



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5期



分析测试中心 主办

2015年4月16日

目 录

仪器的功能介绍

一种可使用普通物镜的显微镜加热装置及系统.....	1
多晶X射线衍射仪原位变温功能介绍.....	11
500 兆核磁低温系统的功能升级.....	13

典型应用案例

MAGCIS团簇离子枪简介及应用实例	16
透射电镜电子衍射在晶体结构分析中的应用.....	21

测试技术与技巧

ESI-MS分析蛋白质非共价键复合物	27
单晶数据收集技巧之增大晶体与检测器距离.....	29
红外制样同心圆打孔器的研制.....	31

分析测试中心动态

《分析测试中心通讯》征稿启事.....	36
附：分析测试中心机组概况.....	37

仪器及功能介绍

一种可使用普通物镜的显微镜加热装置及系统

► 刘美蓉 贺强

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

在化学、材料等科学研究中,经常需要使用显微镜实时在线地观察不同温度条件下样品的微观光学特征。国内外现有的显微镜样品加热装置一般采用底部加热的方式,存在一些问题,如只能使用长工作距离物镜(物镜分辨率低)、需要载物台匹配、或有损载物台。

INTEC 公司生产的专用于显微镜的变温装置,可实现温度从零下 70℃到 250℃的连续变化,但该变温装置鉴于其自身的设计,有一个最大的不足:显微镜只可以用长工作距离物镜观察(长工作距离物镜分辨率低),一般物镜的工作距离不足以观察到样品。物镜倍数越高,工作距离越短。对于 100 倍的物镜,即使是长工作距离物镜也无法利用此变温装置找到样品。因此,这极大地限制了此变温装置的广泛使用。化学所分析测试中心光谱组有此款加热装置,但使用率一年不超过 5 次。

Tokai Hit 公司生产了一种 CO₂ 孵育装置,用来将生物样品如细胞等维持在 37℃,CO₂ 含量保持在 5%,湿度保持在 90%。这种装置非常适合做生物样品,但价格也很昂贵,操作复杂。最重要的是此装置需要有合适的载物台匹配,并不适合具有标准载物台的倒置光学显微镜。而且,对于化学类、材料类样品来说,也不需要精确控制 CO₂ 含量和湿度。

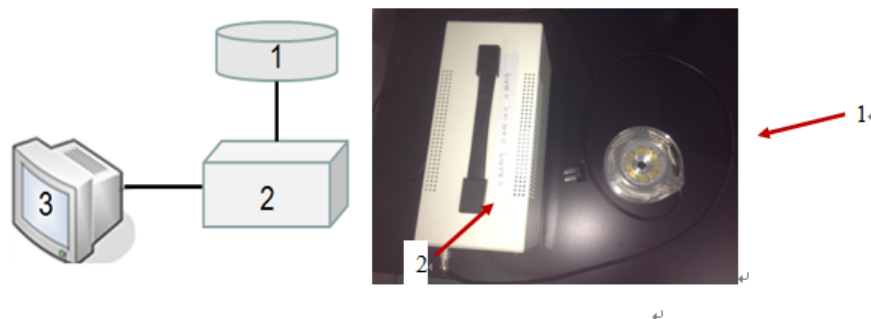
国内相关单位也研发了相应的加热装置,其主要是对样品的圆形托盘进行加热。这样虽然可以实现直接加热,但是由于圆形托盘直接与载物台连接,而载物台的材质一般都是塑料,不能承受高温。因此,长时间使用会有损载物台,进而影响载物台与样品托盘的连接。

基于现有加热方法及装置的不足,光谱组设计了一种可使用普通物镜的显微镜加热装置和加热系统,该系统可使用普通物镜、对载物台安全,并可广泛应用于具有标准载物台的倒置光学显微镜。在显微观察时,可以实时、在线地控制样

品的温度。本装置精巧简单、操作方便、反应快速，能有效地配合显微镜的工作。

加热系统

如图 1 所示，本加热系统由加热装置、控制硬件及控制软件三部分组成。加热装置放置显微镜样品皿，通过电加热调节加热装置加热温度，进而调节样品皿中样品的温度；控制硬件包括电源、信号处理模块和控制模块等，通过对加热装置中温度传感器信号的监测及控制，实现加热装置温度的调节；通过控制软件实现对控制硬件及加热装置的控制，包括信号的输入及输入、温度控制、实时显示等。



1 加热装置；2 控制硬件；3 控制软件

图 1 加热系统示意及实物图

加热装置

图 2 是加热装置的装配图，图 3 是加热装置的主件及内盖，图 4 为加热装置实物图，图 5 为样品皿实物图。如图 2 和图 3 所示，加热装置包括：外盖 1、壳盖 2、底壳 3、三个主件 4、三个内盖 5、三个石棉片 6、加热电热丝 7 和温度传感器 8。

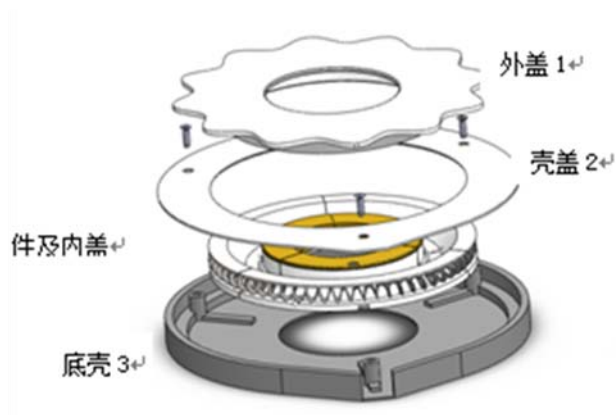


图 2 加热装置装配图

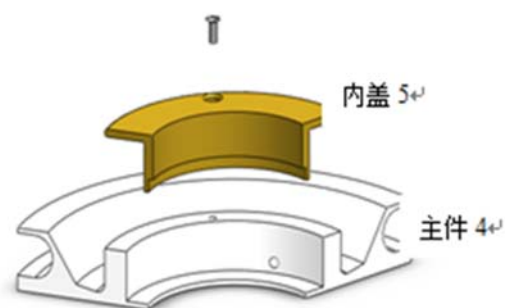


图 3 加热装置主件及内盖

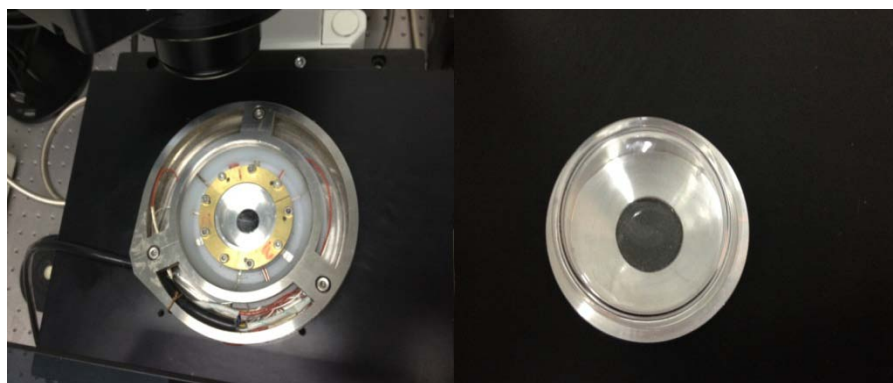


图 4 加热装置本体实物图

图 5 样品皿实物图

其中：三个主件 4 为三个完全相同的凹形三分之一圆环，其材质为绝热性较好的绝热体尼龙。这三个主件 4 组合起来构成加热装置本体的加热体壳；每一主件 4 有一个内径较小的内凹槽和内径较大的外凹槽，外凹槽的壁面呈倾斜状，与水平面成 120 度角。内径较小的内凹槽中放置有同样形状及尺寸的石棉片 6，内径较大的外凹槽中放置圆形卡簧，用于紧固三个主件 4 成一闭合圆环。并且当样品皿的尺寸不完全一致时，圆形卡簧还可对主件 4 和内盖 5 形成的内置空间进行微调。每一主件 4 底部在其中轴线处有一条窄凹槽，用于在底壳上径向滑动主件。内凹槽内壁面接近边缘处设一通线孔，用于引加热电热丝 7 和温度传感器（热电阻 pt100）8 的线。

三个内盖 5 为切面为“”形的具有一外沿的三分之一圆筒，其材质为导热性

能良好的导热体铜。每一内盖 5 的外筒壁面与一主件 4 的内凹槽壁面相贴合，每一内盖 5 的外沿用螺丝固定在相应主件 4 的内凹槽上表面上，用于固定石棉片 6，防止石棉片 6 滑落。

三个内盖 5 组合在一起后，其内部形成一容置空间，用于盛放样品皿。

放置在每一主件 4 内凹槽中的石棉片 6 的周围缠绕有加热电热丝 7，加热电热丝 7 通过电流使其发热；加热电热丝 7 里面还插有温度传感器 8；温度传感器 8 通过加热电热丝 7 与内盖 5 的外筒壁面紧贴，以确保其所测得的温度与内盖 5 的外筒壁面的真实温度最大限度地接近。加热电热丝 7 用于对放置在内盖 5 形成的容置空间内的样品皿进行加热；温度传感器 8（铂电阻）用于测量内盖 5 外筒壁面的温度，由于内盖 5 的外筒壁面与样品皿的侧壁紧贴，因此，可认为内盖 5 外筒壁面的温度与样品皿侧壁的温度相同。

底壳 3 呈圆筒型，中间有一个比样品皿直径大几厘米的圆孔，周围均匀分布三个窄轨道，与主件 4 底部的窄凹槽相契合，使三个主件可以在底壳上径向滑动。与三个窄轨道相连的是三个螺孔，与壳盖 2 的三个螺孔通过螺丝相契合，用于整合壳盖 2 和底壳 3。因此，底壳 3 通过三个窄轨道整合三个主件 4 与三个内盖 5，通过三个螺孔整合壳盖 2。

壳盖 2 表面均匀分布三个螺孔，与底壳 3 的三个螺孔通过螺丝相契合。壳盖 2 内周还设有螺纹与外盖 1 的螺纹相契合。

外盖 1 内周设有螺纹与壳盖 2 的螺纹相契合，壳盖 2 螺纹数要少于外盖 1 的螺纹数。外盖 1 与壳盖 2 通过螺纹契合的过程中，逐渐将三个主件 4 的外凹槽壁面通过径向向外推，三个主件 4 沿着底壳 3 的窄轨道向外周移动，实现了样品皿的松卸，方便取放样品皿。外盖 1 的四周为梅花型，方便外盖 1 与壳盖 2 的螺纹契合。

加热电热丝 7 的外接线与温度传感器 8 的外接线均与电源和信号处理模块连接。

主件 4 选用导热性差的绝热体尼龙，这样就可以减少热量损失，加速热量向样品皿的传递，降低加热装置外壁的温度，确保载物台的安全；外盖 1、壳盖 2、底壳 3 选用易于加工的材料不锈钢。

样品皿用铝和玻璃制备，与 confocal 皿相似，放置在内盖 5 形成的容置空间

内，与内盖 5 的三个外筒壁面紧密贴合。样品皿有一个石英盖，从而形成一个密闭空间，热量不易散发，有利于降低样品皿壁面和样品室的温度梯度。样品皿可放置固体、液体、粉末，还可供培养细胞等。

温度校正实验

研发的显微镜加热装置采用四周加热的方式，样品皿壁面温度通过温度传感器 pt100 热电阻直接测定。样品皿壁面温度与样品室或样品溶液温度有一定的差异，在室温恒定的情况下，样品皿壁面温度与样品室或样品溶液温度有一一对应关系。样品室或样品溶液温度用另一 pt100 热电阻测定。图 7 为室温 25℃，100X 油镜下显微镜在线测试的样品皿壁面温度与样品室温度校正曲线，当样品为固体、薄膜时采用这个校正曲线。图 8 为室温 25℃，100X 油镜下显微镜在线测试的样品皿壁面温度与样品溶液温度校正曲线（溶液为 4ml 水），当样品处于溶液中时，如细胞，采用这个校正曲线。温度关系点对点载入程序中，两点之间未测量的温度通过两点之间的直线关系计算对应温度。因此当设定样品需要加热的温度，系统会自动得知样品壁面需要加热的温度。

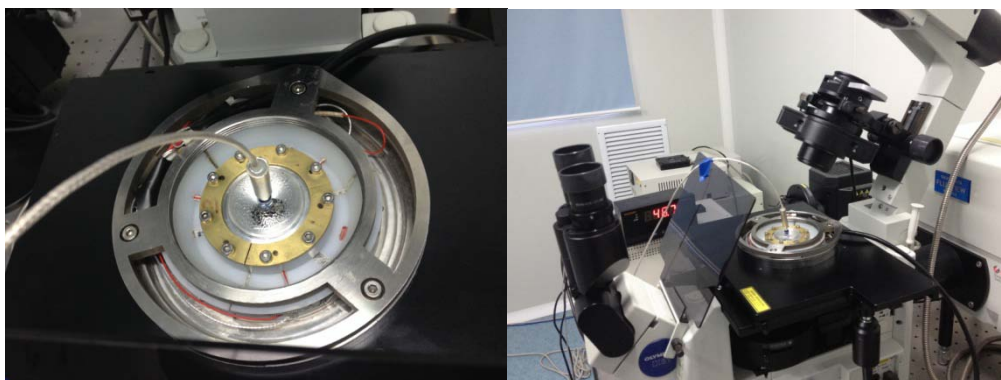


图 6 温度校正实验（校正样品皿壁面温度与样品室温度或样品溶液温度关系）

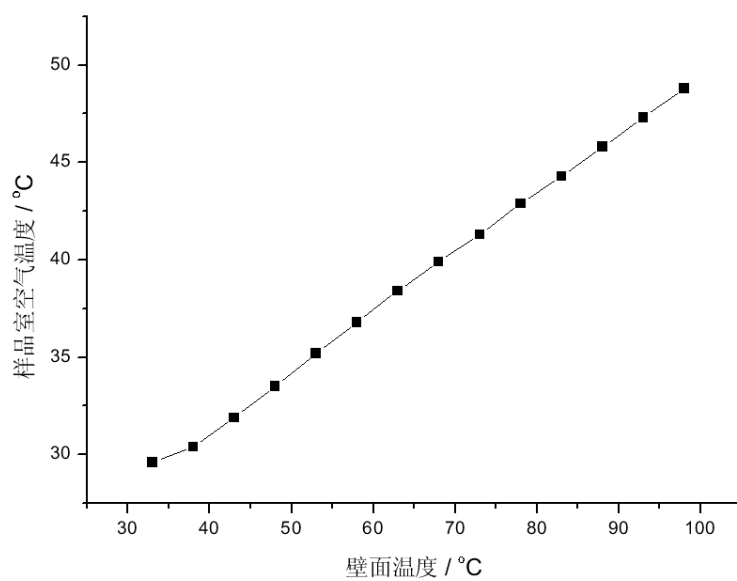


图 7 样品皿壁面温度—样品室空气温度校正曲线
(测试条件：室温 25℃，100X 油镜，显微镜在线测试)

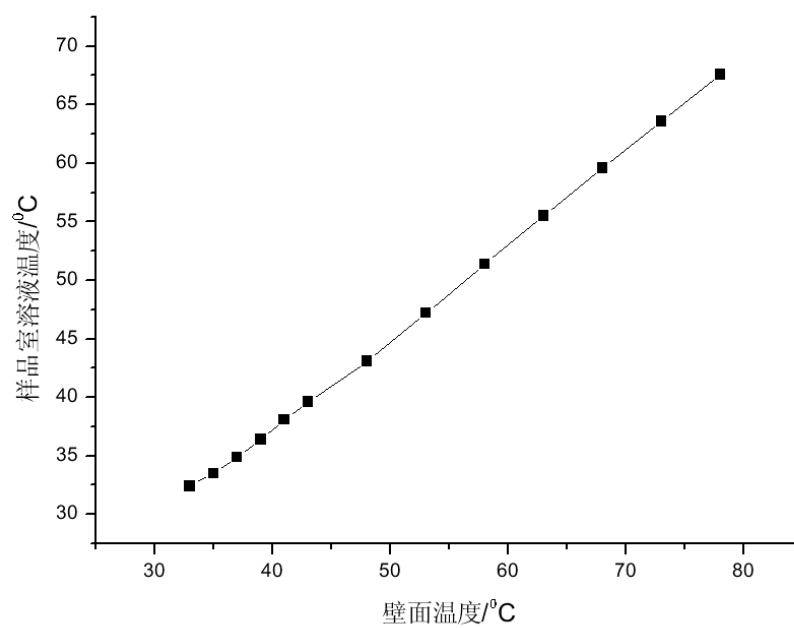


图 8 样品皿壁面温度—样品室溶液温度校正曲线
(测试条件：室温 25℃，100X 油镜，显微镜在线测试)

控制系统及软件

光谱组还研发出一套维持样品皿温度恒定的加热系统，控制原理如图 9 所示，该加热系统包括：温度传感器、信号处理模块和控制模块。信号处理模块包括数据采集卡、固体继电器、温度变送器和周波控制器。控制模块主要由 PC 中的温度采集控制程序组成，控制模块对监测到的温度传感器信号判断并处理，实现温度调节操作。

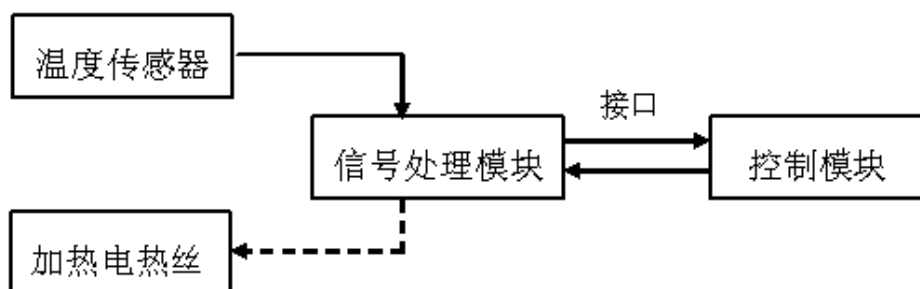


图 9 加热系统控制原理图

具体来说，控制系统硬件包括温度传感器、温度变送器、数据采集控制卡、电源、放大模块等，实物如图 10 所示。本系统中使用的温度传感器是铂电阻温度传感器 PT100，电阻温度系数为 $3.9 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ 。温度变送器可将 PT100 铂电阻温度感受器的输出信号转换为 0-10V 标准电压信号供 USB2833 数据采集控制卡使用。该变送器具体参数为：0-200 $^{\circ}\text{C}$ ，0-10VDC,电源是 24VDC。数据采集控制卡是计算机与外部世界联系的一个桥梁，是获取信息的重要途径。本控制系统采用北京阿尔泰科技发展有限公司生产的 USB2833 型号数据采集控制卡。控制系统的核心控制软件通过 PC 电脑控制加热，系统采取 USB 通信，要求 PC 支持 USB 接口，并且操作系统支持驱动程序和控制软件。经过测试，本控制系统采用的操作系统为 Windows XP。

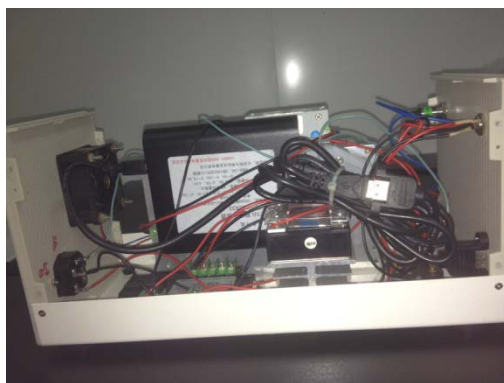


图 10 控制系统硬件内部构造图

温度传感器 8 用于测量得到放置在内盖 5 形成的容置空间内的样品皿侧壁的温度，并将测量得到的温度信号发送给与其连接的信号处理模块；该温度信号经过信号处理模块的信号处理后通过 USB 接口传输到控制模块，以产生响应于该温度信号的温度控制指令。其中，信号处理包括信号放大和/或 A/D 转换等处理；温度控制指令通过接口返回到信号处理模块，信号处理模块根据收到的温度控制指令实时调节加热装置的加热功率，即调节加热装置中的加热电热丝 7 的加热功率。通过上述快速反馈调节和控制的过程，使得能够维持样品皿的温度恒定。图 11 为控制软件界面。

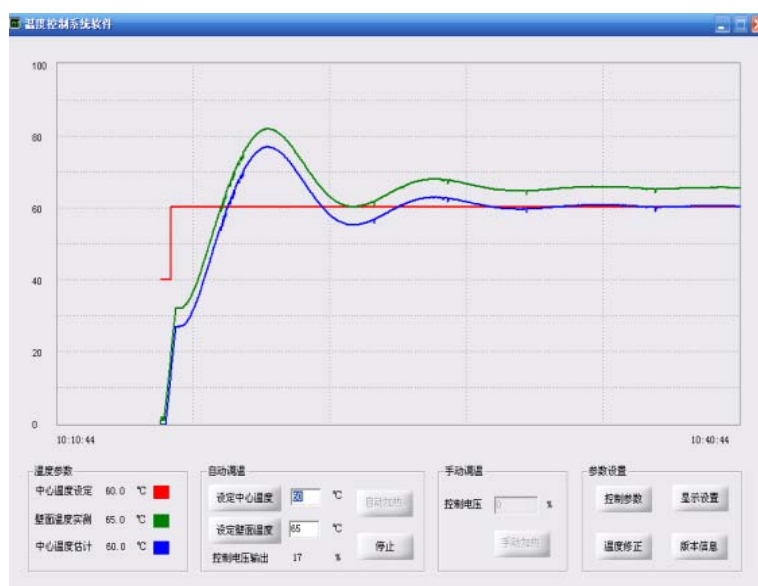


图 11 控制软件界面

加热装置的应用

不同于传统的底部加热方式，将四周加热方式应用到显微镜加热装置中，可大大降低加热装置的高度，因此使用该加热装置时可使用普通物镜（包括油镜）进行观察，不需要使用长工作距离物镜，可提高分辨率。另外，此加热装置可直接放置在倒置光学显微镜的标准载物台上，不需要专门的载物台匹配，大大扩大了其应用范围。现在活体分析化学学院重点实验室、光化学学院重点实验室、有机固体院重点实验室，高分子物理与化学国家重点实验室都有用户使用我们的加热装置做实验，每周都有用户使用，现已累计使用 60 多次。图 12-14 即是用我们自主研制的显微镜加热装置为所内课题组做的实验，使用 100X 油镜，NA=1.40。图 12 发现用特殊染料标记过的细胞，其荧光随温度的增加而增强，为细胞体内温度的测量提供了一个强大的工具；图 13 表明当温度从室温增加到 38℃时，非荧光物质开始聚集，聚集过程中会夹杂少量的荧光物质，但荧光物质在非荧光物质聚集体外更多，可用来研究温度变化对纳米尺度物质聚集状态的影响；图 14 展示了 Hela 细胞在不同温度下的荧光成像，可用于细胞内温度的检测。

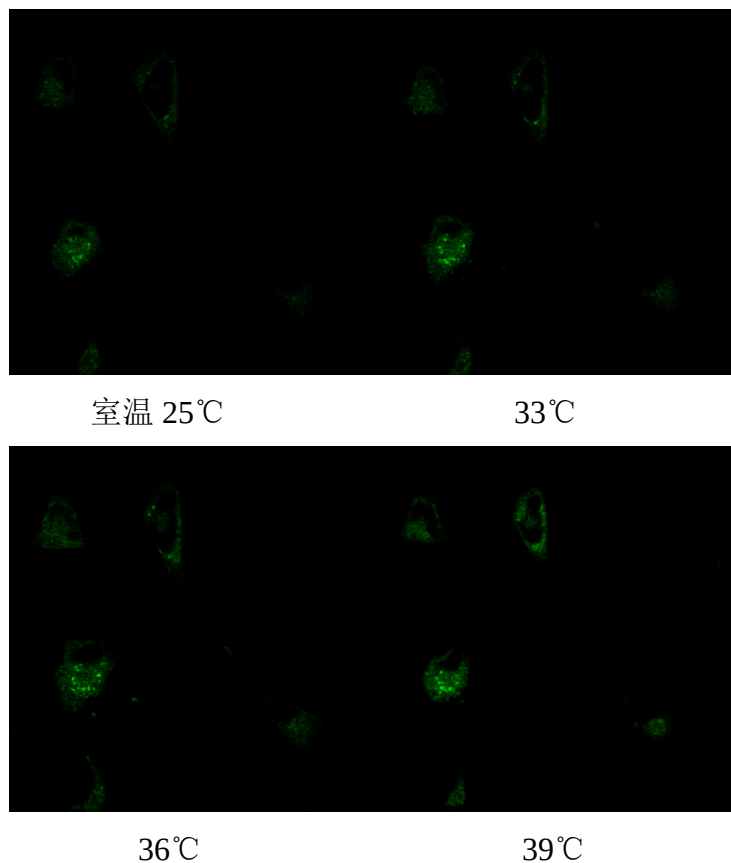
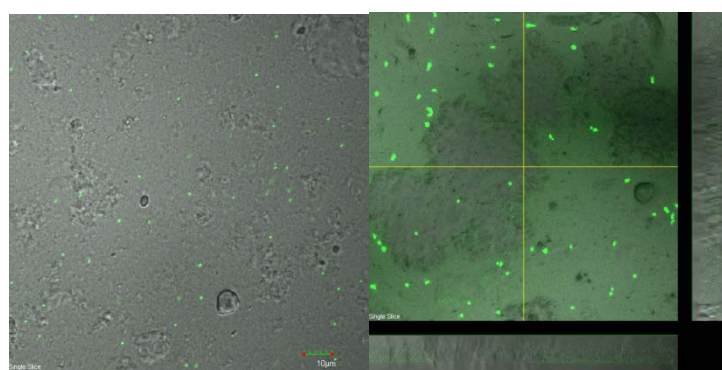


图 12 细胞内荧光温度探针在不同温度时的荧光强度变化（100X 油镜，NA=1.40）



室温 25°C

38°C

图 13 纳米尺度物质随温度变化聚集状态的变化 (100X 油镜, NA=1.40)

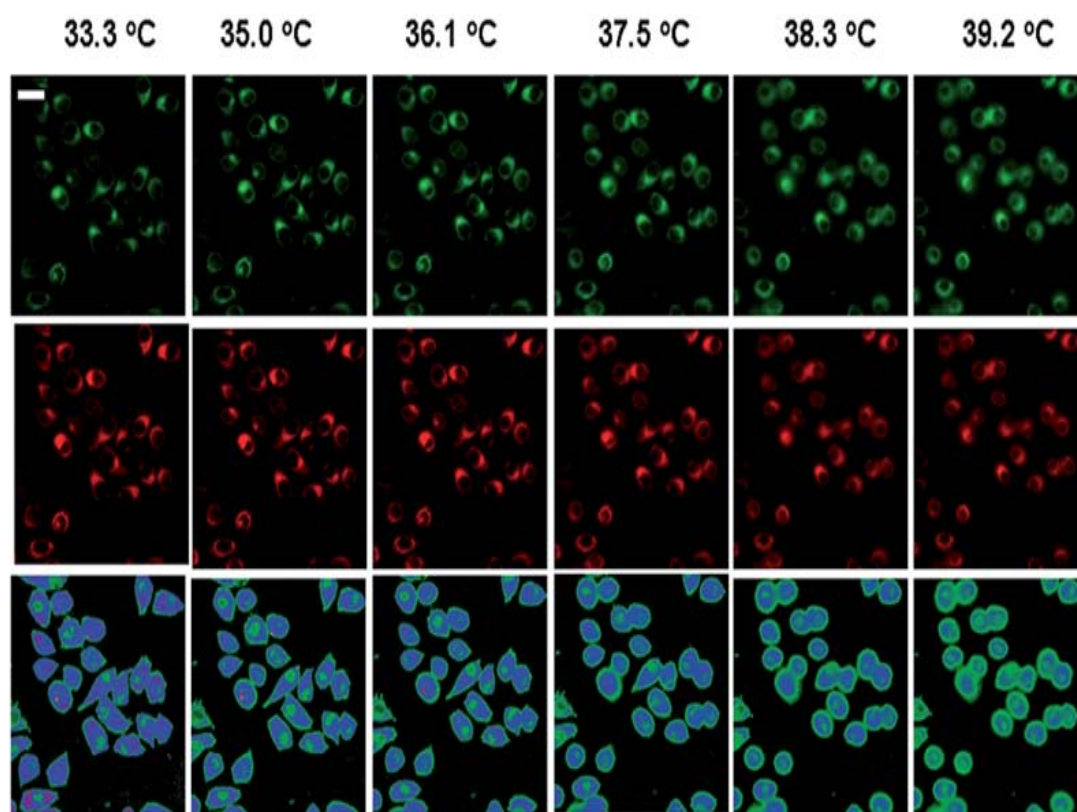


图 14 HeLa 细胞在不同温度的荧光图像 (100X 油镜, NA=1.40)

参考文献

1. 一种显微观察中维持载物皿温度恒定的加热装置和系统, 专利号:
ZL201310029469.3

2. Intracellular temperature sensing by a ratiometric fluorescent polymer thermometer. *J. Mater. Chem. B*, 2014, 2, 7544–7550

多晶 X 射线衍射仪原位变温功能介绍

► 孙 杨

(分析测试中心 X 射线衍射组 Tel: 010-62658187

Email: sy0471103@iccas.ac.cn)

2012 年分析测试中心购置了荷兰帕纳科 (PANalytical) 公司型号为 EMPYREAN 的多晶 X 射线衍射仪 (见图 1), 主要用于测试多晶样品, 包括粉末、块体和薄膜等样品的 X 射线衍射图谱。



图 1 配备有变温台的多晶 X 射线衍射仪

该仪器配备固定靶 X-射线发生器, 阳极为 Cu 靶类型, 标准测试功率为 1.6kW (40kV X 40mA); 入射光路配备了发散光, 发散角度由狭缝控制产生; 衍射光

路配备防散射狭缝和 Ni 片单色器；检测器型号为 PIXcel^{1D}，该检测器属于半导体阵列检测器，单个像素尺寸为 55 μ m X 14mm，单个像素最大计数率为 25Mcps，整个检测器尺寸为 14mm X 14mm，全程最大计数率为 6Gcps，由于测角仪半径为 240mm，所以整个检测器在 2Theta 方向的张角为 3.3°。该衍射仪的测试方式有 4 种：

1. Theta/Theta 联动对称扫描
2. 单独 Omega 扫描
3. 单独 2Theta 扫描
4. 静态照相， $\Delta 2\text{Theta} = 3.3^\circ$

由于该仪器配备了 Anton Paar 公司的 HTK 1200N 型变温样品台（见图 2），因此，除了可以测试室温空气气氛下的 X 射线衍射图谱外，还可以测试原位变温情况下的 X 射线衍射图谱。目前该变温样品台能够提供的变温条件为：测试温度范围为 25℃ ~1200℃，升温最大速率 150℃/min，降温最大速率-50℃/min，测试环境包括真空、空气和惰性气体；样品台材质为刚玉，待测样品需提供 TGA 测试结果，粉末样品用量体积 = $\pi \times 7.5^2 \times 1\text{mm}^3$ ，带基板的样品要求剪切成 $\leq 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ ，厚度 $\leq 2\text{mm}$ 。虽然该仪器目前的变温范围仅局限于室温到高温，但是如果有大量低温测试需求，则可以购置低温样品台，并将其整合到衍射仪上，从而拓展变温范围。

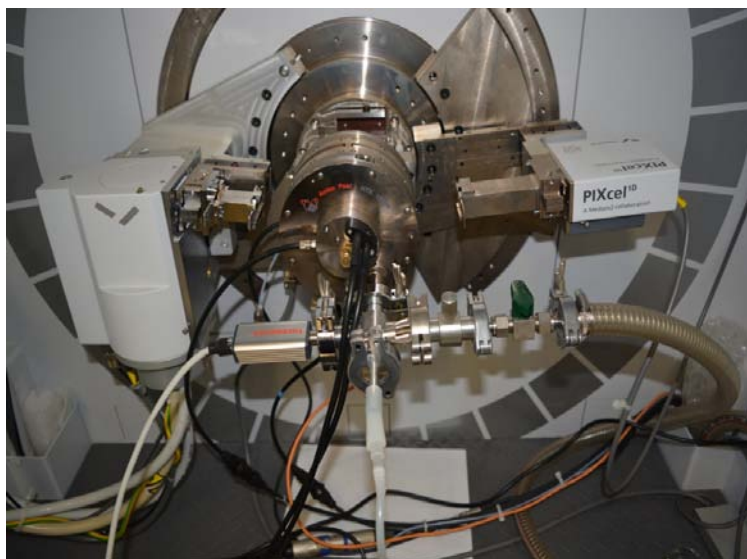


图 2 HTK 1200N 型高温样品台装配在多晶 X 射线衍射仪上

原位变温 X 射线衍射测试可以实时监测样品在不同温度、不同气氛下的结晶情况（见图 3）。通过对衍射图谱的分析可以得到相关条件下样品的晶面间距、半峰宽以及晶粒尺寸等随温度变化的信息，从而研究样品的相变规律和结晶变化规律等。

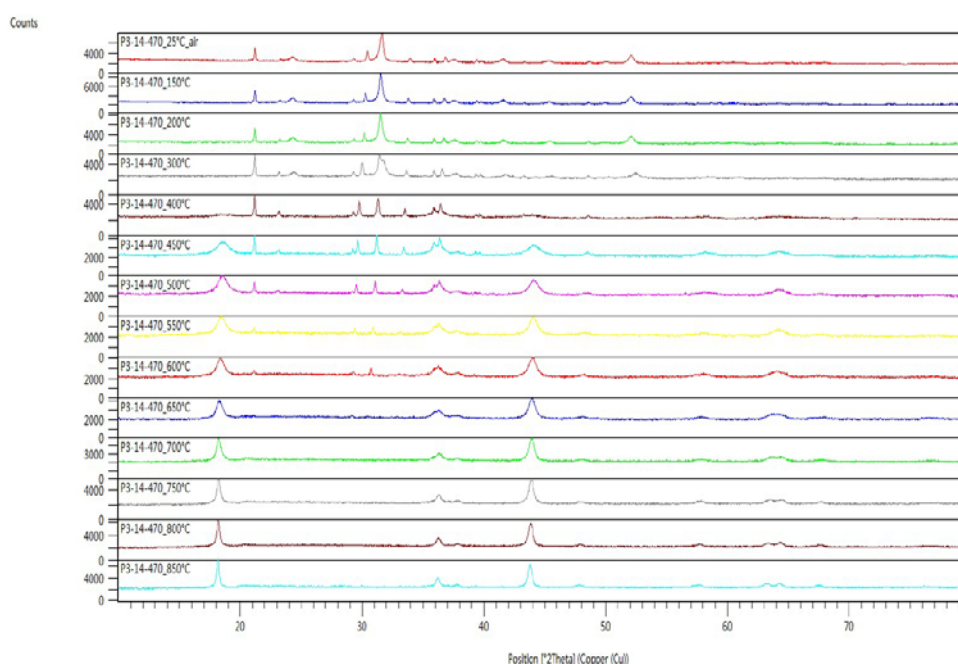


图 3 变温 X 射线衍射图（取自郭玉国组石吉磊实验测试数据）

500 兆核磁低温系统的功能升级

► 向俊锋

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

核磁共振谱除了应用于静态分子结构的指认外，还可以用于检测分子内和分子间的动态过程，如局部双键的受阻旋转、交换、活泼中间体、环的翻转和价键异构现象。通过测量这些过程随温度的变化，还可以得到热力学参数 $\Delta G^\#$ 、 $\Delta H^\#$

和 $\Delta S^\#$ 。该方法广泛用于超分子、有机化学的结构研究。化学所在这方面的工作开展很早，但是在最近几年中相关测试呈现日益增加趋势。早期低温实验的主要办法是利用高纯氮通过与液氮桶中的液氮进行热交换，氮气冷却后进入到探头，它与探头中的加热附件相配合，能够实现 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 到室温的温度变化。由于高纯氮气主要是通过钢瓶来提供，低温实验一般时间都非常长，有时甚至一整天都在做低温实验，这就要求有不间断的氮气供应，中间还需不断地更换氮气钢瓶，这就对长时间的低温二维实验产生不好的影响。鉴于目前市场上已经出现了液氮自蒸发的低温装置，在密封的液氮桶中通过热电偶加热液氮，产生氮气。由于氮气本身就在液氮桶中，它从液氮桶出来温度接近于液氮温度。我们把它引导到探头中，与核磁探头中的热电偶相互配合，就能实现低温变温测试功能。与热交换的方法相比，自蒸发方式的氮气直接源于液氮桶，只要液氮桶中液氮没有用完，就能源源不断提供低温氮气，这就省去了使用大量氮气钢瓶的问题，而且还节约了课题组的科研成本（所内高纯氮 68 元/瓶，液氮 3.5 元/升）。据估算，用 25 升液氮桶做普通低温实验能够维持十二小时以上。这显然能够满足所内的日常低温测试。鉴于此，我们在原有的低温附件上进行了改进，使之能够满足新谱仪的要求。



图 1 热交换式（左）和自蒸发式（右）低温装置照片

在改进过程中我们设计了用四氟材料保护接口以实现更好的低温特性，但是

发现市售的各种胶，如快干胶、502 胶、万能胶以及哥俩好胶等都无法长期在低温条件下正常工作，最后使用高技术实验室张志杰研究员课题组研制的功能胶解决了问题。目前该装置已经正常工作了近一年。我们特别感谢张志杰老师课题组对核磁实验室工作的支持。

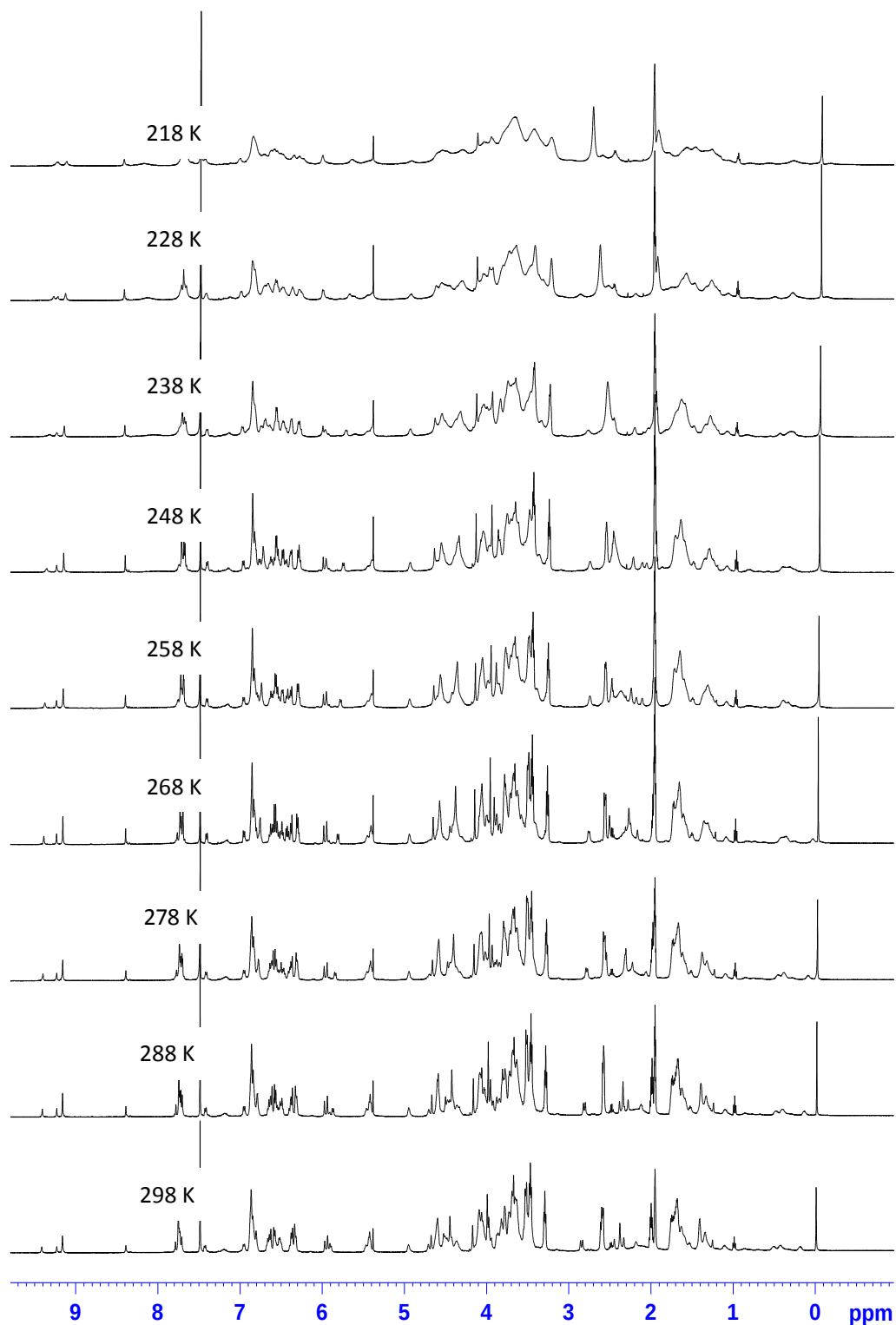


图 2 主客体化合物在不同温度条件下的核磁谱（变温氢谱，500MHz）

从图 2 可以看出, 温度改变时, 核磁谱发生了明显变化。当温度低于 238 K 时, 核磁峰明显增宽, 这是由于分子运动在低温下变慢造成 T2 弛豫加快所致。整个实验中应用了研制的自蒸发式低温装置, 该装置使用张志杰研究员课题组研制的低温胶, 性能稳定。

典型应用案例

MAGCIS 团簇离子枪简介及应用实例

► 赵志娟

(光电子能谱组 Tel: 010-62553516 Email: zhaozj@iccas.ac.cn)

深度剖析作为 XPS 应用中的一项重要技术在不同研究领域有着越来越多的应用需求, 如研究各种材料的镀层, 有机/无机材料的界面, 检测生物器件上等离子沉积镀层以及研究 OLED 和太阳能电池等。目前, 化学所分析测试中心的 XPS 仪器配备的都是传统的单原子离子源, 即使用 Ar^+ 作为溅射粒子, 一直以来都用作层状材料的深度剖析, 分析不同深度范围内元素及化学态的变化。然而, 单原子离子源在对有机材料和聚合物材料进行溅射时存在很大的缺陷, 很容易造成材料分子结构的破坏, 或者引起表面元素化学态的变化, 这些都会影响 XPS 数据的解析, 甚至可能出现误分析。

为了解决这一问题, 满足所内各课题组研究的需求, 对传统刻蚀技术及配件进行升级改造十分必要。Thermo 公司的 MAGCIS 团簇离子枪可以实现传统单离子模式和气体团簇离子源模式的双切换, 既能满足无机材料的深度剖析, 又可以对有机材料表面进行刻蚀或清洁, 这在很大程度上提高了 XPS 深度剖析技术的应用范围。

相关仪器配件及基本构造如图所示。图 1 为 MAGCIS 团簇离子枪及其基本工作原理, 同一离子源可实现单离子束流 (200eV-4keV 可调) 和团簇束流 (最

大可达~2000 原子，以 1eV 步长调节）。

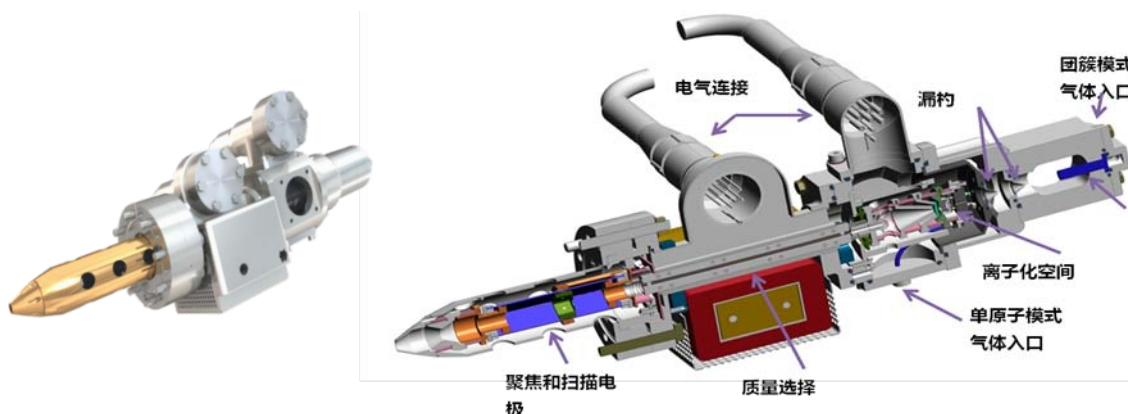


图 1 MAGCIS 团簇离子枪及其基本工作原理

MAGCIS 团簇离子枪适用于 K-Alpha, Theta Probe 和 ESCALab 250Xi 型号的电子能谱仪。对于 ESCALab 250Xi 电子能谱仪，其相关配件如图 2 所示。

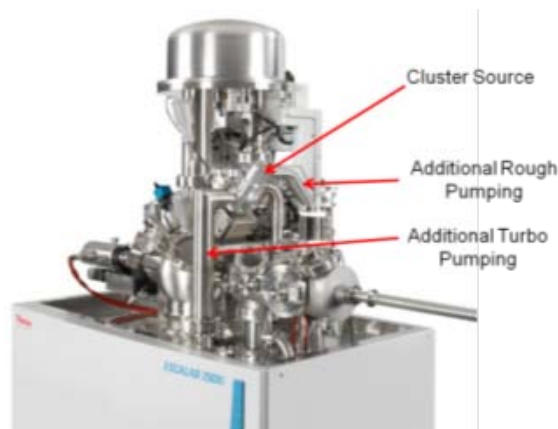


图 2 团簇离子枪适用的 XPS 仪器及相应配件

团簇离子源对材料表面的损伤基本可以忽略，其重要原因是在保持离子束具有足够的能量来剥离原子层的同时将电荷和能量分散到整个团簇，从而大大减弱了团簇和表面碰撞时转移到材料表面的能量，因此使材料表面的损伤降低到极小，以致我们得到的 XPS 数据能准确反映材料表面的本征化学性质。

下面具体介绍几个 MAGCIS 团簇离子枪在不同材料领域的深度剖析实例。

1、无机氧化物薄膜的刻蚀（常见问题：刻蚀引起还原、择优溅射）

以 Ta_2O_5 为例，哪怕很低能的 Ar^+ 离子溅射清洁都会使大量的 Ta_2O_5 被还

原，这种刻蚀引起的还原现象在很多无机氧化物的刻蚀中都会出现，如 TiO_2 ， CuO ， CeO_2 等。图 3 是使用 Ar^+ 和团簇离子束清洁样品表面之后 Ta_2O_5 Ta4f 的对比谱图，我们可以看到在使用单原子离子源时，即使清洁的时间很短，氧化物的还原也比较严重，而且这种还原效应会随刻蚀时间的增加而增大。当使用氩团簇离子束清洁样品则没有出现明显的还原现象。

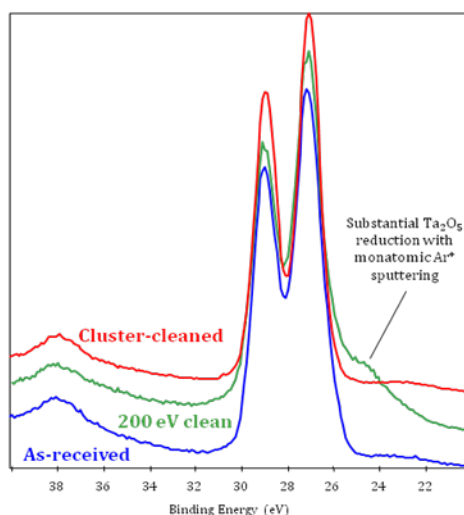


图 3 使用 Ar^+ 和团簇离子束清洁 Ta_2O_5 样品表面的 Ta4f 谱图

另外，从 XPS 的定量结果（表 1）也可以明显的看到，使用团簇离子束清洁样品后，表面 Ta 元素仍然都是以纯氧化物的形式存在，而即使使用很低能量（200eV）的 Ar^+ 清洁表面，也造成了 Ta_2O_5 大约 29.6% 的还原。

表 1 为使用 Ar^+ 和团簇离子束清洁 Ta_2O_5 样品表面后的 Ta 元素不同化学态的百分含量。

表 1 Ta 元素不同化学态的百分含量

Cleaning method	Ta 4f oxide	Ta 4f reduced
None	100	-
Cluster ions	100	-
200 eV monatomic	70.4	29.6

2、聚合物材料的深度剖析（常见问题：溅射损伤，即引起化学结构的变化）

以 Teflon 为例，在用传统单原子离子源溅射清洁材料表面时造成 C-F 化学键的破坏，如图 4a 所示，随着溅射时间增加，表面污染 C 基本消失，同时 C-F

键的强度逐渐减小,说明 C-F 化学键已经被破坏,这种情况使得我们无法准确分析谱图。当使用 MAGCIS 团簇离子源来清洁聚合物的表面(见图 4b),在清除污染碳的同时,C-F 键的强度基本不变,即没有造成 C-F 键的破坏,可以实现表面敏感 XPS 检测。

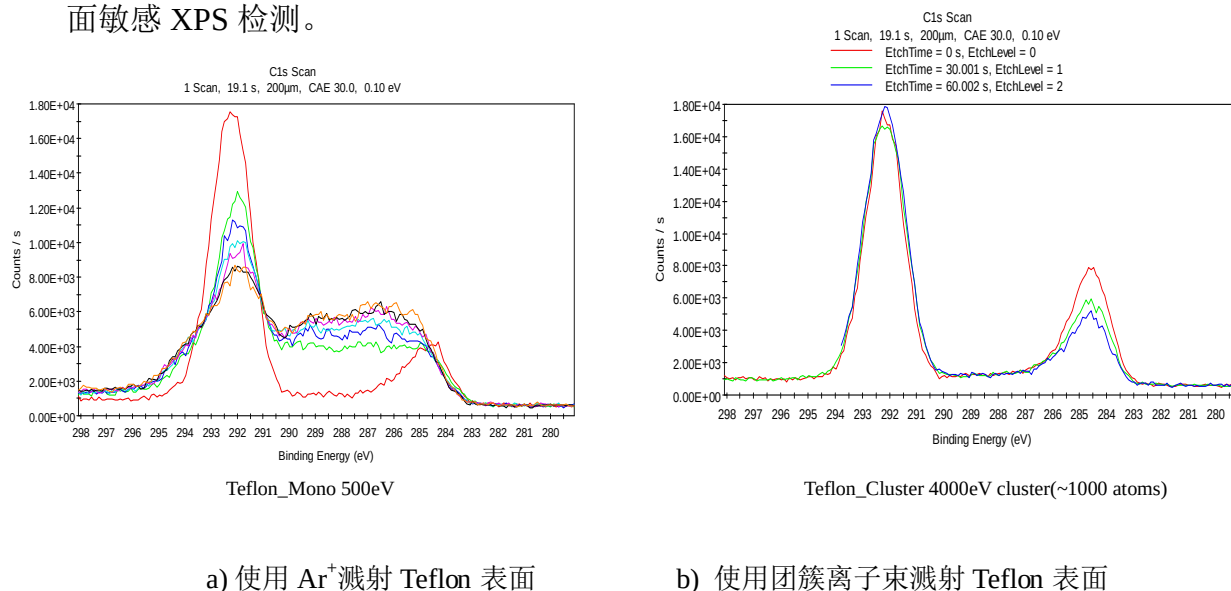


图 4 溅射清洁 Teflon 表面的 C1s 谱图

MAGCIS 团簇离子源的这种无损表面清洁作用同样可以应用到 UPS 样品的表面清洁。因为 UPS 测试对样品要求非常苛刻,首要条件是样品必须导电性非常好(目的是消除测试过程中表面荷电积累对测试结果的影响),而样品表面的污染程度,粗糙度,膜的均匀性,连续性以及薄膜的厚度等都会对 UPS 测试造成一定的影响。对于表面存在污染的样品,污染层既会引起数据的偏差,也会掩盖一些重要的结构信息,例如价层的精细结构。如果比较关心材料价层的结构信息,就需要借助 MAGCIS 团簇离子源的无损清洁技术。图 5 是使用 MAGCIS 团簇离子源清洁前后不同材料 UPS 所测价层的对比谱图,其中红色实线的谱图为清洁前的价带谱,蓝色虚线的谱图为清洁后的价带谱,两者对比我们可以看到,清洁后价层的精细结构清晰显现。

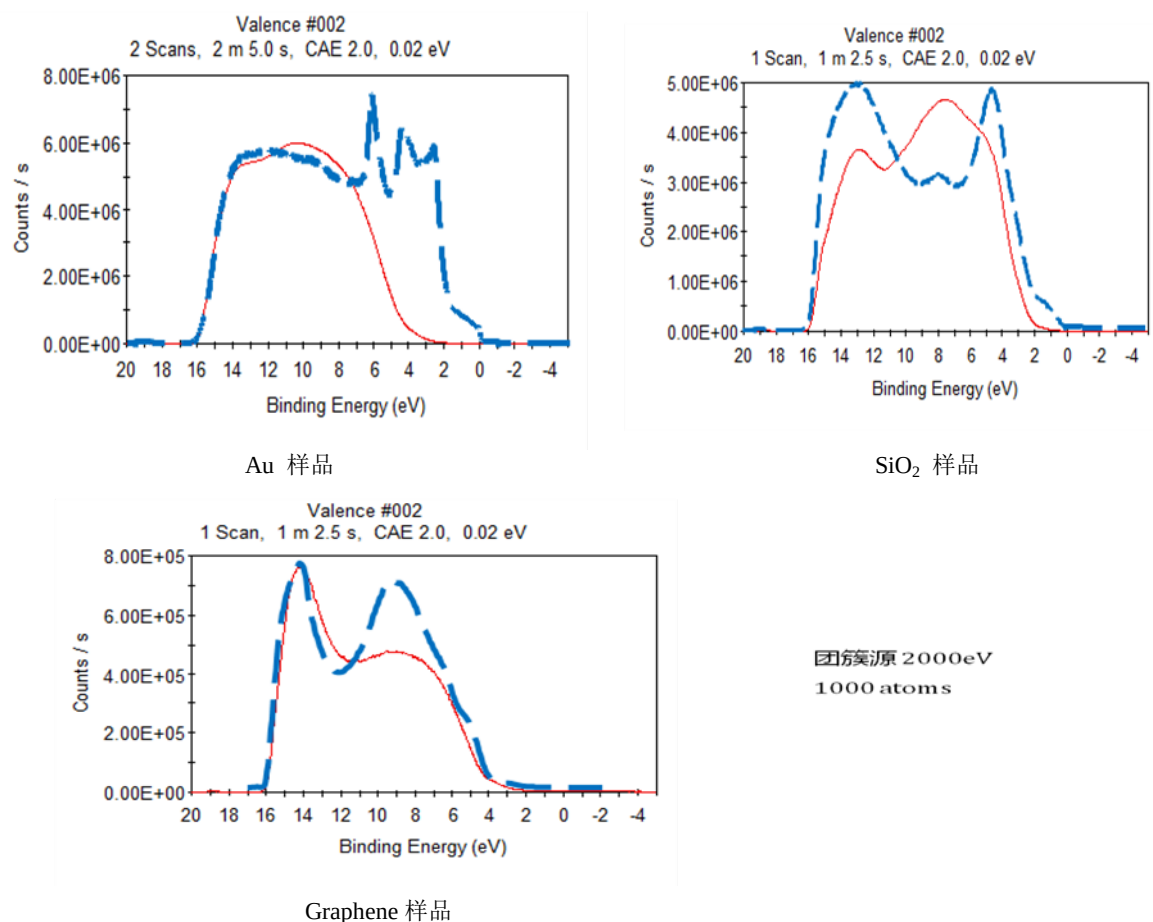


图 5 使用 MAGCIS 团簇离子源清洁前后不同材料 UPS 所测价带的对比谱图

(红色实线为清洁前, 蓝色虚线为清洁后)

3、有机材料的深度剖析（常见问题：溅射损伤）

以铜酞菁场效应晶体管 CuPc/SiO₂/Si (FET 器件) 为例, 传统刻蚀模式下研究有机层的化学组分和化学态以及有机/无机界面层的界面化学很困难, 因为单原子离子源溅射会破坏有机分子的结构。这种情况下可以使用 MAGCIS 和单原子离子源结合的方法来实现有机层和界面层的剖析(如图 6 所示): 先用 MAGCIS 剖析 SiO₂/Si 层上的铜酞菁层, 当表面有机层被剥离完毕时, 切换到单粒子模式继续刻蚀无机 SiO₂/Si 层, 从而实现对表面及界面层的高效分析。

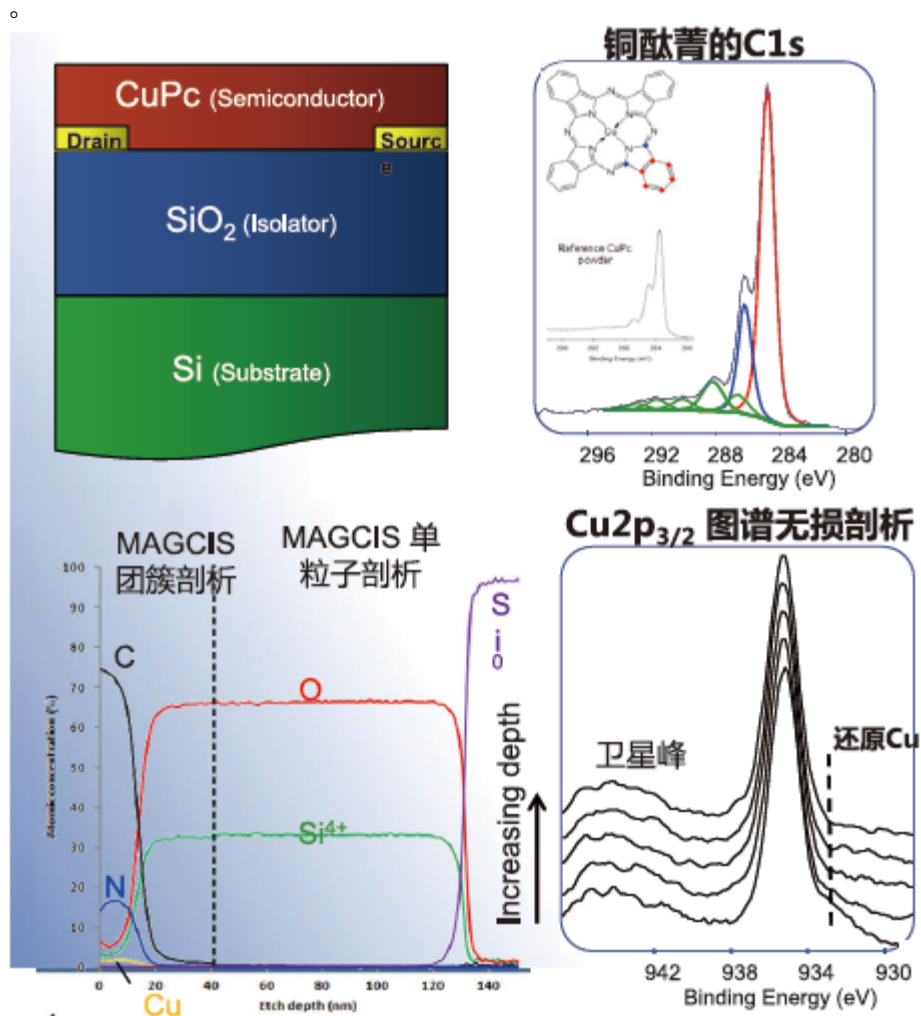


图 6 使用团簇和单原子离子源联合深度剖析有机 FET 器件

透射电镜电子衍射在晶体结构分析中的应用

► 关波

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

晶体材料由于具有有序结构而表现出许多独特的性质,成为特定的功能材料,制成器件广泛应用于微电子、自动控制、计算通讯、生物医疗等领域。功能晶体

材料的微观结构决定其性能,因此对其微观结构的解析一直是科学研究的热点之一。研究晶体结构通常的方法是 X-射线单晶衍射技术(SXRD, Single crystal X-ray diffraction)和 X-射线粉末衍射技术(PXRD, Powder X-ray diffraction),科学家们应用此两项技术已经解析了数目非常庞大的晶体结构。然而 X-射线衍射技术对于解析的晶体大小有限制,即使是应用同步辐射光源也只能解析大于微米级的晶体,无法对纳米晶体的结构进行解析。相对于 X-射线,电子束由于具有更短的波长以及更强的衍射,因此电子衍射应用于纳米晶体的结构分析具有特别的意义,透射电镜不仅可对纳米晶体进行高分辨成像而且可进行电子衍射分析,已成为纳米晶体材料不可或缺的研究方法,包括判断纳米结构的生长方向、解析纳米晶体的晶胞参数及原子的排列结构等。

1、判断已知纳米结构的生长方向

在研究晶体结构时,很多情况下需要判断其优势生长面及生长方向,尤其是纳米线、纳米带等。晶体的电子衍射图是一个二维倒易平面的放大,同时透射电镜又能得到形貌,分别相当于倒易空间像与正空间像,正空间的一个晶面族(hkl)可用倒空间的一个倒易点 hkl 来表示,正空间的一个晶带[uvw]可用倒空间的一个倒易面(uvw)*来表示,对应关系如图 1 所示,在透射电镜中,电子束沿晶带轴的反方向入射到晶体中,受晶面族($h_1k_1l_1$)的衍射产生衍射斑($h_1k_1l_1$),那么衍射斑与透射斑的连线垂直于晶面族($h_1k_1l_1$),据此可判断晶体的优势生长面及生长方向。具体的方法是:首先拍摄形貌像,并且在同一位置做电子衍射,在形貌像上找出优势生长面,与电子衍射花样对照,找出与透射斑连线垂直于此晶面的透射斑,并进行标定,根据晶面指数换算出生长方向。如图 2 所示是判断一维纳米线的生长方向,首先对电子衍射进行标定,纳米线的优势生长面为与纳米线垂直的面,在电子衍射图上找出与此面垂直的透射斑与衍射斑的连线,确定优势生长面是(0-11)面,由于该物质是四方晶系,根据四方晶系的正倒易转换矩阵,将(0-11)面转换为生长方向[0-12]。

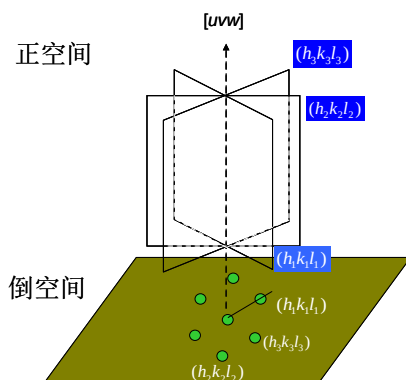


图 1 晶带正空间与倒空间对应关系图

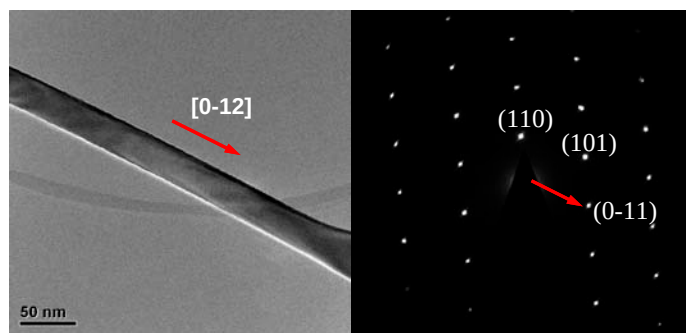


图 2 某金属氧化物一维纳米线的透射电镜及电子衍射图

2、手动解析纳米晶体的晶体结构参数

如前所述，一张电子衍射图代表一个晶带轴的倒易点阵，只能得到晶体结构二维的信息，如果让晶体沿某一特定晶带轴旋转，获得一系列的电子衍射花样，即可得到多个晶带轴的倒易点阵，根据这些电子衍射花样和倾转角可以重构出三维的倒易点阵，从而可以确定未知结构所属的晶系和晶胞参数。特定晶带轴一般选择最密排的点，有可能对应晶体的单胞参数，另外，在旋转晶体时是通过透射电镜的双倾台在两个相互垂直的方向上进行旋转，使晶体从一个晶带轴到另外一个晶带轴，最终的旋转角由两个方向的转角合成。例如，用此方法对实验室合成的氧化锌纳米线的晶体结构进行确定，首先在不倾转的情况下得到正带轴的一张电子衍射花样，然后在保持密排点不动的情况下，旋转晶体，依次转到另外三个正带轴如图 3 所示，并通过 X, Y 倾转的角度合成出空间旋转角；如图 4 所示，以密排点阵为横坐标，分别旋转相应的角度做线，然后分别量出密排点阵与相邻点阵之间的倒易距离，据此距离在对应的线上画出对应的倒易点阵点，根据对称性画出其他点阵点，即重构出了氧化锌的三维倒易点阵；由倒易点阵的六次对称性可判断此纳米线为六方晶系，通过进一步计算得到其晶胞参数为 $a=3\text{\AA}$, $b=3\text{\AA}$, $c=5\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。

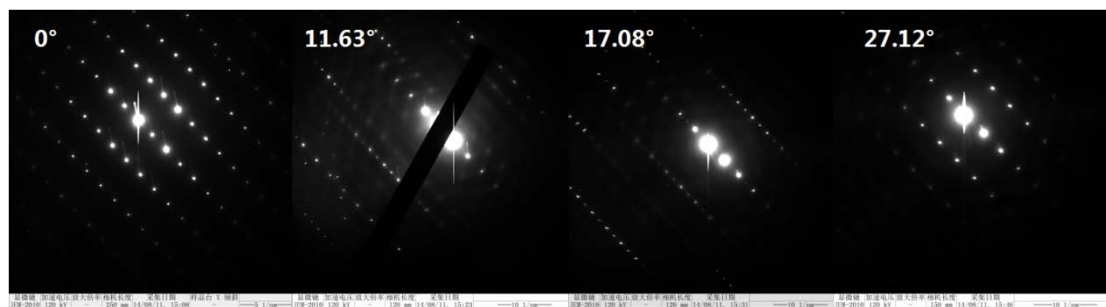


图 3 氧化锌纳米线不同晶带轴的电子衍射花

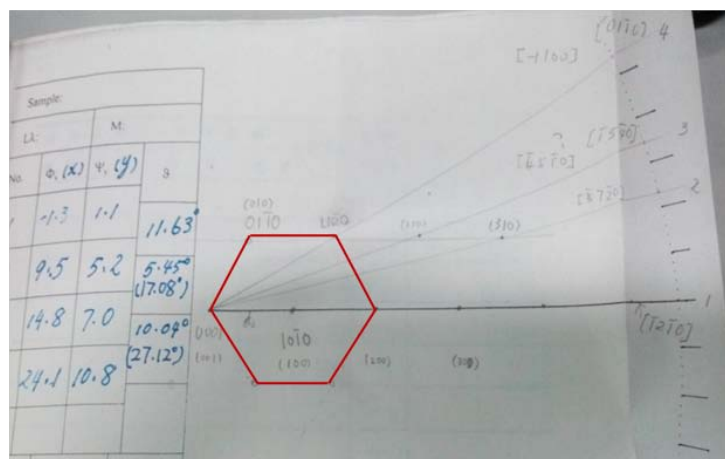


图 4 氧化锌纳米线三维倒易空间的重构

此种方法需要手动倾转样品，两个方向配合转到正带轴，在旋转过程中要将样品移回原位，因此需要操作者有足够的经验，而且要花费一定的时间，对于不耐电子束辐照的样品如有机晶体很难得到足够多的正带轴的电子衍射花样。另外，由于手动得到的衍射花样数量有限，且有电子衍射多重散射的动力学效应的影响，无法解析原子的排列结构，必须像 X-射线单晶衍射仪能够自动倾转样品，同时收集大量衍射数据，并进行合成自动标定等才能得到原子结构的排列信息。

3、自动解析未知纳米晶体的原子结构

近些年，以瑞典斯德哥尔摩大学的邹晓东教授为代表的科学家们发展了自动收集电子衍射花样并解析纳米材料中原子排列的方法，这些方法都减弱了电子衍射动力学效应，使得电子衍射可以像 X-射线单晶衍射一样解析晶体的原子排列结构。这些方法主要包括旋进电子衍射(PED, Procession electron diffraction)及电子衍射三维重构(ADT, Automated diffraction tomograpHy; RED, Rotation electron

diffraction), 已解析出沸石、金属有机骨架(MOFs, Metal-organic frameworks)、共价有机骨架(COFs, Covalent-organic frameworks)等多种纳米材料的原子排列结构。

旋进电子衍射 PED 是采用类似 X-射线衍射中的旋进技术, 只不过样品不倾斜, 而是将电子束小角度倾斜, 并沿与透射电镜光轴同轴的锥面在样品表面扫描, 在此过程中用软件自动收集每一幅电子衍射花样, 并进行合并分析, 这样可大大减少多重散射从而可以大大减弱动力学效应, 使得鉴定空间群相对容易, 并且通过衍射强度的分析揭示纳米材料的原子排列结构。已用这种方法解析了沸石如 MCM-22, SSZ-48, ITQ-40 等的晶体结构, 如图 5 为 SSZ-48 三个晶带轴的电子衍射及由此得出的结构模型。现在, 已有商业化的控制电子束旋进的硬件及配套的采集、分析衍射图的软件。

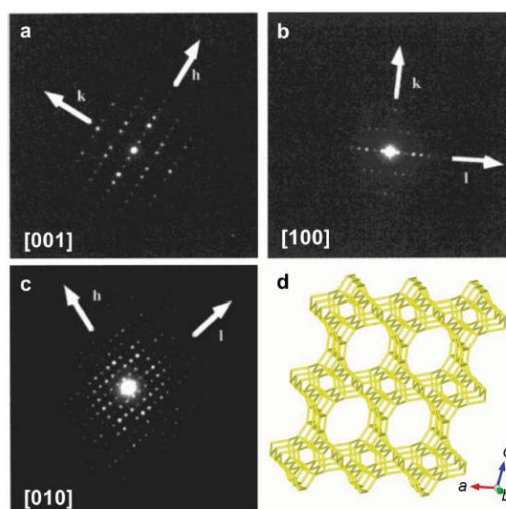


图 5 SSZ-48 三个晶带轴的电子衍射及结构模型

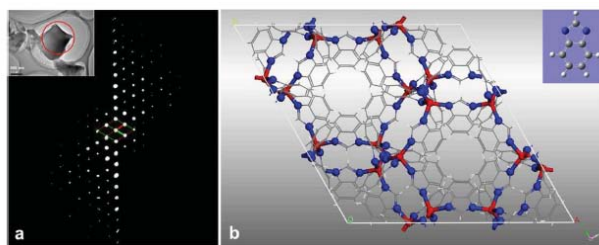


图 6 由 RED 重构的 ZIF-7 三维倒易空间点阵及经过精修后的结构模型

PED 技术通常是沿着晶体的某个晶带轴旋进, 要求转正晶体的带轴, 而电

子衍射的三维重构技术 ADT 和 RED 是使样品进行大角度范围的倾转(通常 - 30° 到 +30°), 无需转正晶体的带轴, 可沿任意带轴进行数据采集, 因此比 PED 技术更有优势。比如由邹晓东教授团队开发的 RED 技术是在控制测角台即样品旋转的同时, 控制电子束的偏转, 通常样品每转 2°—3°, 电子束同时倾转 0.1°—0.4°, 这样避免了动力学效应, 应用软件在不到一个小时之内可采集上千张电子衍射图, 之后再进行谱图融合、单胞确定、指数标定、强度提取等数据处理, 之后可应用与 X-射线单晶解析相同的方法进行结构解析及精修, 如图 6 为应用 RED 技术解析的一种 MOFs (ZIF-7) 的结构。由此可见, 应用 RED 这种技术可将透射电镜发展成为能够解析纳米晶体未知结构的电子衍射仪, 预计将在纳米晶体结构研究方面发挥非常重要作用。当然, 电子衍射解析晶体结构目前存在的一个主要问题是电子束对样品的损伤, 通过低温等方法可减弱损伤。

综上所述, 透射电镜电子衍射在晶体结构分析方面具有重要的应用前景, 在已有硬件和软件的基础上, 化学所分析测试中心电镜组已经初步开展了纳米材料生长方向判定以及未知晶体晶胞参数确定的工作, 如果能够配备电子衍射三维重构技术所需的配件, 我们将能够深入开展未知纳米晶体结构解析的工作, 弥补常规 X-射线衍射技术不能解析纳米晶体结构的不足。

主要参考文献

1. 刘文西, 黄孝瑛, 陈玉如, 材料结构的电子显微分析, 天津大学出版社, 1989.
2. 郭可信, 叶恒强, 吴玉琨, 电子衍射图在晶体学中的应用, 科学出版社, 1983.
4. Yong Ding , Zhong Lin Wang, Structure analysis of nanowires and nanobelts by transmission electron microscopy, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 12280.
5. Xiaodong Zou, Sven Hovmöller, Electron crystallography: imaging and single crystal from powders, *Acta Cryst.* 2008, A64, 149.
6. Tom Willhammar, Yifeng Yun, Xiaodong Zou, Structural determination of ordered porous solids by electron crystallography, *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 182.
7. Wei Hua, Hong Chen, Zheng-Bao Yu, Xiaodong Zou, Jianhua Lin, Junliang Sun, Tuning the pore size and shape in zeolites: a stable germanosilicate with 11-ring

channels solved by electron crystallography, *Angew Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 5868.

8. Peng Guo, Leifeng Liu, Yifeng Yun, Jie Su, Hermann Gies, Haiyan Zhang, Feng-Shou Xiao, Xiaodong Zou, Ab initio Structure Solution of Interlayer Expanded Zeolites by Rotation Electron Diffraction, *Dalton Trans.* 2014, 43, 10593.

测试技术及技巧

ESI-MS 分析蛋白质非共价键复合物

► 韩娟娟

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

质谱作为一种分析方法，长期以来一直用于小分子化合物的结构分析。直到 80 年代末电喷雾电离质谱 (Electrospray Ionization Mass Spectrometry, ESI-MS) 和基体辅助激光解析电离飞行时间质谱 (Matrix-assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectrometry, MALDI-TOF-MS) 两种“软电离 (Soft Ionization)”质谱的出现，才将质谱的分析范围扩大到生物大分子的结构分析。这两种技术具有高灵敏和高质量检测范围，能在飞摩尔(10^{-15})乃至阿摩尔(10^{-18})水平检测相对分子量高达几十万的生物大分子。随着近年来“软电离”技术的进一步发展，质谱技术在蛋白质非共价键复合物研究方面显示了良好的应用前景。

虽然有多种方法可用于检测非共价键复合物，但它们各有优缺点。凝胶色谱、超速离心、红外光谱、差示紫外光谱、荧光光谱、圆二色光谱等可反映形成非共价键复合物后蛋白质结构发生的变化，但只能提供很少或不能提供关于分子量及复合物化学计量结合数的信息；X-晶体衍射和核磁共振法可用于测定蛋白质的三维结构，能提供详细的结构信息，但都费时且复杂。X-晶体衍射只有在得到合适

晶体的情况下才能应用，而单晶的培养却非易事。核磁共振分析所用样品量很大且不能分析分子量很大的复合物。电喷雾电离质谱能够在非常接近天然溶液状态的情况下将非常弱的蛋白质非共价键复合物从液相转变为气相而进行测定，能够更加真实地反映生物大分子的生理状态。

电喷雾离子化技术(ESI)的工作原理：利用位于一根毛细管和质谱进口间的电势差生成离子，在电场的作用下产生喷雾形式存在的带电液滴。在真空条件下，液滴表面溶剂蒸发，液滴变小，液滴的电荷密度骤增。当静电排斥力大于液滴的表面张力时，液滴便发生崩解，形成更小的液滴。如此形成的小液滴以类似的方式继续崩解，于是液滴中的溶剂迅速蒸干，产生多电荷离子（离子可带正电或负电、依赖于实验条件），在质谱仪内被分析纪录。电喷雾电离的特征之一是可生成高度带电的离子而不发生破裂，这样可将质荷比降低到各种不同类型的质谱分析仪都能检测的程度。

电喷雾质谱研究蛋白质非共价键复合物成功的关键是仪器参数的设定和样品制备。一般情况下用电喷雾质谱研究蛋白质或多肽的最灵敏和最稳定条件并不适用于蛋白质非共价键复合物的研究。通常，用电喷雾质谱研究蛋白质时，样品溶于含少量甲酸（或乙酸）以及乙腈（或甲醇）的水溶液中。但是，此条件下蛋白质已失去折叠变性，难以形成非共价键复合物。只有在接近生理pH时，蛋白质保持天然的活性构象，才能形成非共价键复合物。因此，研究蛋白质非共价键复合物时，样品常溶于2-50mmol $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 或 NH_4HCO_3 中，pH在5-8比较合适。低的pH值或有机溶剂的存在会导致蛋白质变性，阻碍复合物的形成，即使溶液中只含有10%的甲醇，也会导致复合物的消失。电喷雾源温度或进样毛细管温度的高低对蛋白质非共价键复合物也有影响。在样品能电离的条件下，温度越低越好。电喷雾源中毛细管和反电极之间的电压或 cone 电压对复合物的形成也有很大的影响，电压过高时会导致复合物的解离。总之，所有能够导致蛋白质变性的因素都不利于蛋白质非共价键复合物的形成，pH值、有机溶剂、温度和电压是在研究蛋白质非共价键复合物时要考虑的几个重要因素。用电喷雾质谱研究蛋白质非共价键复合物的稳定性也常常是通过改变这几个条件来实现的。

用ESI-MS观察到的非共价键复合物包括蛋白质-蛋白质，蛋白质-配体，蛋白质-寡核苷酸和蛋白质-双链DNA及蛋白质-金属离子等。1991年Ganem等最早应用

电喷雾质谱 (ESI-MS) 研究细胞浆中受体蛋白质 FKBP12 及其配体 FK506 和 rapamycin 的非共价键复合物。美国一实验室已致力于发展质谱方法研究生物大分子非共价键复合物, 以便寻找一种抗癌剂。他们的策略是从合成的或天然的资源中筛选能够与致病蛋白非共价键结合的抑制剂, 以干预致病通道。

与传统的方法相比, ESI-MS 在研究蛋白质非共价键复合物时, 具有特异 (specificity)、灵敏 (sensitivity) 和快速 (speed) 的优点。ESI-MS 可以区分结构差别很小的化合物之间的特异性结合, ESI-MS 在探讨生物分子间构象专一性结合中是一个灵敏的技术。

从日益增多的文献可以看出, 用电喷雾质谱研究蛋白质非共价键复合物已备受重视。对于大多数研究对象, 从电喷雾质谱得到的结论与溶液中用其他方法研究的结果一致, 说明通过电喷雾质谱研究可以了解细胞中蛋白质与其他生物分子是怎样相互作用的, 但大多数非共价键复合物在气相中是非常脆弱的, 因此必须很仔细地控制实验条件才能获得好的实验结果。用 ESI-MS 研究蛋白质非共价键复合物, 能够筛选与致病蛋白质相互作用的化合物或寻找酶的抑制剂, 为寻找新药提供依据。与组合化学合成方法相结合, 可以加速新药的发现。可以说, ESI-MS 是在分子水平上筛选新药候选化合物的新工具。

单晶数据收集技巧之增大晶体与检测器距离

► 梁同玲

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

单晶数据收集时晶胞体积越大, 整个衍射照片上的衍射点越密集; 晶轴越长, 衍射点之间的距离越小。如果晶胞里含有长轴, 按照常规条件收集数据, 会有一些衍射点之间的距离很近, 这种情况一般找不到正确的晶胞参数, 要么长的晶轴找不出来, 把晶胞体积找小了; 要么找出长轴, 但把其它晶轴找大, 从而把晶胞体积找大。遇到这种情况可以采用增大晶体与检测器距离的办法来解决。我们实

实验室单晶衍射仪常规情况下晶体与检测器距离是 45mm，有长轴时，距离应调节到长轴的 1.5-2 倍。因为晶体与检测器的距离增大了，为了保持数据完整度仍然在 99%以上，需要在低角度区和高角度区分组收集数据。

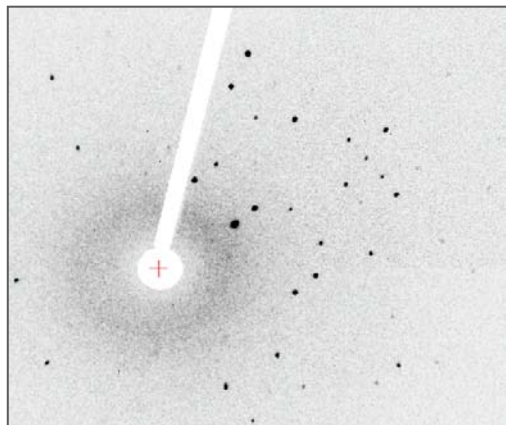


图 1 不含长晶轴晶体的衍射照片

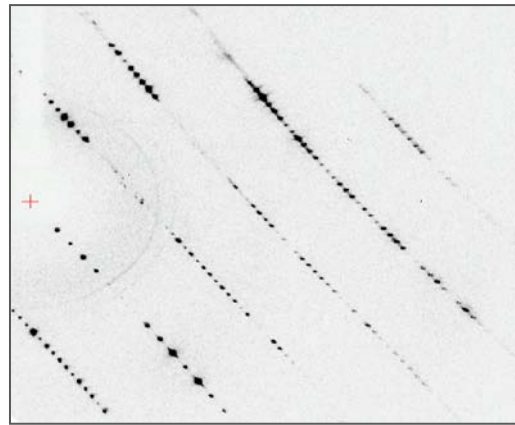


图 2 含长晶轴晶体的衍射照片

图 1 是不含长晶轴的晶体衍射照片，衍射点之间距离较远，很容易做出正确的晶胞参数。图 2 是含有长晶轴的晶体衍射照片，测晶胞时，当晶体与检测器之间的距离分别是 45mm、50mm 和 90mm 时，找出的晶胞参数相同： $a=18.65\text{Å}$ ， $b=18.65\text{Å}$ ， $c=72.63\text{Å}$ ， $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ ， $V=21882.82\text{Å}^3$ ，但是从衍射照片上看，没有 18.65Å 的晶轴，所以这个晶胞参数应该是错误的；当把晶体与检测器之间的距离增大至 115mm 时，则能够找出正确的晶胞，晶胞参数如下： $a=10.79\text{Å}$ ， $b=10.79\text{Å}$ ， $c=72.72\text{Å}$ ， $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ ， $V=7338.75\text{Å}^3$ ，按照这个正确的晶胞参数收集数据，随后的结构解析结果合理。

还有一种情况，就是出现孪晶的时候，也可以采用类似的数据收集技巧。单晶数据收集时经常遇到孪晶的情况，有些孪晶现象严重的晶体，晶胞参数找不出来，因而无法收集数据。当孪晶不是很严重的时候，晶胞参数也能找对，也可以收集数据，在结构解析时再做一下孪晶处理即可。孪晶样品若按常规方法收集数据，由于两套衍射点之间的距离较近，则数据收集软件可能误判晶胞有长轴，从而导致晶胞体积偏大的错误；或者即使凑巧晶胞参数计算正确了，但在随后的数据收集和数据积分时，衍射点强度的实际测试值常高于理论计算值，导致最后结构解析结果不理想，且 R 因子偏大。为了避免以上情况出现，也可以采用增大晶体与检测器距离的数据收集技巧，使孪晶导致的两套衍射点尽量分开。以下是

典型的孪晶的例子。

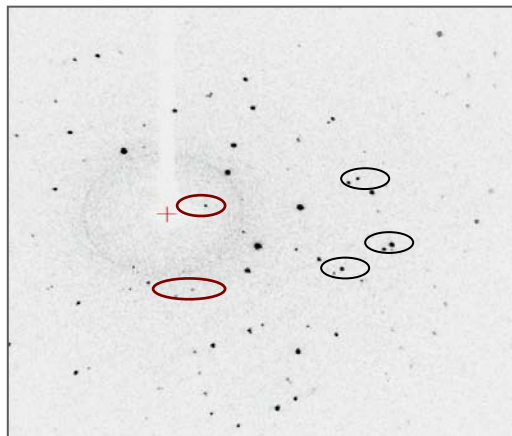


图 3 孪晶样品衍射照片示例

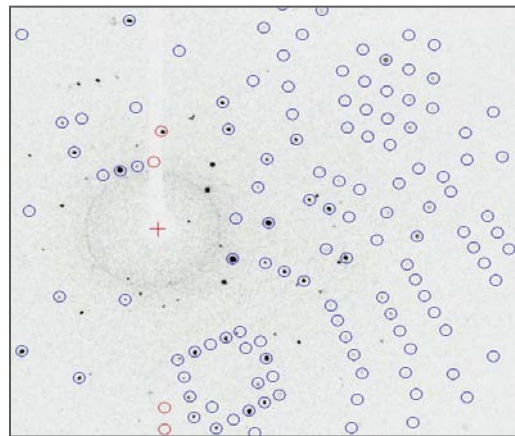


图 4 左图对应样品的衍射积分照片

图 3 上黑圈内的两个衍射点明显一强一弱，根据衍射点的分布规律判断应该分属两套衍射点；另外，图 3 上红圈内的衍射点处于低角度区，强度较弱，也是孪晶引发的。这种情况需要在数据收集时将晶体与检测器的距离适当调大，从而提高衍射点的空间分辨率，这样在随后的数据积分时，衍射点的积分强度才更准确（参看图 4），后续的结构解析结果才更合理。

红外制样同心圆打孔器的研制

► 徐媛 王秀朋 刘芙蓉

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

红外光谱是分子结构的指纹光谱，红外光谱测试不仅在化学分析学科中应用广泛，在很多相关学科，如石油、煤炭、医药、地质、环境、气象、空间科学等都有着重要的应用。在对固体粉末进行红外测试时，经常使用的制样方法是溴化钾压片法。一般红外测定用的压片为直径 13mm，厚度约 1mm 左右的透明圆片。红外压片过程如下：取约 1-2mg 试样和 100-200mg 溴化钾在玛瑙研钵充分混合

并研磨，并将研磨好的混合物放入模具中，然后将模具放入压力机中，在 $10\text{T}/\text{cm}^2$ 左右的压力下 1-2 分钟即可得到透明或均匀半透明的锭片。但是在实际的制样过程中该制样方法会遇到两个问题：第一使用的样品量大，需要 1-2mg 左右，而微型压片模具较为少见且压出的薄片不够透明；第二将透明的薄片从模具中取出时易碎，不易操作。为解决这一问题，我们尝试将不透红外光的纸片剪成一个直径 13mm 的圆片，中间用打孔机打一个圆孔，圆孔直径约为 6mm，将这带孔圆形纸片先放在底模上，再将样品与溴化钾的混合物放入中间的孔中。压成的透明薄片就附着在了圆形纸片中心，这样大大节省了样品的使用量，也使得压片更加容易取用和保存。但由于实验时所需的纸片为手工制得，圆形纸片直径以及中心圆孔的位置都很随机。圆形纸片中间圆孔中心的偏离造成受力不均匀，所得压片一半透明一半不透明，影响红外样品的制样成功率；实验中我们希望红外光束的中心也就是红外光最强部分能够穿越样品的中心，这样样品与红外光接触量最大，红外吸收信号就比较强，而纸片中间小孔的中心经常偏离正中位置为测试样品时光斑对焦造成了困难，使得红外光束中心与样品中心不重合，致使样品红外谱图质量有所下降；另外，圆形纸片外圆为手工剪切而成，当外圆尺寸偏大时不易放入模具，在模具中的纸片放置不平整也会导致加压后样品受力不均匀，使得中心的压片一半透明一半不透明；纸片外圆尺寸偏小时，在中心圆孔中平铺样品时纸片会来回晃动也为制样过程带来了不便。

针对实验过程中的这一系列问题，我们研制了一台同心圆打孔器（见图 1）。通过这台同心圆打孔器我们能快捷地得到外圆切口平整的同心圆纸片。

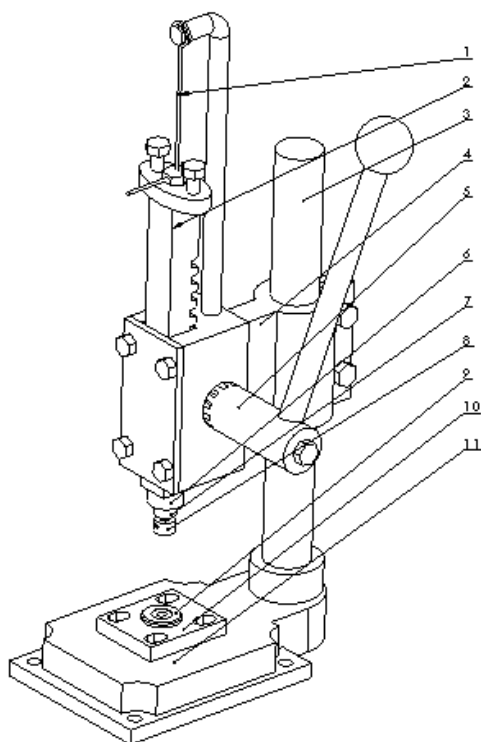


图 1 同心圆打孔器的结构示意图

(1: 拉簧; 2: 齿条; 3: 立柱; 4: 公联接; 5: 齿轮; 6: 圆柱刀; 7: 碟簧; 8: 环形刀;
9: 压座; 10: 转接板; 11: 立柱底座)

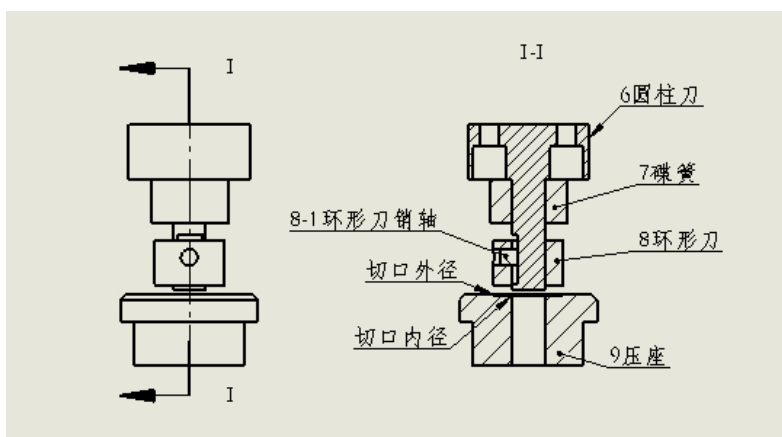


图 2 冲头刀具示意图

实际操作中, 把纸张放在压座 9 上, 拉下齿轮 5 的手柄, 同时拉簧 1 拉开、齿条 2 与冲头刀具往下做直线运动, 其中环形刀 8 先与压座 9 的凹槽刀口外径接触, 并打出同心圆纸片的外径; 圆柱刀 6 再通过碟簧 7 压紧时与压座 9 的通孔刀

口内径接触，从而打出同心圆纸片的内径，松开齿轮 5 的手柄，拉簧 1 自动复位，同时，齿条 2 与冲头刀具往上做直线运动，恢复初始状态，可循环操作。

原红外纸片的制备过程为：先用圆形模具在纸片上压出一个圆形章，然后用打孔机在纸片中心打孔，最后用剪刀沿着圆形章的形状剪出纸片（如图 3 所示）。所得纸片形状和中心圆孔位置都很随机，而且制作过程复杂，需要时间较多。



图 3 原有红外制样纸片制备过程

如图 4 所示，b 图是原来使用的红外压片纸及用溴化钾压片后所得的红外压片。a 图是使用红外同心圆打孔装置制得的同心圆纸片及用溴化钾压片后所得的红外压片。同心圆纸片切口平整，外圆形状和中心圆位置固定且操作简便。使用 a 图纸片和 b 图纸片分别做同一样品的红外测试可以明显看出 a 图纸片的实验效果较好。如图 5 所示，蓝色曲线是未使用纸片制样所得的红外谱图，绿色曲线是使用 b 图纸片制样所得的红外谱图，红色曲线是使用 a 图纸片制样所得的红外谱图。如图示，蓝色和红色曲线几乎重合，可见使用同心圆纸片制样对谱图质量并无影响，但是使用原来手工制作纸片制样后的谱图信噪比相较其他两张谱图差了很多。



图 4 原有纸片和同心圆纸片以及红外制样对比图

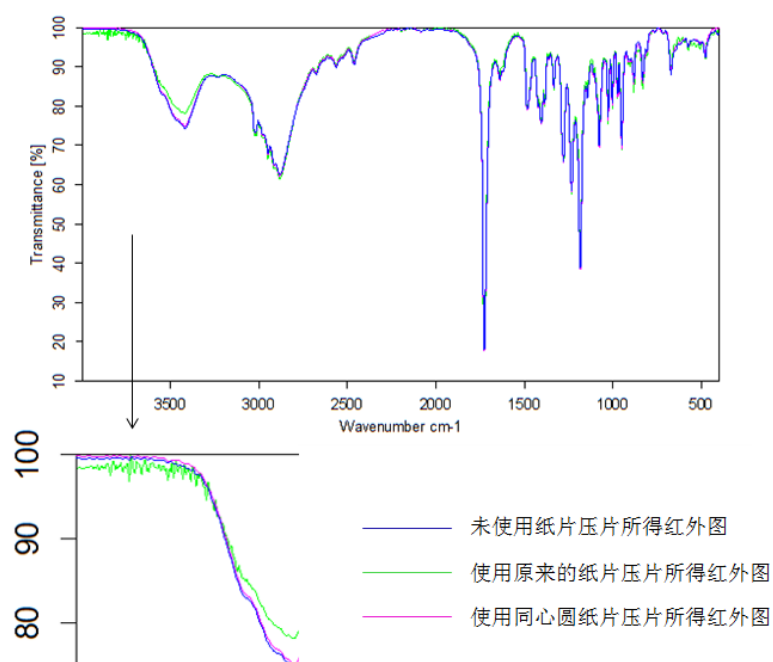
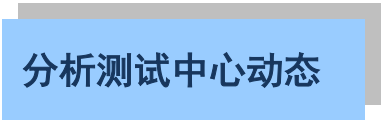


图 5 原有纸片和同心圆纸片制样后的红外对比图

红外同心圆打孔器的投入使用简化了压片用纸的操作工序；解决了以前由于圆形纸片圆孔中心偏离造成压片时受力不均匀，所得压片一半透明一半不透明的问题，提高了红外压片的成功率；使得红外光斑能精确的从圆形纸片中心通过，在测试时能够精确对焦提高了谱图质量。



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

附：分析测试中心机组概况

网页：<http://cpam.iccas.ac.cn/>

核磁组

仪器情况 （地点：8 号楼）

600 兆核磁共振波谱仪 (Bruker AV600)  主要测量复杂分子的二维图谱以及高分辨氢谱、碳谱、杂核，扩散核磁。	500 兆核磁共振波谱仪 (Bruker AVIII 500WB)  除了具备 600 兆功能外，还兼有微成像功能和变温功能。	400 兆核磁共振波谱仪 (Bruker AVIII 400)  专门的固体核磁共振谱仪。
400 兆核磁共振波谱仪 (Bruker AVIII 400HD)  常规氢谱、碳谱测试（自己上机）。	400 兆核磁共振波谱仪 (Bruker AVII+ 400)  常规氢谱、碳谱测试（化学生物学专用）。	400 兆核磁共振波谱仪 (Bruker AV 400)  常规氢谱、碳谱测试（自己上机）。
300 兆核磁共振波谱仪 (Bruker Fourier 300)  常规氢谱、碳谱测试（自己上机）。	300 兆核磁共振波谱仪 (Bruker DMX 300)  常规升温氢谱、碳谱、杂核测试（自己上机）。	

人员分工（电话：010-62627946 邮件：jfxiang@iccas.ac.cn）

岗位	姓名	工作职责
负责人	向俊锋	负责核磁组全面事务，主管 500 兆核磁谱仪，协管其它谱仪。
仪器主管	侯可悦	负责 DMX 300 和 AV400。
仪器主管	崔洁	主管 AV 600，协管 AV III 400HD 和 Fourier 300。
仪器主管	武宁宁	主管 AV III 400 固体核磁，协管 AV III 400HD 和 Fourier 300。

质谱组（北京质谱中心）

仪器情况（地点：10 号楼 1 层）

Autoflex III 型飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF-MS)  配备单一基质辅助激光解吸电离 (MALDI) 源, 能测定分子量大于 400 的有机小分子、多肽、蛋白质、DNA 生物大分子、高分子等。具有分子离子峰信号强, 碎片少, 谱图简单, 可测分子量高达数十万的特点。	APEX II 型傅立叶变换离子回旋共振质谱仪 (FT-ICR-MS)  配备电子轰击 (EI)、电喷雾电离 (ESI)、离子轰击 (SIMS) (类似于快原子轰击 FAB) 等多种离子源, 高分辨高准确度地测定分子量, 可推算出化合物的具体元素组成。	9.4T Solarix 型傅立叶变换离子回旋共振质谱仪 (FT-ICR-MS)  配备电喷雾电离 (ESI)、基质辅助激光解吸电离 (MALDI) 离子源, 和液相色谱, 高分辨高准确度地测定分子量, 可推算出化合物的具体元素组成。
QP2010 型气相色谱质谱联用仪 (GC-MS)  用于非极性、弱极性化合物的低分辨质谱的测定。配备电子轰击 (EI)、化学电离 (CI) 电离源和气相色谱、直接进样装置。对混合物可进行气相色谱分离和质谱检测。	GCT 型气相色谱质谱联用仪 (GC-MS)  配备电子轰击 (EI)、化学电离 (CI) 电离源和气相色谱、直接进样装置。对混合物可进行气相色谱分离和质谱检测。所得谱图具有较高的分辨率, 在一定的条件下, 可推算出化合物的具体元素组成。	LCMS-2010 型液相色谱质谱联用仪 (LC-MS)  低分辨四极杆质谱仪。适合测定极性较大, 在甲醇、乙腈有一定溶解度的化合物, 质量检测范围小于 2000。配备电喷雾电离 (ESI) 和大气压化学电离 (APCI) 电离源。
Q-TOF Ultima Global 型液相色谱/四极杆/飞行时间串联质谱联用仪 (LC-MS)  较高分辨的液相色谱-四极杆-飞行管串联质谱仪。主要用于多肽、蛋白等生物样品的分析, 开展蛋白质组学等研究。配备基质辅助激光解吸电离 (MALDI)、常规电喷雾电离 (ESI)、纳升电喷雾 (nanospray) 和大气压化学电离 (APCI) 电离源。配备二维毛细管高效液相色谱。		

人员分工 (电话: 010-62554495、62554098 邮件: mscbj @iccas.ac.cn)

岗位	姓名	工作职责
负责人	熊少祥	负责质谱组的全面工作, 主管 Q-TOF 质谱仪。
仪器主管	辛 斌	主管 FT-MS 质谱仪, 协管 Q-TOF 质谱仪。
仪器主管	刘健安	主管 TOF 质谱仪, 协管 GCT 质谱仪。
仪器主管	王振鹏	主管 GC-MS 质谱仪, 协管 TOF 质谱仪。
仪器主管	魏金超	主管 GCT 质谱仪, 协管 ESI 质谱仪。
仪器主管	韩娟娟	主管 ESI 质谱仪, 协管 GC-MS 质谱仪。

X 射线衍射组

仪器情况（地点：5#-0125）

P1 多晶 X-射线衍射仪  常规多晶样品测试。	P2 多晶 X-射线衍射仪  常规多晶样品测试，特殊功能为薄膜样品的面外 GIXRD 及透射法测试。	P3 多晶 X-射线衍射仪  常规多晶样品测试，特殊功能为变温测试，变温范围从室温到 1200℃。
单晶 X-射线衍射仪-1  大尺寸（0.5mm 以上）单晶样品测试，Cu 靶光源，手性分子的绝对构型测试。	单晶 X-射线衍射仪-2  常规单晶样品测试。	单晶 X-射线衍射仪-3  小尺寸（0.4mm 以下）单晶样品测试。

人员分工 (电话：010-62658187 邮件：haoxiang@iccas.ac.cn)

岗位	姓名	工作职责
负责人	郝项	负责机组全面工作，主管单晶 X-射线衍射仪-1、P2 多晶 X-射线衍射仪，协管单晶 X-射线衍射仪-3、P3 多晶 X-射线衍射仪。
仪器主管	梁同玲	主管单晶 X-射线衍射仪-2、单晶 X-射线衍射仪-3，协管单晶 X-射线衍射仪-1、P1 多晶 X-射线衍射仪。
仪器主管	孙杨	主管 P1 多晶 X-射线衍射仪、P3 多晶 X-射线衍射仪，协管 P2 多晶 X-射线衍射仪、单晶 X-射线衍射仪-2。

光电子能谱组:

仪器情况 (地点: 5#-0128)

ESCALab250Xi 多功能电子能谱仪



常规 XPS 测试、Ar+刻蚀及变角 XPS (ARXPS) 测试、紫外光电子能谱 (UPS) 测试、元素/化学态成像 (XPI)。

ESCALab220i-XL 型电子能谱仪



常规 XPS 测试

人员分工 (电话: 010-62553516 邮件: xps@iccas.ac.cn)

岗位	姓名	工作职责
负责人	赵志娟	负责机组全面工作, 主管 ESCALab250Xi 多功能电子能谱仪, 协管 ESCALab220i-XL 型电子能谱仪。
仪器主管	刘芬	退休返聘, 主管 ESCALab250Xi 多功能电子能谱仪, ESCALab220i-XL 型电子能谱仪。
仪器主管	章小余	主管 ESCALab220i-XL 型电子能谱仪, 协管 ESCALab250Xi 多功能电子能谱仪。

光谱组:

仪器情况 (地点: 5#-0129、0131)

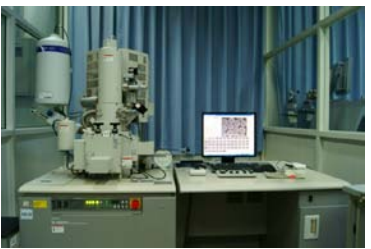
FV1000-IX81 激光扫描共聚焦显微镜  除具备普通荧光显微镜的功能外, 还可进行 xy(平面扫描), xyt(时间扫描), xyl(光谱扫描), xyz(三维扫描), ratio, 同步双扫, 光刺激, FRET, FRAP, FLIP, 控温实验(-78-250℃)等。主要应用于细胞生物学、生物化学、药理学、遗传学, 材料学等领域。	IX83 倒置荧光显微镜  可进行荧光成像和 DIC (微分干涉差) 成像, 配备电动载物台和显微镜用活细胞培养小室, 配备有黑白 CMOS 相机和彩色 CCD。	RFS100/S 傅立叶拉曼光谱仪  激发波长 1064nm, 测量范围 3600-60cm⁻¹, 测试无机、有机、高分子、功能材料、生物等样品分子振动光谱。
F-4500 荧光光谱仪  用于液体、固体粉末、薄膜等材料在常温条件下的荧光分析、发光分析、磷光分析。	TENSOR-27 傅立叶红外光谱仪  测量范围 400-4000cm⁻¹ 区的红外光谱。ATR 测试仅限 8:00-10:00, 预约时请注明。	J-815 圆二色光谱仪  常规测试、变温测试 (-10-110℃)、LD、DRCD。
UV-2600 紫外可见分光光度计  常规测试 190nm-900nm, 适用于液体样品和薄膜样品; 积分球测试 220nm-1400nm, 适用于液体样品、薄膜样品和粉末样品。	备注: FV1000-IX81 激光扫描共聚焦显微镜、IX83 倒置荧光显微镜在 5#-0131, 其它仪器在 5#-0129。	

人员分工 (电话: 010-82613026 邮件: mrlu@iccas.ac.cn)

岗位	姓名	工作职责
负责人	刘美蓉	负责光谱组的全面工作, 主管 FV1000 激光扫描共聚焦显微镜、IX83 倒置荧光显微镜, 协管光谱组其它仪器。
仪器主管	丁丽萍	主管 J-815 圆二色光谱仪、F-4500 荧光光谱仪, 协管光谱组其它仪器。
仪器主管	徐媛	主管 Tensor27 傅立叶红外光谱仪、RFS100/S 傅立叶拉曼光谱仪、UV2600 紫外可见分光光度计, 协管光谱组其它仪器。

电镜组:

仪器情况 (地点: 3#-0114)

S-4300 扫描电子显微镜  可对各种固体材料(高分子和复合材料、金属、陶瓷、半导体、矿物及生物等)进行表面形貌分析,附件能谱 EDS 可对样品成分进行定性半定量分析(B~U 元素)。	S-4800 扫描电子显微镜  可对各种固体材料(高分子和复合材料、金属、陶瓷、半导体、矿物及生物等)进行表面形貌分析,附件 EDS 可对样品成分进行定性半定量分析(B~U 元素)。	JEM-1011 透射电子显微镜  点分辨率 0.38 nm,可观察样品微观结构,电子衍射模式可进行晶体结构分析。
JEM-2011 透射电子显微镜  点分辨率 0.23 nm,可对样品进行高分辨观察,电子衍射模式可进行晶体结构分析,附件能谱 EDS 可进行定性半定量分析。	JEM-2100F 透射电子显微镜  点分辨率 0.19 nm,可对样品进行高分辨观察,电子衍射模式可进行晶体结构分析,应用 STEM 附件可得到扫描透射明场像、暗场像,能谱 EDS 可进行定性半定量分析及元素线扫描、面扫描分布分析。	SCD-500 磁控溅射仪  用于扫描电镜样品表面镀导电膜,常用靶材有 Pt、Au 等。
LEICA 超薄切片机  用于高分子材料、纳米材料、生物医学材料等样品的透射电镜样品制备,也可用于 AFM 样品的制备以及软材料抛光等。	RSC-101 多功能离子减薄仪  用于离子减薄方法制备透射电镜样品、样品表面离子溅射(Pt, Au, Cu, Ti 等)、样品表面离子束抛光。	EXTRON25 等离子清洗机  用于去除样品表面的有机小分子污染物,清洗扫描电镜样品仓,对透射电镜载网进行亲水处理。
ALLIED 研磨抛光机  用于研磨抛光样品。	ALLIED 慢速切割机  用于样品的精密切割。	

人员分工（电话：010-62588935 邮件：guanbo@iccas.ac.cn）

岗位	姓名	工作职责
负责人	关波	负责电镜组全面工作；主管透射电镜 J-2011，超薄切片、离子减薄等样品制备工作；协管透射电镜 J-2100F、J-1011、扫描电镜 S-4300、S-4800。
仪器主管	窦海啸	主管透射电镜 J-2100F；协管扫描电镜 S-4800，S-4300。
仪器主管	李宝东	主管透射电镜 J-1011；协管透射电镜 J-2011；主管实验室安全工作。
仪器主管	梁丽荣	主管扫描电镜 S-4300；协管样品制备工作。

元素分析组:

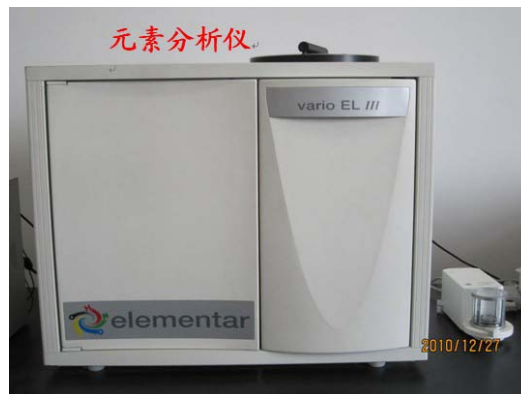
仪器情况 (地点: 3#-0118)

Flash EA 1112 有机元素分析仪



测固体或粘稠液体的 CHN+O(样品量 30mg)。

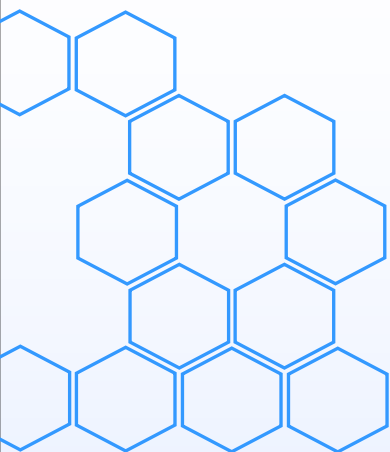
Verio EL III 有机元素分析仪



测固体或粘稠液体的 CHN(样品量 40mg)。

人员分工 (电话: 010-62554625 邮件: wjzong@iccas.ac.cn)

岗位	姓名	工作职责
负责人	宗文杰	负责元素分析组全面工作; 主管 Flash EA 1112 元素分析仪、Verio EL III 有机元素分析仪, 氧瓶燃烧法卤素、硫的测定。



顾问： 唐亚林

主编： 何圣贵 向俊锋

编委： 关 波 郝 项 刘美蓉

熊少祥 宗文杰 赵志娟

编辑： 丁丽萍