损失峰曲线下扣除背底后的面积,即该元素的电离损失峰的总强度 I_X ,可对该元素的含量进行定量分析。当样

品很薄时, I_K 可以近似地表示为:

$$I_K = N_K \sigma_K I$$

式中, N_K 为样品单位面积上 K 元素的原子数, σ_K 为 K 元素的总散射截面, I 为总的透射电流强度, 于是有:

$$N_K = \frac{I_K}{\sigma_K I}$$

如果样品中还有另一种元素 J , 则两种元素的成分比为:

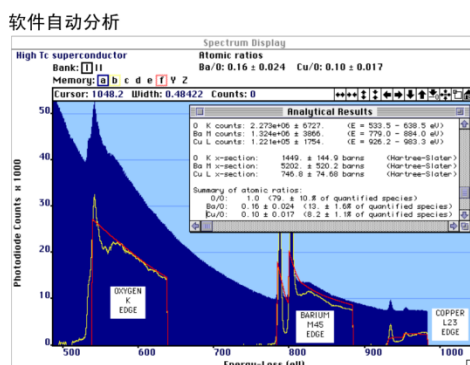
$$\frac{C_K}{C_J} = \frac{N_K}{N_J} = \frac{\sigma_J I_K}{\sigma_K I_J}$$

但是, 在实验上很难测量电离损失峰的总强度 I_K 和 I_J , 通常只能在某一能量窗口内和某一散射角范围 ($0 \sim \beta$) 内统计电离损失峰的总强度 $I_K(\Delta, \beta)$ 和 $I_J(\Delta, \beta)$ 及计算相应的散射截面 $\sigma_K(\Delta, \beta)$ 和 $\sigma_J(\Delta, \beta)$ 。于是两种元素的成分比可写成:

$$\frac{C_K}{C_J} = \frac{N_K}{N_J} = \frac{\sigma_J(\Delta, \beta) I_K(\Delta, \beta)}{\sigma_K(\Delta, \beta) I_J(\Delta, \beta)}$$

利用量子力学方法可以计算元素的散射截面, 通常 EELS 定量分析的软件都给出了各种元素散射截面的理论计算方法, 可以用来进行成分定量分析。

如图 6 所示为用 EELS 软件自动分析同时含有氧 ($Z_O=8$)、钡 ($Z_{Ba}=56$) 及铜 ($Z_{Cu}=29$) 元素的样品。从能量坐标可以判定出元素种类, 通过计算可以得到氧、钡、铜的相对含量。

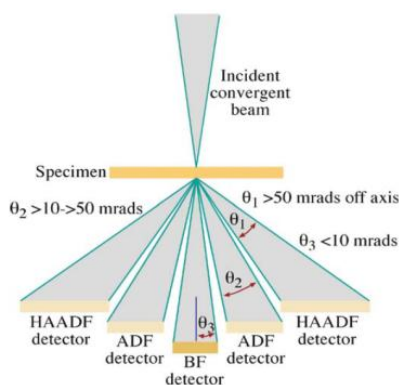


► 图 6 EELS 软件自动分析结果

3 Z 衬度像/HAADF-STEM 像(Z-contrast Imaging/ High angle annular dark field image, HAADF)

20 世纪 90 年代以来,随着电镜硬件的不断发展,尤其是具有场发射电子枪的超高真空电镜的出现和普及,一种高分辨扫描透射成像技术,即高分辨或原子分辨率的原子序数(Z)衬度像(High Resolution or Atomic Resolution),在材料微观分析方面崭露头角,成为当代电子显微技术发展新领域。Z 衬度成像也可称为扫描透射电子显微镜高角环形暗场像(HAADF-STEM, High Angle Angular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy)。

在 TEM 中,被高电压加速的电子照射到试样上,入射电子与试样中原子之间发生多种相互作用。其中弹性散射电子分布在比较大的散射角范围内,而非弹性散射电子分布在较小的散射角范围内,因此,如果只探测高角度散射电子则意味着主要探测的是弹性散射电子。这种方式并没有利用中心部分的透射电子,所以观察到的是暗场像。



► 图 7 HAADF 像原理示意图

图 7 所示为高角度环形暗场(HAADF)像的原理图。按照 Pennycook 等人的理论,若环形探测器的中心孔足够大,散射角 θ_1 、 θ_2 间的环状区域中散射电子的散射截面 σ 可以用卢瑟福散射公式在环形探测器上直接积分得到:

$$\sigma_{\theta_1, \theta_2} = \left(\frac{m}{m_0}\right) \frac{Z^2 \lambda^4}{4\pi^2 \alpha_0^2} \left(\frac{1}{\theta_1^2 + \theta_0^2} - \frac{1}{\theta_2^2 + \theta_0^2}\right)$$

式中 m ——高速电子的质量, m_0 ——电子的静止质量, Z ——原子序数,

α_0 ——波尔半径, θ_0 ——波恩特征散射角

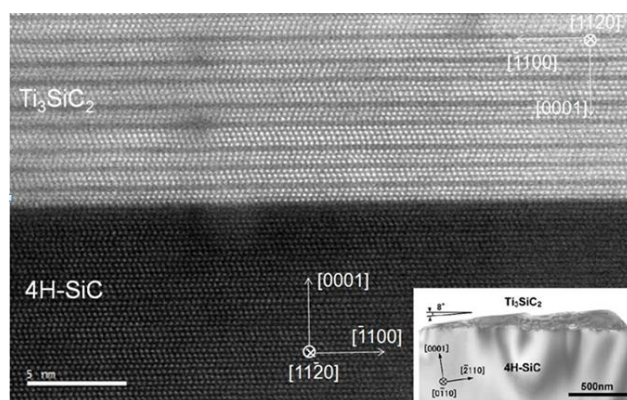
因此，厚度为 t 的试样中，单位体积中原子数为 N 时的散射强度：

$$I_s = \sigma N t I$$

由以上两式可以看出，HAADF 像的强度正比于原子序数 Z 的平方。这种成像技术产生的非相干高分辨像不同于相干相位衬度高分辨像，相位衬度不会随样品的厚度及电镜的焦距有很大的改变，像中的亮点总是反应真实的原子，由此我们能够得到原子分辨率的化学成分信息，像的解释一般不需要复杂繁琐的计算机模拟。另外，在应用这种技术的同时，可以得到单个原子列的电子能量损失谱，这样就可一次实验中得到原子分辨率的材料的晶体结构以及电子能带结构信息。这种方法尤其适用于缺陷、晶界和界面的微观结构及成分分析。

Z 衬度像是扫描透射成像，成像时用的是会聚在样品表面的高强度小束斑，样品污染是一个常见问题。轻微样品污染就会使电子束照过的地方产生碳化物污染斑，使得 Z 衬度像变得模糊。为了减少污染，要尽量保持样品的清洁，并在实验前用等离子清洗仪将样品清洗后再进电镜观察。

图 8 为 Ti_3SiC_2 和 4H-SiC 的界面，其中原子序数 $Z_{\text{H}}=1$, $Z_{\text{C}}=6$, $Z_{\text{Si}}=14$, $Z_{\text{Ti}}=81$ 。图中较亮的区域为 Ti_3SiC_2 ，较暗的区域为 4H-SiC 。从图中可以清楚地看到 Ti 原子（最亮的点）以及 Si 原子（较暗的点）的排列情况。



► 图 8 Ti_3SiC_2 和 4H-SiC 界面的 HAADF 像

主要参考文献:

1. 章晓中，电子显微学分析，清华大学出版社，2006
2. 段晓峰，孔翔，电子能量损失谱及其在材料科学中的应用，科学出版社，2003
3. 辛燕，原子分辨率原子序数衬度成像，科学出版社，2003

仪器及功能介绍

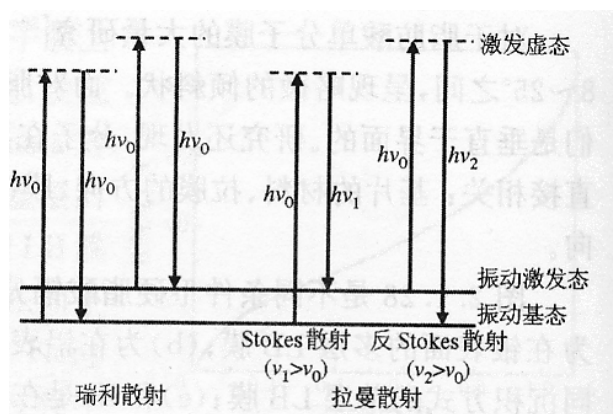
表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱简介

► 丁丽萍

(分析测试中心光谱组 Tel: 010-62566250 Email: npns@iccas.ac.cn)

1. 拉曼光谱简介:

光与物质分子的碰撞可以分为两类,即弹性碰撞和非弹性碰撞。光的散射可以看作是光子与物质碰撞后运动方向的改变。如果发生的是弹性碰撞,即光子仅改变运动方向而在碰撞过程中没有发生能量交换,这种散射为瑞利散射(Rayleigh scattering);如果发生的是非弹性碰撞,即光子不仅发生了运动方向的改变,而且在碰撞过程中有能量交换,这种散射就是拉曼散射(Raman scattering)。结合图 1 我们可以更加清楚地了解光的散射过程。



► 图 1、瑞利散射与拉曼散射的基本原理

在激发光的激发下,分子从它的某一振动态(基态或激发态)跃迁到一个激发虚态,在皮秒时间尺度内跃迁回基态,同时伴随着光子的释放。这时,大部分跃迁回基态时所释放的光子的波长与激发光相同,就是瑞利散射线。另有少数光子的波长与激发光不同,即拉曼散射线,该散射又可以分为两类(见图 1): Stokes 散射和反 Stokes 散射。由于常温下处于振动基态的分子数远多于处于振动激发态的分子数,所以 Stokes 谱线要比反 Stokes 线强得多。拉曼光谱所关心的是拉曼散射光与入射光频率的差值,即拉曼频移。不同的激发光所产生的拉曼散射光频率也不相同,但是拉曼频移是相同的。拉曼频移表征的是化合物的振动—转动

能级，在这一点上拉曼光谱与红外光谱是十分相似的^[1,2]。

拉曼光谱是一项重要的现代光谱技术，它的应用早已超出化学、物理的范畴，渗透到生物学、矿物学、材料学、考古学和工业产品质量控制等各个领域，成为研究分子结构和组态、确定晶体结构的对称性、研究固体中的缺陷和杂质、环境污染、生物分子和工业材料微观结构的有力工具。

2. 表面增强拉曼散射(SERS)简介：

表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering)最早是由 Fleischmann 等人^[3]于 1974 年发现。他们在研究电化学电池内银电极上吸附的吡啶分子的拉曼光谱时发现其谱线强度有明显增强，对此他们解释为电极表面粗糙化引起电极表面积的增加。但是，人们很快就发现^[4,5,6]原因并非如此简单：拉曼信号的增强可以达到 $10^4 \sim 10^6$ 量级。这一数值远远大于表面积的增加。这种现象就被命名为表面增强拉曼散射。

SERS 并不是在任何表面都可以发生的，只有在有限的几种金属表面上能够有效产生。通常应用的是 Ag 和 Au，现在已发现在 Pt、Cu、Al 和碱金属表面也有 SERS 效应。但是，并不是有合适的金属就可以产生 SERS。SERS 只发生于经过粗糙化的金属表面，在光滑的金属表面是观察不到 SERS 的。而且 SERS 与普通的拉曼散射相比又有许多不同，例如：SERS 中谱带的相对形状和强度与普通拉曼有所不同；有许多在普通拉曼光谱中不存在的振动带在 SERS 中可以被观察到。

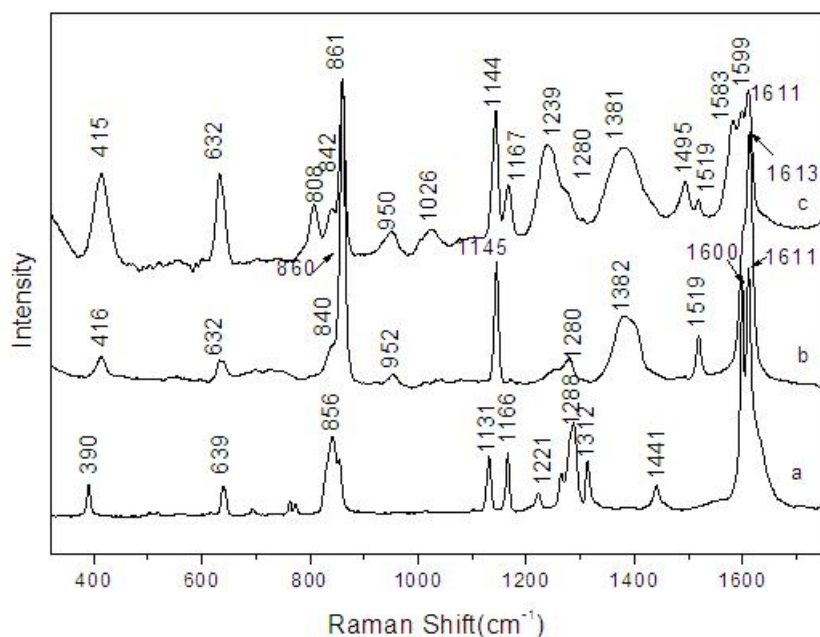
对于 SERS 的机理，现在主要存在两类观点：电磁增强机理和化学增强机理。

电磁增强机理^[7-10]认为，金属表面的粗糙化有利于电磁波在金属表面激发表面等离子体共振(surface plasmon resonance)，使得金属表面的电场强度大大提高。这样，靠近金属表面的分子受到大大增强了的电场激发而产生了强拉曼散射。电磁增强机理是一种长程作用，它可以影响到距离金属表面约几百埃(Å)的范围，这种作用的增强因子为 $10^4 \sim 10^6$ ，与吸附分子关系不大。

化学增强机理^[11-13]认为，金属与分子在强光作用下发生电荷转移，生成的电子——空穴对在复合时产生电子共振，使得分子有效极化率大大加强，增强了拉曼散射。化学增强是一种短程作用，通常发生在第一吸附分子层上。化学增强与吸附分子和所用基底都有关系，需要合适的匹配才能产生，它的增强因子一般是

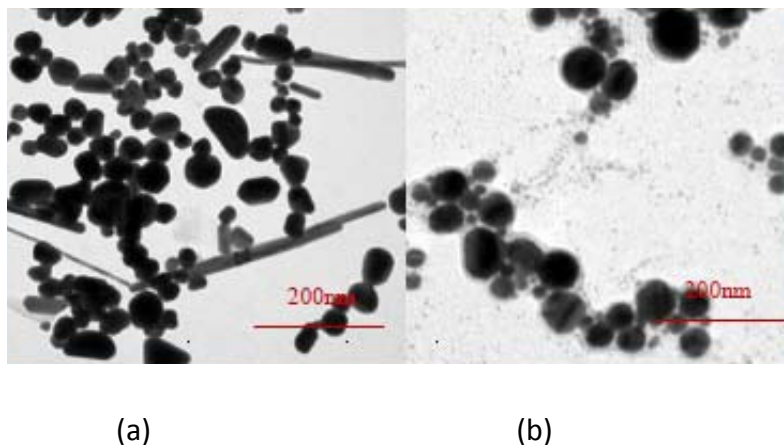
10~100 左右。

Ag 溶胶是目前使用最多的 SERS 基底。下图 2 为纳米 Ag 颗粒表面以及将其采用激光表面辐照法修饰后的 SERS 现象^[14]。其中探针分子为对羟基苯甲酸 (PHBA), 纳米 Ag 颗粒通过化学还原法制备, 然后采用 1064nm 的激光 (Nd:YAG 激光器) 对其表面进行辐照修饰 (如图 3)。



► 图 2、PHBA 固体拉曼图(a)及在 Ag 胶溶液系统 (b) 和激光辐照修饰后 Ag 溶液体系(c) 的 SERS 图 (Bruker RFS 100/s)

通过对比图 2b 和图 2c 中 PHBA 分子 SERS 信号的数量表明: 激光表面辐照修饰后的 Ag 胶溶液体系可以获得更为丰富的分子在表面吸附的信息; 修饰后的 Ag 颗粒是更高质量的 SERS 活性基底。



► 图 3、纳米 Ag 颗粒的 TEM 图 (a, 还原法制备; b, 激光表面辐照法修饰后)

主要参考文献:

1. 胡军 胡继明 分析化学 2000,28, 764
2. 李光晓 光电子技术与信息 1998,11,1
3. M. Fleishmann, p. J. Hendra, A. J. Mequillan, Chem. Phys. Lett., 1974, 26, 163
4. M. T. M. Koper, R. A. van Santen, S. A. Wasileski, M. J. Weaver. J. Chem. Phys., 2000, 113, 4392
5. P. Koczon, J. Cz. Dobrowolski, W. Lewandowski, A. P. Mazurek. J. Mole. Stru. 2003, 655, 89
6. L. Can, C. S. Peter, Catal. Today. 1997.33, 353
7. M. Moskovits, Rev. Mod. Phys., 1985, 57, 783
8. Chang R. K., Furtak T. E. Eds., Surface Enhanced Raman Scattering, New York, Plenum Press, 1982
9. Kerker M. Acc., Chem. Res., 1984,17, 271
10. Hilton P. R., Oxtoby D. W., J. Phys. Chem., 1980,72, 346
11. A. Otto., Appl. Surf. Sci., 1980, 6, 309
12. R. Dornhaus, Adv. Solid State Phys., 1982,229, 201
13. H. Ueba, Surface Science, 1983,131, 347
14. Liping Ding, Yan Fang, Applied surfaced science, 2007, 253, 4450

核磁共振波谱仪功能介绍

► 向俊锋

(分析测试中心核磁组 Tel: 010-62627946 Email: jfxiang@iccas.ac.cn)

2011 年化学所购置了瑞士布鲁克公司的 Avance III 500、Avance III 400 和 Fourier 300 三台高分辨核磁共振波谱仪; 在院“仪器功能开发项目”的资助下, 现有的 Bruker Avance 600 核磁共振波谱仪增添了低频探头和低温单元, 下面分别介绍其功能。

➤ Avance III 500 (BRUKER) 核磁共振波谱仪:



► 图 1、Avance III 500 (BRUKER) 核磁共振波谱仪

本仪器配备了高分辨液体、扩散和成像共三个探头（见图 2），可以完成一维、二维核磁图谱、扩散和成像方面的测试。液体核磁探头的调谐范围是 ^1H , ^{19}F , ^{31}P — ^{15}N ，能够完成大约 60 种核磁活性核的测试；扩散探头可以完成 ^1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{129}Xe , ^{23}Na , ^2H , ^{13}C 和 ^7Li 等 8 种核磁活性核的扩散测试，样品可以是液体、凝胶或固体；成像探头能够对含 ^1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{129}Xe , ^{23}Na , ^2H , ^{13}C 和 ^7Li 等 8 种核磁活性核材料的成像测试，样品可以是液体、凝胶或固体。

➤ **Avance III 400 (BRUKER) 核磁共振波谱仪:**



► 图 3 、 Avance III 400 (BRUKER) 核磁共振波谱仪

本仪器配备一个 5 毫米 BBFO 探头和一个 10 毫米 BBO 探头 (见图 3), 拟主要用于杂核和升温测试, 辅助日常氢谱和碳谱测试。5 毫米探头的调谐范围为 ^1H , ^{19}F , ^{31}P — ^{15}N , 10 毫米探头的调谐范围为 ^1H , ^{31}P — ^{109}Ag 。5 毫米探头主要用于较高浓度样品的测试、10 毫米探头由于可以装更多的样品(5 毫米探头一般样品量为 500 微升, 10 毫米探头为 2 毫升), 相对灵敏度比 5 毫米探头高 2 倍以上, 可以用于相对含量较少样品或低溶解度样品的核磁测试。

➤ **Fourier300 (BRUKER) 核磁共振波谱仪:**



► 图 4 、 Fourier300 (BRUKER) 核磁共振波谱仪

本仪器配备了一个 5mm 免调谐氢碳双核探头和一个 Sample 自动进样器(见图 4)，主要用于常规氢谱和碳谱的自动测试，减少大家的等待测试时间，加快有机反应进度。

► **Bruker Avance 600 (BRUKER) 核磁共振波谱仪新增附件：**



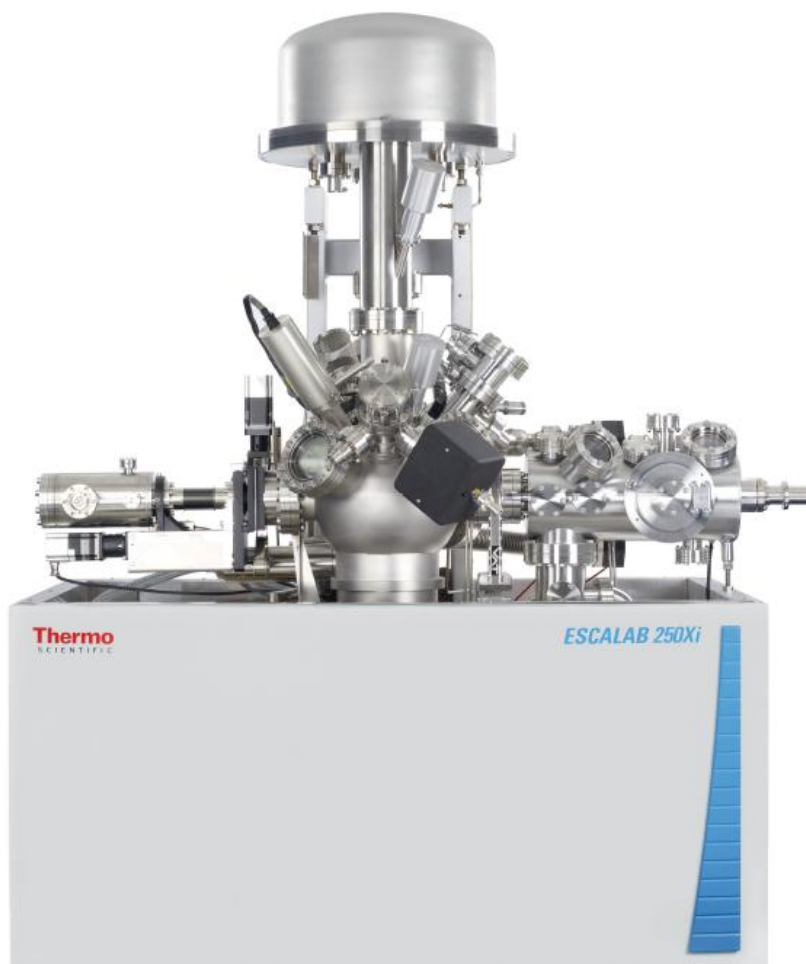
► 图 5 、 Bruker Avance 600 (BRUKER) 核磁共振波谱仪新增附件

2011 年,在院“仪器功能开发项目”的资助下, Bruker Avance 600 核磁共振波谱仪上增加一个低频探头和一个低温单元,这将使其频率测试范围从 ^1H , ^{31}P — ^{15}N 拓展到 ^1H — ^{41}K ,除了极少数几个低频核外,其它的核磁活性核都有可能在 600 兆上测试;增加的低温单元具有 -50°C 附近的变温能力,让一般的低温测试日常化成为可能。这两个功能的增加和其它仪器的购置,不仅扩大了核磁实验室的测试范围,还丰富了仪器方法和手段,这将为化学所开展基于核磁方法的科研工作提供强有力的硬件支持。

Escalab 250Xi 型光电子能谱仪功能介绍

► 刘芬

(分析测试中心光电子能谱组 Tel: 010-62553516 Email: xps@iccas.ac.cn)



► 图 1 Escalab 250Xi 型光电子能谱

Escalab 250Xi 型电子能谱仪是一台多功能高性能的表面分析仪器，它可以用于研究各种固体材料样品表面（1-10nm 厚度）的元素种类、化学价态以及相对含量。结合离子刻蚀技术还可以获得元素及化学态深度分布信息；通过成像技术可以获得元素及化学态的面分布信息；利用微聚焦 X 射线源或电子束可以获得微区表面信息。在金属、玻璃、高分子、半导体、纳米材料、生物材料以及催化等领域有广泛应用。本仪器以 X 射线光电子能谱为主要功能，还带有俄歇电子能谱、紫外光电子能谱、反射电子能量损失谱及离子散射谱等附件功能。主要

功能特点如下：

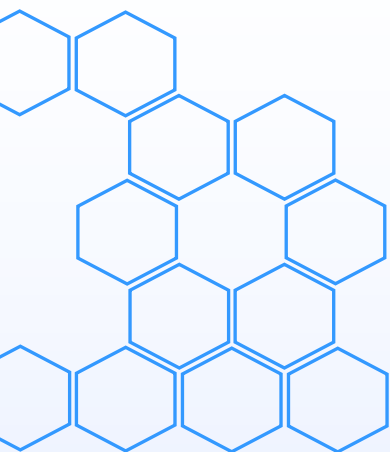
1. 常规 XPS，鉴别样品表面的元素种类、化学价态以及相对含量。双阳极 XPS，更适合用于不同的特殊过渡金属元素的研究，如催化领域。
2. 微区 XPS 分析（单色化 XPS），用于样品微区（ $>20\mu\text{m}$ ）表面成分分析，高能量分辨的化学态分析
3. 深度剖析 XPS，结合离子刻蚀技术对样品（如薄膜等）进行成分深度分布分析。通过角分辨 XPS 还可以进行非损伤成分深度分布分析。
4. XPS 成像，可以对元素或化学态进行表面面分布分析，使一些分析结果更直观。
5. 反射电子能量损失谱 REELS 技术，可实现氢元素的检测。
6. 离子能量损失谱 ISS，可实现样品表面元素信息的检测
7. 场发射俄歇 AES，可实现样品表面 100nm 尺寸下的元素信息检测。可以进行成分分析、形貌像分析及扫描俄歇像分析等。
8. 紫外光电子能谱（UPS），可以获得样品价带谱信息，对导体、半导体的能带、带隙等分析提供主要数据。还可以分析样品逸出功等。

分析测试中心动态

《分析测试中心通讯》征稿启事

《分析测试中心通讯》由分析测试中心主办，以促进测试技术的应用为理念，提供深度的科研支撑为宗旨，设置了评述、典型应用案例、测试技术及技巧、数据处理技巧、仪器的功能介绍和分析测试中心动态等栏目。为了进一步提升《分析测试中心通讯》的水平和作用，现向广大读者征稿，欢迎您的来稿，分享科研中的点滴！

联系人：丁丽萍 电话：010-62566250 邮箱：npns@iccas.ac.cn



主编： 唐亚林

编委： 关 波 向俊锋 刘 芬 刘美蓉

宗文杰 郝 项 熊少祥

编务： 丁丽萍