



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14期



分析测试中心 主办
2024年2月6日

目 录

新技术应用

热裂解-气相色谱质谱联用仪在线表征催化剂性能 1

球差校正透射电镜积分差分相位衬度成像技术的原理及应用 5

典型应用案例

单晶结构精修中的四重孪晶案例 18

固体核磁常用术语及部分典型案例分享 20

测试技术与技巧

混合标样法对氧元素含量准确定量的可行性探究 27

红外制样和测试方法总结 31

仪器及功能介绍

800 兆液体核磁谱仪的特点及应用 43

分析测试中心动态

《分析测试中心通讯》征稿启事 45

新技术应用

热裂解-气相色谱质谱联用仪在线表征催化剂性能

► 王振鹏^{1*}, 刘健安¹, 李书沐¹, 魏金超¹, 韩娟娟¹, 辛斌¹, 汪福意^{1,2} 赵镇文^{1,2}

(1、北京质谱中心 2、活体分析化学重点实验室, E-mail:wang_82713 @iccas.ac.cn, Tel: 010-62554495)

催化剂研究是化学研究领域中的一个非常庞大且重要的研究方向。在研发催化剂过程中, 表征催化剂性能尤其是在线定性定量表征催化剂性能对催化剂研发具有非常大的帮助。目前, 对催化剂性能表征方法有很多, 但大多数都是离线表征抑或是单独定性或定量表征, 不能直接全面的反应出催化剂性能。

基于这些问题, 在长期的实验摸索中, 开发出了使用热裂解仪模拟热催化裂解环境, 在线催化裂解含有催化剂的大分子化合物的新方法。在裂解仪的高温作用下大分子化合物被催化裂解为小分子气体。这些小分子气体随即被载气推入质谱仪进行检测, 得到一张随裂解仪温度变化的总离子流图(TIC)。通过分析总离子流图强弱变化趋势可以得出大分子化合物在不同温度下催化裂解的效果。这种分析方法被称为 EGA-MS 分析模式。

为了进一步对大分子裂解产物进行定性分析, 鉴定出每种裂解产物的化学结构, 可以把裂解仪设定为固定裂解温度和裂解时间。含有催化剂的大分子化合物经过固定温度和时间裂解后产生的小分子气体被载气推入气相色谱进行分离, 经过气相色谱分离出的每一个组分随即进入质谱仪进行分子量检测并进行标准谱图库检索确定每个组分的化学结构, 而且还可以通过对总离子流图(TIC)的积分, 确定每个裂解组分的含量。这种分析方法被称为 PY-GC-MS 分析模式。

利用热裂解-气相色谱质谱联用仪的 EGA-MS 和 PY-GC-MS 两种分析模式可以实现对催化剂热催化性能的在线定性定量分析。

1. 仪器、试剂和分析条件

本实验使用热裂解仪为 Frontier LAB 公司 EGA/PY-3030D 型热裂解仪, 质谱仪为日本岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪, 载气为氦气(纯度 99.999%)。被测催化剂为本单位胶体界面实验室合成的金属基催化剂, 被催化裂解样品为该实验室送来的油页岩样品。

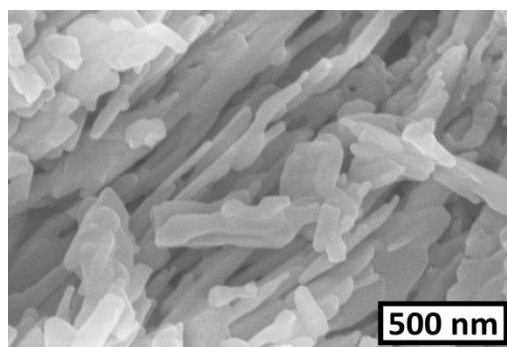
热理解仪分析条件及相应气质联用仪分析条件:

1、EGA模式:从55 °C起始,以10 °C/min升温到105 °C,保持2 h;然后以10 °C/min降温到55 °C;再从55 °C起始,以10 °C/min升温到1000 °C。对应的气质联用仪分析条件为: 使用Ultra ALLOY EGA Tube不锈钢色谱柱, 全部分析过程为恒温300 °C, 柱前压80 KPa, 柱流量0.82 ml/min, 分流比1/10, 气相色谱仪进样口和质谱仪接口温度均为300 °C, 激发电子能量70 eV, 检测质量数: 10-650 Da。

2、PY模式: a、把裂解仪温度设置为450 °C, 裂解时间6 s对样品进行裂解, 裂解后把剩余样品转移到常温区。产生的裂解产物进行气质联用分析。b、把裂解仪温度设置为585 °C, 裂解时间6s对样品进行裂解。产生的裂解产物进行气质联用分析。气质联用仪分析条件为: 使用DB-5ms毛细管色谱柱分析, 柱前压80 KPa恒压模式, 分流模式(分流比: 1/10), 进样口温度250 °C, 色谱柱升温程序为: 50 °C起始保持5 min, 以3 °C/min升到250 °C保持20 min, 激发电子能量70 eV, 检测质量数: 10-650 Da。

2. 结果与讨论

被测样品为本所胶体界面实验室合成的金属基催化剂样品(见图1)。该催化剂能够在高温状态下把长链烷烃样品催化裂解为短链烷烃。利用这种性质可以把油页岩(见图2)中大量含有的长链烷烃催化裂解为短链烷烃提高烷烃的流动性, 从而大大提高油页岩中石油的产量。为了检测催化剂催化裂解油页岩中长链烷烃的效率, 把催化剂与油页岩粉末按照1:10的比例均匀混合后放入热裂解-气相色谱质谱联用仪中进行分析。

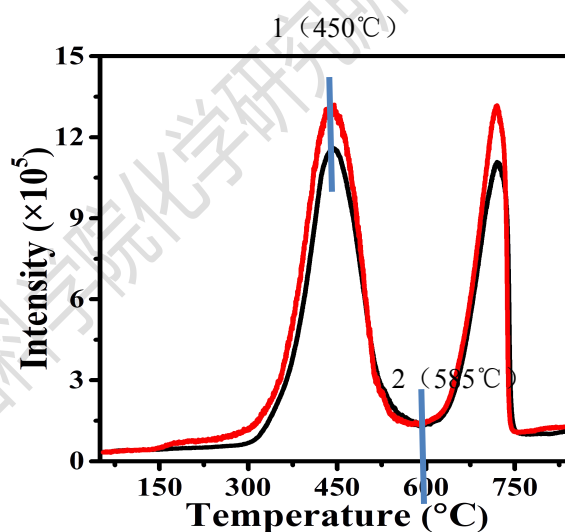


● 图1、金属基微/纳米催化材料SEM图片



●图2、油页岩照片

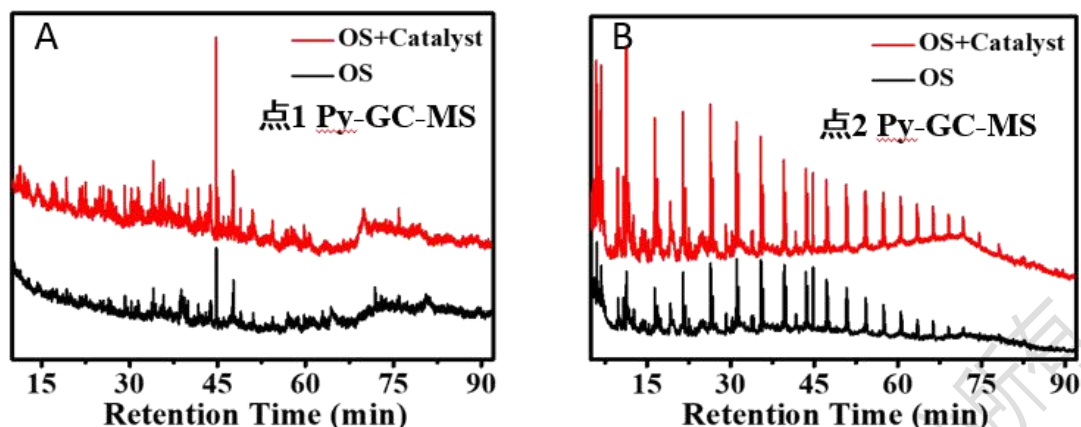
首先，使用EGA-MS模式进行分析，得到了随裂解温度变化的质谱总离子流图（见图3）。图中红色和黑色曲线分别为相同油页岩样品加入催化剂和不加催化剂得到的总离子流图。通过对比总离子流图中色谱峰的强弱，可以清楚的看出加入催化剂的油页岩样品产生了更强的总离子信号，即催化剂对长链烷烃有热催化效果，油页岩中的大分子烷烃化合物被催化裂解成了小分子化合物继而被子联用仪检测。



●图3、EGA-MS总离子流图

其次，为了进一步确认裂解产物的具体组成成分。选取离子信号最强处1点和离子信号消失后2点的裂解温度为裂解温度点，对催化剂油页岩混合样品做PY-GC-MS 模式分析，得到了固定温度点裂解组分总离子图（见图4）。然后，对总离子流图中每一个色谱峰做进一步质谱分析和标准谱图库检索后发现，绝大部分组分为烷烃类物质。由此可见，金属基催化剂可以在高温状态下把长链烷烃样品催化裂解为小分子烷烃样品。从而降低烷烃的沸点增强烷烃的流动性，提高

油页岩中石油的产量。



●图4、A是温度点1总离子流图; B是温度点2总离子流图

3.结论

热裂解-气相色谱质谱联用仪能够应用于热催化裂解催化剂性能表征。通过对合成出的系列催化剂样品的分析,可以优化遴选出热催化裂解效果最好的催化剂。另外,使用此方法还能在线定量定性鉴定裂解产物的含量及结构。

参考文献:

- 1、G.J. Xu, P. Li, N.N. Wang*, X.J. Qin, Z.P. Wang, B. Guan, P.L. Chen* and M.H. Liu, Sub-10-nm Ag/AgX (X = Br, Cl) Nanoparticles: Superior Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalysts, *Adv. Mater. Interfaces*, **2022**, 9, 2102077
- 2、陈鹏磊, 徐国敬, 李彭, 王振鹏, 王楠楠, 刘鸣华. 加工化石类能源物质的催化剂、物料、催化热解化石类能源物质的方法、加工油页岩的方法[P]. 中国, 发明专利, 202110887034.7, 2021.

球差校正透射电镜积分差分相位衬度成像技术的原理及应用

▶ 程永鑫 关波

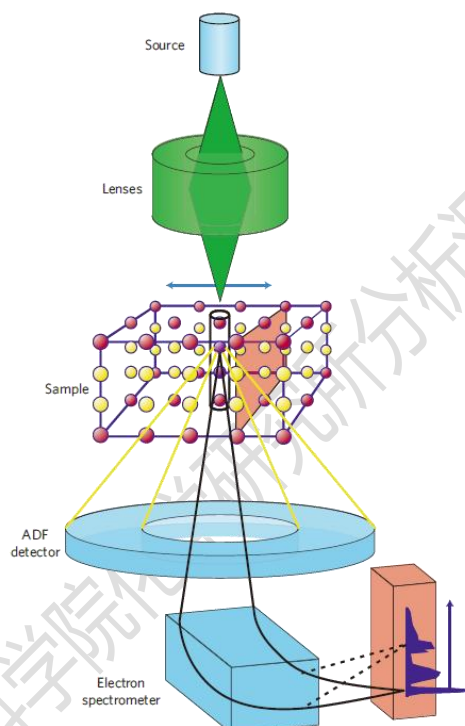
(分析测试中心电镜组 Tel: 010-62558935 Email: chen Yongxin@iccas.ac.cn)

1、透射电镜 STEM 成像技术简介

材料的结构解析及缺陷、共生等结构细节表征是揭示材料构效关系和设计合成新型功能材料的必备要素。透射电子显微镜(TEM, Transmission electron microscope)在引入场发射电子源和球差校正器后,分辨率已达到 50 pm^[1-3],可以观察绝大多数晶体的原子结构。

球差校正的扫描透射成像技术(STEM, Scanning electron Microscopy),是将电子汇聚成亚埃尺寸的束斑在薄样品表面进行扫描(如图 1),入射电子穿透样品时与样品局部静电场发生作用穿透样品后形成散射电子波,在 STEM 探测器平面形成衍射图案。STEM 探测器收集一部分衍射图案的信号,其积分强度与材料的静电场相关^[4]。其中,应用探测器收集小角度散射角(通常收集角为 0-10mrad)形成明场像(BF-STEM, Bright field),应用环形探测器收集较高角度(通常收集角为 10-40 mrad)的散射信号形成环形暗场像(ADF-STEM, angle annular dark field),收集更高角度的散射信号(通常收集角大于 40 mrad)形成高角环形暗场像(HAADF-STEM, High angle annular dark feild),在 HAADF-STEM 图像中,原子柱对应着图像中的亮点,并且亮点的亮度与该原子柱平均原子序数 Z 相关(亮度通常与 $Z^{1.6-2.0}$ 成正比),也称为 Z 序数衬度像,因此 HAADF-STEM 图像容易解释,是使用最广泛的 STEM 成像技术^[5]。利用这种技术可以获得石墨烯中单个碳原子的图像^[6-8],还可以区分出二维 BN 中的 B 和 N 原子^[9]。但是,很多材料中往往会包含原子序数相差很大的多种元素,例如金属原子紧挨着碳、氧、氮氢等轻原子,相较于金属原子这些轻原子散射能力太弱而不容易被探测到,因此 HAADF-STEM 无法对轻重原子进行同时成像。在 2010 年前后发展起来的环形明场成像技术(ABF-STEM, Annular bright field),通过降低收集角可获得足够的轻原子信号,能够对轻重原子同时成像,应用 STEM-ABF 技术已实现对氢、氧、氮和锂等轻原子进行成像,但是该技术对样品要求样品必须足够薄,例如样品厚度必须小于 10 nm,否则无法探测到氢原子^[10-13],然而很多样品很难做到比较薄

积分差分相位衬度像 (iDPC-STEM, integrated differential phase contrast) 技术是近几年发展的一种成像模式^[14]。此成像技术具有以下特点: 首先, iDPC-STEM 是直接电子相位的成像模式, 能够反映样品的投影电势信息; 第二, iDPC-STEM 图像衬度与原子序数近似呈线性关系, 有利于轻元素和重元素同时成像; 第三, iDPC-STEM 模式电子利用率较高, 且在图像积分过程中可以过滤不可积分的噪音信息, 进而能够在极低电子剂量的条件下, 同时保持较高的分辨率和信噪比, 得到足够的结构信息, 这非常适合于表征电子束敏感材料^[15, 16]。



● 图1、扫描透射电子显微镜主要部件

2、iDPC-STEM 成像技术的原理

对于使用 HAADF, ABF 探测器的 STEM 成像, 信号由散射电子在衍射平面的旋转对称积分获得, 这种情况下, 仅利用了一小部分散射电子形成图像, 同时丢失了一些关于样品散射电子方位角分布的有用信息, 因此, HAADF-STEM, ADF-STEM, ABF-STEM 的整体剂量效率很低。Shibata 等人开发出了一种分割式 STEM 探测器, 其大小与传统探测器相同, 除了具有旋转对称性的 STEM 探测器之外, 还分割成不同象限的探测器如图 2a 所示, 早期的是 4 分割的探测器, 最新的探测器由 16 个环形象限 (图 2b) 组成, 每个象限与一个专用的闪烁体/光电倍增管耦合^[17]。分割探测器收集了几乎全部范围的散射电子, 并记录其空间分布。

分割探测器可以通过组合从不同分割通道获取的图像来实现不同的成像模式，从而提高了剂量效率并实现多功能性，这种基于分段探测的成像技术能够以相对较低的总剂量同时对整个元素周期表中的轻元素和重元素进行成像(图 2d, e)^[18, 19]。通过微分运算将四个象限信号相结合(2c)，iDPC-STEM 技术在晶上重建相位图像，该图像可以反应样品内部原子静电势投影，因此可以直接解析样品的原子结构。图 2f-g 分别为通过常规 ADF-STEM 和 iDPC-STEM 技术获得的 SrTiO₃ 的图像，相比于 ADF-STEM 图像可以更清楚地观察到氧原子柱和碳污染，这表明在 iDPC-STEM 模式下对低原子序数元素成像更有优势。

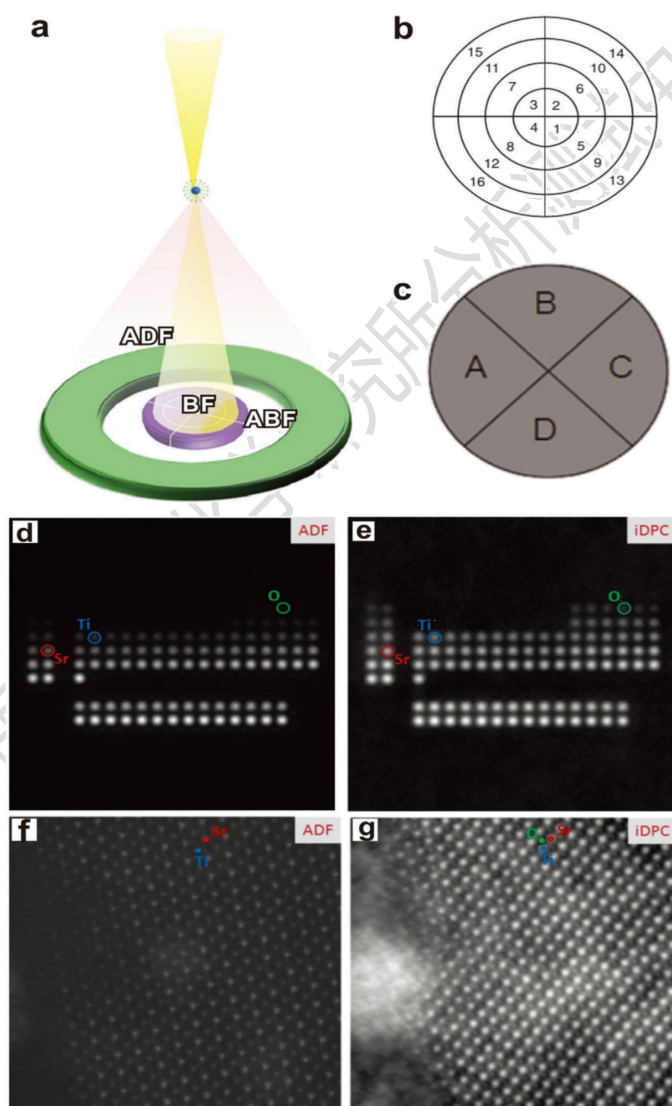
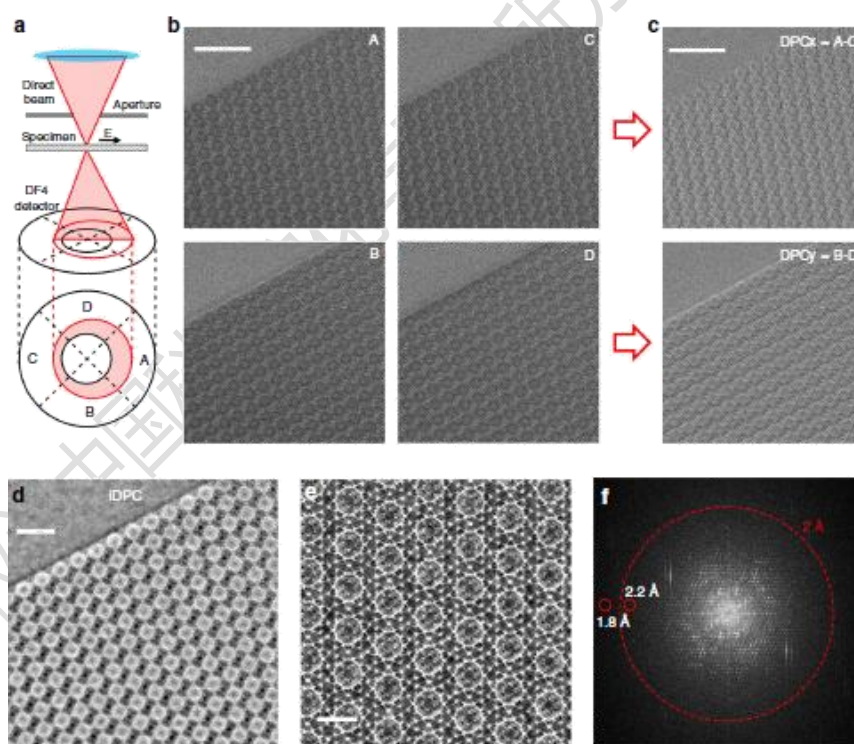


图 2、a) ADF,BF,ABF 示意图；b) 四环 16 分割探测器和 c) 用于 STEM 成像的全象限探测器分割；d)模拟元素周期表中元素的 ADF-STEM 和 e) iDPC-STEM 成像衬度对比；f) 在相同的成像条件下记录 SrTiO₃ 的 ADF-STEM 图像和 g) iDPC-STEM 图像。

早在上世纪 70 年代,就有科学家从理论上指出“会聚束衍射花样的质心在样品的不同区域会发生移动,移动的方向和幅度与样品的投影内势分布具有线性关系,而投影内势又与原子信息直接相关”^[20]。iDPC-STEM 技术则是巧妙的借助多分区探头和优化算法,获取了衍射花样的质心移动信息,实现了将衍射花样质心的移动信息间接地展现出样品的原子位置信息,因此,iDPC-STEM 技术增强了使球差校正电镜捕获原子信息的能力,可实现对材料中轻、重元素原子同时成像,并大幅改善了对电子束敏感材料的成像质量。图 3 展示了通过 iDPC-STEM 技术获得金属有机物框架材料的高分辨像的过程,即通过图 3a 中所示的四分割 STEM 探头获得四个象限信号图(A-D),然后计算出 DPC 图像的垂直分量分别为 $DPC_x=A-C$ 和 $DPC_y=B-D$ (如图 3c)。通过二维积分,可以获得 iDPC-STEM 图像如图 3d 所示,图 3e 是进一步放大的图像,可以看出有机物框架结构内部更多的原子细节,图 3f 为 iDPC-STEM 高分辨像的傅里叶变换图谱,可以看出高分辨图像分辨率已经突破 2\AA ^[21]。



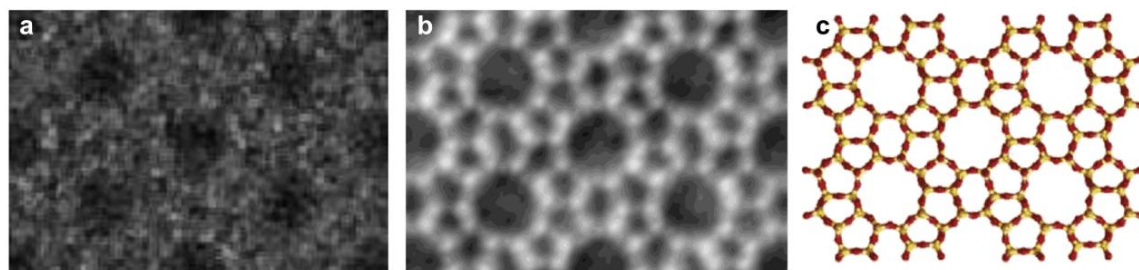
●图3、iDPC-STEM对MIL-101<110>方向投影成像。(a) iDPC-STEM原理示意图,入射电子束和样品中电场作用发生偏转,并被四分割探测器所接收;(b)四分割DPC探测器分别获得A-D四象限中的图像;(c)由(b)中四象限图像得到DPC图像;(d)由(c)中DPC图像二维积分获得iDPC图像;(e)为(d)中iDPC-STEM图像放大图;(f)为对应的FFT图谱。

3、iDPC-STEM 成像技术的应用

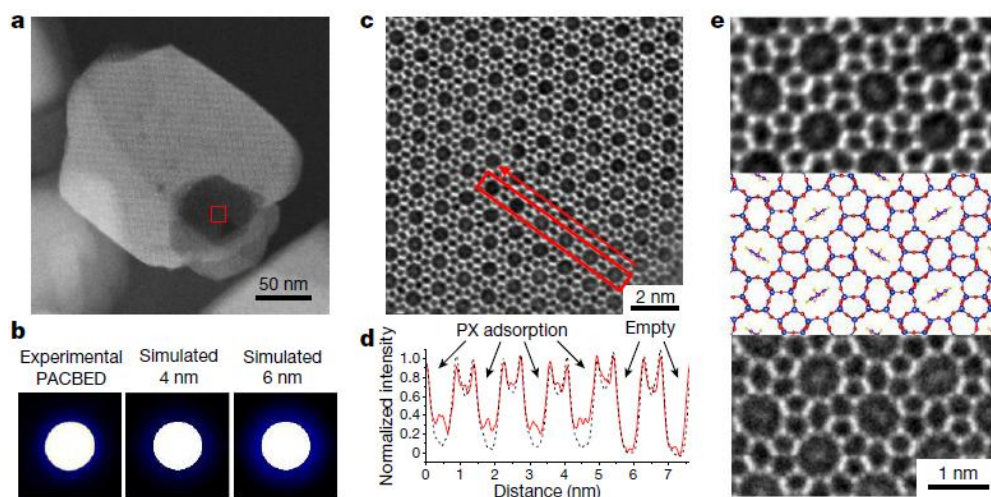
3.1 电子束敏感材料的原子结构成像

在球差校正透射电子显微镜成像过程中，透过样品的高能电子作为信息载体能够提供原子级分辨率的图像，同时高能电子也会对样品产生损伤。对于金属、半导体等这类结构较为稳定的无机材料而言，在采集图像时电子损伤可以忽略不计，但是对于沸石分子筛和金属有机物框架等对电子束敏感的材料，样品受到的电子束损伤后结构破坏，导致无法得到本征的原子结构。在实际采集图像过程中，为了避免这种损伤，就必须降低电子束流（电子剂量），低剂量导致图像的信噪比和分辨率降低，只能得到有限的结构信息，无法满足原子级解析催化剂结构的要求。因此，如何在极低电子束流下保持图像的高信噪比和分辨率，是沸石分子筛、金属有机物框架及其他电子束敏感材料在透射电子显微镜表征中面临的重大挑战。iDPC-STEM 技术在电子敏感材料和轻元素组分成像上展现出潜在的优势，为在实空间表征多孔骨架材料和其中吸附的有机小分子提供了可能。

图 4 是在低剂量电子束流（ ~ 2 pA）成像条件下获得的沸石分子筛的 ADF-STEM 和 iDPC-STEM 图像，图 4b 中的 iDPC-STEM 图像可以清晰的区分氧原子衬度，与图 4c 中的结构模型对应，而 ADF-STEM 图像（图 4a）却无法得到有效的原子衬度信息^[22]。Shen 等人利用 iDPC-STEM 技术实现了对二维 ZSM-5 分子筛内的单个对二甲苯（PX）分子直接成像^[16]（如图 5 所示），PX 分子可以作为探针分子来探测每个孔道内的范德华相互作用，基于对分子取向的成像和二维 ZSM-5 的原子级解析，揭示了小分子被限域在亚纳米尺寸的孔道中的机制。单个小分子成像一直是纳米技术和分子科学的里程碑，尤其是将有机小分子的成像分辨率推进到埃级精度是对电镜技术的巨大挑战，这项工作展示了 iDPC-STEM 技术对于有机分子成像的能力，实现了对小分子和多孔材料体系的直接成像和结构分析，并用于研究它们之间复杂的主客体相互作用，可以期待这种成像技术会为对多种单分子行为带来全新的理解。

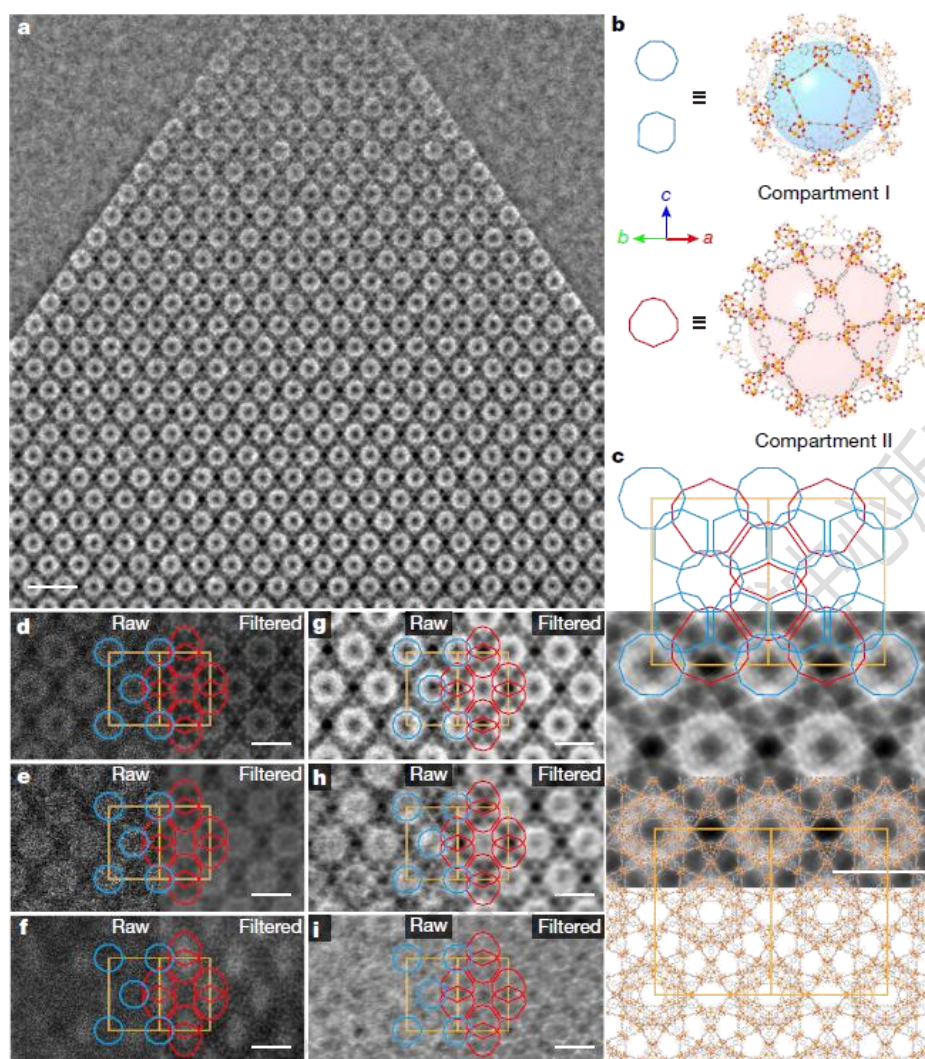


●图4、二维沸石分子筛的(a) ADF-STEM图像; (b) iDPC-STEM图像; 以及(c)其结构模型图。



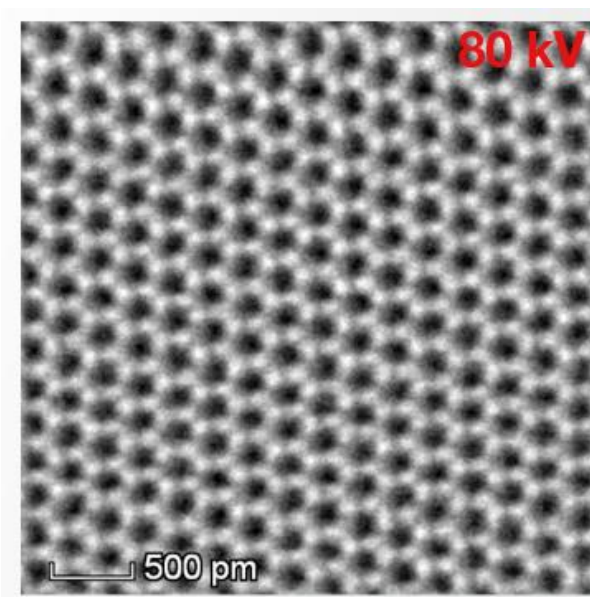
●图5、ZSM-5通道中对二甲苯单分子成像。(a) 刻蚀后的ZSM-5晶体的ADF-STEM图像; (b) 实验和模拟的会聚束电子衍射图谱用来确定观察区域样品厚度; (c) 图(a)中薄区域对应的iDPC-STEM图像; (d) 图(c)中红框区域衬度强度曲线。(e) 通道中包含对二甲苯单分子ZSM-5 iDPC-STEM图像放大图(上), 原子结构模型(中)和模拟图像(下)的对比。

Jiang 等人通过在基于对苯二甲酸铬的金属有机物物框架(MOFs, Metal organic frames) (MIL-101)及其衍生物的不同孔中生长 TiO_2 , 在 MOF 晶体中创建“分子间隙”, 用于光催化气体转换的功能材料^[23]。尽管通过高分辨 TEM 或者 STEM 表征沸石、介孔二氧化硅等多孔材料已经是常规的分析方法, 但由于其极高的电子束灵敏度, 用这种方法来研究 MOFs 仍然具有很大的挑战性。Jiang 等人通过 iDPC-STEM 方法可以有效的采集电子信号, 进而可以通过低剂量获得高信号比的图像。如图 6 所示, 在纯 MOFs 和 TiO_2 填充的 MOFs 复合材料中分别获得分辨率分别为 3.9 Å、5.2 Å 和 3.2 Å、3.1 Å 的 HAADF-STEM 和 iDPC-STEM 图像^[23]。



● 图6、MOFs 单晶体中TiO₂占位透射电子显微镜观察。(a) MIL-101-Cr [110]方向iDPC-STEM图像；(b)I型空隙和II型空隙原子结构和拓扑占位，对应的介孔分别用蓝色（I）和红色（II）画出；(c) MIL-101-Cr iDPC-STEM图像反映了其二维投影势，并覆盖了孔排列（上）和原子结构模型（下）；不同TiO₂占位比例MIL-101-Cr(d-f)原始和过滤后的HAADF和(g-i)iDPC图像。标尺：a, 10 nm；c, d-i, 5 nm。

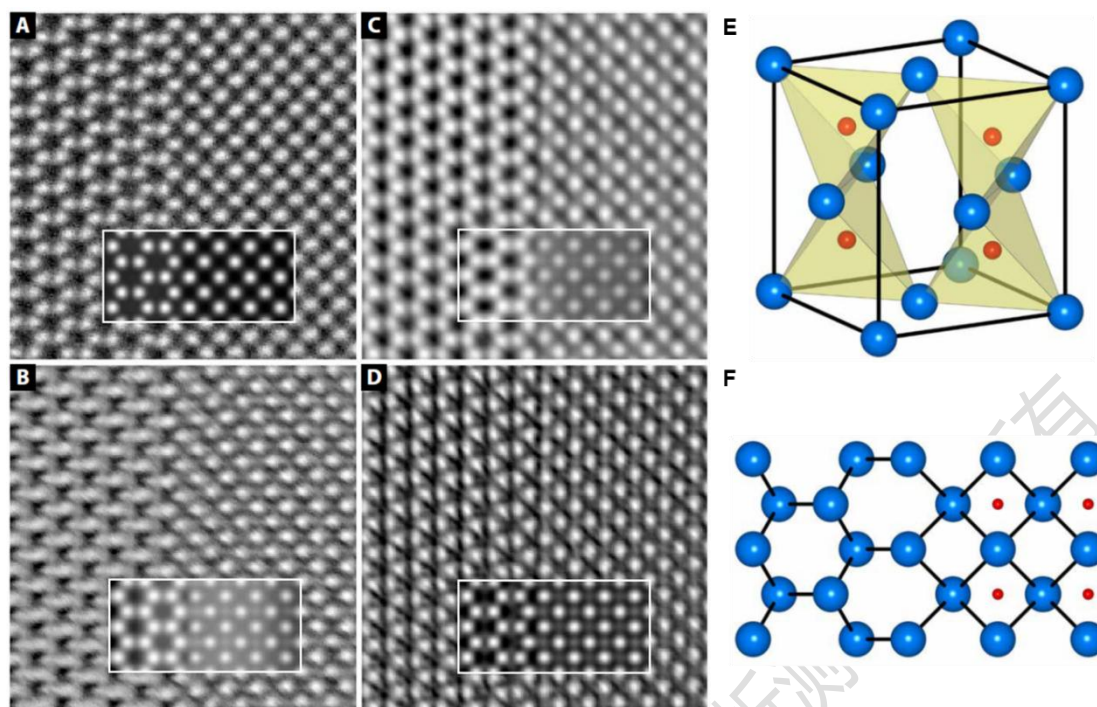
很多对电子束加速电压敏感的二维材料，如石墨烯等，要想在低加速电压下获得高质量的原子结构往往比较困难，一方面是由于相比于高电压，低电压下电镜的分辨率降低，另一方面由于样品中单层或少层原子散射的电子信号比较弱，使用传统的HADDF-STEM, ADF-STEM成像质量不高。由于iDPC采集到部分低角度散射信息，并且具有极高的信号使用效率，可以获得这类材料在低电压条件下高质量的原子像，图7是应用中国科学院化学研究所的Spectra300球差校正透射电镜在80kV下使用iDPC-STEM成像技术获得的石墨烯的原子像。



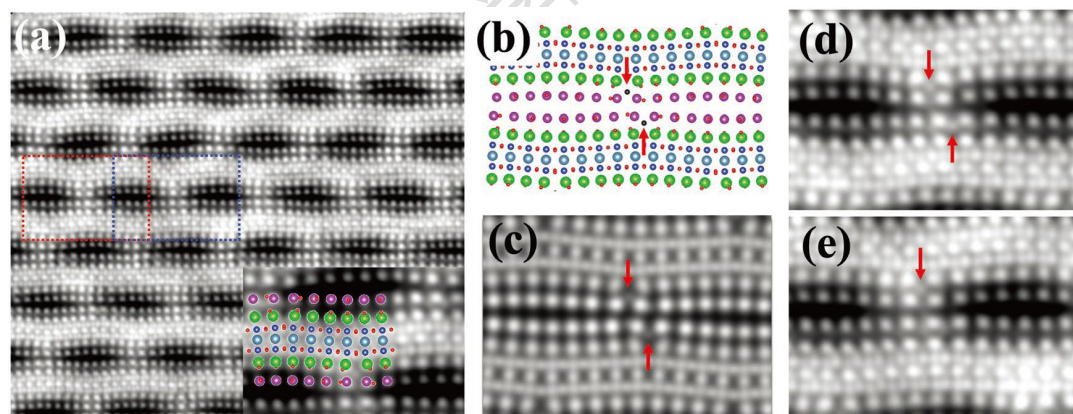
●图7、石墨烯的原子结构iDPC-STEM成像

3.2 轻元素原子直接成像

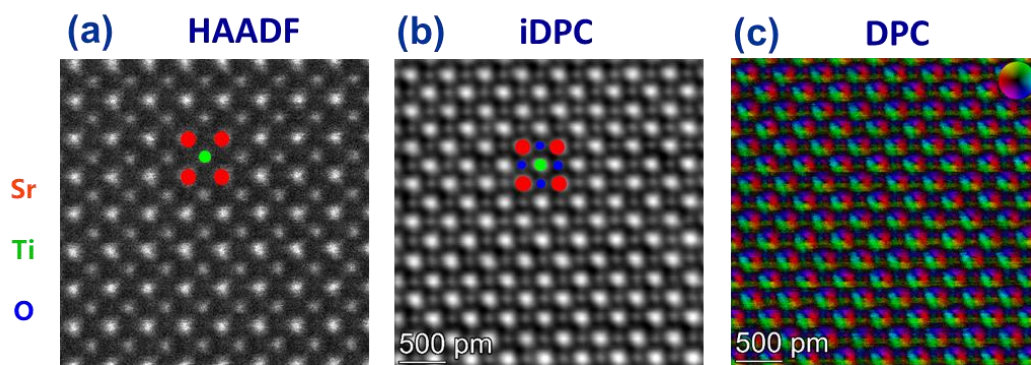
在很多材料中同时含有重元素和碳、氮、氧等轻元素，由于轻重元素对电子散射能力的差异，通过常用的 HAADF-STEM 成像模式往往只能得到重原子的占位信息，而无法获得轻元素的占位信息。对轻元素敏感的 ABF-STEM 成像，对样品成像条件要求非常苛刻，iDPC-STEM 技术对轻元素组分成像具有较宽松的条件。图 8 是 α -Ti 和 γ -TiH 界面结构不同 STEM 模式的成像对比，iDPC-STEM 成像在较厚的样品区域（ ~ 30 nm）可以获得氢原子衬度，而 ABF-STEM 图像中很难观察到氢原子的衬度^[4]。Song 等人利用 iDPC-STEM 技术，直接在原子尺度上观察到了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 中掺杂氧原子的位置（如图 9 所示），研究表明，室温下掺杂氧原子位于 BiO 和 SrO 原子层中间的张应力区域，并呈现不均匀分布，有的区域出现成对的氧原子，有的区域呈现单个氧原子，这些原子结构解析为超导机制的理解提供了帮助^[24]。图 10 为 SrTiO_3 在不同成像模式下沿[100]方向的原子分布图像，可以看出 HAADF-STEM 图像中看不到轻元素氧的衬度（图 10a），而 iDPC-STEM 可以观察到氧的占位。



●图8、 α -Ti和 γ -TiH界面结构不同成像模式图像对比。(A) HAADF图像；(B) 衬度反转后的ABF图像；(C) iDPC图像；(D) 衬度反转后的dDPC图像；(E) γ -TiH晶体结构示意图；(F) α -Ti和 γ -TiH界面结构示意图。插图为相应模式下F中界面结构模拟图，对应样品厚度为30 nm。

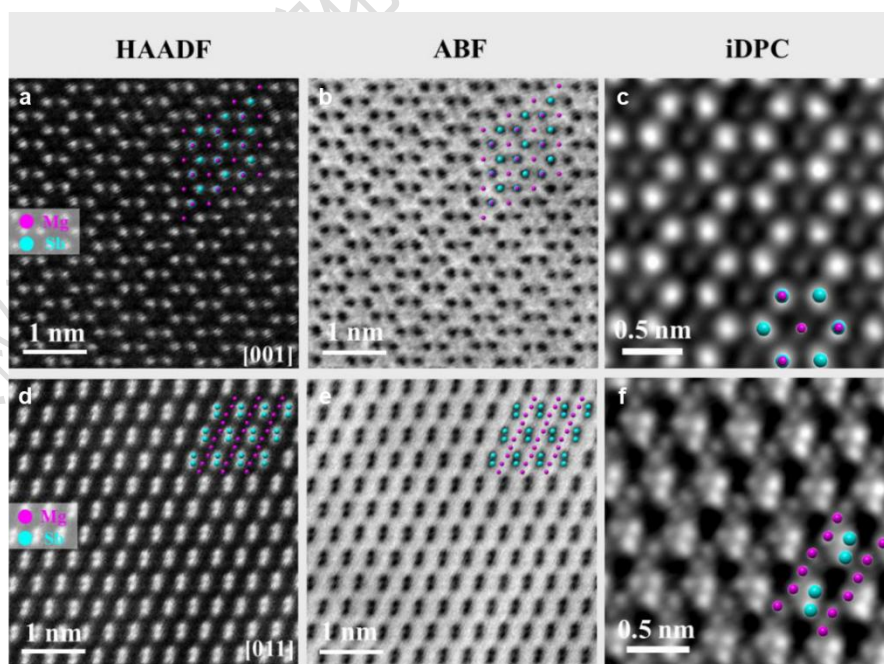


●图9、原子分辨iDPC-STEM对掺杂氧原子成像。(a)沿Bi-2212晶胞b轴iDPC-STEM图像；(b)沿晶胞b轴包含掺杂氧原子Bi-2212原子结构模型，其中氧原子为红色箭头标记位置；(c)根据(b)中原子结构模型模拟出的iDPC-STEM图像；(d, e)分别为(a)中红色和蓝色框放大图，可以观察到红色箭头标记处掺杂氧原子衬度。



●图10、SrTiO₃晶体结构原子成像。(a) HAADF-STEM图像；(b) iDPC-STEM图像；(c) DPC成像。

对于热电材料Mg₃Sb₂来说,其Mg原子化学缺陷直接决定了其电荷和热量传输特性,然而由于Mg原子序数相较于Sb差异太大,不能提供足够的散射信号,在常规HAADF-STEM成像中无法观察到Mg原子位置信息(如图11a、d所示)。即使通过对轻元素敏感的ABF-STEM成像技术也不能很好的反应Mg原子的位置信息(如图11b、e所示),通过模拟发现ABF-STEM模式下只有样品厚度低于15 nm时Mg原子还有明显衬度。通过iDPC-STEM模式可以很好的获得Mg₃Sb₂相的全原子占位信息,这为研究Mg原子缺陷提供成像可能^[25]。



●图11、Mg₃Sb₂原子分辨率STEM图像。(a-c)分别Mg₃Sb₂为沿[001]方向HAADF-STEM、ABF-STEM和iDPC-STEM图像；(d-f)分别为Mg₃Sb₂沿[011]方向HAADF-STEM、

ABF-STEM和iDPC-STEM图像。

总之，球差校正电镜中的 iDPC-STEM 成像技术，能够在低电子剂量条件下，得到较高信噪比的原子级图像，而且可对轻重元素同时成像，因此非常适合对不耐电子束损伤的有机及有机无机杂化的材料如多孔框架材料、有机晶体材料等进行原子级的结构表征，获取这些材料的原子级结构将为材料的精准合成、结构调控及构效关系研究提供不可或缺的信息。

参考文献:

- 1、 M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, K. Urban, Electron microscopy image enhanced. *Nature* **1998**, *392*, 768.
- 2、 R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, U. Dahmen, Atomic-resolution imaging with a sub-50-pm electron probe. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 096101.
- 3、 H. Sawada, Y. Tanishiro, N. Ohashi, T. Tomita, F. Hosokawa, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Takayanagi, STEM imaging of 47-pm-separated atomic columns by a spherical aberration-corrected electron microscope with a 300-kV cold field emission gun. *J. Electron Microsc.* **2009**, *58*, 357.
- 4、 S. de Graaf, J. Momand, C. Mitterbauer, S. Lazar, B.J. Kooi, Resolving hydrogen atoms at metal-metal hydride interfaces, *Sci. Adv.* **2020**, *6(5)*, 4312.
- 5、 B. Rafferty, D. Nellist, J. Pennycook, On the origin of transverse incoherence in Z-contrast STEM. *J. Electron Microsc.* **2001**, *50*, 227.
- 6、 R. Zan, U. Bangert, Q. Ramasse, K. S. Novoselov, Metal – graphene interaction studied via atomic resolution scanning transmission electron microscopy. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1087.
- 7、 H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa, K. Suenaga, Atomic-resolution STEM imaging of graphene at low voltage of 30 kV with resolution enhancement by using large convergence angle. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 166102.
- 8、 B. Chen, V. L. Do, G. ten Brink, G. Palasantzas, P. Rudolf, B. J. Kooi, Dynamics of

GeSbTe phase-change nanoparticles deposited on graphene. *Nanotechnology*. **2018**,*29*, 505706.

9、 O. L. Krivanek, M. F. Chisholm, V. Nicolosi, T. J. Pennycook, G. J. Corbin, N. Dellby, M. F. Murfitt, C. S. Own, Z. S. Szilagy, M. P. Oxley, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy. *Nature*.**2010**, *464*, 571.

10、 S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 191913.

11、 S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, Y. Ikuhara, Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*.**2010** , *110*, 903.

12、 Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, Y. Kondo, S. Niitaka, H. Takagi, Y. Tanishiro, K. Takayanagi, Direct imaging of lithium atoms in LiV₂O₄ by spherical aberration-corrected electron microscopy. *J. Electron Microsc.* **2010** , *59*, 457.

13、 R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa, E. Abe, Direct imaging of hydrogen-atom columns in a crystal by annular bright-field electron microscopy. *Nat. Mater.* **2011**,*10*, 278.

14 、 Lazić, I.; Bosch, E. G.; Lazar, S. Phase contrast STEM for thin samples: Integrated differential phase contrast. *Ultramicroscopy*. **2016**, *160*, 265.

15、 Zhou, Y.; Xu, X.; Carlsson, A.; Lazar, S.; Pan, Z.; Ma, Y.; Terasaki, O.; Deng, H. Local structure evolution in MOF single crystals unveiled by scanning transmission electron microscopy. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 4966.

16 、 Shen, B.; Chen, X.; Wang, H.; Xiong, H.; Bosch, E.; Lazić, I.; Cai, D.; Qian, W.; Jin, S.; Liu, X.; Han, Y.; Wei, F. A single-molecule van der Waals compass. *Nature* **2021**, *592*, 541.

17、 N. Shibata, Y. Kohno, S. D. Findlay, H. Sawada, Y. Kondo, Y. Ikuhara, *J. Electron*

Microsc. **2010**, *59*, 473.

18、 E. G. T. Bosch, I. Lazic, S. Lazar, *Microsc. Microanal.* **2016**, *22*, 306.

19、 A. Carlsson, I. Alexandrou, E. Yücelen, E. G. T. Bosch, I. Lazic', *Microsc. Microanal.* **2018**, *24*, 122.

20、 E.M. Waddell, J. N. Chapman, *Optik* .**1979**,*54(2)* , 83.

21 、 B. Shen, X. Chen, K. Shen, H. Xiong, F. Wei, Imaging the node-linker coordination in the bulk and local structures of metal-organic frameworks, *Nat. Commun.* **2020**, *11(1)*, 2692.

22、 I. Lazic, E.G.T. Bosch, S. Lazar, M. Wirix, E. Yücelen, Integrated Differential Phase Contrast (iDPC)–Direct Phase Imaging in STEM for Thin Samples, *Microsc. Microanal.* **2016**,*22(S3)*, 36.

23、 Jiang, Z.; Xu, X.; Ma, Y.; Cho, H. S.; Ding, D.; Wang, C.; Wu, J.; Oleynikov, P.; Jia, M.; Cheng, J.; Zhou, Y.; Terasaki, O.; Peng, T.; Zan, L.; Deng, H. Filling metal–organic framework mesopores with TiO₂ for CO₂ photoreduction. *Nature*, **2020**, *586*, 549.

24、 D. Song, X. Zhang, C. Lian, H. Liu, I. Alexandrou, I. Lazić, E.G.T. Bosch, D. Zhang, L. Wang, R. Yu, Z. Cheng, C. Song, X. Ma, W. Duan, Q. Xue, J. Zhu, Visualization of Dopant Oxygen Atoms in a Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} Superconductor, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29(45)*, 1903843.

25、P. Nan, A. Li, L. Cheng, K. Wu, Z. Liang, F. Lin, C. Fu, T. Zhu, B. Ge, Visualizing the Mg atoms in Mg₃Sb₂ thermoelectrics using advanced iDPC-STEM technique, *Mater. Today Phys.* **2021**, *21*, 100524.

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!

典型应用案例

单晶结构精修中的四重孪晶案例

► 郝 项 梁同玲

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

孪晶 (twinning) 在单晶衍射中比较常见, 简单直观地可以理解为两个单晶颗粒以某种确定的几何关系共同生长在一起的现象。广义上, 可以把“孪”从“两个”推广到“多个”, 于是就有了三重孪晶、四重孪晶等衍生出来的名称。一个比较著名的反面案例是, 上世纪八十年代刚刚发现“准晶” (2011年诺贝尔化学奖) 时, 由于其结构具有晶体学所禁止的五次旋转对称性, 而曾一度被错误地认为是五重孪晶。这也说明, 早在1980年前, 多重孪晶的概念就已经被晶体学界广泛接受和研究了。

本案例是化学所光化学实验室赵进才院士组巩彦君的样品。单晶结构解析可以得到如下图1的分子结构, 与其他表征技术的结果一致。

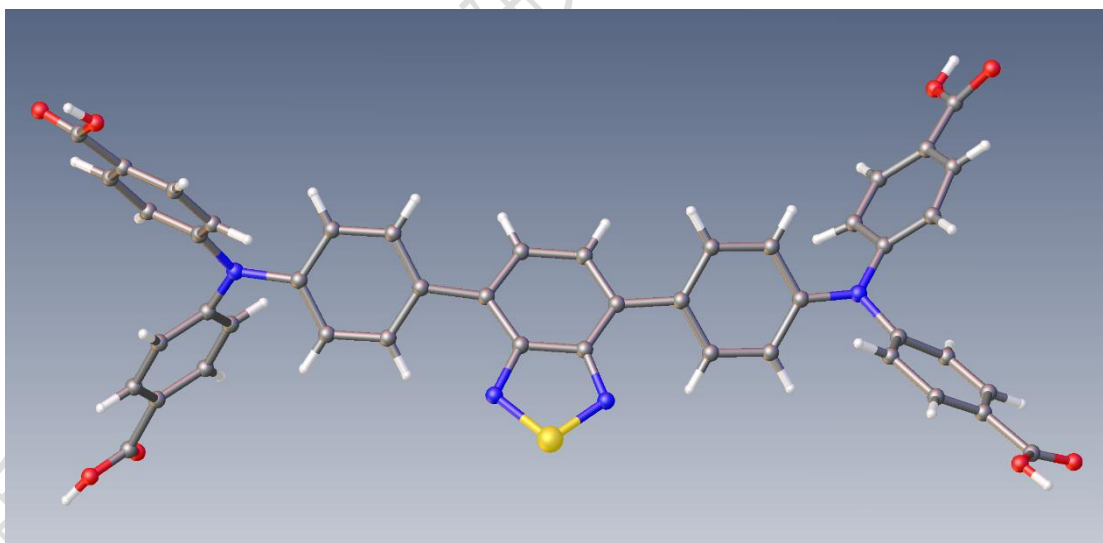


图1. 单晶结构解析得到的分子结构图。元素表示方式为, C: 灰色球, H: 白色球, N: 蓝色球, O: 红色球, S: 黄色球。

最初单晶结构精修是在四方晶系的空间群 $I4_1/acd$ 中进行的, 分子中含S的杂环部分有强烈的无序, 做了无序处理后, 最终的精修一致性因子R1仍高达17%, 这种精修结果预示着当前的精修模型与实验观测之间存在较大偏差。考虑到

merohedral twinning在四方晶系中比较常见,我们更改了精修模型。所谓merohedral twinning,是指在三方,四方,六方和立方这四个晶系中,由于每个晶系包含两种Laue群,比如本案例中的四方晶系包括4/m和4/mmm两种Laue群,而低对称性的Laue群(4/m)如果形成孪晶,则很容易被误判为高对称性的Laue群(4/mmm)。基于以上的认知,我们将模型的空间群对称性降低到 $I4_1$,同时引入四重孪晶,四个部分之间的空间取向关系见下表1。在这样一个模型下精修,虽然杂环部分的无序仍然存在,但是最终精修的一致性因子R1却下降到8%左右,预示着 $I4_1$ 孪晶模型更加合理,精修还可以获取四个部分的相对含量(见表1)。

表 1、孪晶 4 个部分之间的空间取向矩阵关系和相对含量。

孪晶序号	与序号 1 的矩阵关系	通过结构精修获取的相对含量
1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	29% ± 4%
2	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	30% ± 4%
3	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	22% ± 4%
4	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	19% ± 4%

我组曾在本通讯上发表过关于二重孪晶处理的案例^[1]和样品数据采集时孪晶的识别方法^[2]。但是,本案例这种四重孪晶相对比较少见,且在数据采集时也无法识别这种孪晶,因为四套衍射点会按照表1中的矩阵关系重叠到一起,看不到通常孪晶那种衍射点裂开的情况,因此数据采集中无法判断是否为孪晶,只有在精修时,通过细致的比较才可能发现。四重孪晶的衍射点重叠,导致形式上的对称性升高,干扰了空间群的正确判断,导致精修困难,通过降低对称性,并引入四重孪晶模型,最终获得较为合理的精修结果。

参考文献:

- 1、梁同玲, 李晶的数据处理技巧, *分析测试中心通讯*, 2012, 1, 17.
- 2、梁同玲, 单晶样品测试常见问题及处理方法, *分析测试中心通讯*, 2020, 10, 58.

固体核磁常用术语及部分典型案例分享

►武宁宁 向俊锋

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

~~~~~

固体核磁共振技术是检测固体材料结构及微观物理化学过程等信息的一种重要技术。目前化学所拥有三台固体核磁波谱仪, 分别为 Bruker AV III 400、Bruker NEO 600 WB、Bruker NEO 600 SB。它们覆盖了  $^{15}\text{N}$ - $^{31}\text{P}$  频段的杂核测试、可满足零下 100 摄氏度至  $700^\circ\text{C}$  的变温测试。此外, 还可以实现: (1) 高分辨氢谱、氟谱; (2) 基于质子检测的多维核磁共振谱; (3) 四极核和大各向异性核超高速 NMR 研究; (4) 同时对氢、对氟去耦的碳谱或杂核谱测试。为了让大家更加了解固体核磁谱仪技术应用, 这里将分享固体核磁常用术语及典型案例。

**1 常用术语****1.1 高速魔角旋转技术 (Magic Angle Spinning, MAS)**

**魔角定义:** 固体核磁共振技术中, 固体材料的化学位移各向异性相互作用  $H_{CS}$ 、偶极-偶极耦合相互作用  $H_D$ 、一阶四极耦合的相互作用  $H_Q$  均有一定的取向依赖性, 即与  $P_2(\cos\theta) = (3\cos^2\theta - 1)/2$  有关。当  $\theta$  满足  $3\cos^2\theta - 1 = 0$  条件时, 上述几种相互作用就能被平均掉。此时, 该角度  $\theta = 54.74^\circ$  即称之为魔角。

**魔角旋转技术:** 指通过气流吹动样品, 使其围绕与外磁场方向 Z 轴为魔角方向轴进行周期性的快速转动, 从而达到窄化化学位移各向异性、一阶四极非均匀增宽和偶极-偶极增宽的线宽, 最终得到高分辨的固体核磁共振谱图。其中谱仪能承受的最高转速要受探头 (Probe) 及转子 (rotor) 直径的限制。转子直径也小, 可实现转速也越高, 消除化学位移各向异性的能力越强。

**1.2 旋转边带**

如图 1 所示, 为不同转速对样品图谱影响的示意图。在固体核磁谱图中, 旋转边

带 (spinning sideband) 对称出现在样品谱峰中心两边, 旋转边带距离样品谱峰的距离对应于旋转速率 (spin rate), (我们定性分析谱图时, 只需分析样品谱峰的位置, 旋转边带不用分析。从而, 我们做测试时经常需要调整不同转速, 来区分哪个峰是样品峰和旋转边带)。

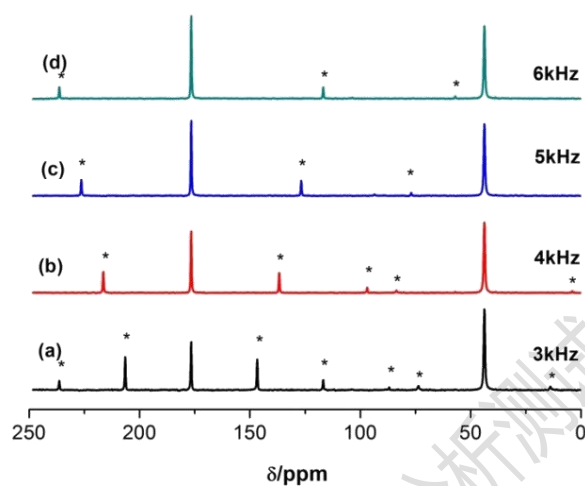
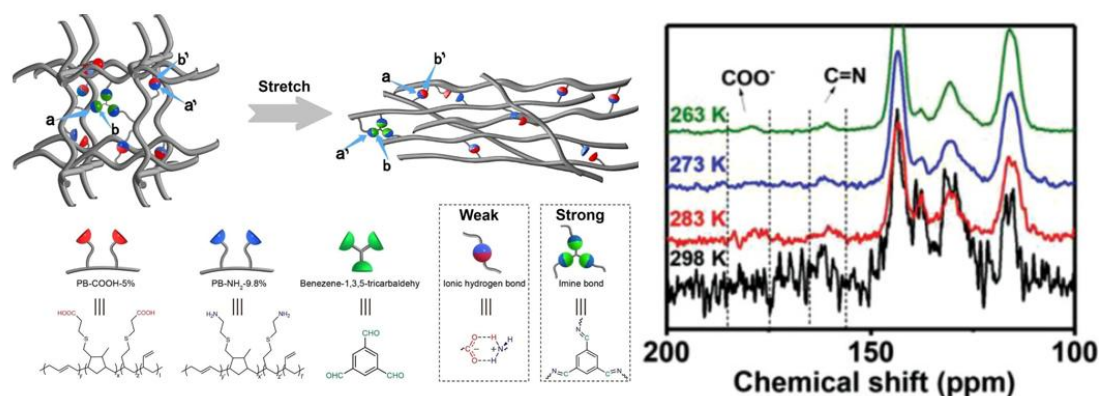


图 1、不同转速下甘氨酸的固体  $^{13}\text{C}$  CP/MAS 谱, 其中旋转边带用\*表示。

## 2. 典型案例分享

### 2.1 低温核磁在超弹性材料研究中的应用

赵宁、徐坚老师课题组在固体核磁表征超拉伸聚合物材料过程中遇到瓶颈, 固体常规碳谱无法得到材料中羰基碳和亚胺碳的信号。进一步交流, 超拉伸聚合物材料与常规固体刚性材料不同, 它可能存在动态化学键交换, 动态核磁的交换问题导致的信号被平均消失掉。文中通过降温至材料玻璃化转变温度以下来抑制此交换, 采样参数未变, 得到了羰基碳和亚胺碳的信号, 成功的为超拉伸聚合物的机理研究提供了数据支持<sup>[1]</sup>。同样, 液体核磁也常利用变温技术来抑制化学交换。

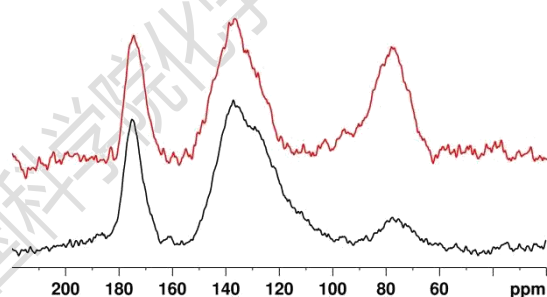


●图 2、聚合物网络结构及拉伸过程示意图及其变温核磁碳谱

(摘自 *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1904029)

## 2.2 定量谱在材料表征中的应用

固体核磁可从体相中通过定量技术得到官能团的定量信息。王健君课题组在研究“临界冰核”过程中，通过对固体定量碳谱（64 小时）分峰拟合得到了纳米氧化石墨烯中石墨碳和氧化碳官能团的定量比例，NMR、XPS 两者定量结果一致<sup>[2]</sup>。上述纳米氧化石墨烯材料的定性谱与定量谱，如图 3 所示。



●图 3、纳米氧化石墨烯  $^{13}\text{C}$  NMR 谱，转速 12 kHz

(红色为定性谱，用时 5 小时；黑色为定量谱，用时 64 小时)

**知识点：** CP/MAS（交叉极化技术，间接采样，多用于定性分析）和 HPDEC（高功率去耦，直接采样，定量分析）、onepulse（单脉冲，直接采样，定量分析），详见《分析测试中心通讯》常见固体核磁  $^{13}\text{C}$  谱脉冲序列介绍，如图 4 所示，为二氧化硅定量及定性硅谱的比较图，可以看出  $\text{Q}_4$  因没有羟基或离质子远，在做 CP/MAS（质子磁化极化转移到硅-29 上，来收集硅谱数据）时，极化转移效率低，导致定性谱中  $\text{Q}_4$  比例偏少。



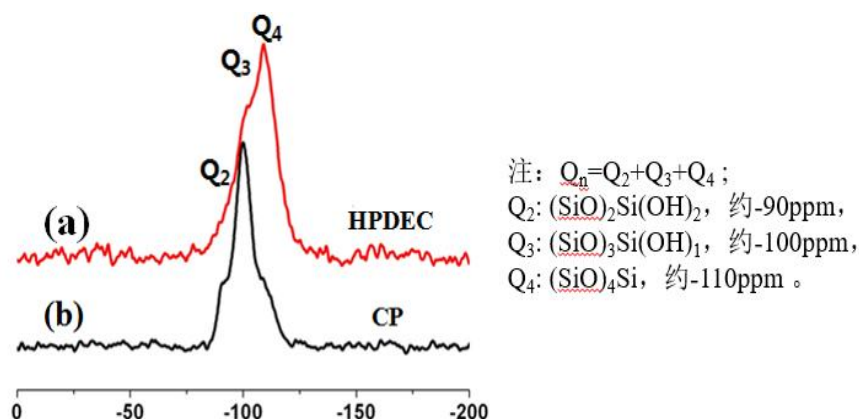


图 4、固体二氧化硅  $^{29}\text{Si}$  NMR 谱, 转速 8 kHz

### 2.3 二维 HETCOR 谱的应用

孟庆磊、韩布兴课题组利用固体核磁技术表征木质素催化转化过程中的中间体结构, 以及催化剂活性位与反应物之间的相互作用<sup>[3]</sup>。在固体酸催化剂催化高选择性转化木质素制备苯酚过程中, 利用固体核磁分别对  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-C}_{\text{sp}3}$  键和  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-O}$  键催化转化过程中固体酸催化剂表面所捕捉的反应物中间体结构进行  $^{13}\text{C}$  和 HETCOR (图 5) 谱表征, 同时对固体酸催化剂的骨架 Al 元素进行了  $^{27}\text{Al}$  表征。核磁结果表明, 反应过程中固体酸催化剂表面的 Brønsted 酸性位高效参与了  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-C}_{\text{sp}3}$  键转化过程中的碳正离子形成, 甲基重排以及  $\beta$ -断裂等过程。

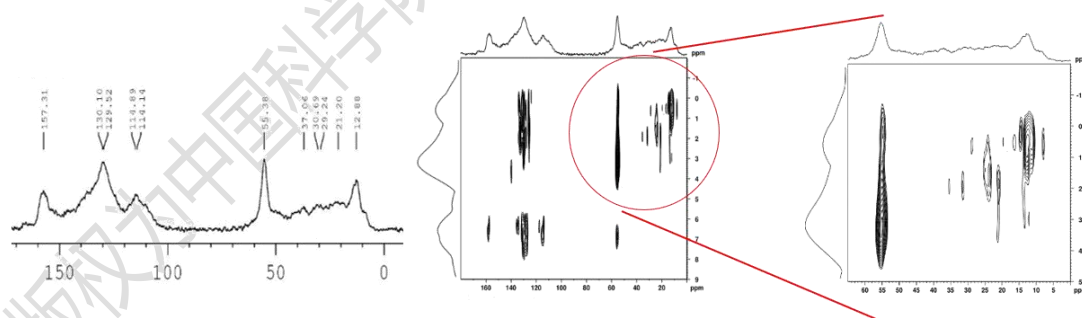
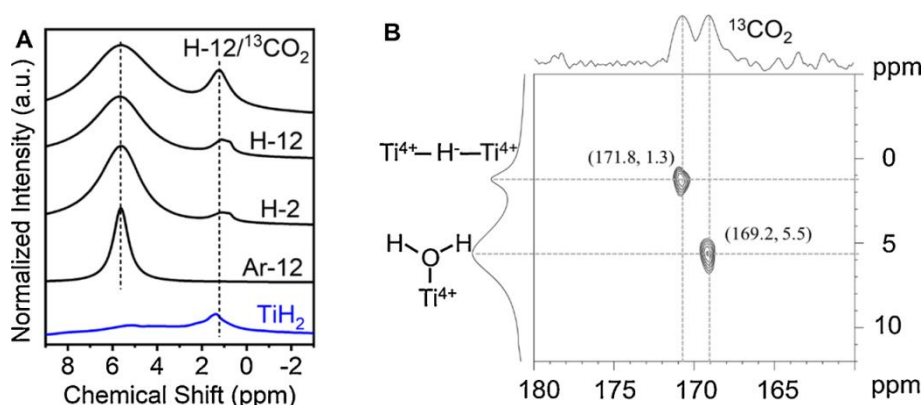


图 5、中间体的一维  $^{13}\text{C}$  CP/MAS 碳谱及二维 HETCOR 谱

陈春城课题组利用固体核磁二维相关谱得到了主客体分子间相互作用的直接信息<sup>[4]</sup>, 证实了  $\text{CO}_2$  的特异性吸附, 如图 6 所示, 强化了  $\text{Ti-H-Ti}$  位点的存在, 并探索了  $\text{CO}_2$  与 H 原子的相互作用模式。

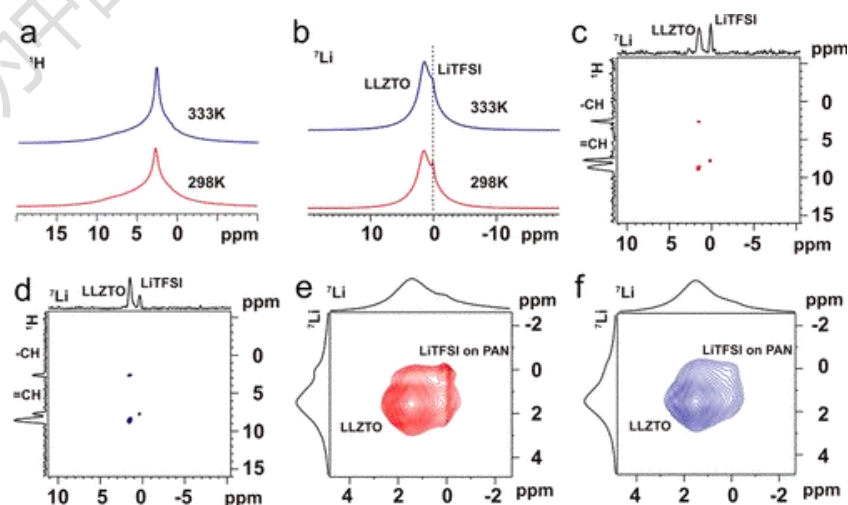


●图 6、(A) 样品  $\text{TiH}_2$ 、样品 Ar-12、H-2 和 H-12 的固体  $^1\text{H}$  MAS NMR 谱, (B) 预吸附  $^{13}\text{CO}_2$  后 H-12 样品的固体 2D HETCOR 谱 (摘自 *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, 284, 119692)

**知识点:** 二维 HETCOR 谱的详细介绍见《分析测试中心通讯》固体异核化学位移二维谱 HETCOR 简介。该技术有两点优势: 提高两个维度上的图谱分辨率<sup>[5]</sup>; 可有助于结构指认并得到氢与碳之间空间距离的信息, 可应用于研究主客体相互作用<sup>[6]</sup>。

## 2.4 固体核磁技术在电池领域的应用

研究者们常用固体核磁  $^7\text{Li}$ 、 $^6\text{Li}$ 、 $^{23}\text{Na}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{29}\text{Si}$  SSNMR 谱进行表征结合计算, 研究其化学环境、结构变化和反应机理; 我们通过固体核磁  $^7\text{Li}$ - $^7\text{Li}$  二维交换谱观察到不同位上  $\text{Li}^+$  的交换, 证明  $\text{Li}^+$  在固体电解质内部的传输路径, 该技术为郭玉国老师组在软陶瓷氧化物电解质中  $\text{Li}^+$  的桥接传导研究<sup>[7]</sup>中, 提供了数据支持: 在陶瓷氧化物颗粒表面形成了均匀的共轲聚合物纳米涂层, 为未烧结陶瓷中相邻颗粒之间的  $\text{Li}^+$  导电建立了途径。



●图 7、LLZTO@PAN 固体 NMR 谱: (a) 1D  $^1\text{H}$  MAS NMR 谱, (b) 1D  $^7\text{Li}$  HPDEC-MAS NMR

谱, (c,d) 2D HETCOR 谱, (e,f) 2D  $^7\text{Li}$ - $^7\text{Li}$  交换谱 (摘自 *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 5717.)

## 2.5 摩尔比例含量低的官能团的表征

摩尔比例含量低的官能团需通过多次累加来增强信噪比, 从而得到含量低的官能团的谱峰 (样品由吴德成老师组提供)。

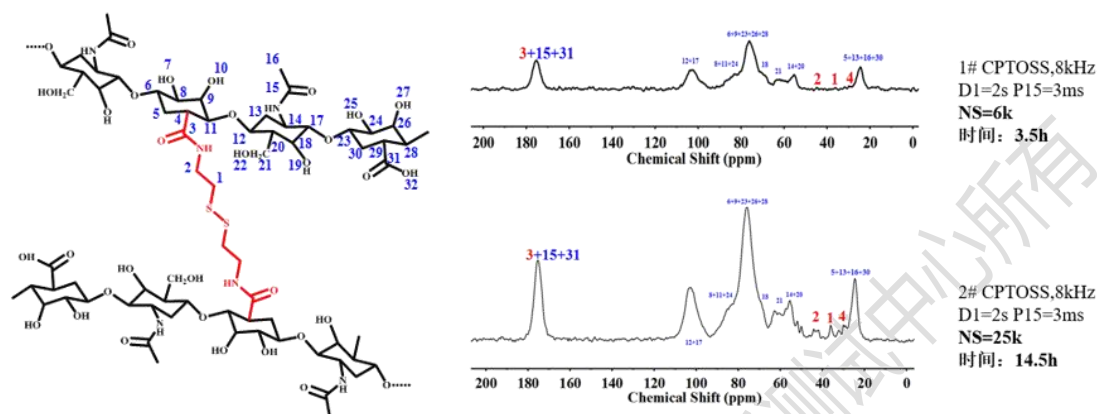


图 8、低交联水凝胶结构示意图及其  $^{13}\text{C}$  CP/MAS 谱

**知识点:** 如方程 1 所示, 核磁测试检测灵敏度 (S/N, 信噪比) 与含量成正相关。式中  $n$  为单位体积中核的数目, 表现为样品浓度或含量,  $\gamma$  为原子核的磁旋比,  $I$  为自旋量子数,  $B_0$  为静磁场强度,  $\Phi$  为填充因子, 即  $V_s/V_c$  ( $V_s$  为样品体积,  $V_c$  为检测线圈体积) 之比。

$$S/N \cong n\gamma^2 I(I+1)B_0^2 \Phi Q^2 V_c^{-2} T^{-2} f^{-1/2} b^{-1/2} \quad (\text{方程 1})$$

## 参考文献:

- 1、H. Zhang, Y.Z. Wu, J.X. Yang, D. Wang, P.Y. Yu, C.T. Lai, A.C. Shi, J.P. Wang, S.X. Cui, J.F. Xiang, N. Zhao, J. Xu, Superstretchable dynamic polymer networks, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1904029.
- 2、G.Y. Bai, D. Gao, Z. Liu, X. Zhou, J.J. Wang, Probing the critical nucleus size for ice formation with graphene oxide nanosheets, *Nature*, **2019**, *576*, 437.
- 3、J. Yan, Q.L. Meng, X.J. Shen, B.F. Chen, Y. Sun, J.F. Xiang, H.Z. Liu, B.X. Han, Selective valorization of lignin to phenol by direct transformation of C  $C_{sp^2}$ - $C_{sp^3}$  and C-O bonds, *Sci. Adv.*, **2020**, *6*: eabd1951.
- 4、H.N. Zhang, Y.F. Li, J.Z. Wang, N.N. Wu, H. Sheng, C.C. Chen, J.C. Zhao, An

unprecedented hydride transfer pathway for selective reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid on TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, *284*, 119692.

5、 M. P. Hanrahan, A. Venkatesh, S. L. Carnahan, J. L. Calahan, J. W. Lubach, E. J. Munson, A. J. Rossini, Enhancing the resolution of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C solid-state NMR spectra by reduction of anisotropic bulk magnetic susceptibility broadening, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 28153.

6、 K.R. Graham, C. C. Justin, J. P. Jahnke, M. N. Idso, et al, Importance of the donor: fullerene intermolecular arrangement for high-efficiency organic photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9608.

7、 W.P. Chen, H. Duan, J.L. Shi, Y.M. Qian, J. Wan, X. D. Zhang, H. Sheng, B. Guan, R. Wen, Y.X. Yin, S. Xin, Y.G. Guo, and L.J. Wan, Bridging interparticle Li<sup>+</sup> conduction in a soft ceramic oxide electrolyte, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 5717.

#### 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!

## 混合标样法对氧元素含量准确定量的可行性探究

► 李巧连

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

元素分析仪法是广泛应用的一种元素定量分析方法，可以对碳、氢、氮、硫、氧五种元素做准确定量分析。常规的测试方法是单标法，即选择一种标准样品，称取几个不同质量的标准样品进行测试，但是单标法的标准曲线线性范围窄，对于元素含量差异大的样品需要更换含量相近的标样重新绘制标准曲线测试，非常耗费时间。为此，我发展了“三标六点”混合标样标准曲线法用于碳、氢、氮、硫元素的测试，该方法的线性范围非常宽，非常适合多种类型样品的同时测试<sup>[1]</sup>。本文探究了“三标六点”混合标样标准曲线法对氧元素含量准确定量的可行性。

## 一、方法介绍

## 1、测试原理

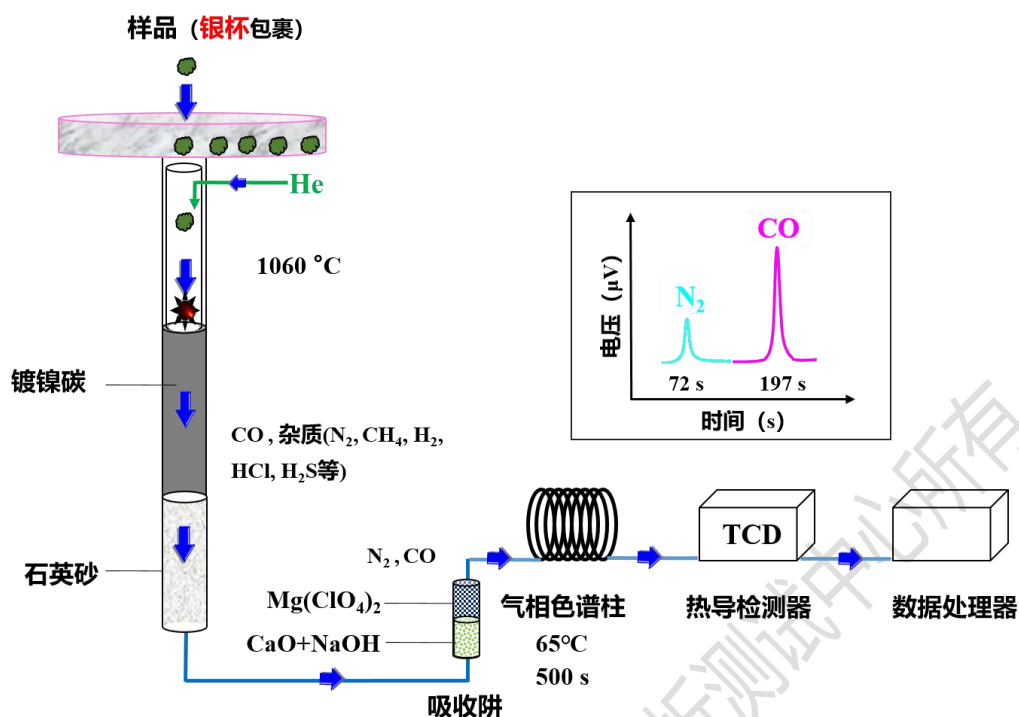
精确称量的含氧有机物用银杯包裹后，在反应管1060 °C高温条件下发生热裂解，在镀镍碳的催化作用下，样品中的氮、氧元素分别转化为氮气、一氧化碳混合气体。随后混合气体随载气进入色谱柱进行分离，依据保留时间不同依次分离出氮气、一氧化碳色谱峰，不同组分的气体进入热导检测器进行检测，最后由计算机进行数据处理（见图1）。

## 2、实验步骤

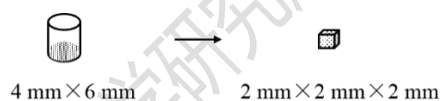
具体实验步骤分为两步，称量包样为手工操作，绘制标准曲线及计算为计算机软件操作。

## 2.1 称量包样

用镊子夹取干燥的银杯（4 mm×6 mm），选择精度为1 μg的电子天平称重，去皮后采用差重法精确称量约1 mg样品，用镊子包成约2 mm的规则小块（图2）。



● 图 1、元素分析仪测试氧元素原理示意图



● 图 2、银杯包样示意图

## 2.2 绘制标准曲线及计算

选择与待测样品氧元素含量接近的一种或几种标准样品进行测试(表1)。仪器根据标准样品中氧元素的质量及其对应色谱峰的积分面积自动绘制氧元素的标准曲线,标准曲线的线性回归系数需大于0.999。通过待测样品的氧元素色谱峰积分面积与氧元素标准曲线可以计算出待测样品中氧元素的准确含量。

表1、标准样品及对应的氧元素含量

| 标准样品                                               | O含量(%) |
|----------------------------------------------------|--------|
| 2,5-Bis-2(5-Tert-Butyl-Benzoxalyl)Thiophene (BBOT) | 7.43   |
| Tocopherol Nicotinate (TOCO)                       | 8.96   |
| Acetanilide (Acet)                                 | 11.84  |
| Nicotinamide (NICO)                                | 13.10  |
| Sulphanilamide (Sul)                               | 18.58  |
| Methionine (Meth)                                  | 21.45  |

|               |       |
|---------------|-------|
| Cystine (Cys) | 26.63 |
| Sucrose (Suc) | 51.42 |

### 2.3 混合标样法测试氧元素的关键影响因素

#### (1) 样品量

元素分析仪常规称样量0.8-1.3 mg 即可，测试误差小于5‰（碳、氢、氮、硫误差小于3‰，氧元素误差小于5‰）。

选择两种氧含量差异较小的标样Methionine与Cystine，按照常规称样量称取10个不同质量的标样绘制标准曲线，但是得到的标准曲线线性很差，同种类型的标样反而各自呈一定的线性关系（见图3左），通过分析发现称样量更大的Cystine其标准曲线的线性更好，由此推测2种混合标样不呈线性可能受样品质量的影响。

将样品量增大至1-2 mg后，选择单一标样BBOT进行验证，其线性可达0.9998（见图3右），说明样品量对标准曲线的线性确实有影响，样品量最好高于1 mg。增大样品量后，选择四种标样做标准曲线，但其线性仍然达不到实验要求（见图4左），说明样品量不是影响标准曲线线性的唯一因素。

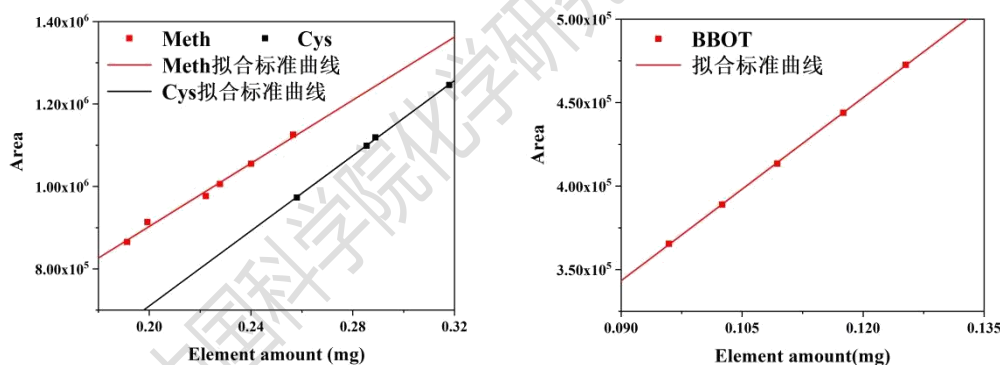


图3、混标法及单标法绘制的氧元素标准曲线

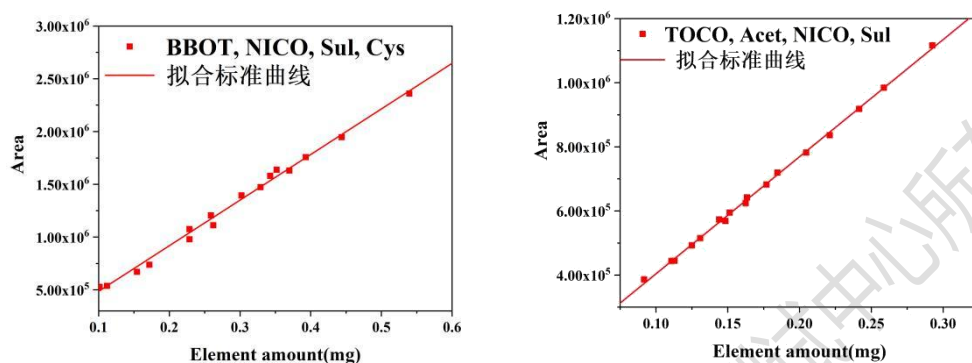
（左：2种标样，右：1种标样）

#### (2) 填料活化

混合标样标准曲线线性差还可能与反应原理有关，含氧有机物在高温下热裂解后，释放的氧与镀镍碳形成一氧化碳，如果反应管上层的填料部分失活，会导致不同氧含量的样品产生不同的反应效率，尤其对氧含量高的样品影响更大，所以在测样之前尝试用无氧高碳有机物（聚乙烯）对填料进行活化处理。经过活化后，标准曲线线性有了明显的提高（见图4右），但是仍未达到实验要求。

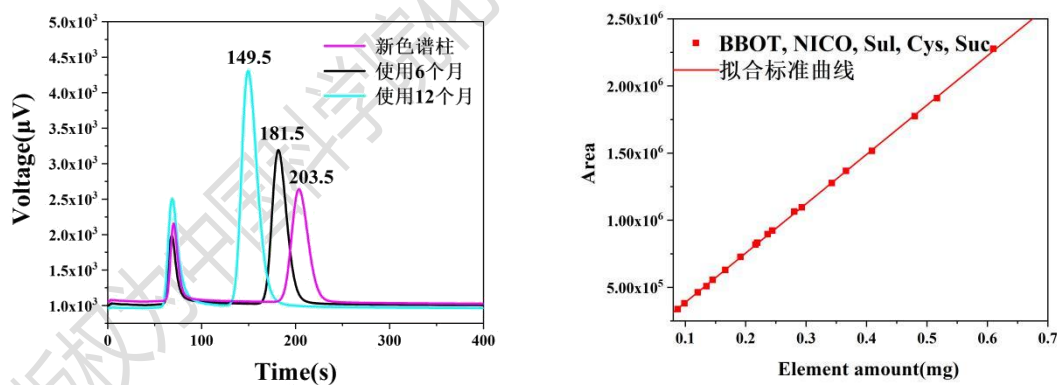
#### (3) 色谱柱活化

对氧元素的色谱峰对比发现随着色谱柱使用时间延长，一氧化碳色谱峰保留时间逐渐缩短，和氮峰的分离效果越来越差（见图5左）。对色谱柱连续进行几次升温除水维护后色谱峰分离效果有明显提高（柱温箱温度由65℃升至120℃，气流量由100 ml/min增大至200 ml/min，每次除水24 h）。色谱柱高温除水后选择



● 图4、4种标样绘制的氧元素标准曲线  
（左：增大样品量，右：填料已活化）

5种标样，称取20个不同质量，得到的标准曲线线性系数达到了0.999以上（见图5右），氧含量从7.43%到51.42%，线性范围非常宽，成功解决了氧元素的混合标样标准曲线线性差的问题。



● 图5、氧元素色谱峰及混合标样标准曲线

（左：一氧化碳色谱峰随色谱柱使用时间变化，右：5种标样的氧元素标准曲线）

## 二、结论

“三标六点”混合标样标准曲线法的线性范围宽，非常适合多种类型、不同含量样品的同时测试，该方法不仅可用于碳、氢、氮、硫元素的测试，还可以用于氧元素的测试。氧元素混合标样标准曲线受到多种因素影响，合适的样品量、及



时活化填料及色谱柱可以使标准曲线的线性相关系数达到实验要求。该方法可以很大程度减少含量差异较大样品同时测试时的工作量，提高测试效率。

### 参考文献:

- 1、李巧连, 元素分析仪与氧瓶燃烧滴定法对硫元素定量分析的对比, *分析测试中心通讯*. 2020, 10, 12.

### 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!

## 红外制样和测试方法总结

► 丰荣娟 刘美蓉

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

现代红外光谱分析技术被广泛用于有机化合物、聚合物、高分子材料等的结构解析。在红外光谱制样技术中，针对不同类型的样品和实验条件需采取不同的制样方法和测试方法。对不同类型的样品采用适合的制样方法和测试方法是现代红外光谱研究中取得正确、可靠信息的关键。样品红外谱图中的特征谱带频率、强度和吸收峰形状因制样方法的不同可能产生显著的不同。因此，选用合适的制样方法和测试方法，要从被测样品和实验目的两个方面考虑。

### 1、压片法

KBr 压片法被广泛用于红外定性分析和结构分析，可以得到非常理想的高信噪比谱图，使用非常普遍<sup>[1]</sup>。取 1-2 mg 试样与 100-200 mg 溴化钾粉末充分混合并研磨，直到混合物的颗粒尺寸小于 2.5 μm（混合物颗粒对红外光产生散射，使谱图基线发生漂移。为了降低散射现象，应使样品粒子直径小于入射光的最小波长，也就是中红外区的 2.5 μm），极性较强的样品可适当减少用量。将研磨好的混合

物均匀地放入模具的顶模和底模中间的黑色垫片中，小心放入柱塞，将样品压平，并轻轻向一个方向转动几圈，使粉末分布均匀。然后将模具放入油压机中，在合适的压力下（8 MPa）得到透明或者均匀半透明且厚薄均匀的压片，最后将压好的圆片放入样品仓进行测试。此法适用于可以研细的样品，但对于不稳定的化合物，如在机械力作用下易于发生分解、异构化、升华等变化的化合物不宜使用压片法。其次，和稀释剂研磨会发生吸湿、离子交换、置换、络合反应等固相反应的样品也不能使用压片法，会使吸收峰特征谱带引起变化<sup>[2]</sup>。另外，压片需要施加较大压力，造成样品的晶型发生变化，测得的红外谱图也不可用。压片法制样复杂（表 1 为溴化钾压片质量不正常原因分析）、干扰因素多：（1）样品与溴化钾混合研磨过程易吸收空气中水分，对含 N-H 和 O-H 基团的样品分析会造成干扰。（2）样品浓度和测试厚度要适当，太稀或者太薄时，一些弱峰可能不出现；太浓或太厚时，可能会出现平头峰而无法确定峰位置。（3）样品颜色太深时，样片透光性差，吸收峰强度很弱。一般来说，谱图中最大吸收峰在 10% T 左右，基线在 80% T 左右，且基线保持平直，没有杂峰的干扰，这样的谱图就是好的红外谱图（图 1）。

表 1、KBr 压片质量不正常原因分析

| 不正常现象                        | 原因          | 纠正方法                       |
|------------------------------|-------------|----------------------------|
| 整个片子不透明                      | 压力不够，加上分散不好 | 重新研磨或压片，使其分散均匀，并加大压力，但不要超载 |
| 刚压好片子很透明，一分钟或更长时间后出现不规则云雾状浑浊 | 锭片吸收空气中水汽   | 可抽真空进行测试，或检查真空度并延长抽真空时间    |
| 片子出现许多白色斑点，其余部分是清晰透明的        | 研磨不匀，有少量粗粒  | 重新研磨                       |
| 片子中心出现云雾状                    | 模具压舌面不平整    | 调换模具或者模具重新抛光               |
| 片子中有不规则块状物或全部呈云雾状浑浊          | 样品或者 KBr 受潮 | 干燥或延长抽真空时间                 |

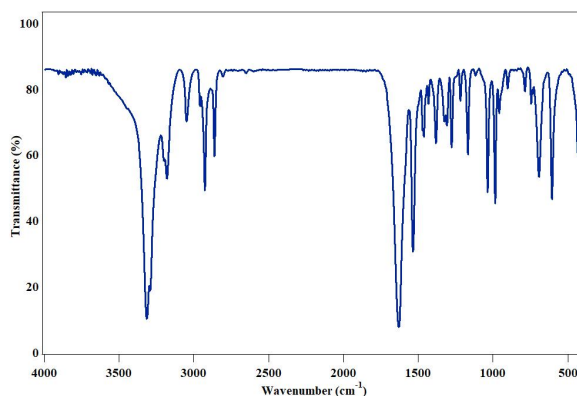


图 1、高质量的红外谱图

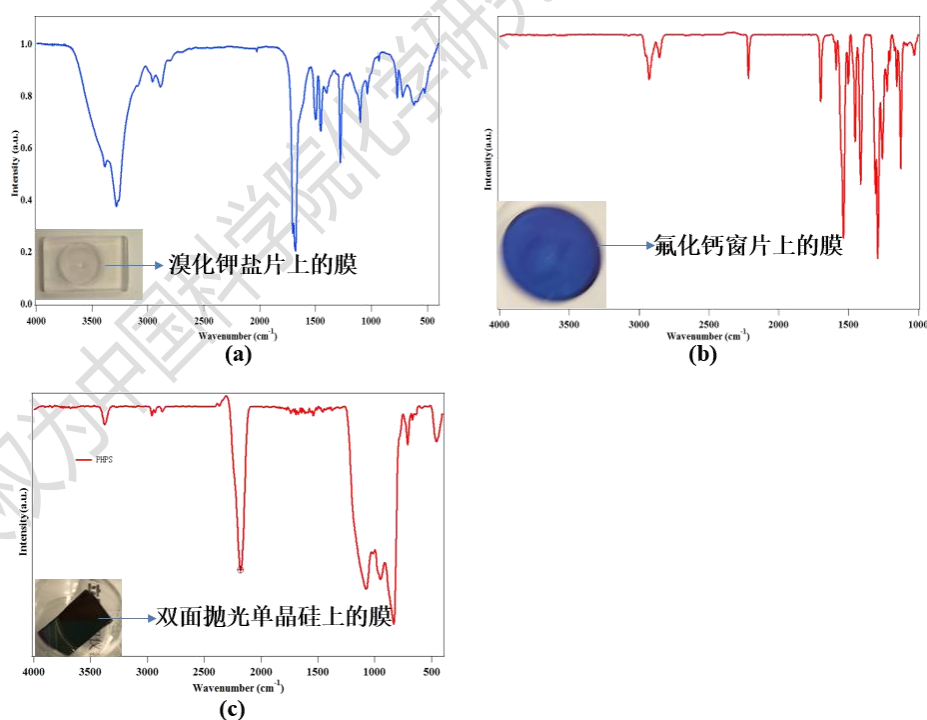
## 2、薄膜法

薄膜法是将固体样品溶解在合适的溶剂中，用滴管将溶液滴在相应的窗片上，待溶剂完全挥发生成一层只有样品的均匀薄膜（厚度要求在 10-30  $\mu\text{m}$  之间）后，将带有样品薄膜的窗片放入红外光谱仪中，采用透射模式进行扫描。根据实验所需的透光范围、溶剂性质选择合适的窗片种类（表 2 为常用溶液成膜窗片类型），油溶性溶剂最常用的是 KBr、NaCl 盐片；水溶性溶剂则可选用  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、KRS-5 等水、醇不溶性窗片，但是上述窗片只能透 1000  $\text{cm}^{-1}$  以上的红外光。如样品为水溶性溶剂，其测试范围需要覆盖整个中红外区域，可以选择双面抛光的单晶硅晶体（红外光透过率为  $\text{CaF}_2$  窗片的 60% 左右，信号会相对比较弱）作为基底进行测试。在成膜技术中最严重的两个问题是薄膜厚度不均匀和溶剂残留。薄膜厚度不均将导致谱图的非线性。而在薄膜技术中应该时刻注意溶剂残留的问题，如果结果显示有溶剂残留，有时可通过加热去除溶剂。

表 2、常用溶液成膜载体类型

| 材料类型 | 主要成分 | 适用范围/ $\text{cm}^{-1}$ | 说 明                                                                  |
|------|------|------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 溴化钾  | KBr  | 5000-400               | 适用于现有设备，无需揭膜测试                                                       |
| 氯化钾  | KCl  | 5000-400               | 适用于现有设备，无需揭膜测试                                                       |
| 氯化钠  | NaCl | 5000-650               | 650 $\text{cm}^{-1}$ 以下不显示图谱，若需要 400-650 $\text{cm}^{-1}$ 内的谱图建议揭膜测试 |
| 氯化银  | AgCl | 5000-400               | 适用于现有设备，无需揭膜测试                                                       |
| 溴化银  | AgBr | 5000-285               | 适用于现有设备，无需揭膜测试                                                       |
| 碘化铯  | CeI  | 5000-200               | 适用于现有设备，无需揭膜测试                                                       |

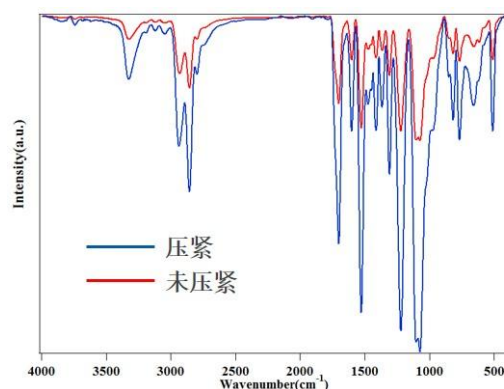
|      |                    |            |                                                                         |
|------|--------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 硒化锌  | ZnSe               | 5000-650   | 650 $\text{cm}^{-1}$ 以下不显示图谱, 若需要 400-650 $\text{cm}^{-1}$ 内的谱图建议揭膜测试   |
| 硫化锌  | ZnS                | 5000-500   | 500 $\text{cm}^{-1}$ 以下不显示图谱, 若需要 400-500 $\text{cm}^{-1}$ 内的谱图建议揭膜测试   |
| 载玻片  | $\text{SiO}_2$ CaO | 5000-1350  | 1350 $\text{cm}^{-1}$ 以下不显示图谱, 若需要 400-1350 $\text{cm}^{-1}$ 内的谱图建议揭膜测试 |
| 硅    | Si                 | 5000-660   | 660 $\text{cm}^{-1}$ 以下不显示图谱, 若需要 400-660 $\text{cm}^{-1}$ 内的谱图建议揭膜测试   |
| 氟化钙  | $\text{CaF}_2$     | 76900-1000 | 1000 $\text{cm}^{-1}$ 以下不显示图谱, 若需要 400-1000 $\text{cm}^{-1}$ 内的谱图建议揭膜测试 |
| 氟化钡  | $\text{BaF}_2$     | 50000-1000 | 1000 $\text{cm}^{-1}$ 以下不显示图谱, 若需要 400-1000 $\text{cm}^{-1}$ 内的谱图建议揭膜测试 |
| 溴碘化铯 | KRS-5              | 17900-250  | 适用于现有设备, 无需揭膜测试                                                         |



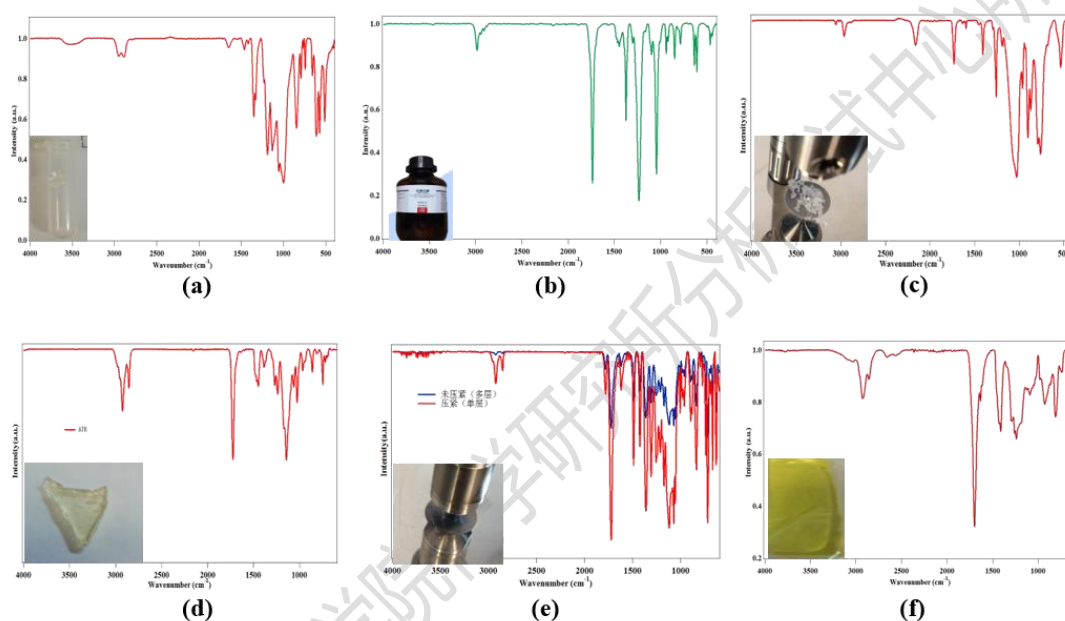
● 图 2、(a) 以溴化钾盐片为基底的膜的红外透射光谱；(b) 以氟化钙窗片为基底的膜的红外透射光谱；(c) 以双面抛光单晶硅为基底的膜的红外透射光谱

### 3、主机衰减全反射 ATR (Attenuated Total Reflection) 模式

ATR 方法是一种应用非常广泛的技术，成为红外测试中常使用的一种测试手段。ATR 克服了传统透射法的不足，部分替代压片法和液体透射池法，可用于大部分凝聚态样品检测，例如纤维、织物、纸张、涂层、橡胶、塑料、弹性体、粘稠物等。ATR 方法有很多优势：（1）无需或较少对样品进行前处理；（2）操作简单；（3）ATR 晶体硬度大，维护清洁容易；（4）应用面广，可测量固体、纤维、粉末、液体等；（5）可以进行原位测量。ATR 测试对样品表面要求：样品表面比较平整，能够与晶体表面保持良好接触，因此多孔样品及表面粗糙的样品不适用于此方法。由于 ATR 法测试时红外光进入样品的深度很浅（仅 2-15  $\mu\text{m}$ ），因此 ATR 谱图特点是光谱的吸光度很小，谱图不会出现平头峰。目前光谱组有单次衰减全反射附件（ATR）和水平多次衰减全反射附件（HATR）。单次衰减 ATR 附件的晶体是金刚石，具有较好的坚固性和耐磨性，但是金刚石晶体在 1800-2700  $\text{cm}^{-1}$  范围内有吸收，在测定腈类（特征吸收在 2200  $\text{cm}^{-1}$  附近）等物质时应避免使用。该附件相较于锗晶体 ATR 附件更耐压，样品与晶体接触更紧密，入射深度更深，更易得到较好的红外光谱图。在测试时，样品与金刚石晶体表面密切接触，如果二者之间存在小的间隙，驻波强度会随着距离指数衰减，穿透样品的深度会变浅，以致无法得到理想的 ATR 光谱（图 3）。此外，红外辐射透过晶体穿透到样品的深度取决于红外辐射的波长，随着波数由 400  $\text{cm}^{-1}$  变化到 4000  $\text{cm}^{-1}$ ，穿透样品的深度相应降至 1/10，因此 ATR 在高波数区域的灵敏度会显著下降<sup>[3]</sup>。根据目前的实验数据，总结了一些适合用单次衰减 ATR 测试的样品类型：（1）黏性高的样品（图 4（a））；（2）液体样品，最好是纯溶剂或者离子液体之类的（图 4（b）），测试溶液时一般很难得到溶质的信号，因为溶质相对溶剂可测分子数量太少；（3）非常适合纤维、织物、橡胶、塑料、弹性体类样品的红外测试（图 4（c-e）），这类样品很难进行研磨压片测试；（4）强吸收的薄膜类样品（图 4（f）），红外辐射完全被样品吸收，检测不到透射光，无法用普通透射进行测试。



●图 3、压紧和未压紧的薄膜材料的红外光谱



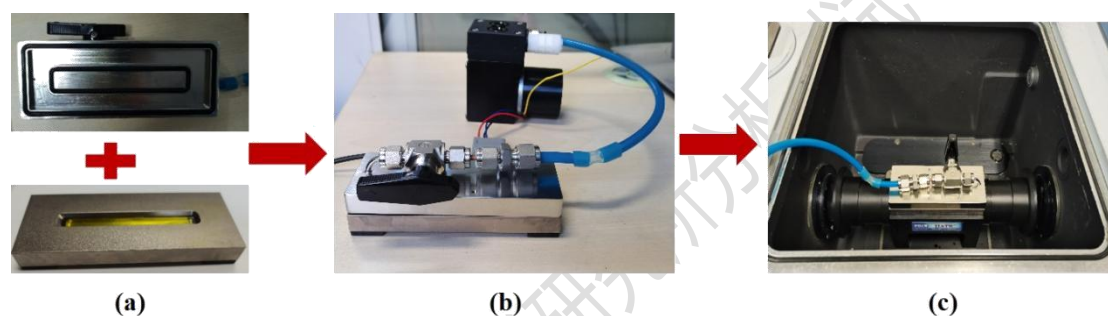
●图 4、(a) 黏性聚合物的红外光谱；(b)乙酸乙酯的红外光谱；(c)塑料颗粒的红外光谱；(d) 水凝胶的红外光谱；(e)织物的红外光谱；(f)高吸收膜的红外光谱

对浓度比较低的溶液和平整坚硬样品，ATR 附件测试效果不佳，而 HATR 附件测试上述样品信号会强很多，还可以进行定量分析，能够弥补单次衰减全反射附件的不足。光谱组目前的 HATR 附件红外光在样品上进行 17 次内部反射，对低浓度组分具有较高灵敏度，光通量高，获得谱图信噪比高，质量较好。HATR 附件的 ZnSe 晶体水晶板可拆卸，便于快速清理。

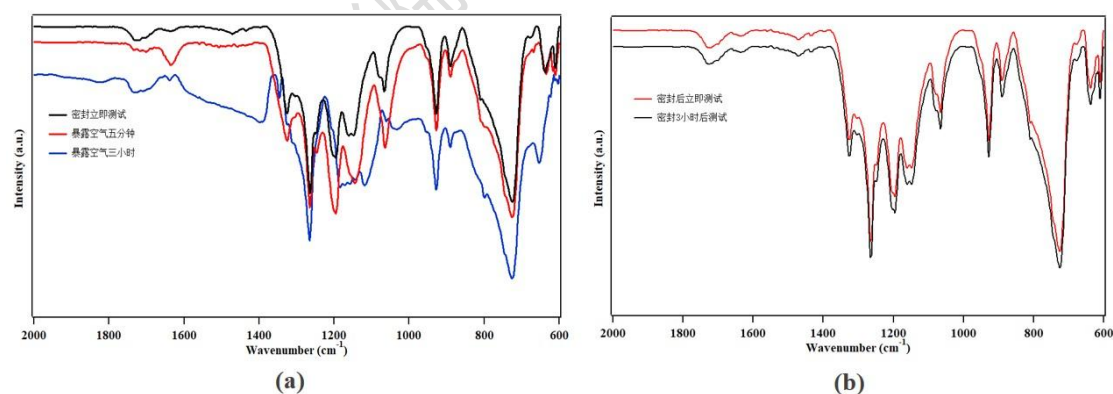
六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ )、双氟磺酰亚胺锂盐 ( $\text{LiFSI}$ )、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 ( $\text{LiTFSI}$ )、二氟双草酸硼酸锂 ( $\text{LiODFB}$ ) 等锂盐是目前常用的锂电池新型电解质锂盐<sup>[4]</sup>。但是这些锂盐在有水的环境下极易吸水，为其红外测试增加了不小的难度。我们必须选择合适的测试方式保证锂盐在转移和测试过程中隔绝空气。

通过比较各种测试模式，确定了只能用 HATR 法来进行测试。HATR 其样品槽可拆卸，可以为其设计一个盖子，在手套箱里完成装样和密封。基于此需求，我们设计加工了一个负压吸引盖（图 5），其真空度为 15 KPa。然后用双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐测试了盖子密封的效果。如图 6 所示，我们发现锂盐在空气中暴露五分钟，红外光谱就发生了明显的变化，而密封后的样品在三小时后测得的红外光谱跟密封后立即测试的红外光谱几乎没有任何差别，说明这个盖子的密封性良好，保证了数据的可靠性和准确性。

总之，相比红外透射而言，ATR 法不受样品颜色、形状、厚度限制，测试简便、快速、无损、样品可回收，并且对于易吸湿物质的 IR 测试上有明显优势。



●图 5、(a) 上：负压吸引盖，下：HATR 样品槽；(b) 分子泵对组装好的样品腔抽真空；(c) 抽好真空的样品槽放入 HATR 附件中进行测试



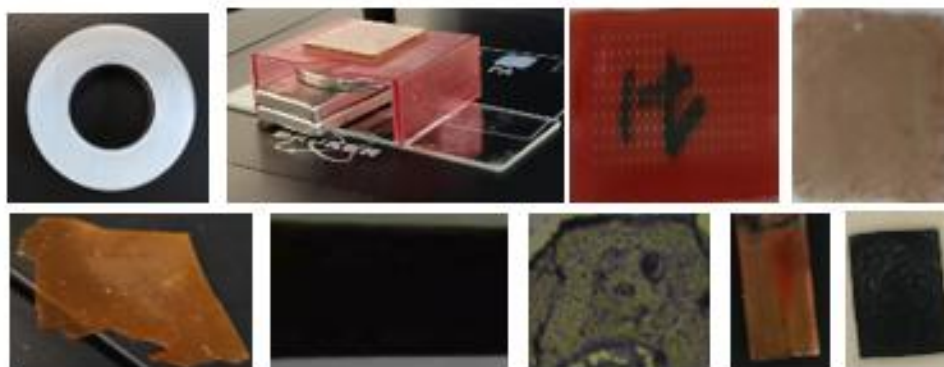
●图 6 、(a) 双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐分别在密封后立即测试、暴露空气五分钟后测试及暴露空气三小时测试得到的红外光谱；(b) 双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐分别在密封后立即测试及密封三小时后测试得到的红外光谱

#### 4、显微红外模式

显微红外光谱系统是以微小的固体样品或者大样品上的微小区域为分析对象，

可对红外谱图进行定性、比较或趋势定量。显微红外测试的第一步是将样品在可见光下成像，找到目标分析区域；然后对目标区域进行红外光谱测试；最后对红外谱图进行处理和分析。显微红外的应用非常广泛，可用于缺陷与杂质分析、颗粒鉴定、多层膜分析、表面分析、纤维鉴定、艺术品鉴定和分析以及复杂样品的化学成分分析等等。

光谱组目前的显微红外有三种测试模式：透射、反射和 ATR 模式，其中 ATR 模式是使用最多的一个模式。ATR 镜头是 20x 红外镜头，可进行可见观察和红外测量，可以对样品进行点扫描和面扫描。ATR 晶体可以设置不同压力，柔软样品设置大一些的压力，坚硬的样品设置小一些的压力，保证不同类型的样品都能跟晶体进行良好的接触。ATR 晶体为高折射率的 Ge 晶体，一方面提高了空间分辨率，另一方面入射深度浅可测试黑色样品。显微透射模式有两种测试方式：金刚石池和溴化钾盐片。金刚石池可以将两晶片挤压，产生几十个至上百个大气压的压力，能将微量样品压制成膜，适用于很难制成微细粉末的高分子材料或者是耐压的微克级的粉末样品；溴化钾盐片法是将样品放置于 0.5 mm 厚的溴化钾盐片上直接进行透射模式测试，适用于某些不耐压、尺寸几十微米以上且厚度在几微米左右的样品。显微反射模式适合测试不能挤压且反射率比较高的样品或者是沉积在高反射率的基底上的样品。图 7 是目前显微红外测试的一些样品类型，大大拓宽了红外的测试范围，使得红外测试对样品形状、质量、状态的包容性更强。



●图 7、上排从左到右分别是钢材、磁性材料、COF 材料、玻璃片上的聚合物；下排从左到右分别是树脂、黑色橡胶、纤维素、MOF 材料、硅基底上的聚合物

#### 4.1 黑色样品的测试

在进行红外光谱测试时，经常遇到一些含碳类黑色固体物质需要检测，常见的如石墨烯、石墨、碳纳米管等<sup>[5]</sup>，这类物质因具有优良的导热性、高比表面积、



非凡的电子传递性能、高吸附性能和磁学性能<sup>[6-7]</sup>，使其具有广阔的应用前景。利用红外光谱对这类物质进行结构表征是必不可少的，但是这些黑色物质对光的吸收很强，导致测试时透过率不够高；或者制作的片子不够透明红外散射非常强，致使在整个红外光谱范围透过率都很低，特征吸收峰很弱，透射模式很难得到理想的红外光谱。主机 ATR 的晶体是金刚石，折射率为 2.4，探测深度深，而黑色样品吸收信号强，反射出来的信号少；有些黑色样品折射率高于金刚石，不能满足全反射的条件。因此，主机 ATR 模式也不适合测试黑色样品，不便研究它们的光谱特征。显微 ATR 功能的增加弥补了主机透射模式和 ATR 模式无法测试深色样品的缺陷。显微 ATR 的晶体为 Ge，折射率为 4，探测深度浅，黑色样品吸收弱，能反射的信号强，适合测试黑色样品（图 8）。

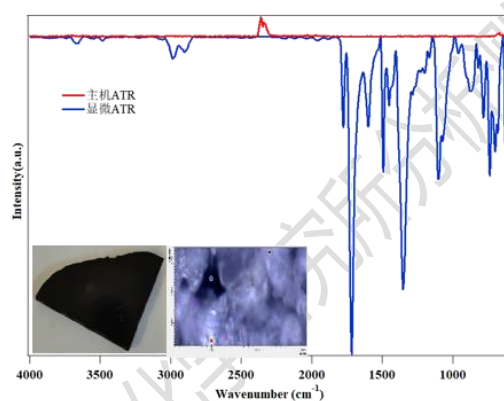


图 8、黑色橡胶的主机 ATR（红色）和显微 ATR（蓝色）红外光谱图

#### 4.2 对微米级尺寸和微克级的样品进行测试

微米级样品无法完全覆盖金刚石晶体，也无法满足主机透射模式的制样要求。显微 ATR 能检测尺寸几十微米以上的样品，这使得纤维状样品及单晶类样品的红外检测更方便快捷（图 9（a））。微克级别的样品显然无法满足主机透射模式（毫克级）对样品量的需求，不能用主机透射模式测试。其中，可以按压的微克级的样品可以放在金刚石池中采用显微透射模式进行红外测试（图 9（b））；不能按压且厚度在几微米的样品可以直接放在溴化钾盐片上进行显微透射模式测量（图 9（c））。此外，还有些样品是不能按压的且反射率比较高的，可以采用显微反射模式进行测试（图 9（d））。

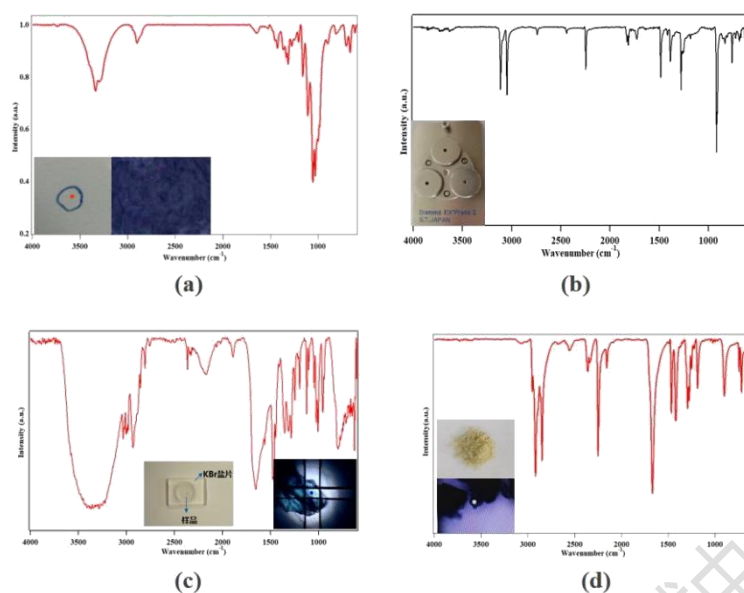


图 9、(a) 尺寸几十微米的纤维素样品的显微红外 ATR 光谱；(b) 可以按压的微克级粉末样品的显微红外透射光谱；(c) 不能按压且厚度在几微米的样品的显微红外透射光谱；(d) 不能按压且反射率比较高的样品的显微红外反射光谱

#### 4.3 平整坚硬样品或者膜材料的显微红外测试 (图 10)

对平整坚硬的样品或硅基底、载玻片、ITO 玻璃等基底的膜材料进行测试，主机 ATR 测试时需要样品与金刚石晶体紧密接触，而平整坚硬的表面无法与金刚石紧密贴合，驻波强度则会随着距离指数衰减，导致对样品穿透深度变浅，信号变弱。显微 ATR 测试模式是浸入式，晶体与样品紧密接触，信号会较强。

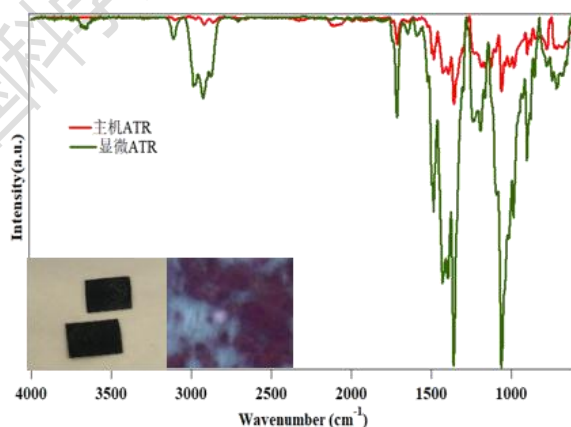
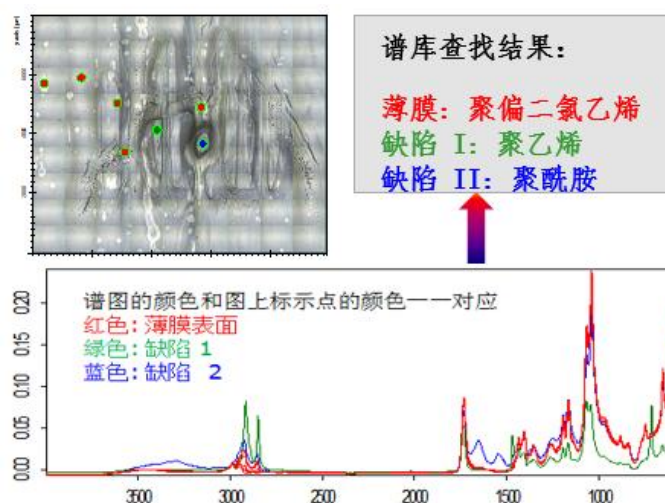


图 10、硅基底上聚合物样品的红外光谱

#### 4.4 非均相样品的显微红外测试

主机透射模式和 ATR 模式测试的是样品整体的红外信号，不能得到样品微区的红外信号。而显微红外可以在可见光下观察并定位样品要测试的区域，能得到

同一样品不同微区的红外光谱（图 11）。



● 图 11、薄膜上不同区域的显微红外光谱

**总结：**压片法为常规方法，其成本低，不足的是样品的浓度、厚度不易控制，样品太稀或太薄会使弱峰或光谱细微部分消失，样品太浓或太厚红外吸收太强，会使强峰超过零透过率而无法确定其峰位，常要返工多次才能得到高质量的红外谱图。主机 ATR 方法操作简单、无须制样，但是也存在其局限性，金刚石晶体在  $1800-2700\text{ cm}^{-1}$  有吸收，不适合测试在该波段有吸收的样品；金刚石的折射率为 2.4，不能测试折射率大于 2.4 的黑色样品。显微红外功能的增加弥补了主机测试的一些不足，能测试非均相样品不同区域的组分和结构，能测试深色样品，可以测试微米级尺寸及微克级重量的样品，还可对平整坚硬的样品或者是硅基底、载玻片、ITO 玻璃等基底的膜材料进行测试。红外光谱分析检测的整体思路：首先，根据待测样品的状态与性状选取最佳的测试方法；其次，根据选取的测试方法，选择与之匹配的制样方式；最后，对红外谱图进行校验和修正。总之，根据样品的特性和测试需求，选择合适的制样方法和测试方法，得到高质量的红外光谱图。

#### 参考文献：

- 1、翁诗甫，徐怡庄，傅里叶变换红外光谱分析[M]，化学工业出版社，2016.
- 2、弥迟芳，石朴，刘慧杰，梅丹丹，刘文超，韩春来，红外光谱分析中几种常用样品制备方法简介与应用实例，*当代化工*，2023，52(3)，743.
- 3、黄红英，尹齐和，傅里叶变换衰减全反射红外光谱法（ATR-FITR）的原理与

- 应用进展, *中山大学研究生学刊*, **2011**, 32 (1), 21.
- 4、王霁霁, 向富友, 熊伟, 新型锂盐电解液添加剂研究进展, *广东化工*, **2019**, 46 (9), 155.
  - 5、牛玉芳, 姚杰, 盛沈俊, KBr 压片法对所测含碳类黑色固体物质红外光谱图的影响, *光谱学与光谱分析*, **2014**, 34 (10), 101.
  - 6、徐海升, 郜鹏程, 薛媚月, 石墨烯材料功能化改性的研究进展, *石油化工*, **2021**, 50 (11), 1202.
  - 7、李艾远, 余龙, 邱华, 顾鹏, 碳纳米管纤维的制备及其在柔性器件上的应用, *合成纤维*, **2023**, 52 (12), 22.

## 仪器及功能介绍

## 800 兆液体核磁谱仪的特点及应用

► 王立霞 向俊锋

(怀柔研究中心核磁共振系统 电话: 010-62627946 邮箱: jfxiang@iccas.ac.cn)

化学所怀柔研究中心位于怀柔雁栖湖畔，2022 年度新购置的 800 兆液体核磁共振波谱仪属于怀柔研究中心的北京分子科学交叉研究平台，于 2023 年 8 月份完成安装调试，现已进入稳定试运行状态中。该谱仪是国内首台购置的、专门针对化学体系特点的 800 兆磁场液体核磁谱仪（见图 1），配置有两个超低温正向探头，分别为 H/C 双共振（C-H-D）和宽带双共振（BB-H&F-D）探头；此外，还配有 Insight II 快速反应在线检测装置。



●图 1、化学所怀柔研究中心的布鲁克 AVANCE NEO 800 液体核磁谱仪

化学所 700 兆液体和 800 兆液体核磁谱仪的购置，旨在解决化学体系天然丰度低核的测试难题，提升所内外多样化化学体系核磁表征的支撑水平。如表 1 数据所示，化学所两台高场 700 兆和 800 兆谱仪都具有非常高的灵敏度，而 800 兆谱仪具有更优秀的灵敏度，其中  $^{13}\text{C}$  灵敏度指标 4700:1（C-H-D 探头）位居全球首位。除了常规  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  核外，800 兆液体核磁谱仪还可实现对于氮、磷、氟、

硅、硼、锂、氘等超过 50 种原子核的高灵敏核磁表征，非常适用于各种化学及材料学研究表征。

表 1、800 兆液体及所内 700 兆液体核磁谱仪的实测灵敏度数据

| 谱仪      | 氦气探头     | 实测灵敏度        |                 |                                    |
|---------|----------|--------------|-----------------|------------------------------------|
|         |          | $^1\text{H}$ | $^{13}\text{C}$ | $^{13}\text{C}$ ( $^1\text{H}$ 去耦) |
| 800 MHz | C-H-D    | 4900:1       | 4700:1          | 3700:1                             |
|         | BB-H&F-D | 4500:1       | 3500:1          | ---                                |
| 700 MHz | BB-H&F-D | 4900:1       | 2700:1          | ---                                |

800 兆液体核磁谱仪既具有卓越的灵敏度，也具有非常高的分辨率。它可实现亚微克级样品  $^1\text{H}$ -NMR 及亚毫克级样品  $^{13}\text{C}$ -NMR 表征，可为复杂结构、混合体系、天然产物、反应动力学等研究提供重要支撑。天然丰度低核的 NMR 表征通常比较困难，800 兆液体核磁谱仪兼具超高磁场及超低温正向探头，不仅可以快速获得低浓度体系天然丰度低核的化学位移信息，还能获得这些核的直接耦合信息。如图 2 所示，天然丰度低核比如  $^{13}\text{C}$ ，多体系  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ 、 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  的短程耦合及长程耦合信息均可在 800 兆液体核磁谱仪上快速获得，为更多体系直接获取骨架信息提供了强有力的保证。

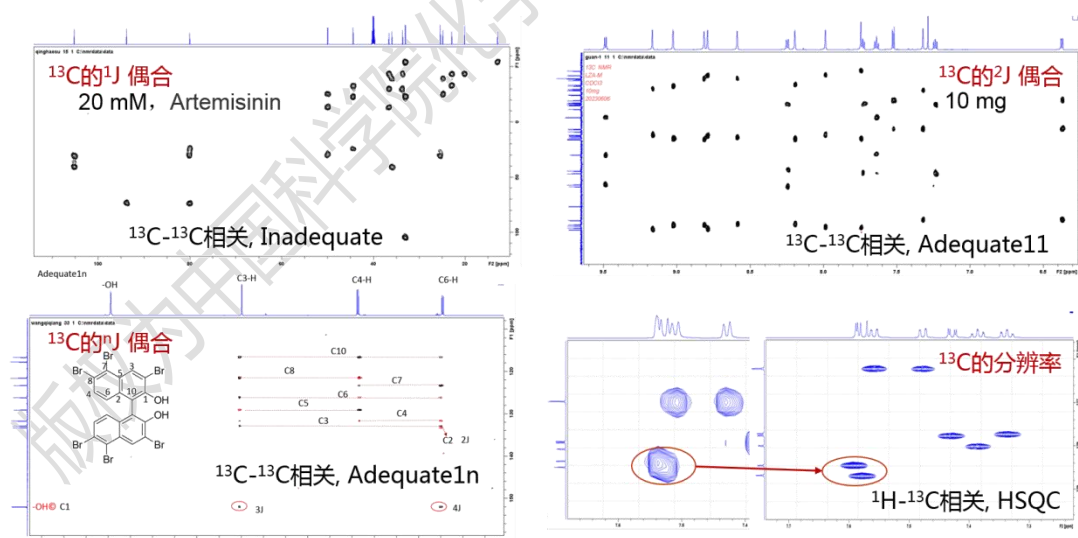


图 2、800 兆液体核磁谱仪表征化学所含碳骨架化合物

总之，化学所怀柔研究中心的 800 兆液体核磁谱仪可表征原子核覆盖范围广，具有极高的检测灵敏度，可有效开展低浓度、低溶解度、高分子端基等微量目标物质的表征与捕获；可有效实现微量中间产物的核磁信号捕捉，为多样化化学体系机制研究提供高效的研究和表征手段。

## 《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：010-82613026      邮箱：npons@iccas.ac.cn

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有



顾问： 唐亚林 何圣贵

主编： 关 波 刘美蓉 李巧连 向俊锋 何万中

郝 项 赵镇文 赵志娟

编辑： 丁丽萍