



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8期



分析测试中心 主办
2017 年 12 月 28 日

目 录

新技术应用

XPS 冷冻样品转移装置的研制与应用	1
固体核磁共振方法介绍——提高固体氢谱分辨率.....	6
静电场-聚光式圆二色光谱样品架的研制	13

典型应用案例

透明或半透明材料雾度的测试方法.....	17
电子轰击电离源有机质谱裂解规律的解析.....	20

测试技术与技巧

核磁中的 NOE 技术	29
扫描电镜镀膜技术的原理及应用.....	38
获取高质量液体核磁图谱——测试样品制备技巧.....	45
拉曼测试的影响因素分析.....	49

数据处理技巧

单晶结构解析技巧——常见溶剂分子特殊位置无序处理实例.....	57
i-TEM 软件测量 TEM 高分辨像的晶面间距	63

仪器及功能介绍

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)原理及应用.....	66
空气敏感型样品 XRD 检测台功能介绍	72

分析测试中心动态

《分析测试中心通讯》征稿启事.....	75
---------------------	----

新技术应用

XPS 冷冻样品转移装置的研制与应用

► 赵志娟 袁震 章小余

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

X 射线光电子能谱方法一般用于固体样品的表面分析, 鉴于测试过程需要确保超高真空环境, 通常要求待测样品充分干燥, 不易挥发也不含挥发性的溶剂, 不易潮解也不含结晶水等。对于有一定挥发性或在真空中不稳定的非常规固体样品, 如有机小分子材料、金属有机配合物材料、生物材料或凝胶类材料等, 一般很难进行 XPS 测试。如果采用常规进样方式, 在室温条件下测试, 既得不到可靠的测试数据又会对仪器真空腔室造成一定的损害。

目前, 对新材料的研制开发是材料科学领域研究的热点, 研究对象涉及材料科学、生命科学、纳米科学、催化领域及胶体领域等。在这些领域的研究中, 通常会涉及到许多固体物质, 并且还会涉及到许多有一定挥发性或在真空中不稳定的非常规固体, 因此需要通过 XPS 检测非常规物质的元素组成、价态以及结构等重要信息, 从而为研究构效关系、材料的可控设计、细胞与探针分子的作用机理和生物体系的功能开发等提供重要依据。为此 XPS 实验室自主研制了一种冷冻样品转移装置, 通过在扩展腔室中将非常规固体样品快速冷冻再原位转移到仪器测试腔室中, 可以实现易挥发样品的低温 XPS 测试, 获得准确可靠的实验数据。

我们通过设计一个带有真空系统的外部扩展舱体, 与能谱仪器制备室的预留法兰口无缝对接, 在不破坏制备室真空的条件下对各类样品特别是非常规样品进行快速真空转移。其中, 对于表面非常敏感样品的转移, 特别设计了一个小型的可进行真空保护的半原位样品托; 对于易挥发类样品, 配合内置低温冷冻台, 可对样品进行快速冷冻。此装置在常规 XPS 测试的基础上可以实现非常规固体样品的冷冻-半原位 XPS 测试。

XPS 冷冻样品转移装置包括快速真空转移模块、半原位样品台模块和低温冷冻台三部分, 如图 1 所示。快速真空转移模块(图 1A)加载在能谱仪制备室预留法兰口处, 具备独立真空、供电、供气接口, 方便拆卸; 半原位样品台模块(图 1B)具备真空罩等可将样品保持在真空环境下的附件, 该样品台不仅可以用于快

速真空转移模块中进行样品的冷冻-半原位转移，也可以独立与能谱仪进样室的样品停放台及进样杆配合使用。低温冷冻台(图 1C)加载在快速真空转移模块的预留法兰口处。

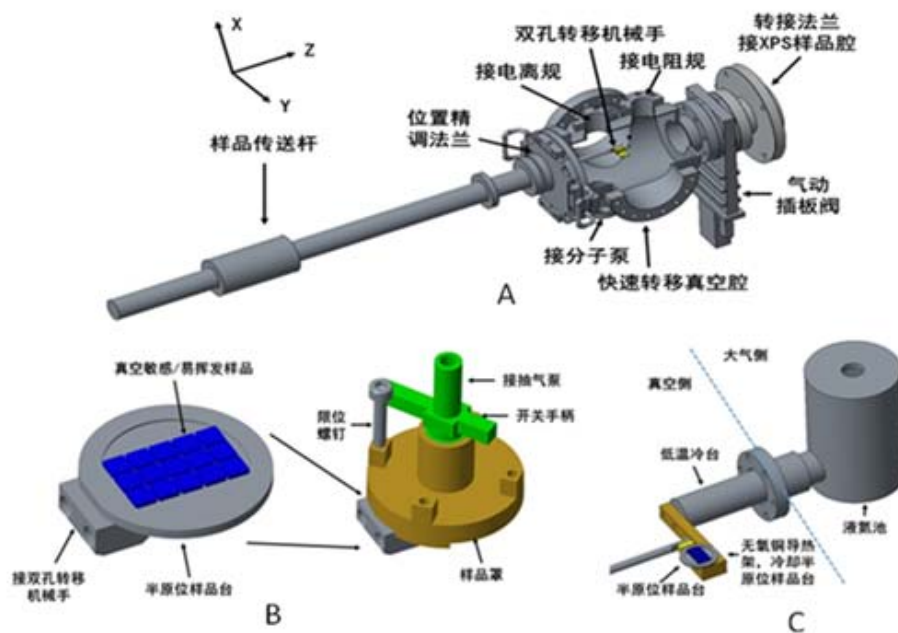


图 1、 XPS 冷冻-半原位样品转移装置各组成部分示意图

各部分可实现的功能如下：

半原位样品台：

新设计的半原位样品台在实现隔绝空气半原位转移样品功能的基础上，增加了可冷冻样品的功能。半原位真空腔室真空度可达 10^{-1}mbar - 10^{-2}mbar 。配合内置低温冷冻台，可以使样品快速冷冻。

快速转移真空腔：

快速转移真空腔包括真空腔、样品传送杆、气动插板阀和转接法兰等组成。真空腔底部连接涡轮分子泵和前级机械泵，将真空腔快速(5min 内)抽至 10^{-4}mbar 。样品传送杆为可旋转式，转动传送杆使双孔转移机械手旋转至半原位样品模块的真空罩及以上部位脱落，但半原位样品台及样品保留在机械手上。配置的电阻规和电离规可实时检测真空腔从 10^0mbar - 10^{-8}mbar 真空度的变化。真空度好于 10^{-4}mbar 时即可打开气动插板阀，连通快速转移真空腔和 XPS 制备腔。通过 Z

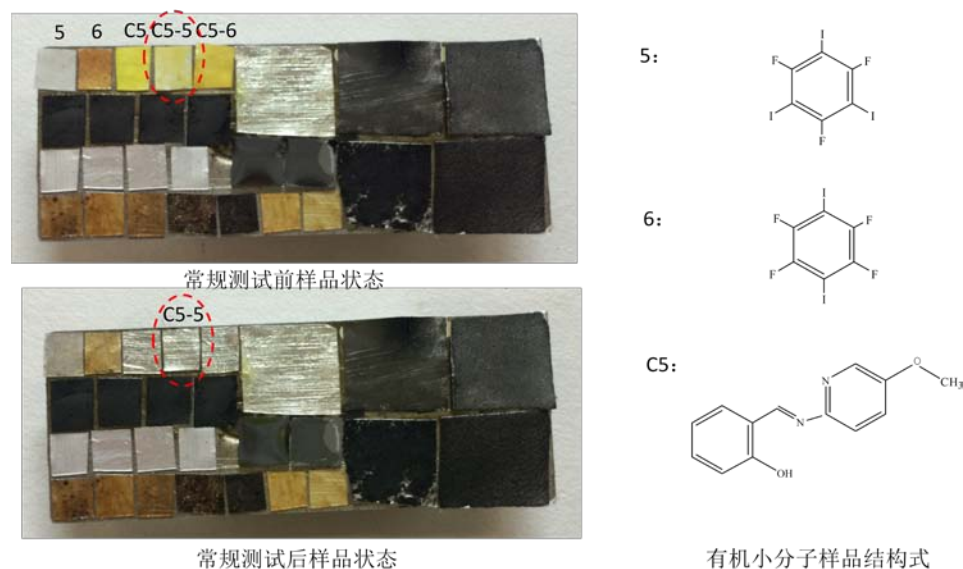
方向推动传送杆将样品台及样品送入能谱仪器制备腔。整套装置以快接的方式与 XPS 制备腔室接口连接,可实现快速方便拆卸。该真空腔室极限真空优于 5×10^{-8} mbar。

低温冷冻台:

快速转移真空腔室上装配有低温冷冻台,包括液氮池和低温冷台。无氧铜导热架与以液氮为冷源的低温冷台接触。在腔外液氮池内加入液氮,液氮流入低温冷台内部,冷却无氧铜导热架,从而冷却半原位样品台上的易挥发样品,样品台极限温度低于 145K。无氧铜导热架(或样品台)上设置热电偶,以实时监测样品台冷却情况。样品充分降温后,利用样品传送杆送入能谱仪器制备室,对接样品台后再将样品送入分析室进行分析。

整套装置配合使用可以实现各类样品的半原位-冷冻 XPS 测试。

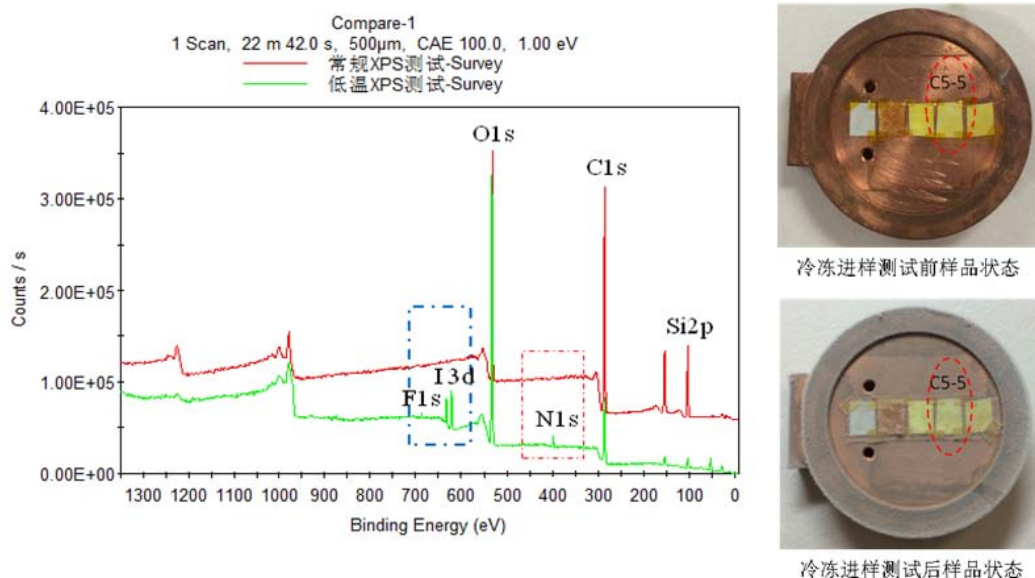
下面以一个具体的测试实例来说明冷冻样品转移装置在易挥发性样品 XPS 分析中应用的有效性。图 2 中标注的一组样品为有机小分子粉末样品,其分子的结构式如图中所示。可以看到,采用常规 XPS 测试时,样品的表面状态在测试前后发生了显著的变化(实际上,样品在送入仪器的超高真空环境中表面的颜色就已经在改变,说明已经挥发)。



● 图 2、采用常规 XPS 测试前后某易挥发样品表面状态对比

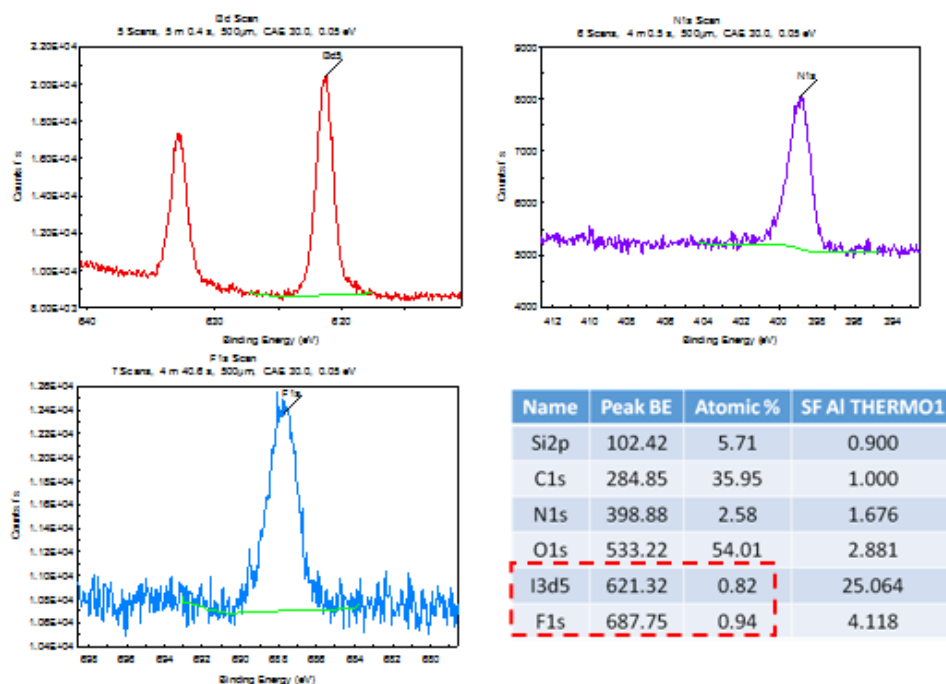
以 C5-5 样品为例,材料中含有 C5 号分子和 5 号分子相互作用的产物。XPS 测试结果显示(见图 3):采用常规方法测试时,样品的 survey 谱图上只有 C、O、

Si 来自于载体的三种元素, 没有检测到来自于 C5 号分子中的 N 元素和 5 号分子中的 F、I 元素, 说明表面的 C5/5 有机分子已经挥发掉了, 测试的数据已经没有意义。当采用冷冻的方法对该样品进行测试时, 如图所示, 整个测试过程中样品的表面状态都没有明显的改变, 对应于 XPS 谱图上可以看到, 有明显的 N 元素和 F、I 元素的信号, 说明有机分子被保留在载体表面。



● 图 3、采用常规测试与低温测试后某易挥发样品的 XPS 谱图比对

对低温 XPS 高分辨谱图数据 (见图 4) 作进一步的分析发现, N1s 的结合能约为 398.9eV, 对应于 C5 号分子中 C=N 结构。I3d5 的结合能约为 621.3eV, F1s 的结合能约为 687.8eV, 分别归属于 5 号分子中的 C-I 结构和 C-F 结构, 而且 I 元素与 F 元素的相对原子百分比近似 1:1。该结果真实反映了 C5-5 样品中有机分子的存在状态。



● 图 4、某易挥发样品低温 XPS 谱图及定量结果

以上实验有力证明了 XPS 冷冻样品转移装置对易挥发样品测试的有效性。考虑到所内科研项目对于诸如有机小分子材料、MOF 材料、生物样品等一类在真空环境中不稳定的非常规固体样品进行表面分析测试的需求，该套装置已于 17 年 8 月底投入使用，目前已取得很好的应用效果。该装置已申请了发明专利，可普遍适用于其它型号的电子能谱仪器上。

我们自主研制的 XPS 冷冻样品转移装置对于易挥发样品的低温 XPS 测试有重要的应用意义，可以帮助课题组获得更准确有效的测试数据。配合针对表面敏感材料的半原位 XPS 测试，可使得 XPS 技术在材料科学、纳米科学、生命科学、环境科学、催化领域及胶体领域、能源及生物医学等方面有更广泛的应用。

致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

感谢姚建年课题组提供样品。

固体核磁共振方法介绍

——提高固体氢谱分辨率

► 武宁宁 向俊锋

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

I 背景

在过去测试经历中,经常会有人问到固体核磁共振谱仪能否测氢谱?为什么我的固体氢谱是一简单宽峰?有什么解决办法吗?本文将一一解答以上问题,其内容主要摘自 Brown 和 Spiess 的高级固体核磁共振方法^[1]。

II 介绍

NMR 的巨大用途在于其独特的选择性,这是由于在化学位移的基础上可对不同化学环境的位点或官能团进行区别。实际上,液体 NMR 谱已发展成为一个不可或缺地表征有机分子结构的方法:可以确定分子量近 50 kD 蛋白的完整三维结构^[2,3]。在液体状态下,各向同性分子分子快速运动,这使得液体 NMR 呈现高分辨谱。然而,在固体状态下,由于化学位移各向异性(CSA)和偶极、四极耦合作用,导致固体 NMR 谱峰变宽。虽然固体中这些各向异性相互作用阻碍了不同位点的分辨率,但却包含了有价值的结构动态信息。

固体核磁共振的最新进展之一是能够支持更高旋转频率(ν_R)的魔角旋转探头(Magic Angle Spinning, MAS)的发展,最高 ν_R 达 111kHz。这种新技术仅通过超高速 MAS 得到的窄线足以解决一些小到中等大小有机固体(由于特殊化学性质不同的质子)高分辨 ^1H NMR 谱的问题。

今天液体 NMR 的重要性很大程度上归功于向第二个(和更高)维度的扩展核磁共振技术。多维 NMR 谱在固体核磁共振中也有重要意义:由于图谱分辨率始终是一个关键的问题,进行多维实验的一个重要动机是提高分辨率^[4]。事实上,许多科学家最近开发的新方法,实现了高分辨率二维 ^1H - ^{13}C 相关实验。这些实验得到了比一维 ^1H NMR 谱更好的分辨率。多维核磁共振实验还提供无法从一维(1D)谱(甚至极限高分辨率谱)得到的额外信息。如对于偶极耦合的核,快速 MAS 与二维多量子(MQ)结合的 MQ-MAS 谱具有较高的分辨率,同时获得了固有的偶极耦合结构和动态信息。

III 正文

提高 ^1H 固体 NMR 分辨率的研究

表 1 给出了有机固体最相关活性核的性质，包括它们的核自旋量子数，其磁旋比 (γ)，天然丰度。这也解释了为什么 ^2H ， ^{13}C ， ^{15}N 可通过同位素标记来提高采样效率和灵敏度：因天然丰度低引起的。此外，从表 1 可见，在液体 NMR 中质子的重要性：近 100% 的天然丰度与所有天然存在原子核中最高的磁旋比相结合，因此其灵敏度最好。然而，正是这种组合使得高分辨固体 ^1H NMR 存在问题。

表 1 有机固体最相关的 NMR 活性核的性质

原子核	自旋量子数 (I)	$\gamma/10^7 \text{rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$	天然丰度/%
^1H	1/2	26.8	99.99
^2H	1	4.1	0.02
^{13}C	1/2	6.7	1.10
^{14}N	1	1.9	99.63
^{15}N	1/2	-2.7	0.37
^{19}F	1/2	25.2	100
^{29}Si	1/2	-5.3	4.67
^{31}P	1/2	10.8	100

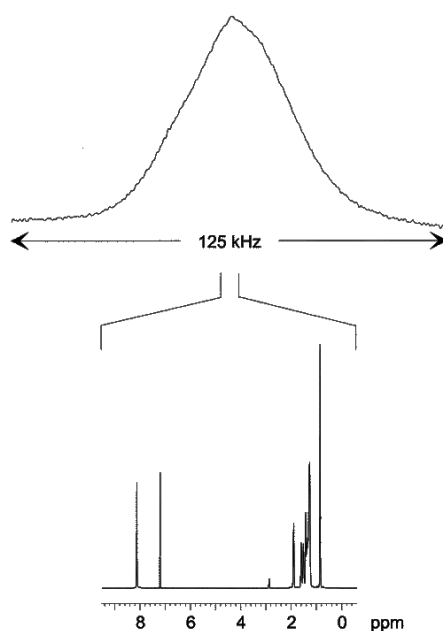
偶极耦合常数 (D) 定义了两个原子核之间的偶极耦合强度

$$D = \frac{(\mu_0/4\pi)\hbar\gamma_I\gamma_S}{r^3}$$

其中 r 表示核间距。D 与两个原子核磁旋比的乘积成正比，这意味着两个 ^1H 核偶极耦合常数因子约为同等距离一对 ^{13}C 核的 16 倍。例如， CH_2 基团中 ^1H - ^1H 的 D 是 20kHz (假设 $r=0.18 \text{ nm}$)，这比液体核磁谱中化学键 J-耦合大得多。通过空间偶极和通过化学键 J-耦合的一个主要区别是前者是各向异性的而不是各向同性的。这意味着一对核之间的偶极耦合取决于相对于静态磁场方向 (B_0) 的核间向量方向。具体来说，偶极耦合常数成正比于 $(3\cos^2\theta - 1)$ ，其中 θ 是核向量与 B_0 方向之间的夹角。对于粉末样品，没有均匀的取向分布，因此固体 NMR 谱由

许多不同偶极耦合粉末谱的谱线叠加组成，称之为各向异性展宽^[3]。

有机固体中，质子是无处不在的，质子自旋计数实验存在偶极矩质子的网络，可以确定 100 个以上偶极耦合质子簇。如图 1 所示，一个典型的有机固体静态 ^1H 核磁共振谱是一个简单宽峰。这与相应液体 ^1H NMR 谱存在显著差异。固体核磁共振波谱学家面临的挑战是如何结合高分辨率设计实验，即恢复化学位移分辨率，保留各向异性相互作用固有的有价值的信息。



● 图 1、典型有机化合物的固体（上图）和液体（下图） ^1H NMR 对比图（该图摘自参考文献^[1]）

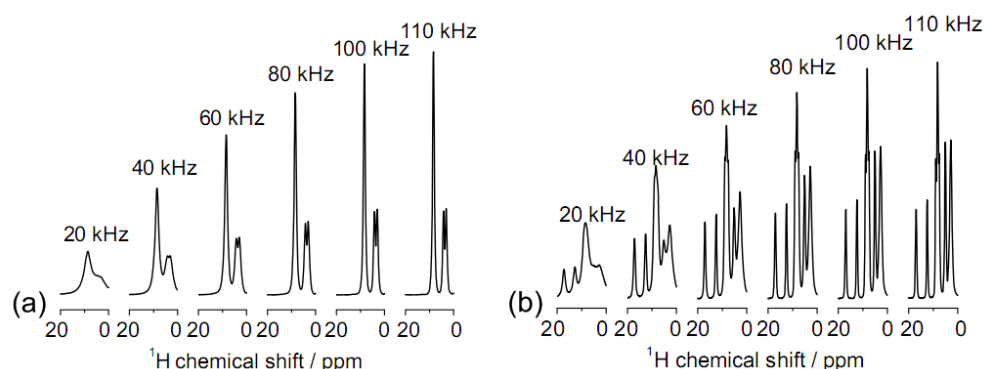
A 魔角旋转

由于偶极偶极耦合强度和它与磁场的角度有关，分子运动导致偶极耦合被平均化；稍后将显示，确定偶极耦合的减少可以识别特定的动态过程。在溶液中极端情况下，快速各向同性翻滚的分子导致因偶极耦合和其他各向异性的相互作用引起的线展宽平均为零。为了实现高分辨率，固体 NMR 波谱学家想模仿这种平均过程。首先，我们注意到，各向异性相互作用，如一对核之间的偶极耦合、CSA 和一阶四极相互作用都有一个方向的依赖性，可以由一个二阶张量表示。这种相互作用，不是要求一个各向同性的运动，一个样品围绕倾斜反切角 (54.7° 或 $54^\circ 44'$) 的轴线进行物理旋转，称之为魔角。可以这样理解，通过考虑到样

品围绕一个轴旋转，导致垂直于旋转轴的分量平均为零，并且只有平行于旋转轴的分量保持平均非零。因此，对于粉末样品，围绕一个轴任何方向的旋转，如偶极耦合自旋核间矢量，产生一个平行于旋转轴线的“平均”取向。在 MAS 所有情形下，这种具有各向异性的频率的并行分量等于零，和所有的晶体取向各向异性展宽平均为零。

一个熟悉应用 MAS 的例子是 ^{13}C NMR，将 ^1H - ^{13}C 交叉极化 (CP) 与 MAS 相结合——CP MAS NMR，经常被用于各种各样的研究体系^[5]。MAS 对偶极耦合多量子网络的影响，如图 2 所示。很明显，在这种情况下线宽不完全独立于 ν_R ，随着 ν_R 增加至 40kHz，被观察到的谱线变窄，但其线宽比 ^{13}C MAS 谱的大得多。这两种情况之间的差异可由 Maricq 和 Waugh 的经典论述说明：CSA 是一个相互作用的例子，其各向异性展宽聚焦在每个转子的结束时期， τ_R ，即在任何时候相应的哈密顿往返于自身。通过比较，当有三个或更多的偶极-耦合质子，一特定的偶极耦合对其他偶极耦合的质子的扰动影响意味着偶极哈密顿不再在所有的时间往返于自身，和一个特定的双偶极耦合进化不再聚焦在每一 τ_R 的结束。

通过降低转子 (rotor) 直径，已实现了 MAS 探头 (probe) 支持更快的 ν_R 。截止目前，Bruker 公司最小尺寸转子达 0.7mm，其最高 ν_R 可达 111kHz。相比于 20kHz 得到的线宽，当 ν_R 大于 40kHz 时，线宽变窄，如图 2 所示^[6]。在 MAS 下，偶极耦合质子网络的 ^1H NMR 谱中窄线可以理解为是由相互作用的自旋对特征的增加引起的（当在 CSA 的情况，孤立核对之间的同核偶极耦合重聚焦）。



●图 2、不同旋转频率下 (14.1T) 的固体 ^1H NMR 谱 (a) 甘氨酸 (b) L-组氨酸 $\cdot\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (该图摘自参考文献^[6])

B. 同核 ^1H 去耦方法

在 ^1H 2D DQ MAS 谱中观察特定峰的基础上，当将 MAS ($\nu_R \geq 30\text{kHz}$)

与 ^1H 拉莫尔频率 $\geq 500\text{MHz}$ 磁场相结合, 其提供的分辨率足以让识别特定邻近的质子-质子。仅通过 MAS 的 $\nu_R=35\text{ kHz}$ 得到窄线, 然而, 仍与极限情况还远, 那里所有的残余偶极展宽已被移除。快速 MAS 不是实现窄线 ^1H 固体 NMR 唯一的手段。50 年前首次提出一个特别巧妙的替代方法, 包括通过特定的多脉冲技术处理移除偶极展宽, 其在自旋空间中实现了射频 (RF) 脉冲旋转。通过这些多脉冲实验与 MAS 相结合——旋转和多脉冲光谱相结合 (CRAMPS) 获得了很好分辨率的 ^1H 谱^[7]。然而, CRAMPS 实验非常耗时的性质却阻碍了这种方法的广泛应用。1998 年 Hohwy 等人表明 ^1H CSA_s 可以采用 CRAMPS 多脉冲 MSHOT-3 同核去耦^[8]。

在 CRAMPS 实验中一个重要的考虑是两个平均过程之间的干扰, 即通过 MAS 的物理旋转削弱多脉冲序列的性能, 后者最初是为静态样本设计的。事实上, 低 ν_R , 即小于 3kHz , 采用的是传统的 CRAMPS 实验, 这样, 在一个近似的情况下, 在多次脉冲序列的每个周期中, 样品都可以被认为是静态的。在这种所谓的“准静态”极限中, 多脉冲序列可以考虑处理均相偶极展宽, 而 MAS 则处理 CSA。

1996 年 Hafner 和 Spiess 发现 CRAMPS 实验采用基本的多脉冲序列 (WHH-4 或其变体) 在一个适度地快速 ν_R ($10\text{-}15\text{kHz}$) 下, 可以实现窄线谱, 这对应于常规 CRAMPS 方式实现的窄线, 具有特定的优势, 其方法对实验缺陷相对不敏感^[9]。当多脉冲辅助 MAS, 因为 MAS 和多脉冲序列的“进攻”, 这样的实验表现出偶极展宽转变; 后者可以被认为是“清理”的残余偶极展宽, 这仍然是一个使用 ν_R 不足的后果。

通过同核 ^1H 去耦可以实现的另一种方法, 是 Lee Goldburg 实验, 其中 ^1H 射频辐射的偏移量等于 $\omega_1/\sqrt{2}$, 其中 ω_1 是脉冲固有的章动频率 ($[\omega_1] = [\gamma B_1]$), 其中 B_1 是射频场强度), 这样, 在 NMR 矢量模型图中, 自旋围绕一有效场旋转, 偏离了静态磁场魔角的方向。这样, 零阶平均偶极哈密顿量消失。首次应用 FSLG 技术, 同核 ^1H 去耦来消除偶极耦合质子网络的扰动, 例如, 在 ^{13}C MAS 谱中旋转边带模式直接反映了 ^{13}C - ^1H 异核偶极耦合。此外, Levitt 等人提出了一种改进的 FSLG 序列, 通过采集窗口合并, 将可以直接记录高分辨率 ^1H 谱。然而更重要的是, 该方法与多个实验的合并, 在间接的 ^1H 维度实现了高分辨率。例如,

由 de Groot 及其同事和 Emsley 及其同事提出了 FSLG 去耦是 ^1H - ^{13}C 相关实验不可分割的一部分^[4,10]。

很明显,在获得高分辨率 ^1H 固体核磁共振谱方面已取得了很大进展。例如, Salager 等人采用计算机优化方法开发一个新的同核去耦序列-DUMBO, 如图 3 所示^[11]。关于聚合物化学,在常规固体核磁共振中,可达到的分辨率有限,但这不是由残余偶极增宽造成的,而是由与样品相关的化学位移固有范围所决定。

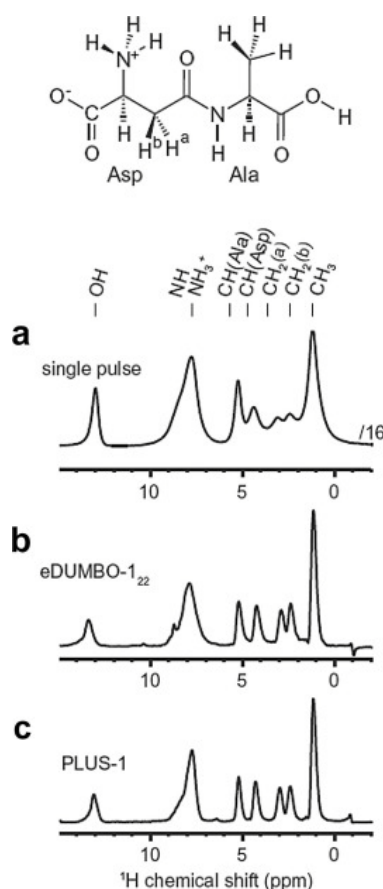


图 3、不同脉冲序列下 β -AspAla 二肽的固体 ^1H NMR 谱: (a) 单脉冲 (b) eDUMBO-1 和 (c) eDUMBO-PLUS-1, 500MHz 谱仪, 转速 65kHz 条件下完成。(该图摘自参考文献^[11])

IV 结束语

在当今分子科学中,许多人的兴趣集中在构建模块的自组装和有序超结构的控制设计上。如果控制自组装机理能够被更好地理解,那么能够探测这些部分体系结构和动力学的分析方法是必不可少的。近年来,固体核磁共振技术和方法迅速发展,我们将在后续的测试中心通讯中陆续介绍先进固体核磁其他测试方法,

如同核二维双量子核磁共振波谱、异核相关谱以及固体核磁共振中非共价键的相互作用（氢键和芳香族 $\pi - \pi$ 相互作用）等。

参考文献

- 1、Steven P. Brown, Hans Wolfgang Spiess, Chem. Rev. 2001, 101, 4125-4155.
- 2、T. D. W. Claridge, High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry, Pergamon: Amsterdam, 1999.
- 3、M. Sattler, J. Schleucher, C. Griesinger, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 1999, 34, 93-158.
- 4、A. Lesage, D. Sakellariou, S. Steuernagel, L. Emsley, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 13194-13201.
- 5、J. Schaefer, E. O. Stejskal, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 1031-1032.
- 6、Y. Nishiyama, Solid State Nucl. Magn. Reson. 2016, 78, 24-36.
- 7、U. Haeberlen, J. S. Waugh, Phys. Rev. 1968, 175, 453-467.
- 8、M. Hohwy, J. T. Rasmussen, P. V. Bower, H. J. Jakobsen, N. C. Nielsen, J. Magn. Reson. 1998, 133, 374-378.
- 9、S. Hafner, H. W. Spiess, Conc. Magn. Reson. 1998, 10, 99-128.
- 10、B. J. van Rossum, H. Forster, H. J. M. de Groot, J. Magn. Reson. 1997, 124, 516-519.
- 11、E. Salager, J. N. Dumez, R. S. Stein, S. Steuernagel, A. Lesage, B. Elena Herrmann, L. Emsley, Chem. Phys. Lett. 2010, 498, 214-220.

致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

静电场-聚光式圆二色光谱样品架的研制

► 丁丽萍 刘美蓉 袁震

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

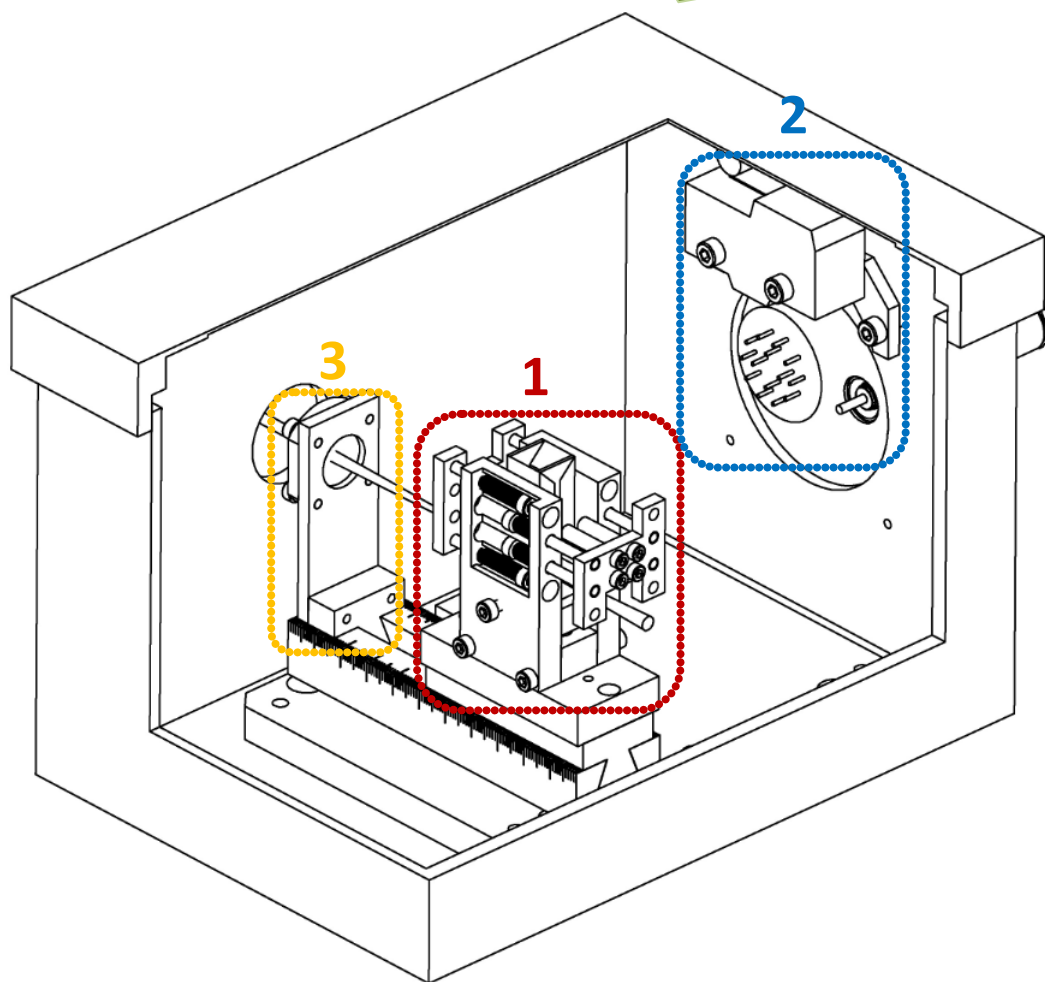
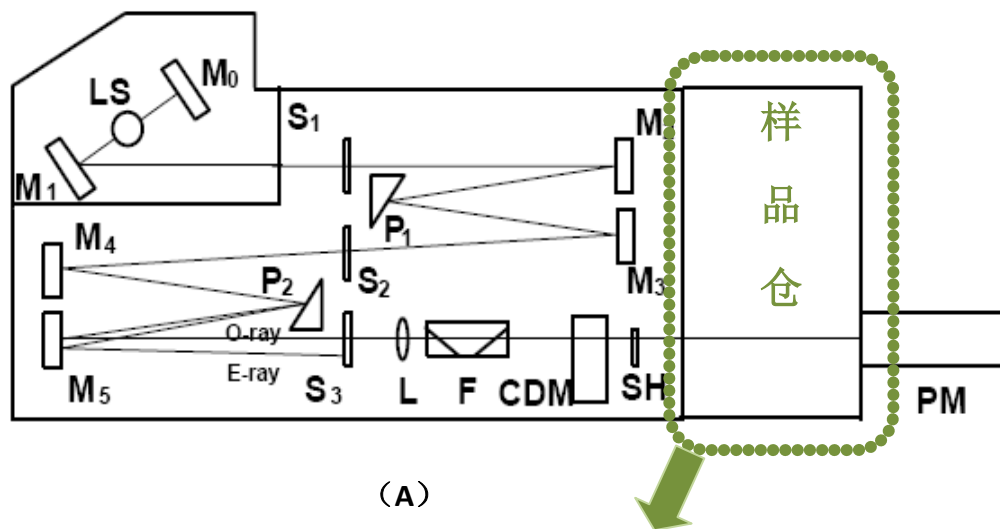
圆二色光谱 (CD 光谱) 是确定手性化合物立体构型的有效方法之一; 不仅广泛应用于手性化合物的鉴定, 手性功能材料、器件等的合成与表征, 还可用于化学生物领域, 如肽、DNA、蛋白质及其组装体的堆积状态等结构和相互作用表征。

关于手性研究的重要性不仅仅体现在手性结构自身的属性、搭建或创造的手性环境, 以便更好地促进细胞生长、维持生理功能、药物传输等; 探讨外界环境因素对手性体系造成的影响也是当前科学研究的热门话题。目前报道的影响手性信息的因素很多, 比如光刺激、温度、磁场、pH、金属离子配位、手性剂诱导等。此外, 电场是一种重要的外加力场, 对分子、细胞, 乃至生物体的结构与功能都有着重要影响。但在外加电场的作用下, 分子、超分子、手性纳米组装体等的结构、取向、排布等等的手性信息还无法确切表征。将外加电场作为一个新的环境因素, 引入基于物质手性结构表征的圆二色光谱, 是一种新型的手性表征技术。在圆二色光谱测试中因样品量少经常选用微量石英比色皿 (光程 10mm), 使得样品表面接受入射光的有效面积缩小, 从而造成紫外区 (如 200nm 附近) 的谱图信噪比差。

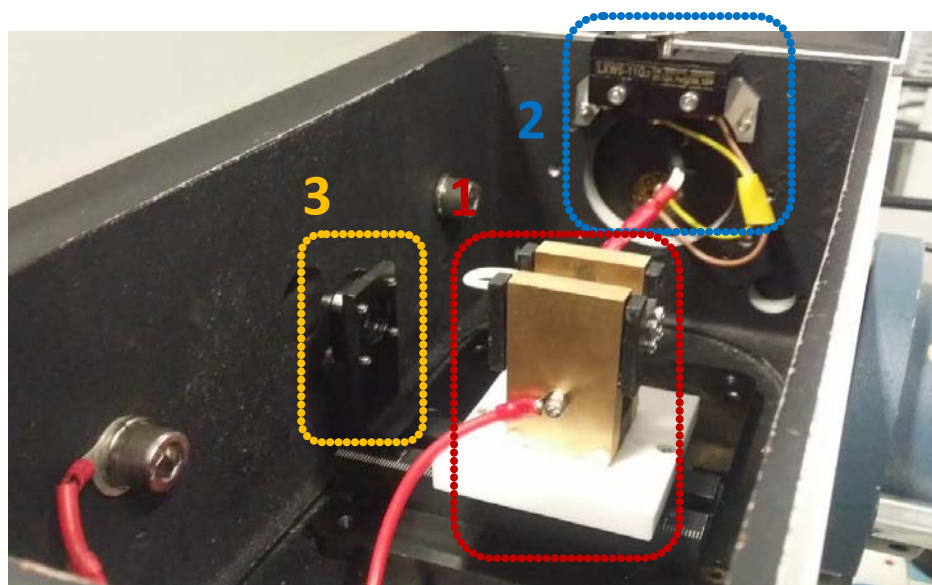
针对上述两方面问题, 我们研制了这套样品架装置, 不仅可以实现在外加直流电场下进行圆二色光谱测试, 并且聚光式圆二色光谱样品架可以满足多种微量测试需求, 提高光谱信噪比, 从而可获得高质量的圆二色光谱图。

这套装置整体结构示意图如图 1 所示, 主要包括: 静电场圆二色光谱样品装置系统、自动断电保护系统、聚光式圆二色光谱样品装置系统、外加电源。本装置具有即插即用、操作便捷、通用性强等优点。静电场圆二色光谱样品架系统可通过对外加直流电源的电压进行调节从而调控电场强度, 实现在静电场环境中进行圆二色光谱测试 (电压可调范围为 50V-5000V)。聚光式圆二色光谱样品架装置通过对入射光进行聚焦, 使其光斑大小与微量石英比色皿狭缝宽度匹配, 保证所有入射光有效通过样品, 实现有效提高圆二色光谱微量测试中的信噪比 (注,

圆二色光谱简称 CD 光谱)。



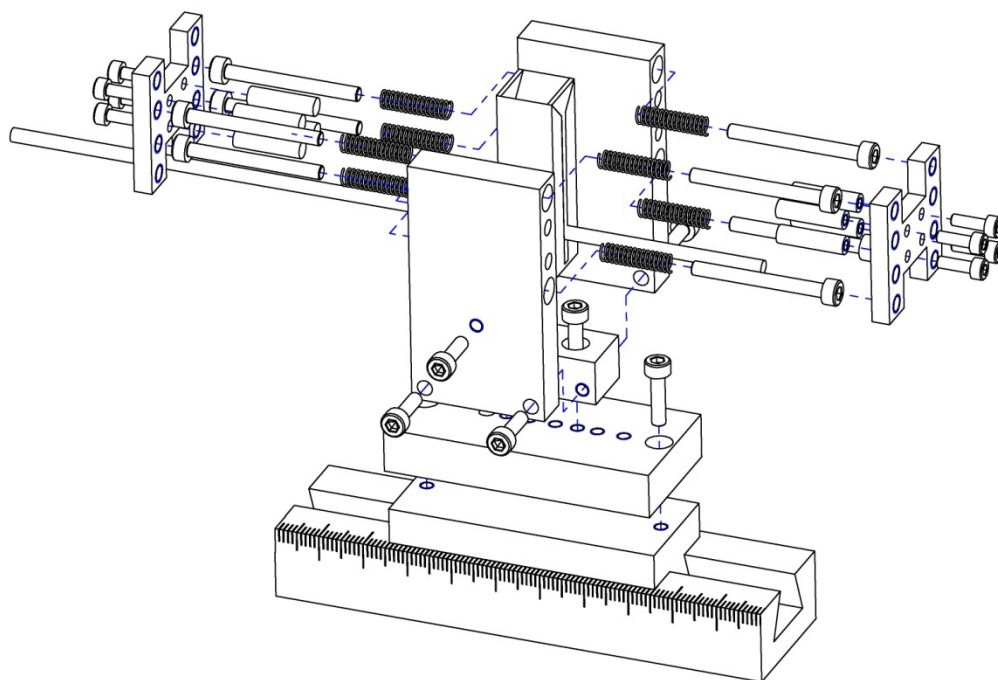
(B)



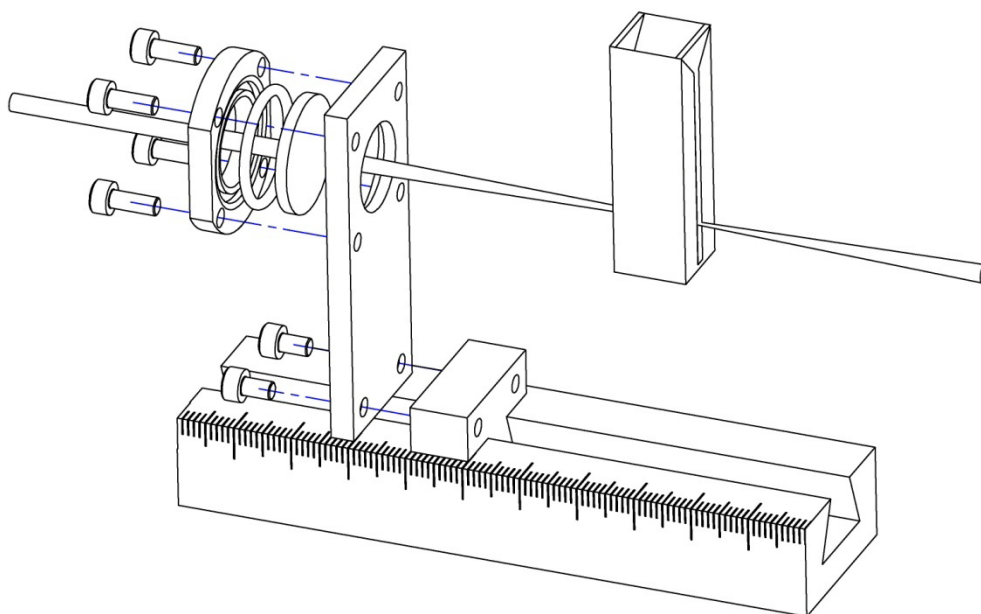
(c)

● 图 1、(A) 圆二色光谱仪光路图 (B) 静电场-聚光式圆二色光谱的样品架示意图 (C) 静电场-聚光式圆二色光谱的样品架实物图 (其中, 1 为静电场圆二色光谱样品架装置, 2 为自动断电保护系统, 3 为聚光式圆二色光谱样品装置系统)。

静电场圆二色光谱样品架装置 (如图 2) 包括底座、样品支架、弹簧、平行板电容器、电源连接端和光谱检测仪。装于比色皿的样品位于平行板电容器的中部, 从而保证样品处于匀强的静电场。该系统中的各组件除弹簧、螺丝、平行板电容器外均为聚四氟乙烯材质。自动断电保护系统包括航插、微动开关、密封板, 这些部件按照特殊尺寸加工而成; 以实现打开样品仓时外接电源自动断电, 起到断电保护的效果, 保证测试安全。聚光式圆二色光谱样品架装置 (如图 3) 包括底座、样品支架、比色皿、滑轨、聚光镜、支撑板和光谱检测仪。



● 图 2、静电场圆二色光谱样品架的示意图



● 图 3、聚光式圆二色光谱样品架的示意图

典型应用案例

透明或半透明材料雾度的测试方法

► 徐媛 刘美蓉

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

雾度又称浊度，表示透明或者半透明材料不清晰的程度，是材料内部或表面由于光散射造成的云雾状或浑浊的外观。用一束平行光垂直照射到透明或半透明的薄膜、片材、板材上，由于材料内部和表面的散射，使部分平行光偏离入射光方向，与入射光方向夹角大于 2.5° 的散射光与透过材料的光通量之比称为雾度。我们用 H 表示雾度， T_4 表示仪器和试样的散射光通量， T_2 表示透过样品的光通量，雾度的计算公式可用下式表示：

$$H=T_4/T_2$$

当仪器散射光通量 T_3 不为零时，我们需要对雾度计算公式进行修正，用 T_1 表示入射光通量，雾度可以用下式表示：

$$H=(T_4/T_2-T_3/T_1)\times 100\%$$

式中：

H ——雾度

T_1 ——入射光通量

T_2 ——透过样品的光通量

T_3 ——仪器的散射光通量

T_4 ——仪器和试样的散射光通量

本文介绍的是使用紫外分光光度计 UV-2600 的固体积分球附件来进行雾度测试的方法。我们使用硫酸钡白板作为基底白板，将试样置于积分球前部收集样品的透射光通量。要求样品尺寸应大到可以遮盖住积分球光路的入口，建议样品尺寸大于 $1.2\text{cm}\times 2\text{cm}$ ；样品两侧表面尽量平整且平行，能和积分球附件贴合无空隙。测试方法如下：

1、当无试样时，将硫酸钡白板置于积分球后部，入射光进入积分球后经硫酸钡白板和积分球（内部为硫酸钡）反射到达检测器，光通量为 T_1 。由于紫外是双光束，我们背景选用的也是硫酸钡白板，所以 T_1 可认为是 100。 T_1 测试时的硫酸钡白板的摆放位置如图 1 所示；

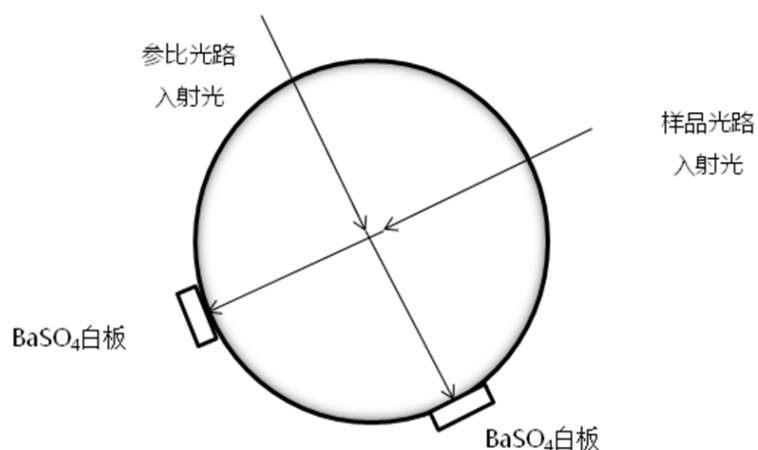


图 1

2、在积分球前端样品通道放置待测样品，后部放置硫酸钡白板，入射光透过样品后经硫酸钡白板和积分球反射到检测器，仪器接收到的光通量为通过试样的镜面透射光和散射光总和 T_2 ，样品和硫酸钡白板的摆放位置如 2 所示：

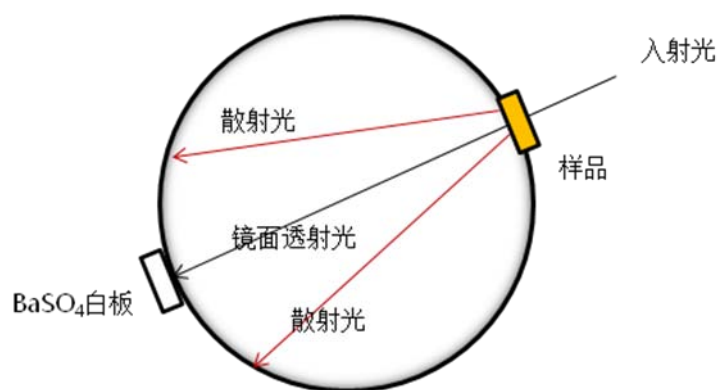


图 2

3、用黑光阱替换硫酸钡反射板，吸收掉平行入射光，此时检测器接收到的光为仪器的散射光 T_3 ，黑光阱摆放位置如图 3 所示：

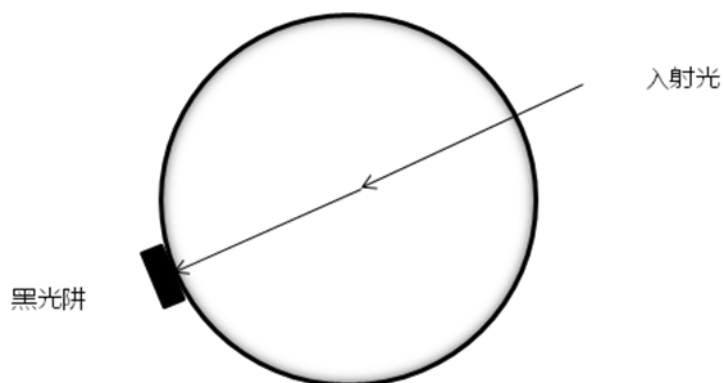


图 3

4、用黑光阱替换标准反射板，在积分球前端样品通道放置待测样品。黑光阱吸

收了透过样品的镜面透射光,此时检测器接收到的光通量为仪器和试样的散射光通量总和 T_4 , 黑光阱和样品的摆放位置如图 4 所示。

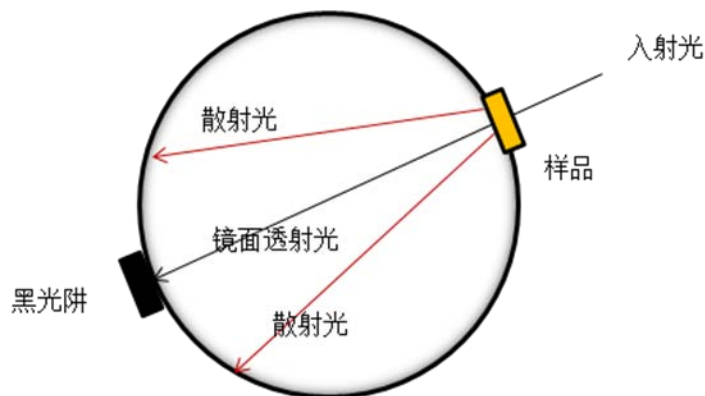


图 4

利用上面测试雾度的方法,以半透明塑料样品为例进行测试。选取测试波长为 550 nm, 每组样品测试五次取平均值, 将所测得的数值代入(4)式计算即可得该塑料样品在波长 550nm 处的雾度为 $43.160 \pm 0.471\%$, 具体测试数据如表 1 所示。

表 1

测试次数	$T_2\%$	$T_3\%$	$T_4\%$	H%
1	86.159	6.397	43.692	43.160 ± 0.471
2	86.155	6.390	42.708	
3	86.180	6.386	42.671	
4	86.137	6.382	42.665	
5	86.161	6.385	42.712	
平均值	86.158	6.388	42.690	

致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工!

电子轰击电离源有机质谱裂解规律的解析

► 魏金超

(分析测试中心质谱组 Tel: 010-62554495 Email: weijinchao@iccas.ac.cn)

质谱技术因具有检测精确度高、分析速度快、灵敏度高优点, 已成为分析科学中不可或缺的分析工具之一。特别是各种色谱与多种模式的质谱的联用技术, 集色谱的强大分离能力和质谱的强定性能力于一体, 已经成为分离和分析复杂样品的首选方法。在发展分离分析技术的同时, 如何解读质谱、从质谱中正确提取数据、把质谱的裂解规律与化合物的结构联系起来仍然是当今分析化学中面临的一个巨大挑战与瓶颈问题。EI 源质谱仍然是分析领域最为普遍的分析方法, 特别是质谱和色谱联用一时, 仍然是复杂样品的分离与分析的强有力工具, 尤其是在挥发性、半挥发性复杂样品的分离与分析中体现了明显的优势、起着不可替代的作用。除了 EI 离子源质谱能提供丰富的离子碎片信息外, 而且还有庞大的标准质谱库可供检索, 在化合物定性定量方面有着巨大的优势。

半个多世纪以来, 许多质谱学家对各类有机物在 EI 源中的离子裂解规律进行了系统详尽的分类和研究, 其目的就是使人们在分析某类化合物时, 可以通过查阅以前总结过的离子裂解规律, 结合测试结果, 以此达到鉴定和分析化合物的目的。然而, 有机化合物的种类繁多, 复杂的裂解规律也不容易记忆, 给使用质谱的人员, 特别是那些非质谱专业人员带来不便。本文以 Cornell 大学的 McLafferty 教授为代表的有机质谱学家, 从电子在有机物离子中的转移规律出发, 把离子的裂解历程归纳为若干基本裂解反应类型, 成功地解析了各类有机质谱的形成。

图 1 是 EI 源的原理图, 样品以气体形式进入离子源, 由灯丝发出的电子与样品分子发生碰撞使样品分子电离。一般情况下, 灯丝与电子收集极之间的电压为 70eV, 在电子轰击下, 样品分子可能有四种不同途径: 1) 形成离子样品分子被打掉一个电子形成分子离子; 2) 分子离子进一步发生化学键断裂形成碎片离子; 3) 分子离子发生结构重排形成重排离子; 4) 通过分子离子反应生成加合离子。由分子离子峰可以确定化合物分子量, 分析碎片离子峰可以得到化合物的结构。

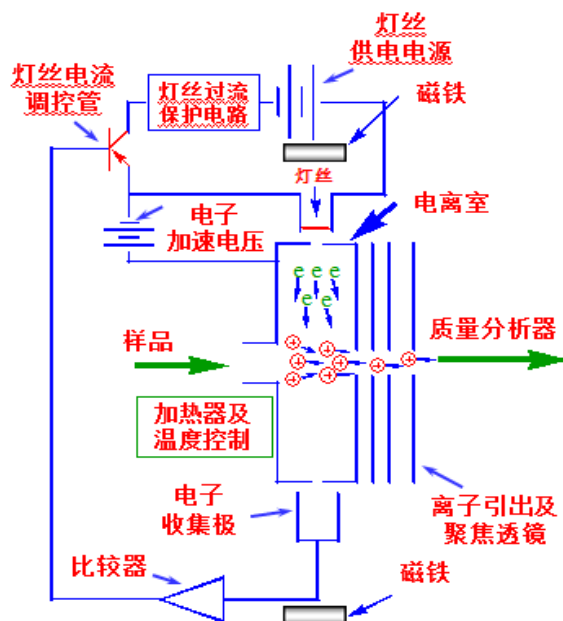


图 1、EI 源的原理图

1、离子裂解的基本机理——电子转移规律

1.1 电荷及游离基定域的概念

离子中存在电荷和（或）游离基中心，在电荷或游离基中心的诱导下，发生离子的碎裂反应。从结构式推断分子离子的裂解历程，首先要知道各官能团的电离能的高低顺序，进而判断电荷，游离基中心的位置，然后根据电荷，游离基中心诱导下的裂解规律，预测离子的裂解历程。

影响电离能的因素：一般地说，电离能遵从以下高低顺序：

σ 电子 $>$ π 电子, $O-n$ 电子 $>$ π 电子 $>$ $S-n$ 电子, $N(\text{氨基})-n$ 电子

表 1. 化学环境对电离能的影响

基团	结构式	电离能 <u>ev</u>	基团	结构式	电离能 <u>ev</u>
α	n-C ₅ H ₁₂	10.4	n 电子		
	i-C ₅ H ₁₂	< 10.2	酸	CH ₃ CH ₂ COOH	10.5
	neo-C ₅ H ₁₂	< 10.2	酯	CH ₃ COOCH ₃	10.3
	C ₆ H ₁₂ 环己烷	9.9	醇	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	10.2
	n-C ₃ H ₇ F	11.3	醛	CH ₃ CH ₂ COH	10.0
	n-C ₃ H ₇ Cl	10.8	酮	CH ₃ COCH ₃	9.7
	n-C ₃ H ₇ Br	10.2	醚	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	9.5
	n-C ₃ H ₇ I	9.3		n-C ₃ H ₇ OCH ₃	9.4
π	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH=CH ₂	9.5	硫醇	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	9.2
	(CH ₃) ₂ CH=CHCH ₃	8.7	硫酮	CH ₃ CSCH ₃	8.6
			硫醚	C ₂ H ₅ SC ₂ H ₅	8.4
共轭 π	C ₆ H ₆	9.2			
	CH ₃ CH ₂ =CHCH=C H ₂	8.6	氨基	n-C ₄ H ₉ NH ₂	8.7
	C ₆ H ₄ O ₂ 邻-苯醌	9.3		(C ₂ H ₅) ₂ NH	8.0
	C ₆ H ₄ O ₂ 对-苯醌	10.4		C ₂ H ₅ N(CH ₃) ₂	7.7
	C ₆ H ₅ NO ₂	9.9			
			吡啶	C ₅ H ₅ N	9.2
炔	C ₃ H ₇ ≡CH	10.0	吡咯	C ₄ H ₅ N	8.2
	CH ₃ C≡CCH ₃	9.6			
			呋喃	C ₄ H ₄ O	8.9
硝基	n-C ₄ H ₉ NO ₂	10.7	噻吩	C ₄ H ₄ S	8.9
腈	n-C ₄ H ₉ CN	11.1			

1.2 离子裂解的基本类型

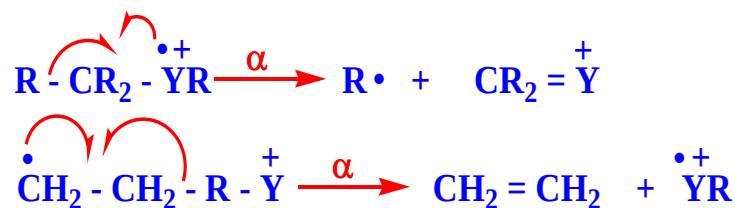
按照电荷及游离基定域并诱导离子的碎裂反应的观点, 可把繁杂的离子碎裂历程归纳为以下为数不多的离子裂解规律, 十分便于记忆:

(1) σ 断裂, 简单的键断裂



分子中 σ 键在电子轰击下失去一个电子, 随后分子裂开, 生成碎片离子和游离基。

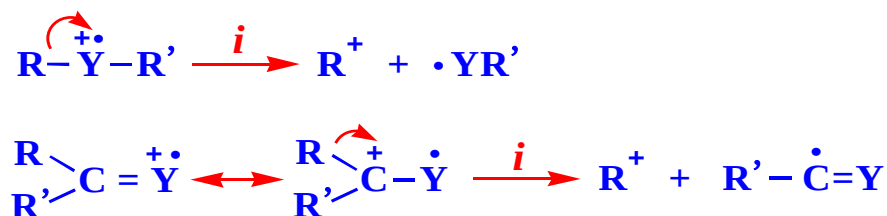
(2) α 断裂, 游离基中心诱导的键断裂



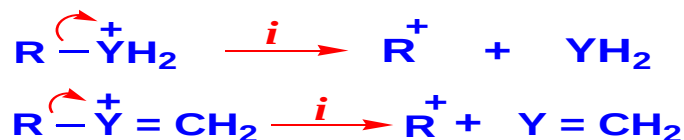
游离基中心定域于饱和原子上，在游离基中心诱导下，与其相邻原子的外侧键断裂，键断裂后，属于该原子的一个电子转移，并与游离基中心的未成对电子形成新键，构成较稳定的偶电子碎片离子或稳定的中性分子， α 断裂反应不引起电荷的转移。

(3) i 断裂，电荷中心诱导的键断裂

奇电子离子的 i 断裂



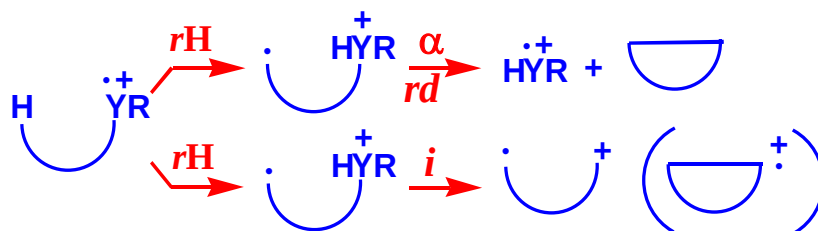
偶电子离子的 i 断裂



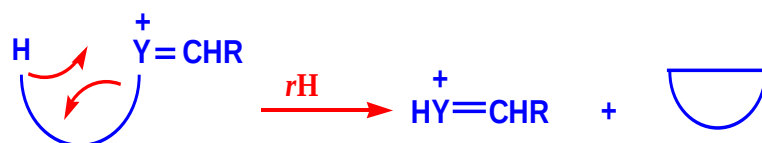
在正电荷中心的吸引下，与正电荷中心连接的键断裂，该键的一对电子全被正电荷中心所吸引，引起电荷中心转移到新的位置。

(4) 重排反应

游离基诱导的 H 重排



电荷诱导的 H 重排



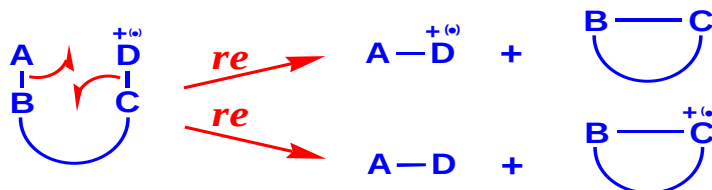
离子中相邻原子的连接顺序发生了变化即为重排反应。

(5) 置换反应 (displacement reaction, 缩写 rd)



rd 反应的特点是离子中一个键断裂的同时另一个新键生成。

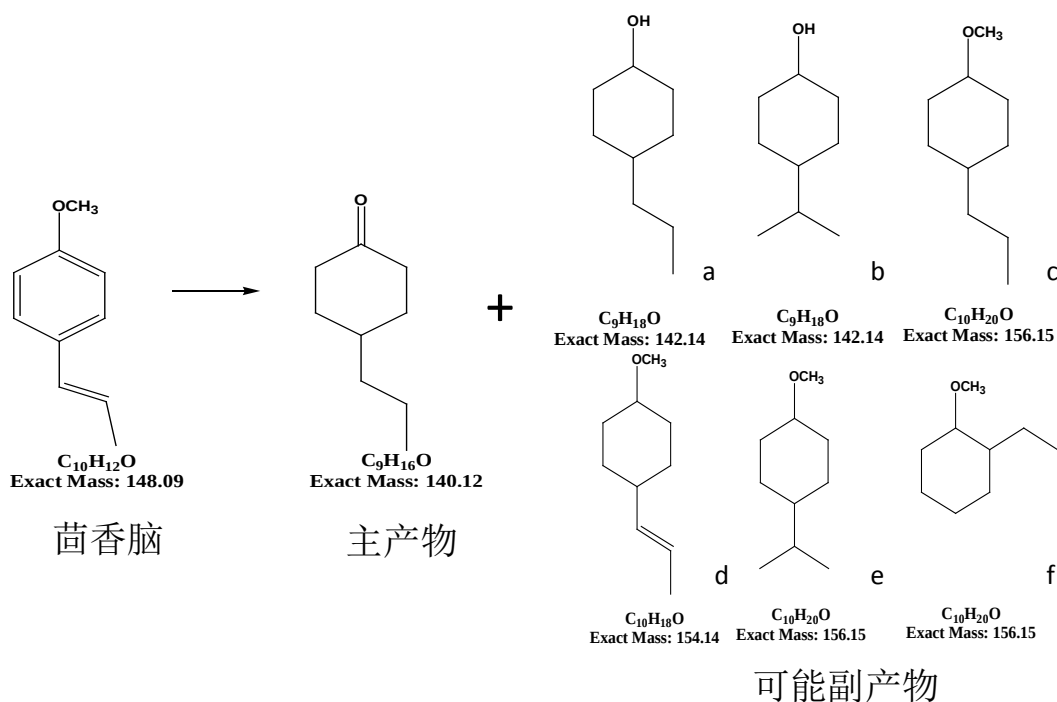
(6) 消除反应 (elimination reaction, 缩写 re)



re 反应则是两个键断裂并有两个新键生成。

2、案例分析——根据质谱图推测分子结构

案例中样品是韩布兴课题组送来茴香脑反应生成三个未知副产物(图 2 中 2、3 和 4 号峰), 下面列出了所有可能的结构, 根据前面讲述的离子裂解规律, 对可能的结构逐个预测其可能产生的碎片离子, 并与未知物谱图对照, 从而排除不合理的结构, 最后剩余数个或唯一可能的结构, 然后通过买标准品, 根据保留时间和质谱图跟未知物质谱图对比, 准确确定未知物的结构。



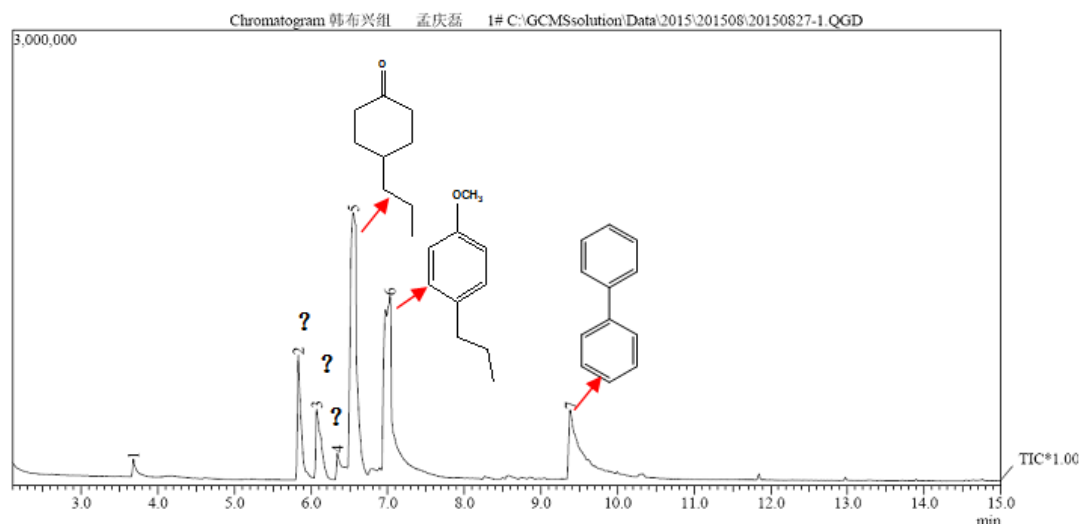


图 2、样品对应的气相图

Line#4 R.Time:6.342(Scan#510) MassPeaks:75 BasePeak:43.15(12604)

RawMode:Averaged 6.333-6.350(509-511) BG Mode:Calc. from Peak

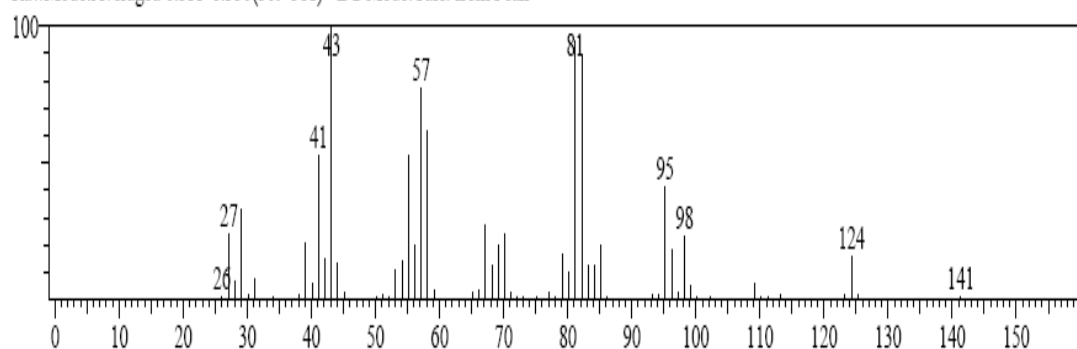
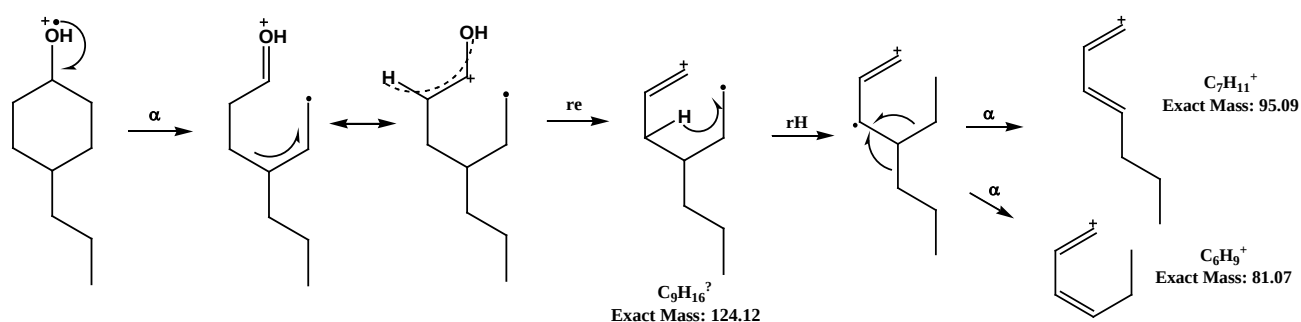
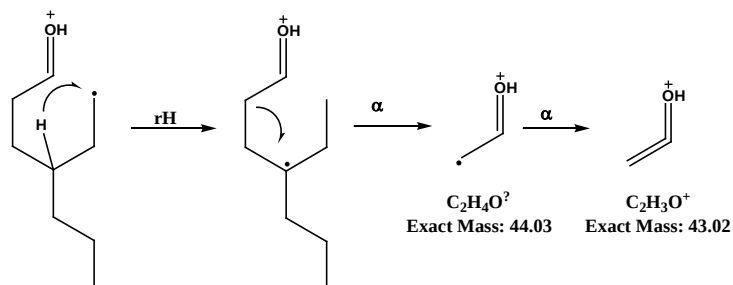


图 3、4 号峰对应的质谱图

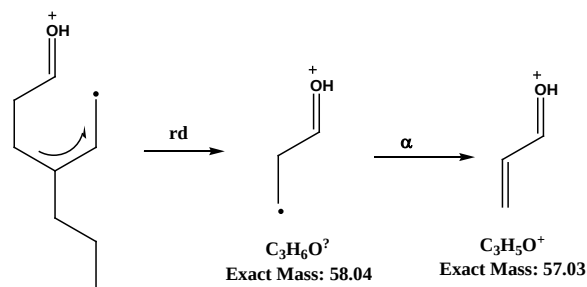
下面讨论化合物 a 的裂解规律：游离基中心定域于不饱和杂原子 O 上，在游离基中心诱导下发生 α 断裂形成稳定的偶电子碎片离子，通过消除反应失去 $[H_2O]$ ，产生 m/z 124 碎片离子，在通过游离基诱导的 H 重排，然后发生两个不同位置 α 断裂产生 m/z 95 和 m/z 81 的碎片离子。



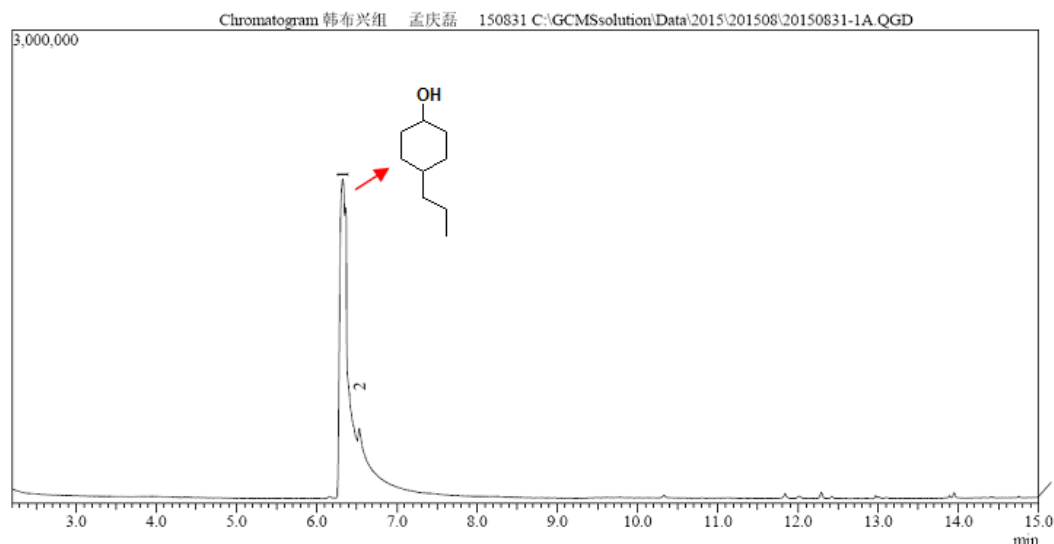
稳定的偶电子碎片离子发生 H 重排，在经历 2 次 α 断裂得到 m/z 43 碎片离子。



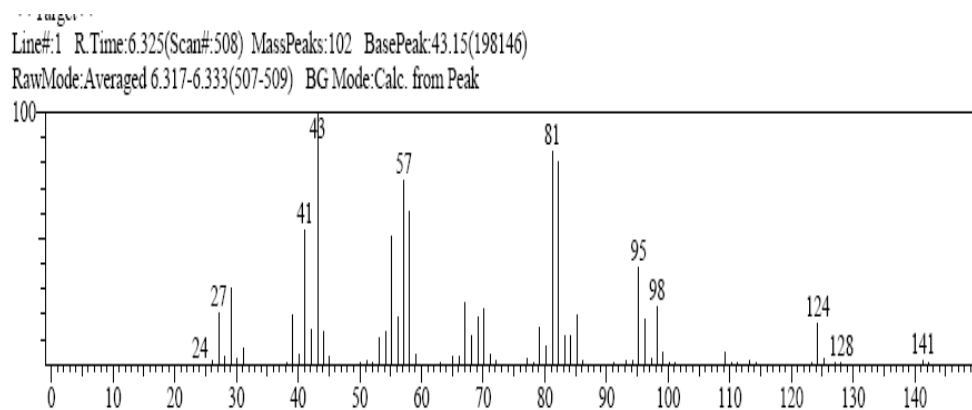
稳定的偶电子碎片离子通过 rd 反应产生 m/z 58 碎片离子，进一步发生 α 断裂产生 m/z 57 碎片离子。



化合物 a 的结构，能够很好地解释未知物 4 质谱图中各个峰的生成途径，因此推测该化合物 a 为未知物 4 最可能的结构。通过购买标准品进一步验证。

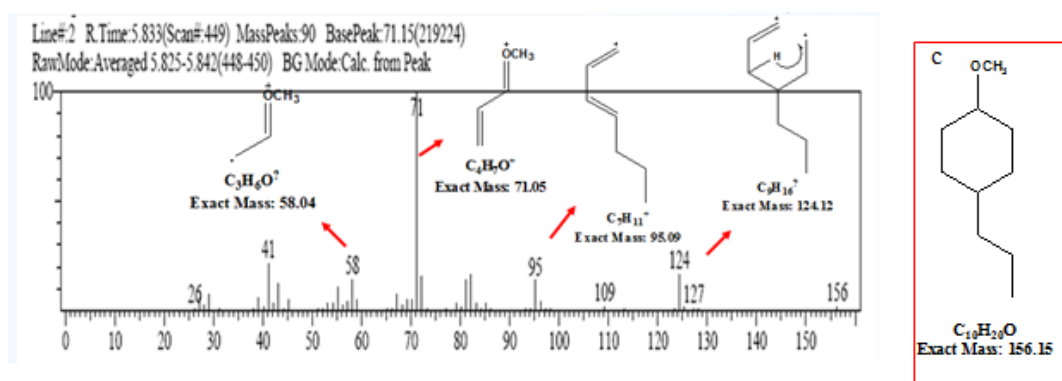


●图 4、化合物 a 标准品的气相图



●图 5、化合物 a 标准品的质谱图

根据化合物 a 标准品的色谱保留时间和其质谱图，最终完全确定未知物 4 的结构。同样根据裂解规律确定未知物 2 和 3 的结构。



●图 6、2 号峰对应质谱图

化合物 c 的结构，能够很好地解释未知物 2 谱图中各个峰的生成途径，因此

推测该化合物 c 为未知物 2 最可能的结构。

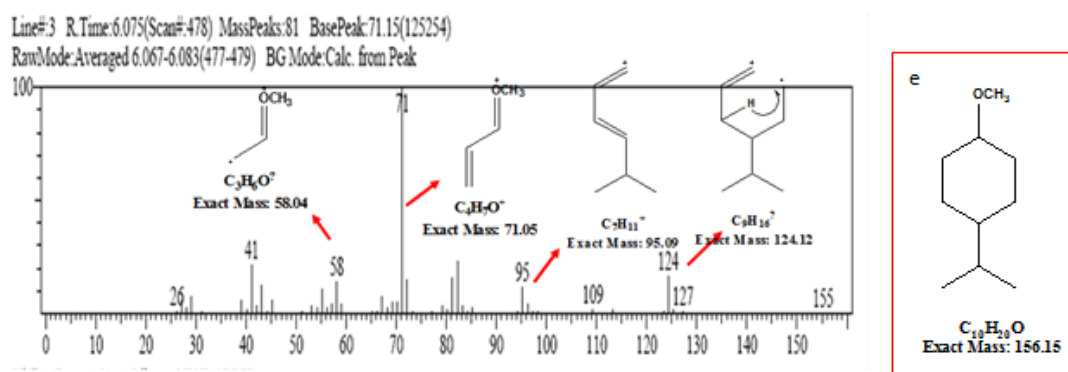


图 7、3 号峰对应质谱图

化合物 e 的结构，能够很好地解释未知物 3 谱图中各个峰的生成途径，因此推测该化合物 e 为未知物 3 最可能的结构。

3、结论

本文引用了 McLafferty 教授观点以及他归纳的裂解反应类型，通过对测试样品的案例分析，根据这些规律以及化合物的结构式，预测化合物在质谱中可能产生的重要碎片离子，把化合物的质谱与其分子结构信息联系起来，通过化合物的质谱理论来确定未知化合物的结构。

参考文献

- 1、Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide[M] Kitson F G, Larsen B S, McEwen C N, New York: Academic Press,1998.
- 2、Interpretation of mass spectra[M],McLafferty F W, Turecek F. Sausalito: Univeristy Science Books,1993.
- 3、有机质谱解析[M]，王光辉，熊少祥，北京：化学工业出版社，2005.

致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

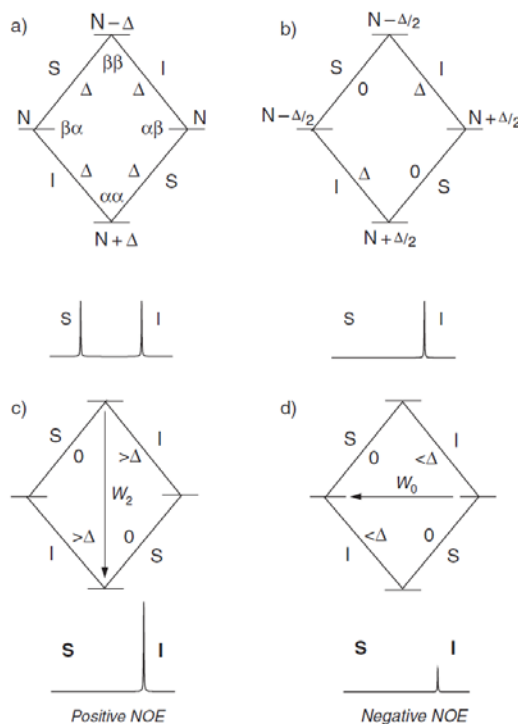
测试技术及技巧

核磁中的 NOE 技术

► 崔洁 向俊锋

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

当一个分子里的两个不等价质子：I 和 S，两者之间没有 J-偶合^{*}，在氢谱上各自出峰。当我们记录谱图的时候，对 S 使用强的射频场辐照，S 自旋将被饱和（也就是 α 和 β 均衡），这必然会破坏 S 的 NMR 信号。但是如果两个自旋间存在偶极-偶极相互作用(DD)^Δ时，空间上靠近 S 的质子 I(或其它原子核)布局数将发生变化,从而影响 I 的 NMR 信号强度。如图 1 中所示，一个峰信号强度可能会变强、变弱或者反转，这个现象在核磁共振上叫做 Nuclear Overhauser Effect (or Enhancement)，简称 NOE。



● 图 1、存在偶极耦合的两自旋系统（I 和 S）的能级图及布局差示意图。

a、稳态；b、饱和 S 自旋后；c、 W_2 弛豫后；d、 W_0 弛豫后，下方是相应的谱图示意图。

N：所有核的总数目； W_0 ：零量子跃迁； W_2 ：双量子跃迁； α ：低能态； β ：高能态

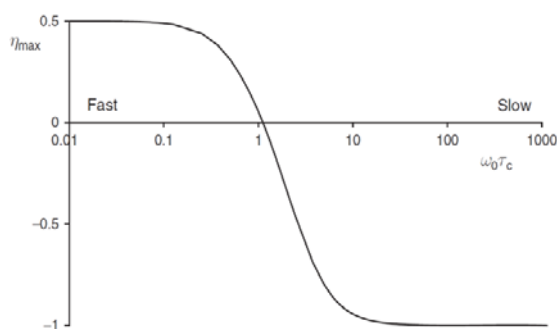
NOE 效应是通过空间的相互作用（偶极-偶极耦合，DD）引起的，与 J-偶合明显不同，J-偶合是通过分子中成键电子的极化来传递，偶极-偶极相互作用是通过空间的效应。在溶液中，如果介质为各向同性，粘度足够低，可以进行快速分

子运动(转动相干时间 τ_c 足够短),那么核磁图谱中 DD 相互作用效应将被分子正常的翻转完全平均掉。但是,对于大部分分子,质子间的 DD 相互作用在质子的 T_1 弛豫^{*}过程中占主要地位。正是利用这种作用,得到空间的 NOE 相关信息。NOESY 技术是核磁中非常重要的一项技术,是用于检测原子核空间相关的最有用的方法之一,通常在结构研究的后期阶段使用,也就是在当分子结构大体上是通过其他标量耦合的技术来基本确定后。NOE 在现代结构解析中的重要性是不可替代的,它可向化学家提供分子的三维结构信息。

1. NOE 与分子运动性关系

$$\eta = \frac{I - I_0}{I_0} \times 100\%$$

NOE 可以用参数 η 表示,自旋 I 的正常 NMR 强度 (I_0) 及扰动后的 NMR 强度 (I)。



● 图 2、两自旋系统中 NOE 与分子翻滚速率 ($\omega_0\tau_c$) 的函数关系

ω_0 : 核自旋的拉莫尔频率; τ_c : 分子在溶液中翻滚的相关时间

图 2 为 NOE 与分子翻滚速率的理论对应关系。曲线有三个不同的区域,我们将其粗略分为快、中、慢运动区域。对于快速运动的分子 (τ_c 很短), NOE 最大值为 50%。在另一个极端,分子运动很慢 (τ_c 很长),有负的 NOEs,最大的 NOE 为-100%。中间区域自旋 NOE 的强度和符号对分子运动速率非常敏感,可能会很难观测到。这个区域的 NOE 依赖于多个因素:分子的尺寸、形状、溶液条件(粘度、温度、pH 等等)及谱仪场强。根据经验,中等尺寸的分子 ($600 < M_w < 1500$) 往往在这个区域出现。实际的“零 NOE”发生是在:

$$\omega\tau_c = \sqrt{5/4} = 1.12$$

式中, ω 为原子核的拉莫尔频率。换句话说当分子翻滚速率与谱仪的观测频率近似的时候, 容易出现观测不到 NOE 的现象, 因此它与场强有关。

目前, NOE 方法中最大问题是“零 NOE”区。为了能够观测到 NOE 信号, 根据中间区域与场强的关系, 我们可以尝试不同场强谱仪, 改变 ω_0 。另外可以改变溶液条件、分子翻滚速率、样品温度, 从而改变 τ_c 。此外, 发展出的另外一种核磁实验技术: 旋转坐标 NOEs (即大家所熟悉的 ROE), 这对所有分子 (无关运动性) 来说 NOE 都是正的, 避免了“零 NOE”问题。

2、NOE 实验的选择

检测 NOE 可以采用一维及二维方式 (1D 选择性 NOE、2D-NOESY、1D 选择性 ROE、2D-ROESY。) 一维方式是选择某组峰进行选择性照射, 从而得到该组峰的 NOE 信息。选择性的激发得到的信息量有限, 以二维方式可得到所有基团间的 NOE 信息。另外, 谱峰的重叠也会影响实验的选择, 如果待激发的峰与邻近峰非常接近 ($<25\text{Hz}$), 1D 版本的选择性是不够的, 需要 2D 版本。在满足选择性激发条件的前提下, 尽管 1D 得到的绝对百分比增强比 2D 的要小, 但看起来会更加清晰。选择哪一种技术时需要考虑的因素有: 分子量, 样品量、想要得到的信息量 (需要的 NOEs 数目), 其中分子量决定了选择 NOESY 还是 ROESY (Rotating-Frame NOEs), ROE 一直是非 0 且为正。

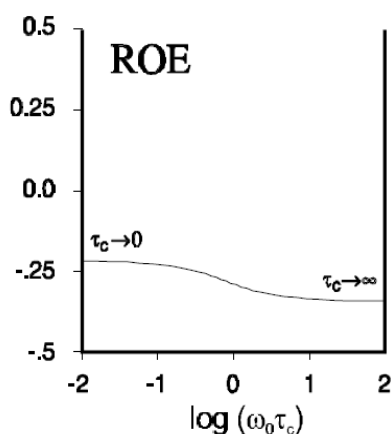


图 3、在双自旋系统中 ROE 与分子翻滚速率的关系示意图

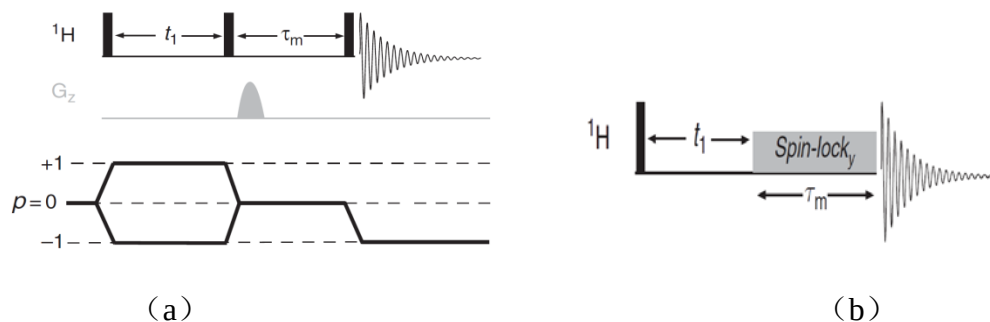


图 4、2D 脉冲序列及相干转移路径示意图。

a、2D NOESY；b、2D ROESY，混合时间为低功率自旋锁定脉冲的长度

3、NOE 中的定量问题

为了能够通过 NOE 计算自旋间距，我们需要了解 NOE 增加速率 δ 。如何测量 NOE 增加速率 δ 呢？我们可以把 NOE 效应（如 NOESY 交叉峰的积分）当做混合时间 τ_m 的函数。

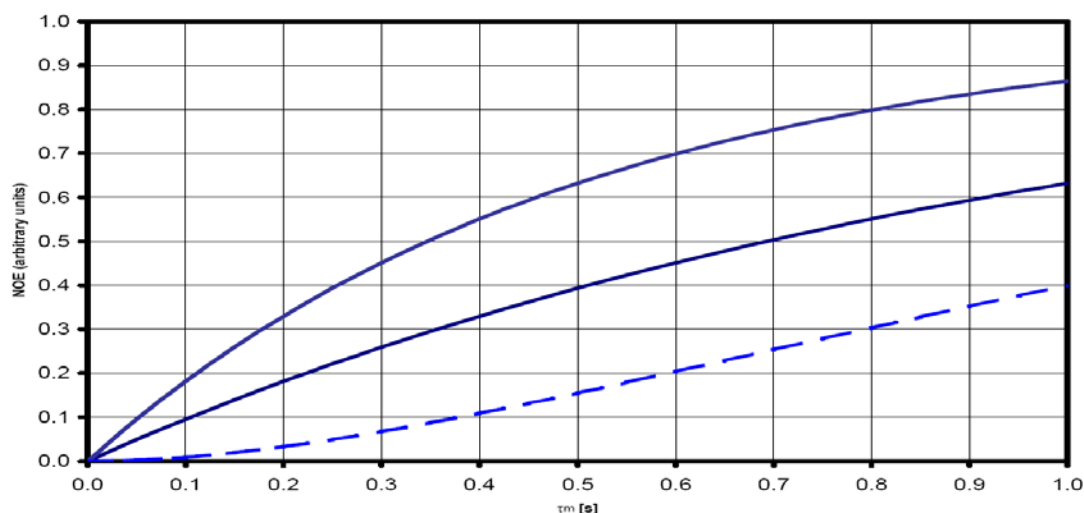


图 5、NOE 与混合时间 τ_m 的函数曲线

图 5 中，两个 NOE 的增加如图(实线)所示,其中第一个 NOE 的 δ 为第二个的两倍。另外,间接 NOE（如由于直接 NOE 导致的微扰形成的 NOE 信号）如虚线所示。很明显,两个直接 NOE 信号的增加在曲线早期正比与 $\tau_m=0$ 时的 δ 值，然后当 τ_m 比较大时,慢慢偏离直线,最终为一平线。NOE 增加曲线的早期斜率对应于交叉弛豫速率值,它与质子间距有关。

一般，将 NOE 峰强度分为强、中、弱三类，根据相对距离进行定性判断。如果需要一个实际的距离，假设 NOE 线性增长（存在限定范围），两个自旋间 NOE 增强的幅度，混合时间 τ_m 、相关弛豫率、 r_{AB}^{-6} 的关系：

$$\eta_A\{B\} = k \sigma_{AB} \tau = k' r_{AB}^{-6} \tau$$

因此，实际上可使用已知 r_{xy} 的核 X 和 Y 的 NOE 做参考：

$$\frac{\eta_A\{B\}}{\eta_X\{Y\}} = \frac{r_{AB}^{-6}}{r_{XY}^{-6}}$$

两个 NOE 强度直接比较得出未知的核间距离。这种简单的关系已被广泛用于提供核间距测量，特别是生物大分子。上述关系如果有效，在实验上必须严格，混合时间必须相对较小，这样线性近似才可用。

4、测量化学交换：EXSY

虽然化学交换机制和 NOE 机制无关，但是它们有着相同的纵向磁化转移，事实上，NOESY 与 EXSY 使用的是同一个脉冲序列，在多位点交换系统的 2D EXSY 实验已经证明，它在测试交换速率时特别有用。但是，所研究体系的交换速率必须在某个范围内，只在有限的交换速率范围内的交换过程 EXSY 实验才适用，至少可与纵向弛豫率相比较 ($K_{ex} \geq 1/T_1$)。而且混合时间 τ_m 是依赖于交换速率常数的，因此混合时间的正确选择是 EXSY 实验成功应用的关键。在 NOESY 谱图中区分交换信号和 NOE 信号可能会有些问题，因为有时候两者符号一样。这种情况下，可使用 ROESY，在 ROESY 谱中的 ROE 与交换信号的符号始终相反，容易区分。

表 1、NOESY 实验中得到的信息。将对角峰的相位调为正，所有其他的信号的相位

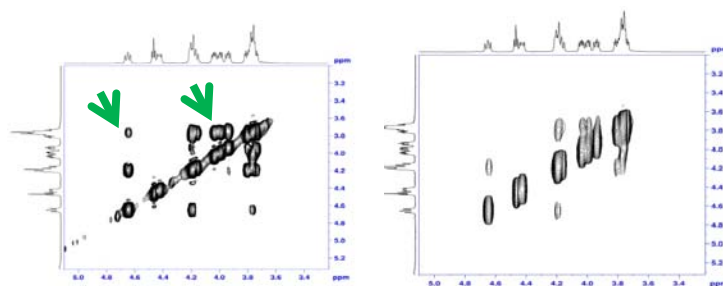
对角峰的相位	相关峰的起源	相关峰的相位
正	正向 NOE	负
正	负向 NOE	正
正	化学交换	正

5、NOE 目前的应用情况

NOE 目前在化学所的需求率及使用率很高，核磁室在传统实验方法常规化的基础上，针对不同的体系，合理的选择实验方法，并同时开展新的实验方法的尝试。

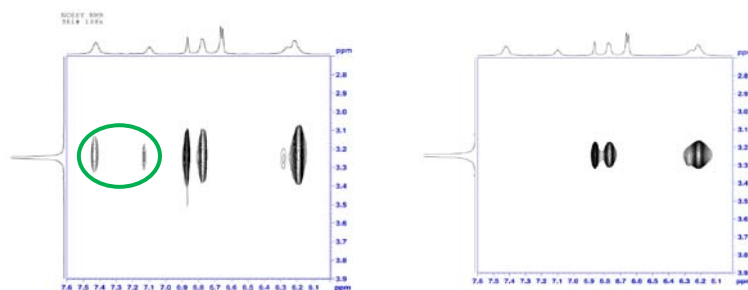
中等大小的分子（分子量 1000 左右）在 NOESY 中出峰困难，反复调整混

合时间并尝试 ROESY 测试, 图 6 所示, 最终 ROESY 得到更完整的结果。



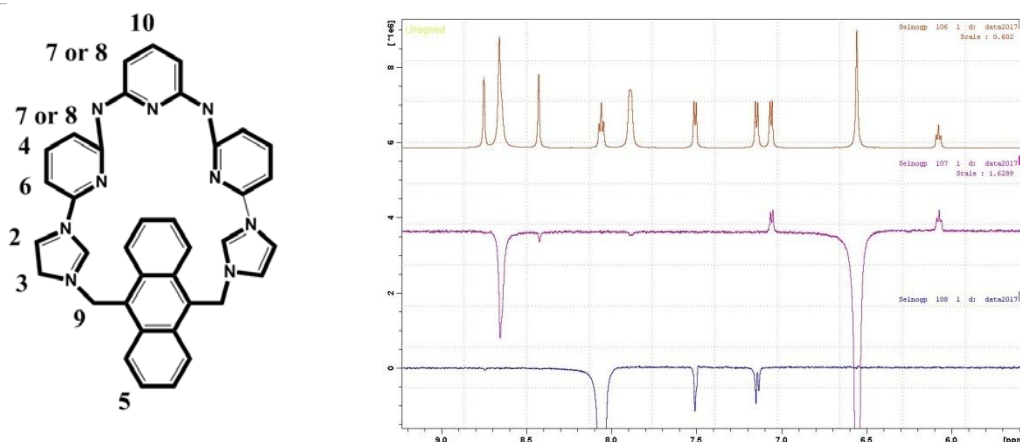
● 图 6、ROESY (左) 与 NOESY (右) 谱图对比 (陈传峰组)

常温下 NOE 增强弱, 图 7 所示, 降低样品温度, 分子翻滚变慢, τ_c 变小, $\omega_0\tau_c$ 偏离“零 NOE”区。



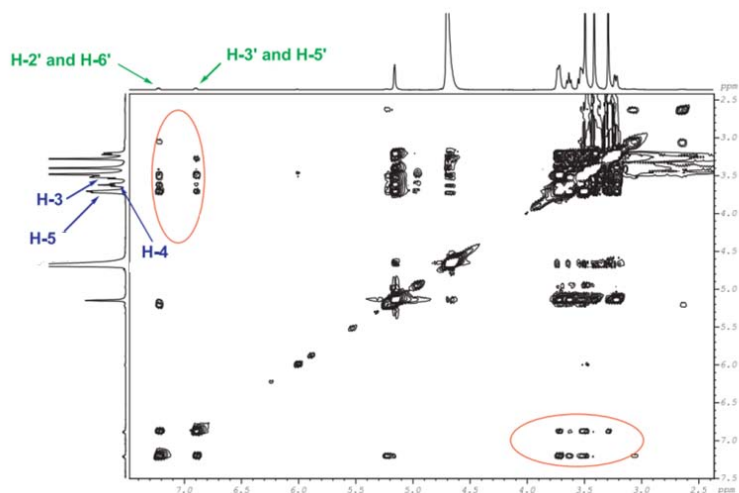
● 图 7、198k (左) 和 298k (右) 测得的 NOESY 谱图 (王德先组)

当结构基本确定, 待确定的位置锁定后, 可采用一维选择性激发 NOESY 单独激发, 可在很短的时间内 (最快可在一个氢谱的扫描时间内完成) 得到与之相关的 NOEs, 为确定构象提供证据。图 8 所示, 通过其他一维及二维相关谱得到基本结构信息, 选择性激发位置 9, 确定 3 位的氢; 激发位置 4, 确定 7 位置, 再结合选择性 TOCSY 实验确定最终指认。



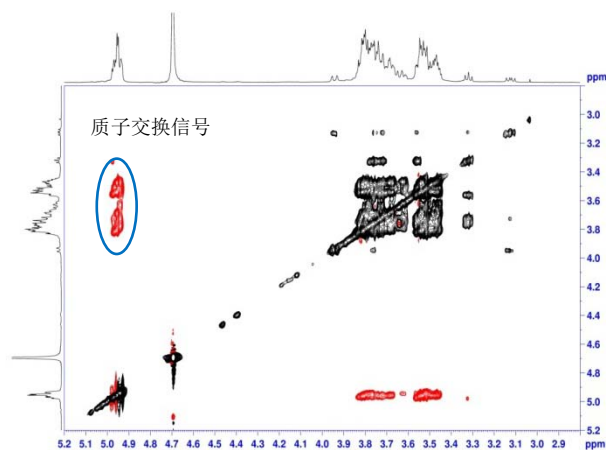
● 图 8、一维选择性激发 (唐亚林组)

主客体包合物也经常用旋转坐标系 (ROE) 进行研究, 因为主体要足够大才能够适应客体的需求, 环糊精体系是一个典型的研究例子: 主体系统是环糊精, 主体与客体形成的配合物, 核磁研究的是分子间的相关性, 是由分子间的 ROEs 证明, 此时, 从 NOESY 得到的增强几乎可以忽略不计的。目前化学所多个课题组也开展环糊精相关工作, ROESY 测试其可包含情况, 并给出了可靠的证据。如图 9 所示为环糊精主客体包含的证明。



● 图 9、环糊精 CD 与三强黄烷酮的 ROESY 谱 (北京工商大学)

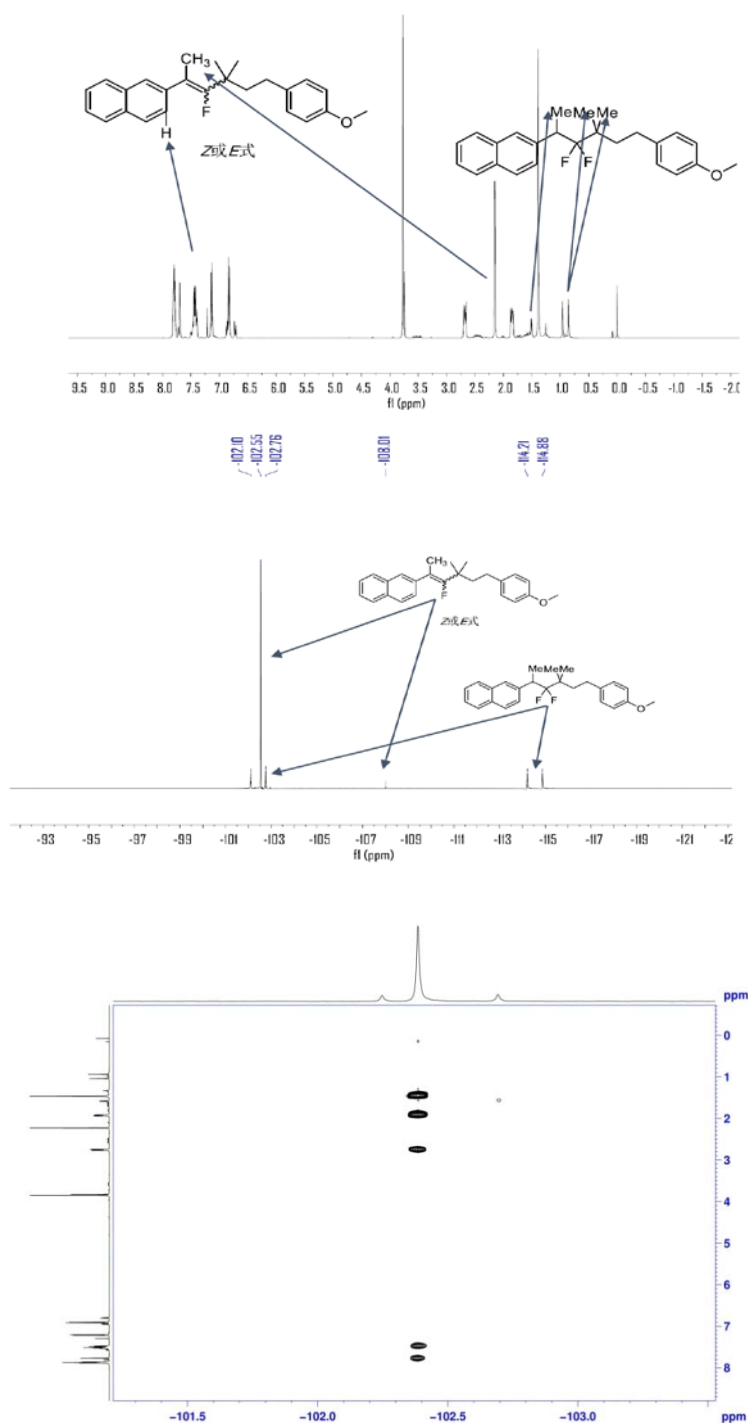
如图 10 所示, 在 ROESY 谱中, 交换信号与相关峰信号相位相反, 很好辨认。



● 图 10、ROESY 中的质子交换信号 (杨国强组)

异核 NOE (Heteronuclear NOEs, HOESY), 除了可增强低磁旋比核的灵敏度, 也被用作结构研究的工具, 它与 NOE 一样能够提供非常有用结构信息。下面例子 (图 11) NOESY 谱无法得到有利证据证明其构型, AVANCE 600 上测得的氢

-氟 HOESY 谱，确认了分子构型。



● 图 11、 ^1H - ^{19}F HOESY 区分 Z 型与 E 型（中科大）

在我们实际测试中，NOE 还存在着许多难以克服的困难，比如 2D 中的 T_1 噪声，尤其是 ROESY 谱中，噪声会掩盖我们的相关信号。 T_1 噪声的来源多种多样，因此将其彻底去除也是非常困难的；1D 选择性激发中，非相关峰出现，且相位无法校正，可能会干扰相关峰的确认。

6. NOE 的发展

随着样品体系的多样化,在最初的 NOE 脉冲序列原理基础上,NOE 实验方法及脉冲序列也在不断改进。结合目前化学所的实际测试需求,NOE 现有的手段并不能完全满足,还有必要引入 NOE 新方法。比如,当样品浓度极低的情况下测试 1D 选择性激发 NOE,此时若同时实现水峰抑制及选择性激发两个功能,需要特殊的实验技术及硬件配备;当样品浓度极低但溶剂峰数目大于等于 2 的时候,在 2D NOESY 中同时抑制多个溶剂峰的技术也是化学所许多研究体系非常需要的。

注:

*J-偶合:也称为标量偶合,是自旋核与自旋核间的相互作用,在谱图可引起谱线裂分,这种偶合作用是通过成键电子传递,发生在化学键相连的磁性核之间。

^Δ偶极-偶极相互作用(DD):是 NOE 的产生机制。可以把自旋核比喻为可视化的“磁体”,具有磁北极和南极。假设两个偶极子是在溶液中翻滚的分子中的两个相邻核。由于分子在溶液中翻滚导致核空间相对位置的变化,邻近偶极子产生的磁场对外加磁场的影响会有扰动。核自旋间的偶极偶合大小对核间距非常敏感,这也就是为什么 NOE 与距离关系密切。

☆T₁弛豫:也叫自旋晶格弛豫,指的是平行向的磁化矢量恢复到初始状态的过程,使得能级之间的布局差恢复到共振前的状态,反映的是体系和环境的能量交换。偶极-偶极弛豫是自旋 1/2 原子核最重要的 T₁弛豫机制。

参考文献

- 1、High resolution NMR Techniques in Organic Chemistry, TIMOTHY D W CLARIDGE, University of Oxford, Elsevier, 2009.
- 2、Nuclear Magnetic Resonance, P.J. Hore, OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1995.
- 3、The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis, 2nd ed., D. Neuhaus and M.P. Williamson, Wiley-VCH, New York, 2000.

扫描电镜镀膜技术的原理及应用

► 岳纪玲 关波

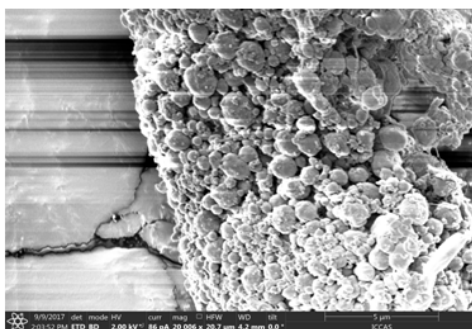
(分析测试中心电镜组 Tel: 010-62588935 Email: guanbo@iccas.ac.cn)

随着扫描电镜在不同学科领域的广泛应用，其样品的来源与种类越来越多，从导电性区分，可分为导电样品和非导电样品，导电样品可直接进行观察，非导电性样品如高分子材料、生物材料、陶瓷材料等，一般需要进行镀膜处理才能观察。镀膜的好坏直接影响观察效果，因此选择合适的镀膜技术非常关键。

1. 镀膜的目的

不导电的样品在接收电子束辐照时，由于多余的电子无法导走致使电荷不断积累，就会发生荷电现象，从而影响入射电子、二次电子和背散射电子的运动轨迹，严重影响形貌的观察，具体表现为图像上出现白色或者黑色条纹、图像发生畸变及不规则移动等，如图 1 为典型的荷电现象。

避免荷电现象的方法主要有两种：一是通过在样品表面镀连续导电膜使不导电样品表面有良好的接地，使积累的电荷及时导走；二是改变扫描电镜的观察条件，如降低加速电压、改变扫描速度、采用背散射电子模式等。改变观察条件在一定程度上能够缓和荷电现象，但是当荷电现象严重时，则无法完全避免，而且改变条件往往会牺牲分辨率，对仪器的要求大大提高。因此，对样品表面进行导电性镀膜是解决样品荷电现象的一种重要途径。在样品表面喷镀一层导电薄膜，不仅增加其导电性，减少荷电，而且喷镀的导电薄膜可起到保护样品的作用，减少样品的辐射损伤。同时，导电薄膜降低了入射电子束的穿透深度，增加了样品表面产生的二次电子及背散射电子数量，表面的细节结构甚至低原子序数原子构成的结构也能够被观察到，即提高了成像的衬度。



● 图 1、扫描电镜观察时的荷电现象

2. 常用镀膜技术

目前,用于扫描电镜的镀导电膜技术主要有两种:真空蒸发和离子溅射镀膜。

2.1 真空蒸发镀膜

真空蒸发镀膜的原理是:高真空状态下,通过蒸发源加热使靶材蒸发,这时靶材以分子或原子逸出,由于高真空环境下空间气体分子的平均自由程大于真空室的线性尺寸,因此很少与其他的分子或原子碰撞,可直接发射到样品表面,经沉积、凝结后形成一层导电膜层。真空蒸发镀膜的方式主要有热阻蒸发和电子束蒸发,这两种蒸发方式最主要的区别是蒸发源的不同。

热阻蒸发以“电阻加热-真空蒸发”为主要方式,包括碳棒蒸发镀碳膜、碳丝蒸发镀碳膜、碳棒蒸发镀金属膜、电阻丝或船蒸发镀金属膜等。以碳棒蒸发镀膜为例,如图 2(a)所示,电极两端夹持一对纯碳棒,碳棒的尖端靠压力与固定端紧密接触,接触部分会形成很高的电阻。在真空玻璃罩内,碳棒两端施加电压,通过增大电流,使得接触部分发光发热,形成弧光燃烧,碳原子蒸发并出射到样品表面沉积成膜。真空蒸发镀膜操作简便,但容易造成样品热辐射损伤。蒸镀的材料可为 C, 也可为金属材料 Au, Pt, Cr 等。

电子束蒸发是利用电子枪发射的电子束在强电场加速后,经过可控磁场的作用使电子束发生偏转,并轰击靶材材料表面,这时电子束的动能几乎全部转化为热能,使靶材源表面瞬间融化,从而达到蒸发目的,其工作原理如图 2(b)所示。电子束蒸发镀膜可获得定向的导电膜且其对样品的热损伤较小。

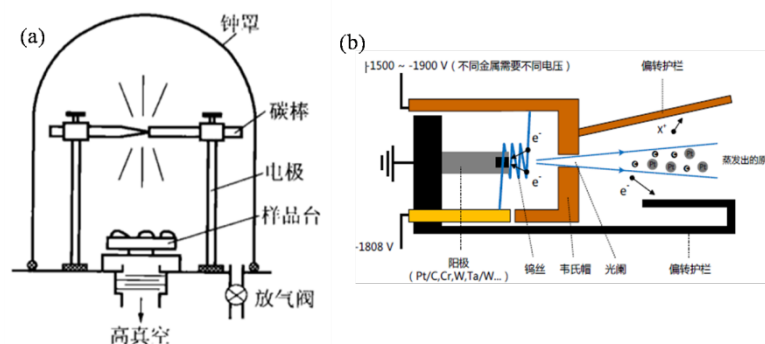


图 2、(a) 热阻蒸发及 (b) 电子束蒸发原理示意图

2.2 离子溅射镀膜

离子溅射镀膜为目前比较常用的镀膜技术,其原理为以金属靶材料和样品台分别作为阴极和阳极,在真空状态下,通过两电极之间的电压使气体分子电离并且产生辉光放电,其中的高能气体离子在电场作用下轰击金属靶并且将其原子撞

出, 溅射出的金属原子与残余气体分子不断碰撞而改变运动方向, 最终一部分金属原子以不同角度到达位于样品台上的样品表面通过沉积、移动成核、核长大最终连接形成薄膜。

常用的离子溅射方法有三种: 直流溅射、磁控溅射及离子束溅射。这几种溅射技术的区别在于采用的气体辉光放电方式不同。图 3(a) 为分析测试中心电镜室现有的 SCD500 及 ACE600 磁控溅射仪镀金属膜的过程示意图, 所用气体为氩气, 维持气压在在 2×10^{-2} mbar 到 5×10^{-2} mbar, 在阳极环和靶材之间施加高电压, 氩气原子被电离, 形成氩离子, 氩离子在电场作用下加速撞击金属靶材, 使得金属靶材原子被撞离表面, 金属原子与氩原子随机碰撞, 最终沉积在基片表面。由于金属原子以不同方向沉积在样品表面, 离子溅射形成的薄膜基本上是均匀的。即使对于表面平整度低的样品, 使用该方法仍能获得较为理想的镀膜结果。离子溅射镀膜具有操作简便、所需时间短以及过程可控等特点, 同时可供选择的靶材较多, 如 Pt, Au, Cr, Al, Cu, W 等。

此外, 电镜室现有的 RSC-101 溅射仪可实现离子束溅射。离子束溅射与直流溅射及磁控溅射不同, 离子束溅射是在高真空下进行的, 其工作原理如图 3(b) 所示, 氩原子通过高压鞍式离子枪被电离和加速, 在离子枪对面放一金属或碳靶材, 则靶材原子会被溅射, 并沉积在基片表面。由于真空度非常高, 溅射出的靶材原子直接沉积在基片表面, 形成非常平滑细腻膜层, 所以此方法适于超高分辨成像。

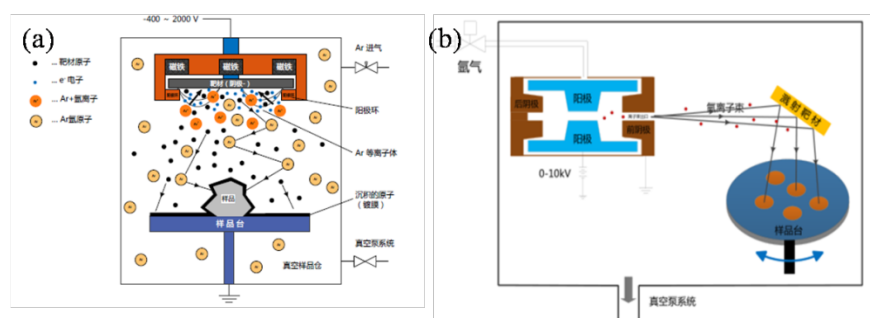


图 3、(a)磁控溅射及(b)电子束溅射原理示意图

3. 导电膜材料及其颗粒度的影响因素

导电膜要求具有二次电子产率高和良好的覆盖性的特性, 膜层均匀, 并且在电子束下稳定。这层膜能够把样品表面的微观细节如实的反映出来, 并能有效地

改善图像质量。通常采用的镀膜材料有金属和碳两大类，金属镀层的好处是二次电子产率高，得到的扫描电镜形貌图像的衬度好，但是颗粒比碳大，而且在 EDS 能谱分析时，会对信号有吸收。

3.1 金属靶材

目前，电镜室主要使用的金属靶材为 Pt，也可根据需要溅射 Au，W，Cu 等，这几种金属可通过 EM SCD 500 和 EM ACE 600 进行磁控溅射、RSC-101 进行离子束溅射获得其导电膜层。应用 EM SCD 500 对 Pt，Au，W 三种金属进行磁控溅射镀膜，镀膜条件为室温，背景真空为 10^{-4} mbar，溅射时真空为 10^{-2} mbar，在硅片上镀一层厚度为 4nm 的导电金属膜，应用场发射扫描电镜在放大倍数为 200k 时进行观察，结果如图 4 所示，经测量 Au 膜颗粒的平均直径为 7.61nm，Pt 膜颗粒的平均直径为 3.48nm，W 膜看不出颗粒，由此可见，同样的溅射条件下，W 颗粒最小，Pt 颗粒次之，Au 膜颗粒最大，其中，所溅射得到的 W 膜易被氧化，因此 Pt 是比较理想的镀膜靶材。

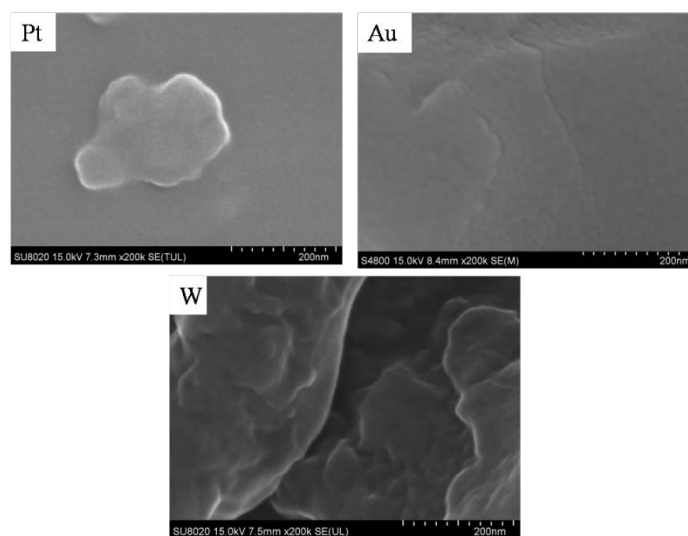
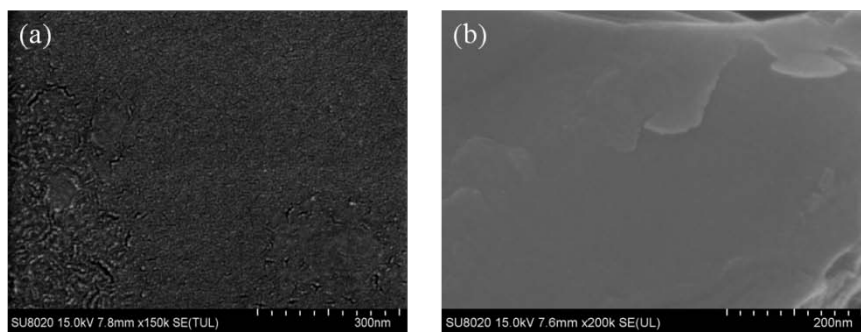


图 4、Pt，Au，W 靶材进行磁控溅射所得薄膜的扫描电镜图

在靶材材质相同的情况下，样品室的背景真空是影响溅射镀膜质量的重要因素，真空越高，镀膜颗粒越细腻。图 5 为应用 EM SCD 500 在背景真空分别为 10^{-3} mbar 及 10^{-4} mbar 条件下，在硅片上磁控溅射镀 Pt 膜的结果，溅射时间为 90s。可以看出，经测量，真空为 10^{-3} mbar 时，镀膜颗粒的平均粒径为 5.30nm，镀膜颗粒的平均粒径为 5.30nm，真空为 10^{-4} mbar 时，镀膜颗粒的平均粒径为 3.71nm，低真空镀膜不仅颗粒大，而且出现了裂纹。



● 图 5、背景真空为 (a) 10^{-3} mbar, (b) 10^{-4} mbar 时, 磁控溅射得到的 Pt 薄膜的扫描电镜图

3.2 碳靶材

碳的成膜与金属不同, 碳原子碰撞到样品表面后直接沉积在碰撞位置, 不会发生横向的移动, 因而可以形成小于 1nm 的颗粒。可应用碳棒或碳丝真空热蒸发的方法得到镀碳膜。电镜室的 EM ACE 600 能够进行碳丝蒸发镀膜, 是将单根或双根的碳丝固定在蒸发法兰上 (图 6), 在碳丝上施加电压和相应电流, 由于碳丝电阻很大, 在逐渐增大电流的过程中碳丝开始发热, 直至产生弧光, 此时碳原子开始蒸发并沉积到样品表面。图 7 为应用 EM ACE 600 在硅片上蒸发厚度为 8nm 碳膜的扫描电镜图, 样品温度为室温, 背景真空为 10^{-5} mbar, 可以看出在放大倍数为 200k 时, 看不出表面的碳颗粒, 为进一步观察所蒸发的碳颗粒的大小, 在同样条件下, 在负载碳纳米管的微栅铜网膜上蒸镀一层 8nm 厚的碳膜, 应用透射电镜 JEM-2100F 进行高分辨观察, 得到的结果如图 8 所示, 经测量碳颗粒的直径小于 1nm。



● 图 6、真空热蒸发的碳丝安装图

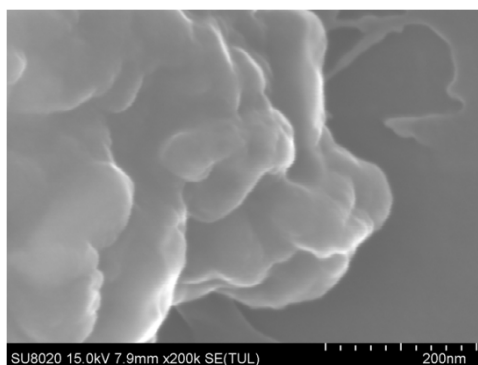


图 7、硅片表面进行碳丝热蒸发得到的碳膜的扫描电镜图

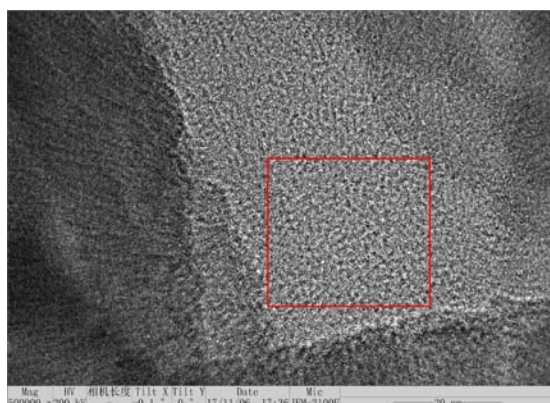


图 8、负载碳纳米管的微栅铜网膜表面进行碳丝热蒸发得到的碳膜的透射电镜图

4. 镀膜方法及厚度的选择

如前所述，在导电性差的样品表面镀膜可有效减少荷电、提高二次电子像衬度、保护样品等，但是所镀膜层具有一定的厚度和颗粒尺寸，只有大于镀膜颗粒的尺寸才能够被分辨，而且镀膜厚度过厚会对观察样品真实的表面形貌（特别是高分辨率特征）产生不利影响，如图 9 所示，过厚的导电膜遮盖了碳纳米管的表面形貌。因此，为了在扫描电镜下获得真实清晰的表面形貌图，选择合适的镀膜方法以及厚度是非常重要的。

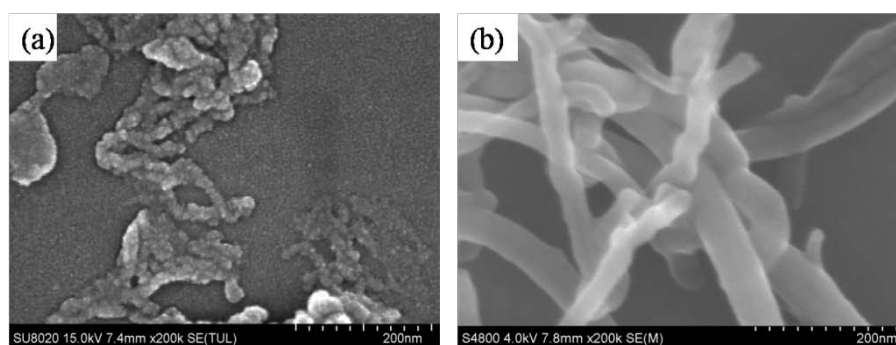


图 9、碳纳米管样品表面（a）镀 300s 铂金膜和（b）未镀膜得到的扫描电镜图

在选择镀膜方法上, 常规的 SEM 观察, 如果放大倍率小于 30k, 可选择离子溅射镀 Au 或者 Pt, 在 30k-100k 时, 可选择磁控溅射镀 Pt, 若要在更高的倍数下观察, 则需要用蒸发镀碳膜。在进行 EDS 能谱分析时, 要根据要分析样品所含的元素种类选择镀膜材料, 由于 Au 或 Pt 对特征 X-射线信号有较强的吸收, 一般选择镀碳膜, 但是要分析碳元素时, 就需要喷镀 Pt 或 Au。而在分析与 Pt, Au 的出峰位置过近超出能谱分辨范围的元素时, 比如硫、磷等, 就不能喷 Pt, Au。

为控制样品表面镀膜的厚度, EM ACE 600 及 EM SCD 500 溅射仪通过石英膜厚检测器实时监测镀膜的厚度。经多次实验测量, EM ACE 600 及 EM SCD 500 磁控溅射 Pt 120s (背景真空 10^{-4} mbar, 溅射真空 10^{-2} mbar, 电流 15mA, 样品置于标准高度) 可获得厚度为 4.5nm 的导电膜。使用扫描电镜进行常规的 SEM 观察, 如果放大倍率为 30k-100k, 导电膜厚度在 10nm 左右比较合适, 在放大倍数在 100k 以上时, 导电膜要尽量薄, 一般小于 3nm, 以免掩盖样品表面的细微结构。如果要观察样品表面超高分辨的形貌, 比如小于 1nm 的细节结构, 则不能进行镀膜, 而要解决荷电问题, 需要应用扫描电镜的低加速电压及减速模式进行观察, 具体详见《分析测试中心通讯》第 2 期中《扫描电镜低加速电压及减速模式的应用》。

参考文献

- 1、扫描电镜与能谱仪分析技术[M], 张大同, 华南理工大学出版社, 2009.
- 2、扫描电镜非导电样品的等离子溅射镀膜方法[J], 中国现代教育装备, 郑东, 2007, 10:19-20.
- 3、低电压扫描电镜应用技术研究[M], 曾毅, 吴伟, 刘紫薇, 上海科学技术出版社, 2015.

致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工!

获取高质量液体核磁图谱——测试样品制备技巧

► 王巍 向俊锋

(分析测试中心核磁组 Tel: 010-62627946 Email: wangwei429@iccas.ac.cn)

在使用核磁共振技术测量核磁图谱时，一般把固体样品溶解在适当的溶剂中，然后进行采样。液体样品也是一样的。可以在有机溶剂中添加少量的参考化合物。但是如果要取得最好的结果，样品应尽可能纯净。杂质的信号至少会使图谱杂乱，甚至掩盖有用的信号。需要特别注意的是，样品中不能混有磁性杂质，否则会扭曲磁场，降低谱仪的分辨率。对于固体杂质或悬浮物，可以通过过滤除去。溶液中的杂质水可以通过在溶解样品前进行充分干燥除去。

一、溶剂选择

在样品充分提纯和干燥后，下一步就是选择合适的溶剂。由于氕是最常用的锁场核，样品一般溶解在氕代溶剂中。氕代溶剂有很多种，常用的有氕代氯仿、氕代四氯化乙烷、氕代丙酮等。在选择溶剂时需要考虑以下因素：

1. 溶解度：显然样品在溶剂中的溶解度越大越好，争取在同等体积内溶进大量的样品，可以增大实验的灵敏度。当样品数量很少时，高溶解度就显得特别重要了。
2. 溶解信号对样品信号的干扰。溶剂自身不可避免产生的 NMR 信号也会出现在图谱区域。这些溶剂峰不应该和样品信号重叠。
3. 温度恒定：对于室温以上或以下的实验，溶剂的熔点和沸点是重要的因素。另外样品的溶解度会随着温度而改变。
4. 粘度：溶剂粘度越低，所测图谱分辨率越好。
5. 成本：日常的 NMR 实验需要测量许多样品，样品的成本是一个必须考虑的因素。氕代原子越多，用量越少，价格越高。常用的氕代试剂如氕代氯仿和重水，价格就较为便宜。
6. 含水量：几乎所有的 NMR 溶剂中都有微量水。由于许多溶剂都有吸湿性（它们从大气中吸收水），储存时间越长，水含量越高。水峰的存在会极大降低 NMR 谱图的质量。降低水含量有两种有效的方法：使用干燥剂进行过滤；使用分子筛储存溶剂。

二、样品处理

尽量直接把 NMR 溶液过滤进样品管避免沾染灰尘和其他污物。拿住样品管是要拿住上部。基本步骤如下：

1. 对于固体样品，如果使用 5mm 样品管，可以在 0.6cm^3 选定的溶液中最多溶进 20mg 样品。对于液体样品，如果观察质子，可以在 80% 体积氘代溶剂中溶进 5-10% 体积样品。
2. 溶液可经过填充干燥玻璃丝的巴斯德吸管过滤后进入样品管。
3. 通过过滤器过滤出 0.2cm^3 溶液，在样品管大约三到四厘米深的样品。
4. 盖上样品管，使用封口膜密封减少蒸发。

三、常见现象及处理方法

一张理想的图谱，出峰位置明确，即使峰多也能够看到清晰的裂分（如图 1）。高分辨图谱取决于样品制备、测试条件及数据处理三个方面。如何制备高品质的样品尤为重要。“巧妇难为无米之炊”，制备符合要求的样品，是得到优质图谱的基础。

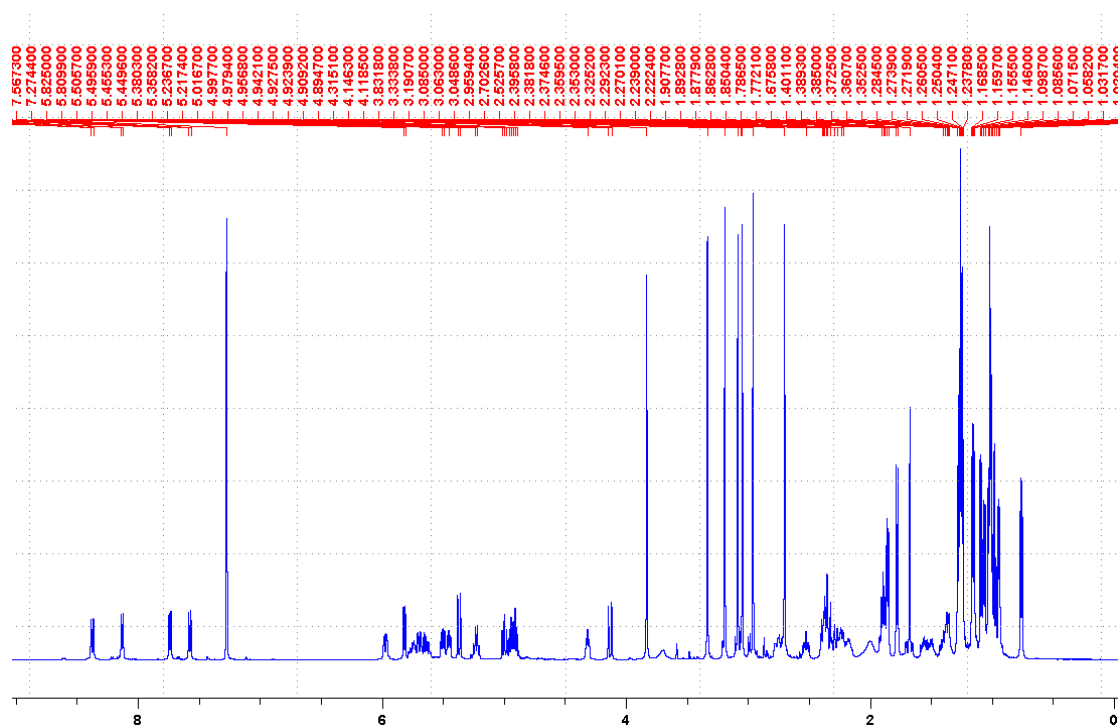
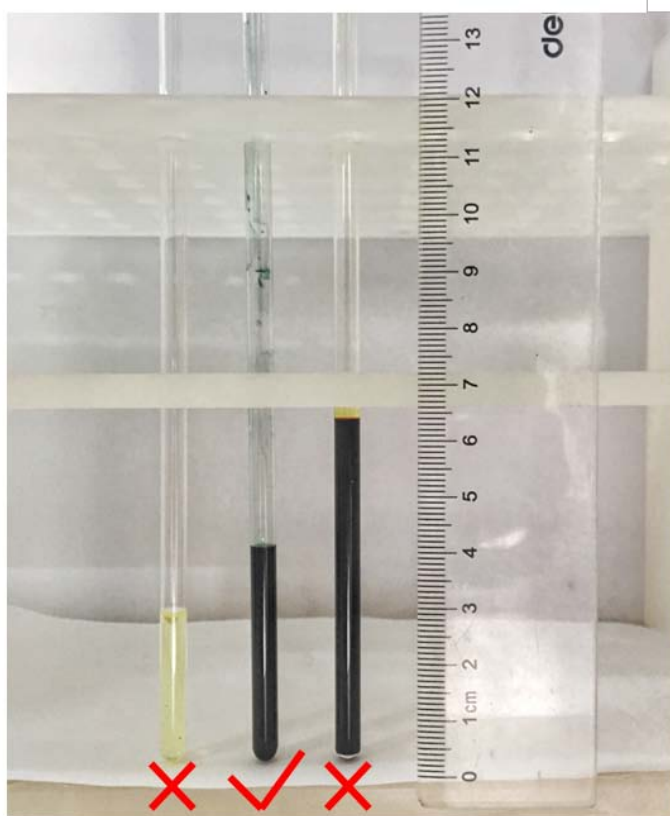


图 1、理想核磁图谱

测试过程中，核磁管、样品高度、样品均匀程度等因素对实验结果的影响很大。实验中，当遇到测试与常规图谱相差较大，反复匀场无法解决问题时，可尝试以下方法：

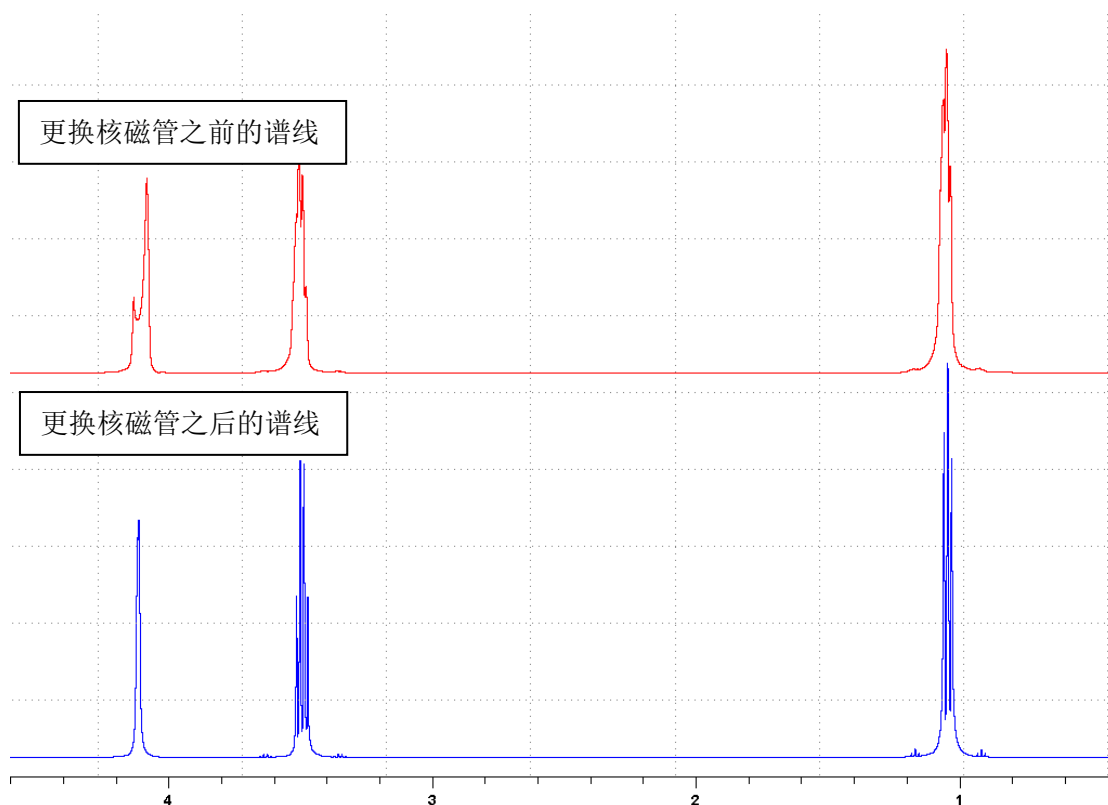
1. 确认样品高度是否在 3-4cm 之间（如图 2）。当溶剂过少时，样品不能在探头检测线圈的有效范围内，因此图谱质量不能到达要求；进行变温实验时，样品管下方局部受热，样品高度过高将造成顶部样品温度低于底部样品，与下层样品发生对流，从而影响磁场均匀性，导致图谱效果差。



● 图 2、样品管中样品高度比较

2. 更换核磁管（存在个别样品管质量不过关的情况）。我们常用的核磁管中，由于供货商不同，一般会有 5-10%核磁管质量不是很均匀。若在制样时不小心碰到此类核磁管，会造成样品在匀场后图谱质量非常差，甚至无法得到高分辨核磁图谱的情况。这时候最快的解决方法是更换一根新的核磁管。同时对匀场效果差的核磁管做好标记，供实验室养单晶用。价格高的核磁管一般质量良好，在经济允许的情况下，可以购买部分备用。核磁管可以多次重复使用，从经济角度来说也较为合算。

当出现自动匀场成功，但图谱效果很差，且手动匀场无法改变时，可首先考虑核磁管是否有质量问题，影响测试结果，此时更换核磁管后谱线立刻变得清晰，问题迎刃而解（如图 3）。



● 图 3、更换核磁管前后对比图谱

3. 确认样品混合均匀。样品混合不均匀是核磁实验中的常见现象。使用振荡器可以帮助确保样品混合均匀(注:核磁管尽量避免使用超声仪清洗或混合样品)。

测试过程中,当出现样品匀场困难,峰型无规则,手动匀场也难以改善谱图效果时,可考虑是否是由于样品未混匀。此时取出样品管,轻弹样品管底部对其进行混匀,即可出现清晰的图谱,达到预期(如图 4)。

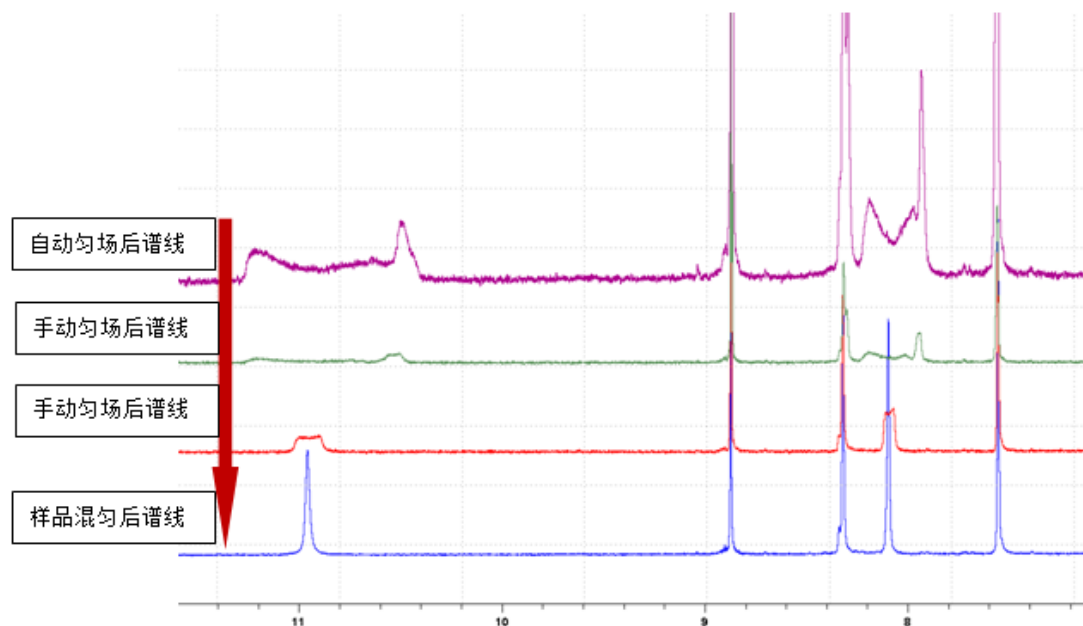


图 4、同一样品混匀前后图谱比较

总之，大家要熟练掌握样品制备技巧，争取每次都能够得到高分辨核磁图谱。

致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工；

感谢王德先老师课题组提供样品。

拉曼测试的影响因素分析

► 刘美蓉 臧思淼

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

测试中心现有的拉曼光谱仪为显微共焦激光拉曼光谱仪，主要用于分析碳材料、无机有机化合物、聚合物等。实验中，影响拉曼测试的因素很多：激光波长、激光功率、物镜倍率、采集时间、荧光、样品尺寸及压力等。下面通过实验数据对一些影响因素进行分析。

1. 激光波长的影响

光谱实验室的显微共焦激光拉曼光谱仪配有 4 个激发波长, 325nm、532nm、633nm、785nm。拉曼散射强度与激光波长的四次方成反比, 波长越长拉曼散射光越弱。一般样品用 532nm 激光即可, 但如果 532nm 激光激发样品荧光很强, 淹没了拉曼峰; 可改变激发波长为 633nm 和 785nm。原因是激发波长改变后, 拉曼峰位置不变, 荧光峰位置会发生变化(横坐标为 Raman shift)。但 785nm 激发拉曼信号经常较弱。325nm 激发波长虽短, 但其拉曼信号却较弱, 主要原因是 325nm 激光波长短, 穿透样品的深度很浅, 激光与样品作用的量就很少, 因此拉曼信号就较弱。对单晶硅来说, 532nm 的穿透深度约 800nm, 但 325nm 穿透深度仅约 10nm 左右。激光穿透样品的深度与激发波长与样品的吸光系数有关。但 325nm 波长在规避荧光方面非常有优势, 拉曼光跟激发光距离很近, 对 325nm, 如拉曼散射范围 $200\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ (Raman shift), 实际波长范围 327-373nm。因为荧光经常在可见光范围, 因此使用 325nm 激光, 荧光一般不会影响拉曼。但需要样品拉曼信号要强, 而且对 325nm 激光的稳定性要好。因 325nm 激光穿透深度比较浅, 特别适合分析核壳结构样品。

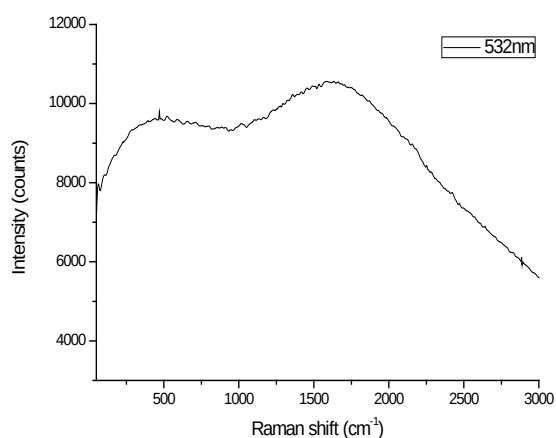


图 1.1 532nm 激发, 50X 物镜
激光功率 39 μW , 采集时间 10s

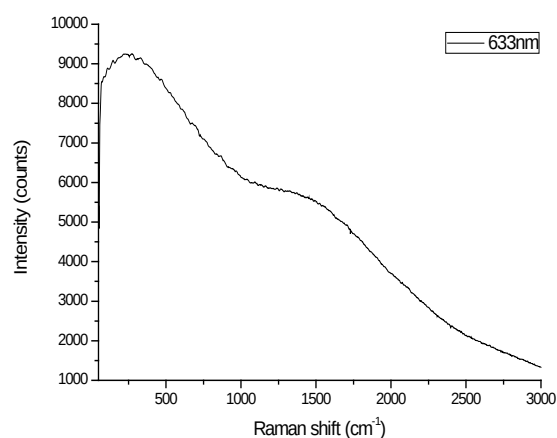


图 1.2 633nm 激发, 50X 物镜
激光功率 230 μW , 采集时间 10s

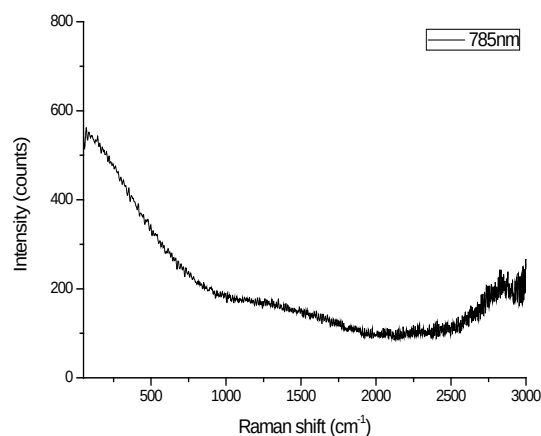


图 1.3 785nm 激发, 50X 物镜, 激光功率 11mw, 采集时间 20s

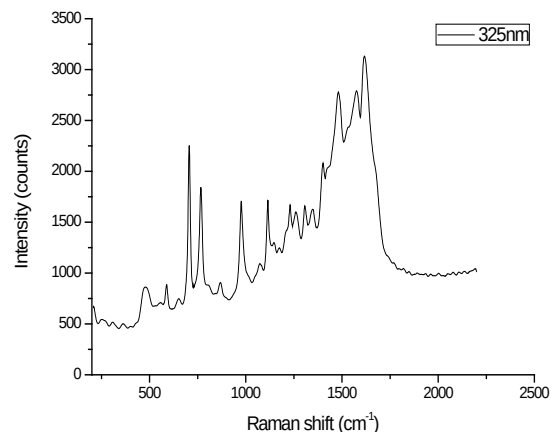


图 1.4 325nm 激光激发, 74X 镜头, 采集时间 25s

图 1、样品 C_3N_4 在不同激发波长下的拉曼图 (样品来自宋卫国老师组)

图 1 表明样品 C_3N_4 在 532nm, 633nm, 785nm 激发都有荧光干扰, 无法检测到拉曼信号; 785nm 满功率激发, 但信号依旧很弱; 325nm 激发效果就很好, 显示出样品特征拉曼峰。

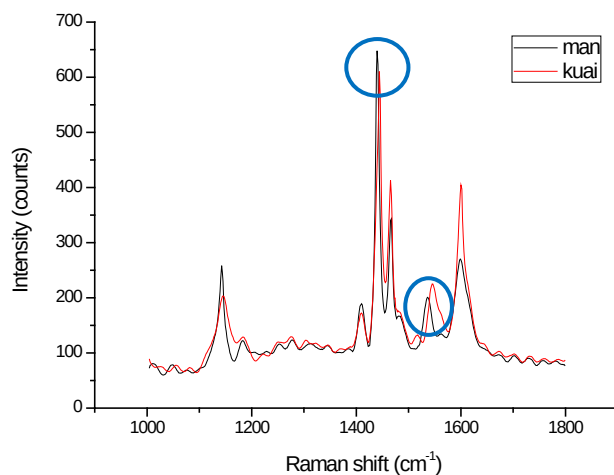
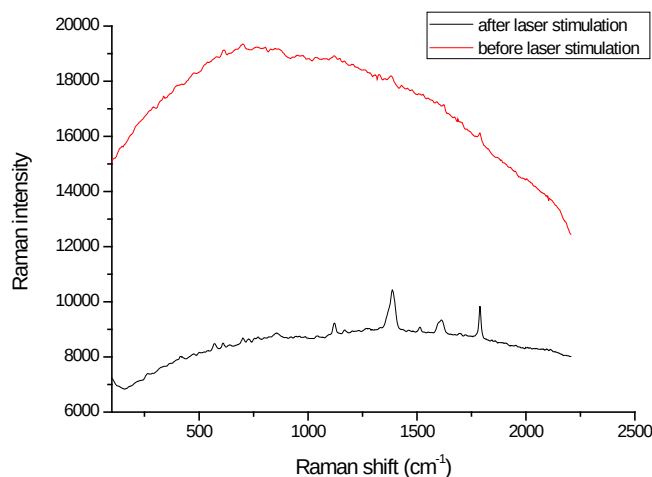


图 2、325nm 激光激发有机晶体, 74X 镜头, 快速结晶和慢速结晶情况下拉曼谱图分析 (样品来自赵进才老师组)

图 2 为 325nm 激光激发下, 有机物在快速结晶和慢速结晶时拉曼谱图比较。此晶体在可见激光激发下, 荧光影响非常严重, 完全埋没了拉曼谱图, 325nm 激光拉曼效果很好。快速结晶形成晶体小, 无法使用 XRD 进行单晶结构解析, 用拉曼表征其结构是一种很好的辅助方法。从拉曼谱图可以看出, 快速结晶和慢速

结晶在拉曼谱图上是有微小差异的。

抑制荧光除了可通过改变激发波长外，还可通过光漂白的方法抑制。在高功率激光下，淬灭荧光，可使原来埋在荧光中的拉曼显现。但这种情况要确保样品对激光很耐受，不会打坏样品。



● 图 3、光漂白法抑制聚酰亚胺荧光，633nm 激光，10mw 刺激样品 3min. 红色（激光刺激前）633nm 激发，1.2mW，10s；黑色（激光刺激后）633nm 激发，2.3mw，10s. （样品来自范琳老师组）

图 3 表明样品在 633nm 激发下，激光功率 1.2mw，荧光非常强，完全看不到拉曼峰。用 633nm 激光 10mw 对样品漂白 3min 后，激光功率 2.3mw 时，可明显看到拉曼峰。

2. 物镜倍数的影响

实验室的显微共焦激光拉曼光谱仪，激光穿透不同倍数的物镜，激光功率近似相同，比如 532nm 激光，衰减片为 100%时，透过不同倍数物镜的功率约为 40mW；633nm 约为 10mw；785nm 约为 15mw. 但同一激发波长，物镜倍数越大，光斑越小，功率密度（单位面积上的功率大小）越大，拉曼谱图信号越强，信噪比越高。且高倍物镜，光斑小，聚焦更为准确。但物镜倍数越高，视野、景深越小，样品表面的不平更为显著，还需视具体情况而定。

图 4.1 为阿司匹林在不同倍数物镜下的拉曼谱图，50X 和 100X 镜头下，拉曼谱图信噪比好很多；图 4.2 为碳纤维在不同倍数物镜下的拉曼谱图，因碳纤维直径为微米级，倍数越高聚焦越准确，信噪比越好，100X 效果最好。一般拉曼测试选用 50X 或 100X 物镜。

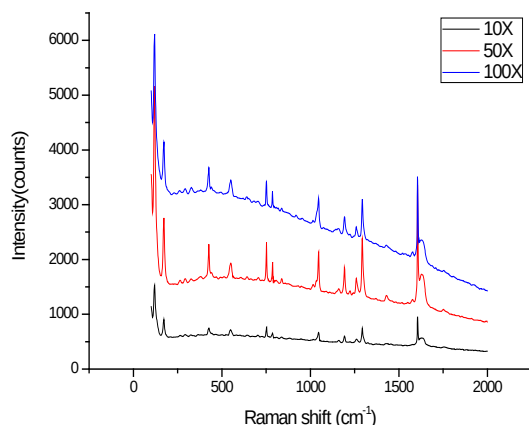


图 4.1、阿司匹林在不同倍数物镜下的拉曼谱图 633nm 激光激发，激光功率约 1.2mw，采集时间 10s

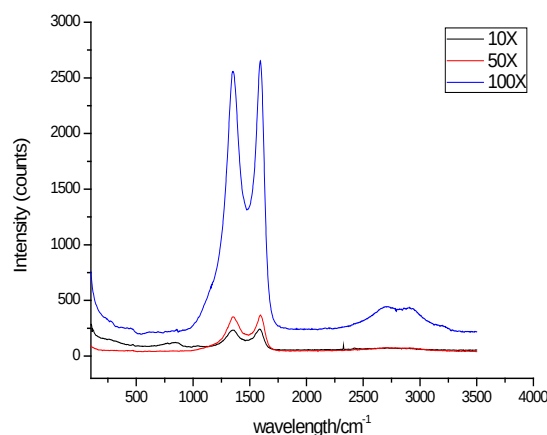


图 4.2、碳纤维在不同倍数物镜下的拉曼谱图 532nm 激光激发，10X 下激光功率 24.6mw，50X 和 100X 下激光功率为 4.60mw，采集时间 10s。（样品来自郭玉国老师组）

图 4、物镜倍数对样品拉曼谱图的影响

3. 激光功率及采集时间*的影响

拉曼散射的强度与入射光的电场强度 E^2 成正比。因此，强拉曼信号产生的关键是增大在样品上的电场强度，即激发光的功率密度。但在进行拉曼测试时，激光功率需从小到大调节。什么时候激光功率最优呢？逐渐增大功率，显微镜下样品没有被激光打坏，且拉曼谱图峰位、半峰宽、峰强比例等没有显著变化时，激光功率的最大值就是最优激发功率，需要反复实验。有时，激光功率增大后，显微镜下样品形态没有发生显著变化，但拉曼峰位、半峰宽、峰强比例发生明显变化，或者明显多出一些峰或少了一些峰，那样品实际上已经被打坏，必须降低

激光功率和采集时间。

拉曼采集时间加长，拉曼信号会增强，但需费更长的时间。增加采集时间比增加功率对样品的损伤要小很多。

从图 5.1 可以看出，随着激光功率的增加碳纤维拉曼谱图的信噪比逐渐增强。2D 峰在激光功率为 $40\ \mu\text{W}$ 时，轮廓不清楚，似乎为一个大鼓包，激光功率增加后，轮廓清楚，显示为两个峰(2D 峰是碳纤维的特征峰之一)。但再增加功率到 11.46mW 时，2D 峰比例出现明显变化，虽样品在显微镜下没看到明显受损，但谱图不可信。因此，激光功率为 4.6mW 时，对碳纤维样品最合适。

图 5.2 为碳纤维样品在不同采集时间下的拉曼谱图，激光功率为 4.6mW ，随着采集时间的增加，拉曼谱图信噪比增强，但以牺牲时间为代价。此图中，采集时间 5s 时，因信号较差，2D 峰轮廓不清楚，为一个大鼓包，采集时间 10s 以上时，2D 峰轮廓清楚，显示为两个峰， 30s 信号最强，但采图时间也很长。此图中采集时间 10s 、 20s 都可以满足测试需求。增加采集时间比增加激光功率对样品损伤要小很多，但需花费更长的时间。(*此处参数采集时间，并不是实际拉曼谱图的采集时间，只是光栅转过一个通道的时间，实际谱图采集时间还与拉曼收集范围和累积次数相关。

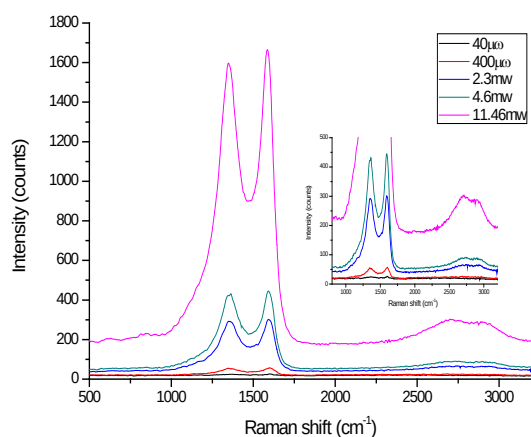


图 5.1、不同激光功率影响(测试条件 532nm 、 $100\times$ 物镜，采集时间 10s)

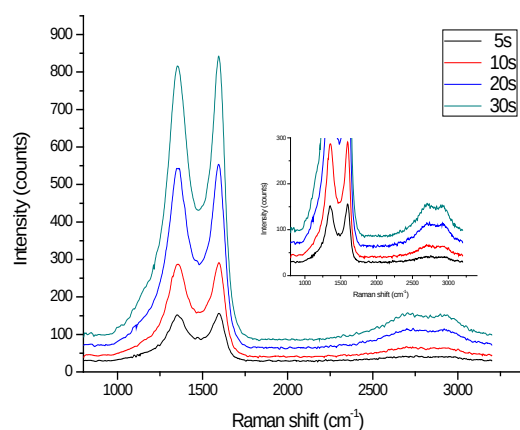
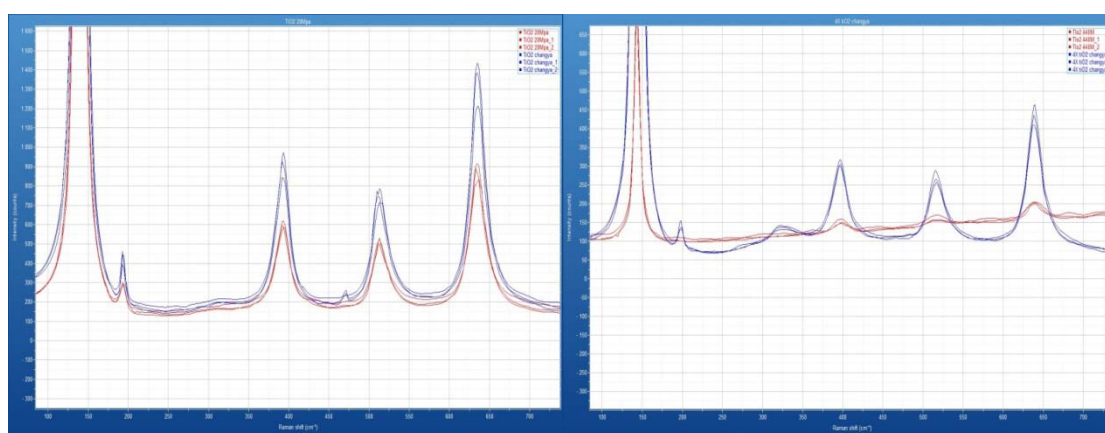


图 5.2、不同采集时间影响(测试条件 532nm 、 $100\times$ 物镜，激光功率 4.6mW)

● 图 5、激光功率和采集时间对碳纤维样品拉曼谱图的影响(样品来自郭玉国老师组)

4. 压力的影响

拉曼测试一般不需要专门制备样品。样品经过加压后，拉曼峰强显著变弱，峰变宽。拉曼峰变宽原因是：加压后粒子碰撞加剧，碰撞加大了粒子的跃迁概率，这等于粒子寿命 Δt 的缩短和能级宽度 ΔE 的展宽（依据测不准原理），从而使光谱线出现了压力展宽。拉曼谱图变宽的程度跟压力大小有关，当压力非常大，有上万个大气压时，拉曼峰会消失。

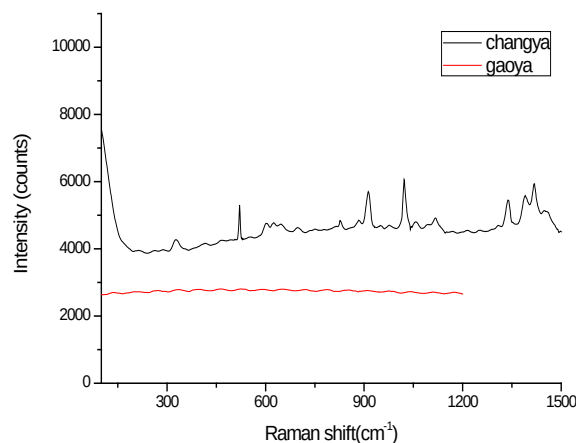


20MPa 和常压比较，532nm，100X

440MPa 和常压比较，532nm，4X

● 图 6.1、TiO₂ 样品在常压和加压下的拉曼谱图比较，红色为高压，蓝色为常压（样品来自宋延林老师组）

从图 6.1 可以看出，TiO₂ 在高压下拉曼峰强显著减弱，峰会变宽。当压力为 440MPa 时，一些小峰已经消失。图 6.2 显示离子液体在很高的压力下（本实验为 10 万个大气压），谱图完全消失。



● 图 6.2、离子液体在常压和高压下的拉曼谱图比较 633nm 激光激发，黑色为常压，红色为高压，高压约 10 万个大气压。（样品为离子液体来自张军老师组）

实际上,影响拉曼测试的因素可从仪器和样品两方面考虑。仪器方面:激光波长、功率,物镜倍率、采集时间、偏振片、软件处理等;样品方面:样品组成、晶体结构、缺陷、厚度、尺寸、温度、压力等都会影响拉曼谱图。实验过程中,对各种影响因素要认真调控,做到最优的组合。

参考文献

- 1、拉曼光谱学与低维纳米半导体[M], 张树霖著, 科学出版社, 2008.
- 2、Modern Raman Spectroscopy----A Practical Approach[M], Ewen Smith Geoffery Dent, Wiley, 2004 .

致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工!

感谢各课题组老师和同学提供样品和谱图,尤其感谢张军老师课题组宋广杰同学在压力实验中提供的帮助!

单晶结构解析技巧

——常见溶剂分子特殊位置无序处理实例

► 梁同玲

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

在晶体生长中, 溶剂分子常常会同产物分子共同结晶, 而溶剂分子呈现无序也很常见。一般地, 无序类型有两种: 位置无序和置换无序。其中, 位置无序还可以再分为一般位置无序和特殊位置无序两种。所谓特殊位置, 是指该位置上存在一种或多种对称操作。特殊位置无序, 是指无序是由于对称操作引起的。比如, 当一个五元环的中心恰好位于对称反演中心的时候, 反演中心就会反演出另外一个五元环, 从而与原五元环叠加在一起, 共同形成一个假的十元环。在结构解析初期, 特别是当我们求解的是未知结构时, 这个不符合结构化学知识的假十元环就会严重干扰我们对待求解结构的正确判断, 导致这类无序解析过程较繁琐。这个时候, 需要从假的无序结构中去伪存真, 找出可能的分子构型, 并提出合理的无序模型, 然后完成解析。由于这个过程带有试错的性质, 因此可能反复几次才能成功, 具有一定的单晶结构解析经验和结构化学知识可以明显提高成功率。

溶剂分子无序, 虽然有时无关大局, 比如当产物分子结构正常且不无序时, 但会导致整体的结构解析质量下降, 因此, 一般要进行合理的无序处理, 从而提高最终的解析质量。特别地, 对于研究溶剂分子与产物分子相互作用的课题, 那么合理处理溶剂分子无序, 就显得更为重要了。本文举例说明四个常见溶剂分子的特殊位置无序处理方法。

一、乙酸乙酯 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)

此案例中培养单晶用的溶剂是乙酸乙酯, 样品结晶于三斜晶系, 晶胞参数如下: $a = 11.555(1)\text{\AA}$, $b = 19.486(2)\text{\AA}$, $c = 19.629(2)\text{\AA}$, $\alpha = 69.154(4)^\circ$, $\beta = 87.438(6)^\circ$, $\gamma = 69.048(4)^\circ$, 空间群为 $P-1$ 。

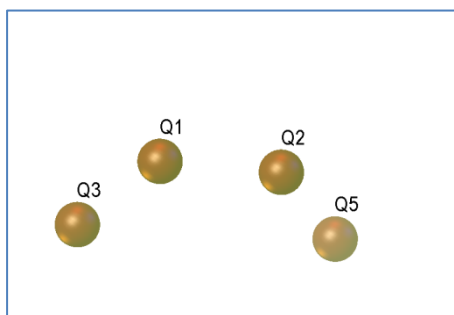


图 1

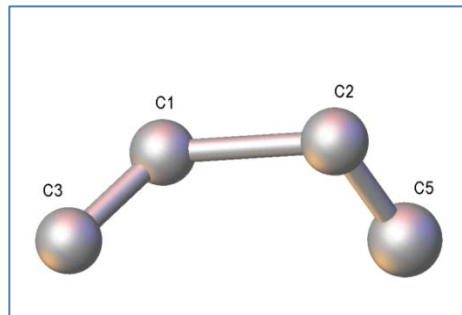


图 2

在主体结构解析完后发现还有一些较高的残余电子密度峰（金色小球），如图 1。先按碳原子进行修正（图 2），再通过对称操作长出完整分子（图 3）。这个分子关于对称中心对称（图 4 橙黄色圆点为对称心）。这个结构初看和科研人员培养单晶用到的溶剂及反应过程用到的物质都不符。

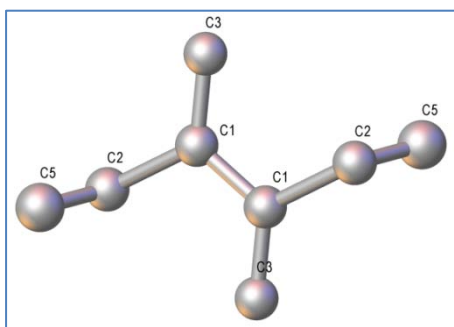


图 3

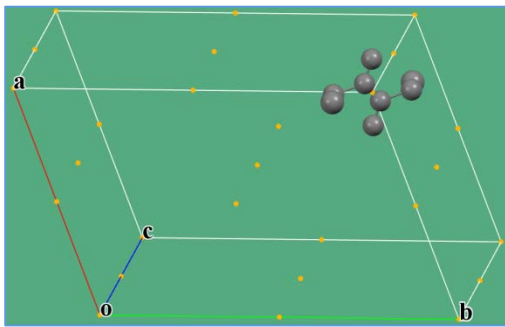


图 4

通过对键长键角及分子构型进行进一步分析发现，这个分子可能是乙酸乙酯分子关于对称心无序，部分原子位置重叠了，两部分分子可能构型如图 5。乙酸乙酯分子本身是没有对称心的，而分子被“强制”放在对称中心上了，所以通过对称操作长出来的分子构型不合理。

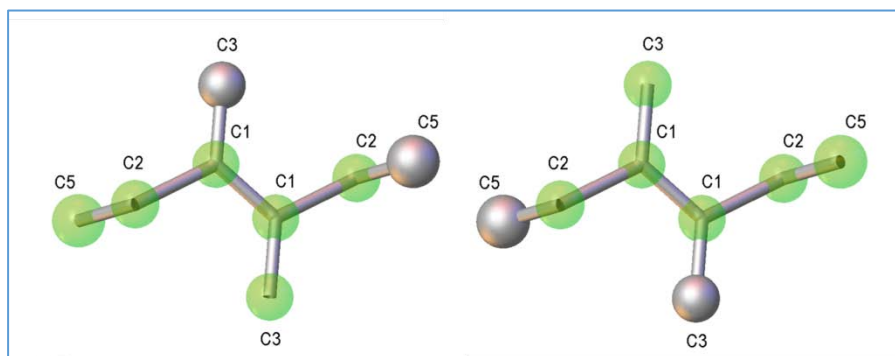


图 5

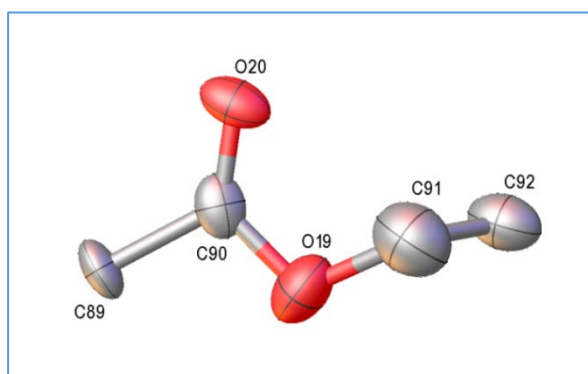
这类结构的处理方法是找出一个合理完整的分子，设为 PART-1，将分子的占有率定为 0.5，然后进行精修。有时需要加一些温度因子或键长键角的限制使

结构更加合理准确。以下是精修乙酸乙酯分子的数据格式及精修后的分子结构图（图 6）。

PART -1

O19	4	1.13644	0.02944	0.00440	10.50000	0.24007
O20	4	0.96900	0.01203	0.01463	10.50000	0.13714
C89	1	0.99680	0.09432	0.12059	10.50000	0.24561
C90	1	0.99070	0.09892	0.06397	10.50000	0.13641
C91	1	1.03101	-0.01203	-0.01463	10.50000	0.13714
C92	1	1.00930	-0.09892	-0.06397	10.50000	0.13641

PART 0

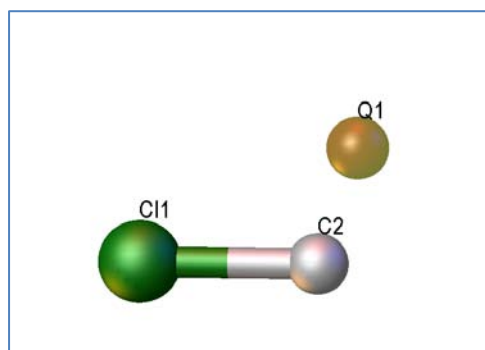


● 图 6

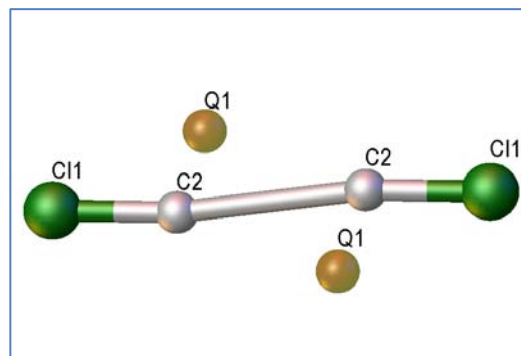
特殊位置无序的处理方法大致相同，下面主要通过解析过程中的结构图来说明常见溶剂分子特殊位置无序的结构特点及如何选取合理的全分子进行精修。

二、二氯甲烷（CH₂Cl₂）

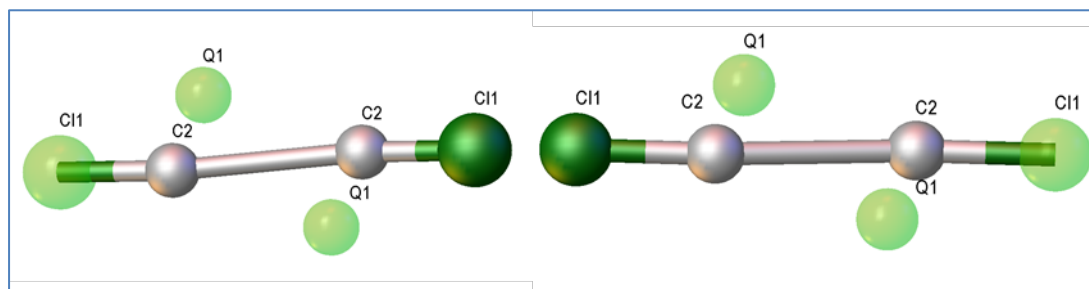
此案例中培养单晶用的溶剂是二氯甲烷，样品结晶于三斜晶系，晶胞参数如下： $a = 12.163(3)\text{\AA}$, $b = 13.716(3)\text{\AA}$, $c = 18.215(4)\text{\AA}$, $\alpha = 105.644(2)^\circ$, $\beta = 94.048(2)^\circ$, $\gamma = 115.759(2)^\circ$ ，空间群为 $P-1$ 。



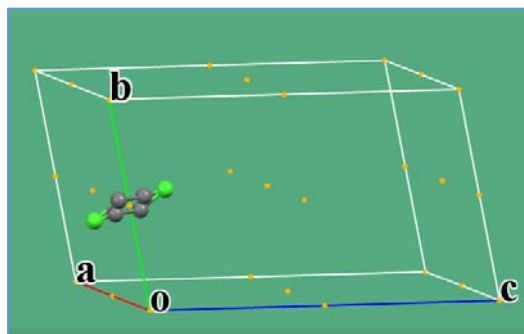
● 图 7



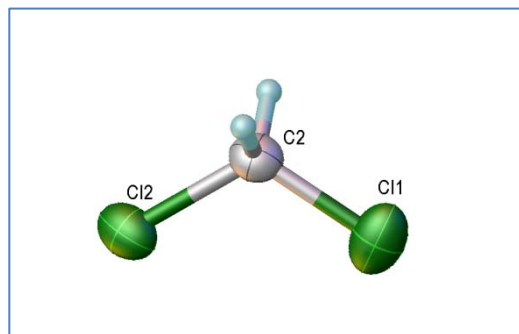
● 图 8



● 图 9



● 图 10

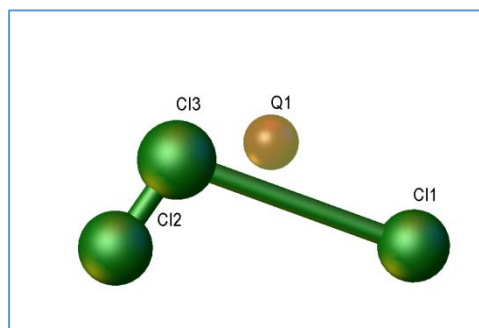


● 图 11

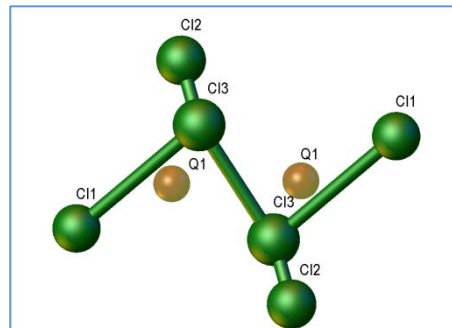
按二氯甲烷修正结构及残余电子密度峰位置如图 7，通过对称操作长全的分子结构如图 8，二氯甲烷分子关于对称中心对称，如图 10，关于对称中心对称的两部分分子如图 9，碳原子和氯原子重叠了，精修后的分子如图 11。

三、三氯甲烷 (CHCl_3)

此案例中三氯甲烷分子与主体分子一起结晶，样品结晶于单斜晶系，晶胞参数如下： $a = 5.993(1)\text{\AA}$ ， $b = 26.409(5)\text{\AA}$ ， $c = 11.857(2)\text{\AA}$ ， $\alpha = 190$ ， $\beta = 96.110(3)^\circ$ ， $\gamma = 90$ ，空间群为 $P2_1/c$ 。



● 图 12



● 图 13

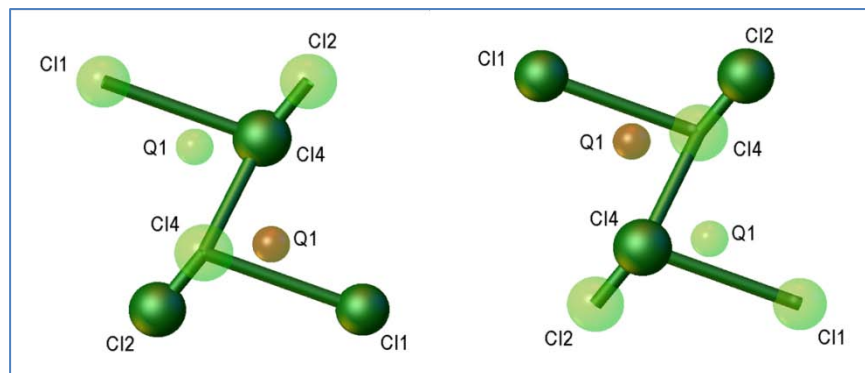


图 14



图 15

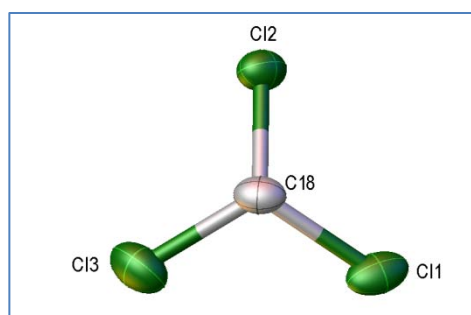


图 16

较高残峰按氯原子修正后的结构及新产生残余电子密度峰位置如图 12，通过对称操作长全的分子结构如图 13，三氯甲烷分子关于对称中心对称，如图 15，关于对称中心对称的两部分分子如图 14，精修后的分子如图 16。

四、丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)

此案例是丙酮分子与主体分子一起结晶，样品结晶于单斜晶系，晶胞参数如下： $a = 13.776(3)\text{\AA}$ ， $b = 27.396(6)\text{\AA}$ ， $c = 14.035(3)\text{\AA}$ ， $\alpha = 190$ ， $\beta = 103.035(3)^\circ$ ， $\gamma = 90$ ，空间群为 $C2/c$ 。

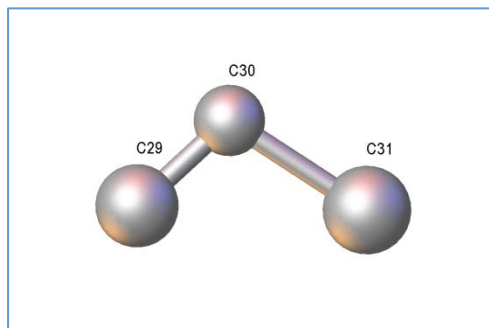


图 17

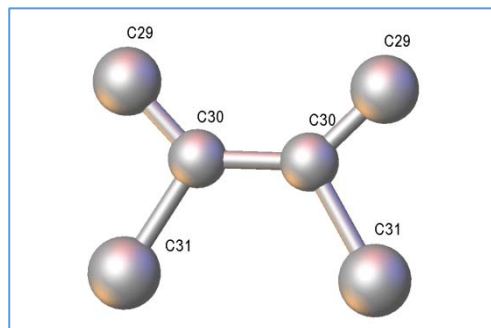
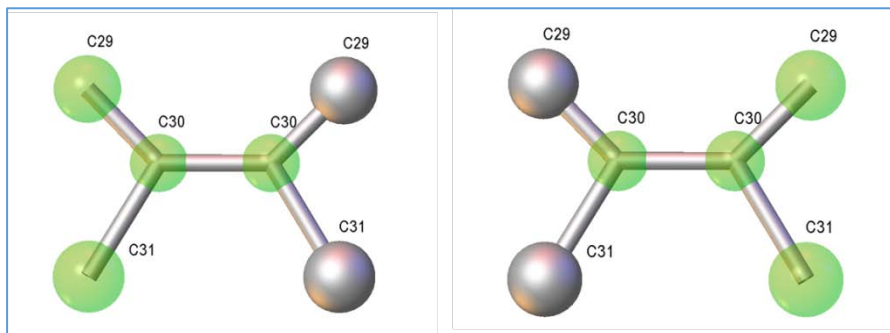
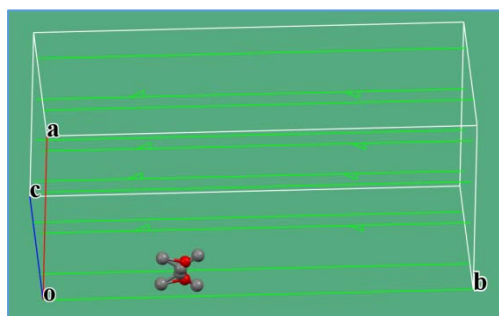


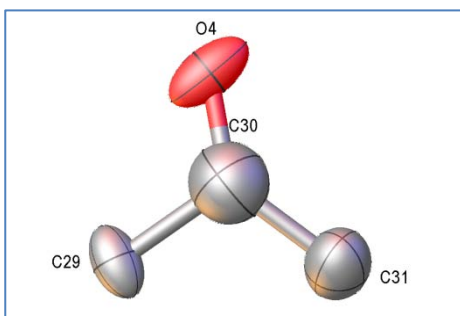
图 18



● 图 19



● 图 20



● 图 21

较高残峰按碳原子修正，其结构如图 17，通过对称操作长全的分子结构如图 18，丙酮分子关于 2 次轴对称（绿线代表 2 次对称轴），如图 20，关于对称中心对称的两部分分子如图 19，碳原子和氧原子重叠了，精修后的分子如图 21。

综上所述，通过对四个案例的分析，论述了常见溶剂分子关于特殊位置无序的处理方法。从分子堆积的角度看，溶剂分子一般填在空隙之中，当这个空隙恰好处在特殊位置上，即处在晶体学空间群的某个对称操作上，才可能引发此类无序。结合溶剂分子本身的点群对称性来看，一般有两种情况：第一，溶剂分子的点群不包含空隙处的对称操作，于是经过对称操作后的溶剂分子无法与原溶剂分子重叠，所以引发无序；第二，溶剂分子的点群虽然包含空隙处的对称操作，但是点群的对称操作和晶体学的对称操作没有完全重叠，也会引发无序。

致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

i-TEM 软件测量 TEM 高分辨像的晶面间距

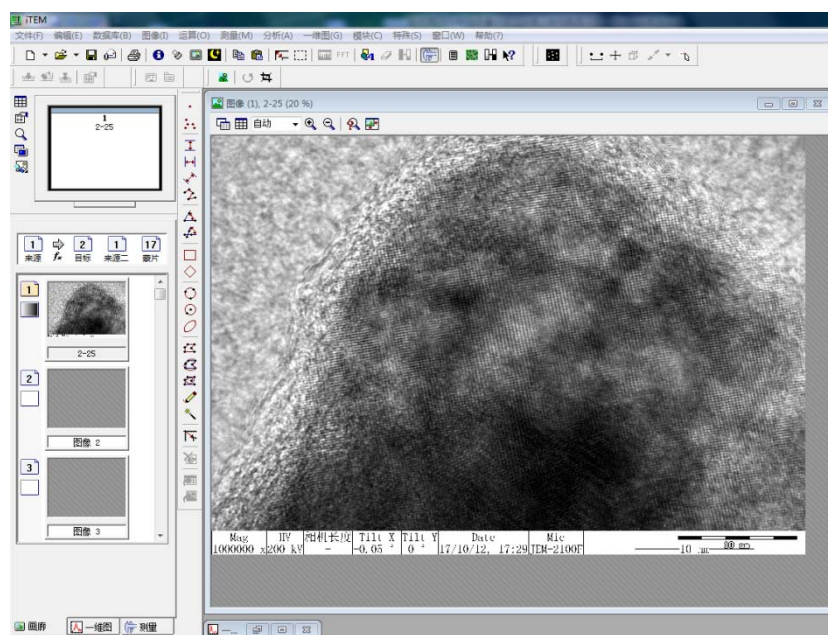
► 泰靖 关波

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

在透射电镜中, 电子束穿透晶体样品后, 携带了样品的结构信息, 再经过物镜聚焦, 在物镜后焦面上形成衍射花样, 由于透射束与衍射束相互干涉, 最终在物镜像平面形成的相位衬度显微图像, 即高分辨电子显微像。高分辨像也称为晶格像, 能够直观地给出晶面的排列信息, 在晶体材料研究中具有非常重要的作用。

在分析高分辨像时, 最重要的一个工作是尽可能准确地测量晶面间距, 一般可采用直接依据标尺测量多个晶面间距再平均的方法, 但是由于晶面间距较小 (通常在 0.1-2nm), 这种测量方法误差较大, 尤其是有机晶体的高分辨像往往没有较清晰的面积比较大的区域, 直接测量的误差就更大。利用高分辨像的快速傅立叶变换 (FFT) 谱图对晶面间距进行测量可大大提高准确性, 很多软件都可以对图像进行快速傅立叶变换, 透射电镜的 CCD 相机软件都具有 FFT 的功能, 下面介绍利用电镜室的透射电镜所配的 CCD 软件 i-TEM 进行高分辨晶面间距测量的方法:

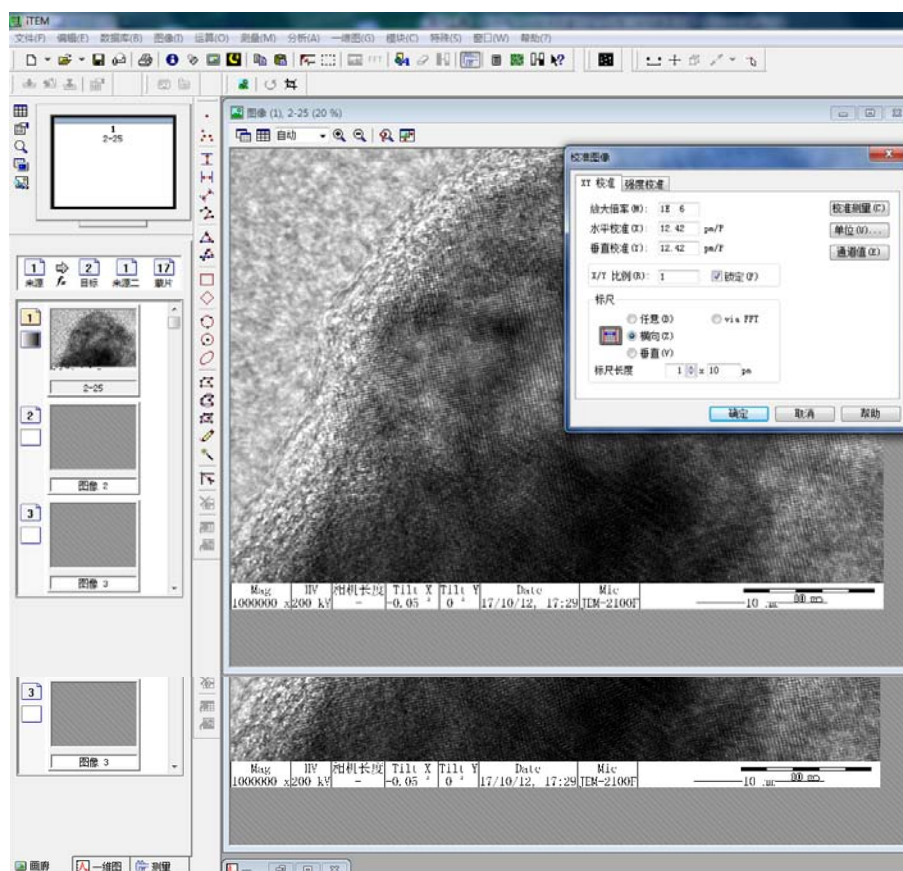
1、打开软件 i-TEM, 单击菜单栏“文件”, 下拉菜单中单击“打开”, 弹出对话框中选中目标, 打开, 此时界面显示如下图。

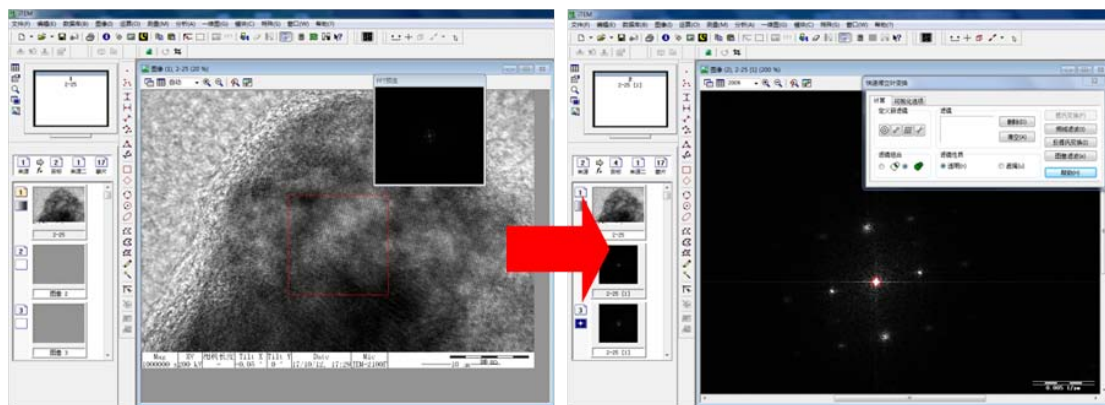


2、确认打开的图片是否可以 FFT 变换：单击菜单栏“运算”，下拉菜单中选择“快速傅立叶变换”，在下一级菜单中单击“FFT”，弹出下图所示对话框，若“傅式变换”选项显示为如下图所示蓝色状态，即可以选择区域进行 FFT 处理；若“傅式变换”选项显示为灰色不可选择状态，表示图像不可进行 FFT 处理。此时，需要对图片进行处理：选中图片，单击菜单栏“运算”，下拉菜单中选择“分离色彩”，在下一级菜单中单击“亮度”选项，此时处理过后的图片就可以进行 FFT 处理；

3、检查图片的标尺是否正确：若图像为 .jpg, bmp 等格式，软件不能识别标尺，造成标尺不正确，则需对图片进行标尺校准。选中图片，单击菜单栏“图像”，下拉菜单中单击“校准图像”，弹出下图所示对话框，选择正确的标尺长度和单位，点击“确定”，然后点击对话框中的校准测量，对图片中的标尺进行校准。校准测量时，为确保标尺的精确度，可以将图片放大后再进行校准测量。

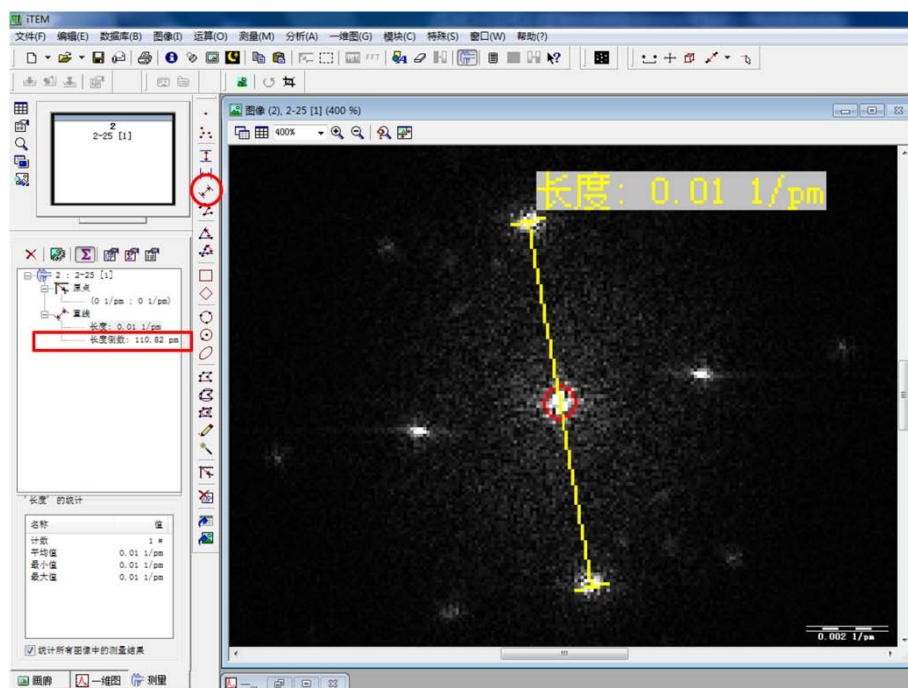
4、FFT 处理：菜单栏选择“运算-快速傅立叶变换-FFT-傅式变换”，弹出红色方框，选择需要变换的区域，单击鼠标右键即可对选中的区域进行 FFT 处理，得到如下图右图所示的花样。

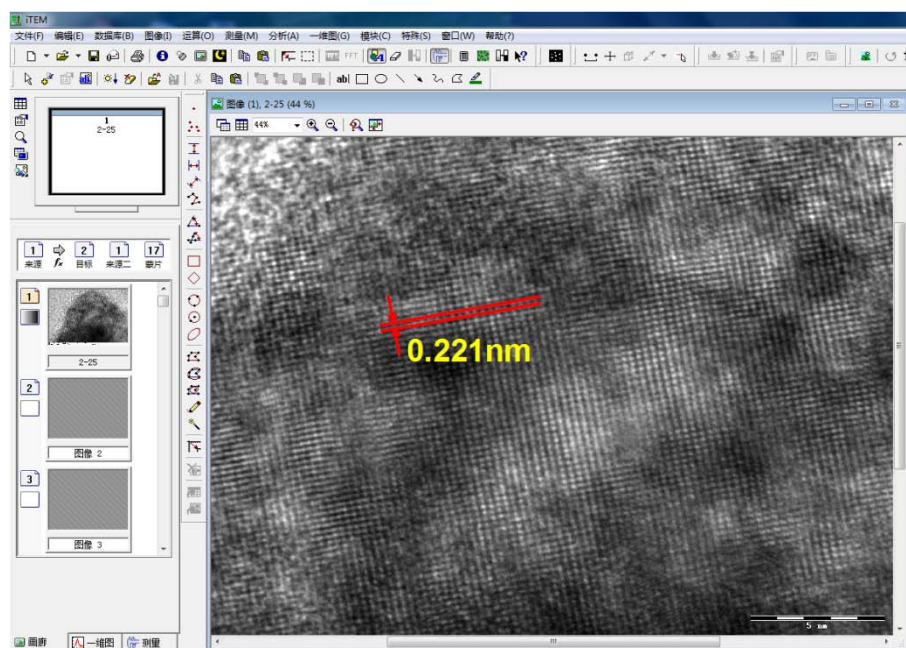




5、测量晶面间距：每一个斑点到中心点的距离就是与其垂直晶面的晶面间距，为了减小测量误差，我们选择测量关于中心点对称的两个斑点的距离，同时为确保测量的精确度，需要将图片放大后再进行测量，点击工具栏中的“任意距离”选项（图中红色圆圈所示），点击关于中心透射斑对称的两个斑点的中心位置，点击软件界面左下方“测量”选项，即可显示测量距离（长度倒数，即图中红色方框所示），然后用这个数值乘以 2，即为晶面间距。

6、在高分辨图中进行晶面间距的标定：在高分辨像中找出与 FFT 中所测量的斑点直线垂直的晶格条纹，标出该晶面并输入晶面间距值。





致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)原理及应用

► 李巧连 宗文杰

(分析测试中心元素分析组电话：010-62554625 Email：liqiaolian@iccas.ac.cn)

电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）是以电感耦合等离子体（ICP）作为离子源，以质谱进行检测的一种无机多元素分析技术。自1980年美国Iowa大学的Houk和Fassel以及英国Surrey大学的Gray等人联名发表了第一篇ICP-MS可行性文章，随后1983年第一台商品化ICP-MS问世，经过三十多年的不断发展，ICP-MS在多个学科领域都得到了广泛的应用。

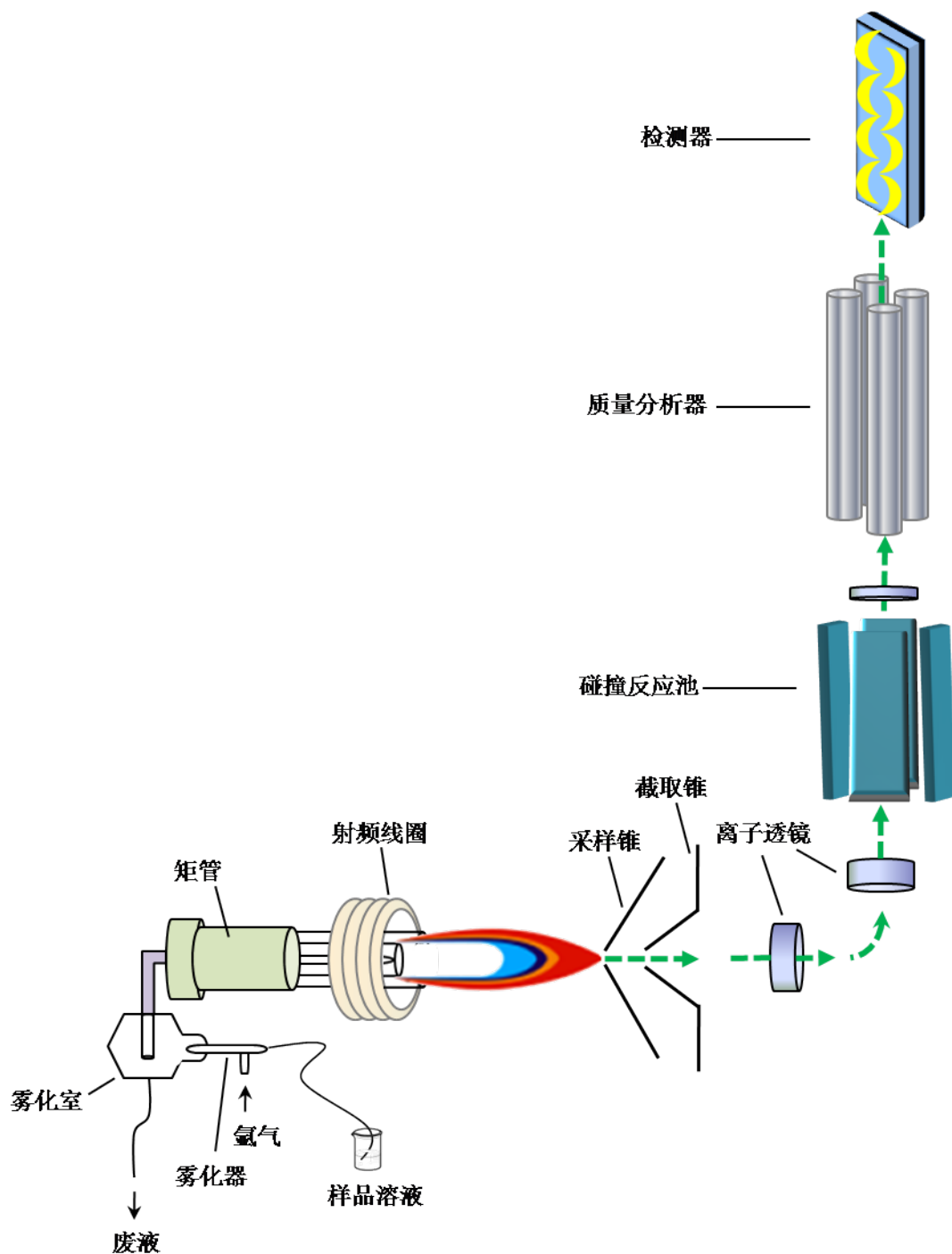
下面以四极杆电感耦合等离子体质谱仪为例对仪器的结构及工作原理、技术特点及应用做简单介绍。

一、仪器结构及工作原理：

电感耦合等离子体质谱仪由以下几部分组成：进样系统（包括蠕动泵、雾化器、雾化室）、离子源（包括矩管与射频线圈）、锥（包括采样锥与截取锥）、离子聚焦系统、碰撞反应池、质量分析器、检测器。此外，仪器中还配置真空系统、冷却系统、气体管路以及用于仪器控制和数据处理的计算机系统。ICP-MS的基本结构见图1。

电感耦合等离子体是以氩气作为工作气体通过射频线圈产生高温等离子体，其温度高达8000-10000 K，此温度下80%以上的元素都可以发生一级电离，形成单电荷正离子。ICP具有单电荷离子产率高、双电荷离子、氧化物及其它多原子离子产率低的特点，是非常理想的离子源。

ICP-MS工作原理^[1,2]如下：首先样品溶液通过蠕动泵进入雾化器，在氩气流的作用下产生大量样品溶液的气溶胶，通过雾化室后小于10 μm 的气溶胶颗粒随氩气到达矩管进入处于大气压下的氩等离子体中心区，等离子体的高温使样品气溶胶迅速发生去溶剂化、原子化和离子化最终形成了单电荷的正离子。离子束以超音速通过采样锥孔并迅速膨胀，在两锥中间的一级真空区形成超声射流后通过截取锥进入到二级真空区的离子聚焦系统。进入真空室的粒子除了正离子外还有部分电子和中性粒子，离子聚焦系统将其中的中性粒子和电子排除，实现对正离子的提取，偏转，聚焦和加速。随后离子进入到碰撞/反应池通过充He的碰撞模式（KED）或充 $\text{O}_2/\text{H}_2/\text{NH}_3$ 的反应模式（CCT）有效去除多原子离子干扰，最后离子进入三级真空区的质量分析器，目标离子根据荷质比（ m/z ）被筛选出来，在四极杆中作稳定振荡最后到达检测器被检测。检测器将离子转换成电子脉冲计数，电子脉冲的大小与样品中目标分析离子的浓度有关。通过与已知的标准对比，实现对未知样品的痕量元素定量分析。



● 图 1、Thermo iCAP RQ ICP-MS 结构示意图

二、ICP-MS技术特点

与传统无机分析技术相比，ICP-MS 技术具有非常明显的优势，主要体现在以下几个方面：

(1) 多元素快速分析能力。可在几十秒内定性及定量分析质量数从 6 到 260 的几乎所有金属元素及部分非金属元素。

(2)灵敏度高,检出限低。ICP-MS被公认为目前检出限最低的多元素分析技术,大部分元素检出限比ICP-AES 低2~3个数量级,测定质量数在100以上的元素时,检出限低于0.01 ng/mL,特别是在检测稀土元素方面具有独特的优势。

(3)干扰较少。ICP-MS 的谱图比较简单,每个元素只产生一个或几个同位素的单电荷离子峰,及少量双电荷离子和简单的多原子组合离子峰,其中多原子组合离子产生的干扰可以通过碰撞或反应模式去除。

(4)线性动态范围宽,高达 $10^8 \sim 10^9$ 。

(5)稳定性高。四极杆 ICP-MS 的短期稳定性(RSD)为 1%~2%,长期稳定性低于 5%。

(6)样品的引入和更换方便,且便于与其他进样或在线分离技术联用,如激光烧蚀(LA)、气相色谱(GC)、液相色谱(LC)等。

三、ICP-MS的应用

ICP-MS除了在元素分析的常规应用外还可以进行同位素比值分析,与其它色谱分离技术联用后进行元素价态分析。

1 常规的痕量元素的定量分析

ICP-MS 是研究元素分布、迁移、转化和富集等规律的有效方法,在地质、环境、食品、医药、化工、考古、半导体及材料等领域的痕量和超痕量元素检测中被广泛应用。ICP-MS 特别适用于基体复杂、测定元素种类多、检测限较低、样品数量大的地球化学勘探样品,在资源调查中起着十分重要的作用^[3]。ICP-MS 也被广泛应用在食品及环境研究领域。刘建^[4]在调查山西省饮水型慢性砷中毒时用 ICP-MS 对病区环境介质水、土壤、粮食、蔬菜中的砷含量进行了检测,了解了该病区外环境中砷暴露水平,为病区地方性砷中毒防治提供了科学依据。对于样品量很少、无机元素含量低的考古样品,ICP-MS 也发挥着很大的作用^[5]。化学所多个课题组将贵金属元素负载到无机材料表面来进行光催化或热催化研究,用 ICP-MS 对金属含量进行精确定量,对无机催化领域的研究也具有重要的作用。

2 同位素比测定是 ICP-MS 的一个重要功能,可用于地质学、生物学及中医药学研究上的追踪来源的研究及同位素示踪。

3 联用技术

ICP-MS 具有灵敏度高、干扰少、检出限低等诸多优势,能够在复杂基体中

准确地分析痕量元素，但在实际测试过程中，ICP-MS 极低的仪器检出限并未使它的样品检测下限较其它分析技术得到改善，这主要是因为 ICP-MS 对高含量可溶固体的承受能力有限以及高浓度的个别元素或个别基体元素所产生的基体效应所致^[6]。研究表明，将主基体元素与待测分析元素分离是解决这个问题主要方法，分离不仅除去可能有的基体效应，还可以使待分析元素达到预富集作用，这对复杂体系下超痕量分析具有尤为重要的意义^[7]。因此，采用单极甚至多极联用技术，提高分离效果，克服基体效应和干扰，进一步降低样品检测下限，扩大可测定的元素范围，是检测技术发展的必然趋势。

1) 液相色谱电感耦合等离子体质谱联用 (LC-ICP-MS)

根据液相色谱(LC)保留时间的差别反映元素的不同形态，ICP-MS 作为 LC 的检测器，跟踪待测元素各种形态的变化，可对元素形态进行定性和定量分析。此联用技术的特点是：检测限低，测定范围广；在封闭系统内进行分离，且分离步骤较少，最大程度保护元素形态不发生改变而被直接检测^[8]。

2) 气相色谱电感耦合等离子体质谱联用 (GC-ICP-MS)

GC-ICP-MS 是直接将气态分析物导入 ICP-MS，从 GC 到 ICP-MS 的样品传输率接近 100%，可得到更低的检出限和良好的回收率，由于在进入 ICP-MS 之前分析物已经处于气态，大大减少了等离子体的负载量，可以实现更有效的电离。而且 GC 中没有液态流动相，产生的同量异位素干扰更少^[9]。

3) 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱联用 (LA-ICP-MS)

LA-ICP-MS 主要是利用高能量的激光将样品表面熔融、溅射和蒸发后，产生的蒸汽和细微颗粒被载气直接带入等离子体发生电离，最后经过质谱检测待测元素^[10]。LA-ICP-MS 被认为是直接分析固体样品最吸引人的技术，该方法最大的优势在于可以对样品进行逐层分析和微区分析，同时得到材料中主量、次量和痕量元素的信息，空间分辨率和灵敏度高、取样量少、分析速度快，对样品的性质要求不高，可以应用于工业产品生产过程中的质量监控^[11]。

除上述几种联用技术，ICP-MS 与毛细管电泳 (CE)、离子色谱 (IC)、氢化物发生 (HG)、同位素稀释 (ID) 等技术的联用也成为分析领域的研究热点。

在电感耦合等离子体质谱技术多年的研究应用中，从早期仅对简单溶液样品的直接分析，到通过与各种技术联用，综合采用各种预富集或预分离手段，并结

合更为合理的进样方法对复杂体系进行分析,无论从样品测试精度还是元素覆盖广度以及包括元素形态分离技术等的应用领域,都取得了极大的进展。相信在未来的技术发展中,基于ICP-MS单级联用基础上的多级联用技术将在同位素分析、形态分析、微区分析等方面取得不断创新与突破,也必将以其独特的优势在诸多领域发挥更重要的作用。

分析测试中心无机元素分析从无到有,也会随着所内科研不断发展,以满足所内日益增长的科研需求。

参考文献

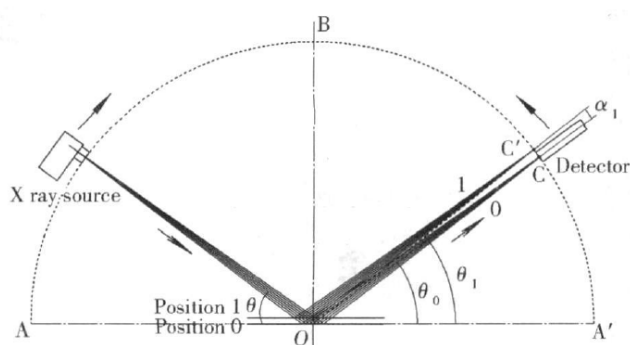
- 1、李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京. 地质出版社, 2005, 9.
- 2、刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京. 化学工业出版社, 2005, 1.
- 3、Yu Vin Yi, Akimasa Masuda. Simultaneous Determination of Ruthenium, Palladium, Iridium, and Platinum at Ultratrace Levels by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Geological Samples[J]. Anal. Chem., 1996, 68: 1444-1450.
- 4、刘建, 王三祥, 王正辉等. 山西省饮水型慢性砷中毒病区环境介质中砷暴露水平调查[J]. 中国地方病学杂志, 2012, 31(1): 64-67.
- 5、李宝平, 赵建新. 电感耦合等离子体质谱分析在中国古陶瓷研究中的应用[J]. 科学通报, 2003, 48(7): 659-664.
- 6、杨凡, 孟庆雄. 电感耦合等离子体质谱联用技术应用进展[J]. 现代仪器, 2012, 18(5): 1-6.
- 7、胡净宇, 王海舟. ICP-MS 中预分离方法的进展[J]. 冶金分析, 2001, 21(5): 31-35.
- 8、郭志英, 于水. HPLC/ICP-MS 在环境样品的痕量元素形态分析中的应用[J]. 质谱学报, 2006, 27(1): 56-64.
- 9、刘昌龄, 贺行良. ICP-MS 及其联用技术在海洋地质研究中的应用前景[J]. 海洋地质动态, 2006, 22(8): 30-34.
- 10、周慧. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法应用于碳化硅陶瓷材料的分析[D]. 华东理工大学, 2014.
- 11、张勇, 贾云海. 激光烧蚀-电感耦合等离子体质谱技术在材料表面微区分析领域的应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(8): 2238-2243.

空气敏感型样品 XRD 检测台功能介绍

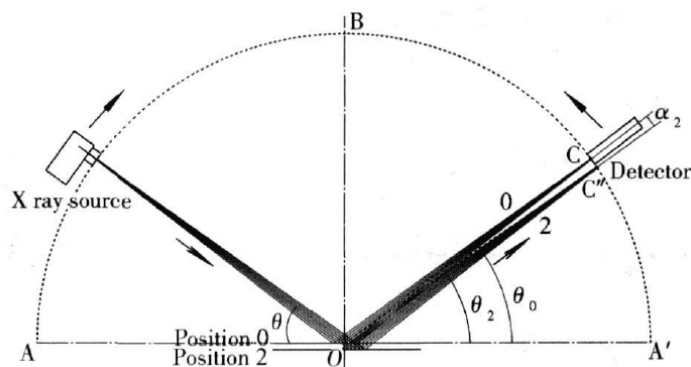
孙杨 袁震

(分析测试中心 电话：010-62658187 Email：sy0471103@iccas.ac.cn)

X-射线衍射法(简称 XRD)是研究微观结构的重要方法之一。其检测通常在大气环境中进行，但某些空气敏感型样品在制备、转移、检测中易受大气中水和氧气的影响，导致 XRD 得到图谱信息与实际样品结构信息不相符，例如锂离子电池材料、负载型聚烯烃催化剂等。因此，我们研制了这款用于空气敏感型样品的 XRD 检测台。此外，对于以 θ/θ 模式运行的 X-射线衍射仪而言，在测试过程中，X-射线和探测器在同一个圆周上以相同的速度作相对运行(示意图如图一箭头方向所示)。当测试样品表面在标准位置(如图 1、图 2 中的 Position 0)时，X-射线经过样品衍射后的光线会在最大程度上照射到探测器中，此时探测到的信号最强。如果样品面与标准位置偏离(如图 1、图 2 所示)，将导致衍射峰位偏移，甚至无法被检测到。因此，检测台中的样品位置要能够被精确调节。

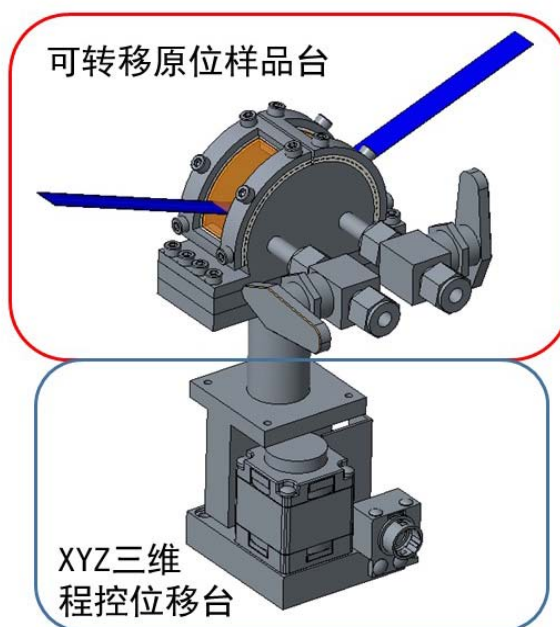


● 图 1、样品在标准位置 (Position 0) 和高于标准位置 (Position 1) 时的 X 光路示意图。



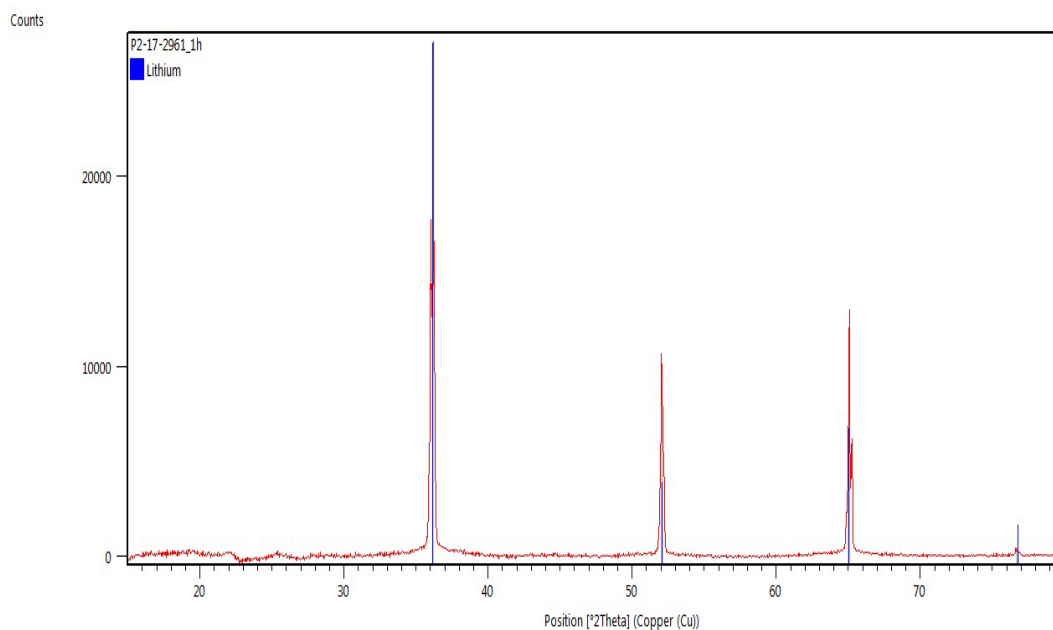
● 图 2、样品在标准位置 (Position 0) 和低于标准位置 (Position 2) 时的 X 光路示意图。

我们研制的这款检测台（如图 3 所示）采用拆装重复定位精度好的模块化设计，包含可转移原位样品台和 XYZ 三维程控电动位移台两个模块。XYZ 三维程控电动位移台可以在不打开衍射仪防辐射罩的情况下，实时精确调节样品位置，使样品始终处在标准位置（如图 1、图 2 中的 Position 0），以保证衍射图谱峰位的准确性。可转移原位样品台为真空密封体系，采用了对 X-射线几乎没有衍射的高分子材料（图 3 中可转移原位样品台的黄色部分）作为透射窗口，并将样品与大气环境有效隔离开，保证空气敏感型样品从制备环境到测试过程不受大气环境影响。样品环境既可以选择真空气氛（最高 0.1Pa），也可以选择惰性气氛（氮气或氩气）。

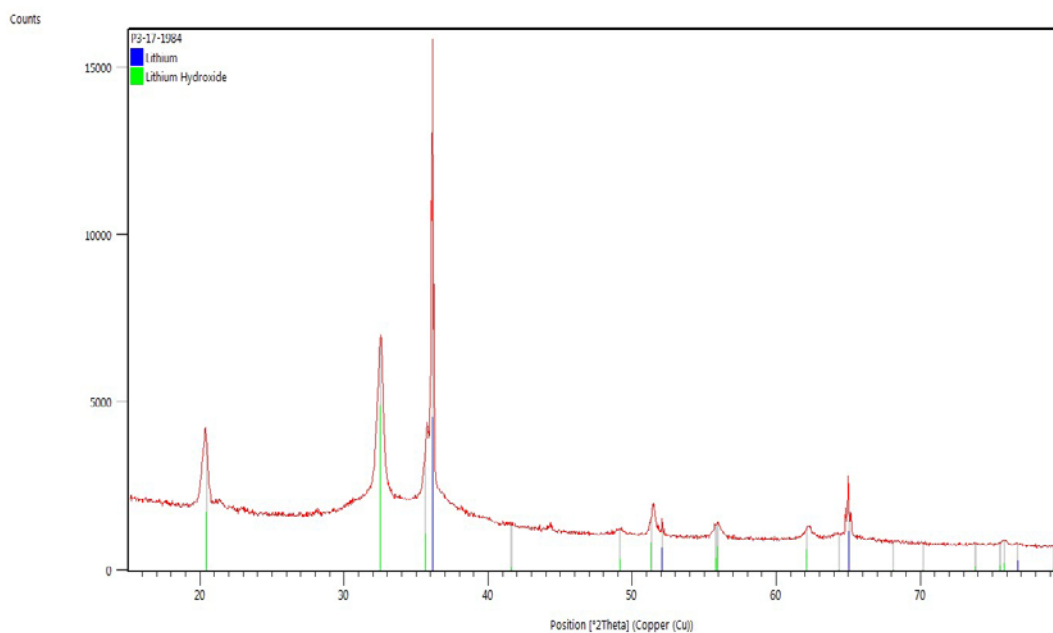


● 图 3、空气敏感型样品 XRD 检测台示意图，分为上下两个模块，分别为可转移原位样品台和 XYZ 三维程控电动位移台，黄色部分为 X-射线透射窗口，蓝色带状表示入射和衍射 X-射线。

目前，这款检测台已安装完毕并投入使用。经过测试，证明可以有效避免空气敏感型样品发生氧化及水解等反应，能够正确反映该类样品的衍射图谱（如图四所示）。



● 图 4a、Li 片在空气敏感型样品 XRD 检测台中（真空气氛）的测试图谱。



● 图 4b、Li 片在空气中的测试图谱。

从图 4 中我们可以看出，当 Li 片在这款检测台中，并处于真空气氛时，测试得到的 XRD 图谱，通过与国际衍射数据库的标准卡片做比对，衍射峰与标准卡片完全吻合；而当 Li 片在空气进行测试时，通过与国际衍射数据库的标准卡片做比对，发现衍射图谱中除了纯 Li 的衍射峰外，还出现了较为明显的 LiOH 衍射峰。显而易见，使用我们研制的这款检测台进行测试时，能够有效避免样品与空气接触，保证空气敏感型样品 XRD 图谱的真实性。

在 XRD 测试中,通过调节入射 X-射线光斑的尺寸,可以选择性地对样品某一微小区域进行测试。由于 XYZ 三维程控电动位移台配有在水平方向的 X 轴与 Y 轴调节功能,因此,可以实现样品在水平方向的 XRD 微区 mapping 测试。为了更好地实现这一功能,我们在样品台上方安装了摄像头,从而辅助选择待测微区。这部分工作还正在进行中,待完成验收后,我们将在下期的《通讯》中报道。

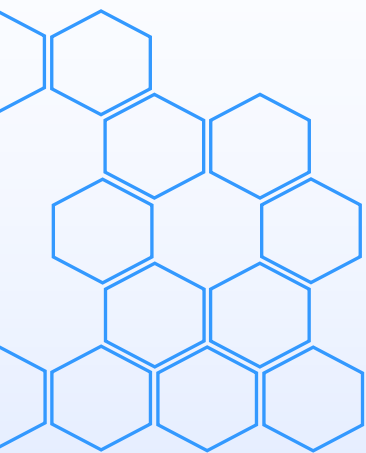
最后,特别感谢郭玉国老师课题组科研人员对测试使用锂片的提供与样品制备的帮助。

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



顾问： 唐亚林 何圣贵

主编： 向俊锋

编辑： 丁丽萍

编委： 关 波 刘美蓉 郝 项

宗文杰 赵镇文 赵志娟