

Методы оптической спектроскопии

**ЛАБОРАТОРИЯ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

Методы:

- ИК-спектроскопия
- Спектроскопия КР
- Спектрофотометрия
- Флуоресцентный анализ
- Поляриметрия
- Микроскопия
- Рентгено-флуоресцентный анализ

ИК-спектроскопия

Приборный парк: ИК-Фурье спектрометры

Vector-22 *год запуска: 1998*



IFS-66 *год запуска: 1988*



ИК-спектрометр Vector 22

Диапазон — средняя ИК-область

4000-400 см⁻¹

Разрешение — 2 см⁻¹

Запись спектров веществ в любом агрегатном состоянии.

Режимы записи – пропускание, поглощение, нарушенное полное внутреннее отражение, диффузное отражение.

ИК-спектрометр Vector 22

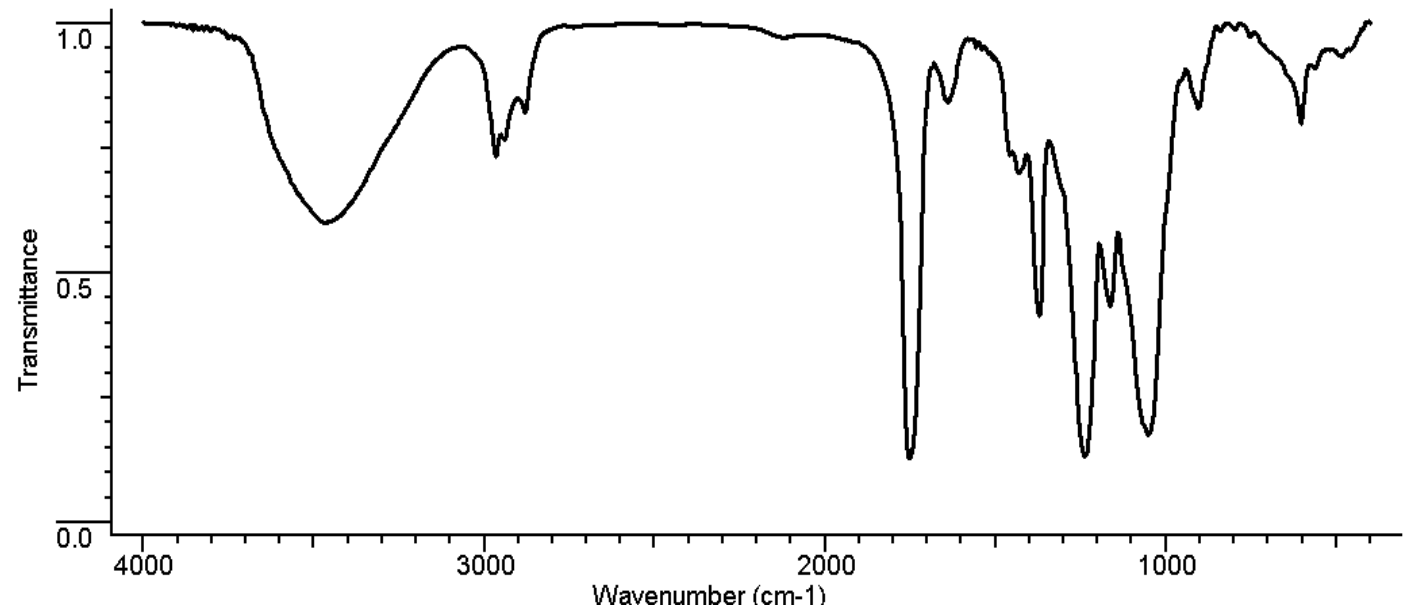
Запись спектров **пропускания и поглощения** осуществляется в виде:

- запрессовок в бромиде калия (для твердых веществ),
- в чистом виде между солевых стекол (для жидких и вязких веществ),
- в растворах в CCl_4 или CHCl_3 (для любого типа веществ),
- в газовых кюветах (для газообразных веществ)

Спектры пропускания и поглощения

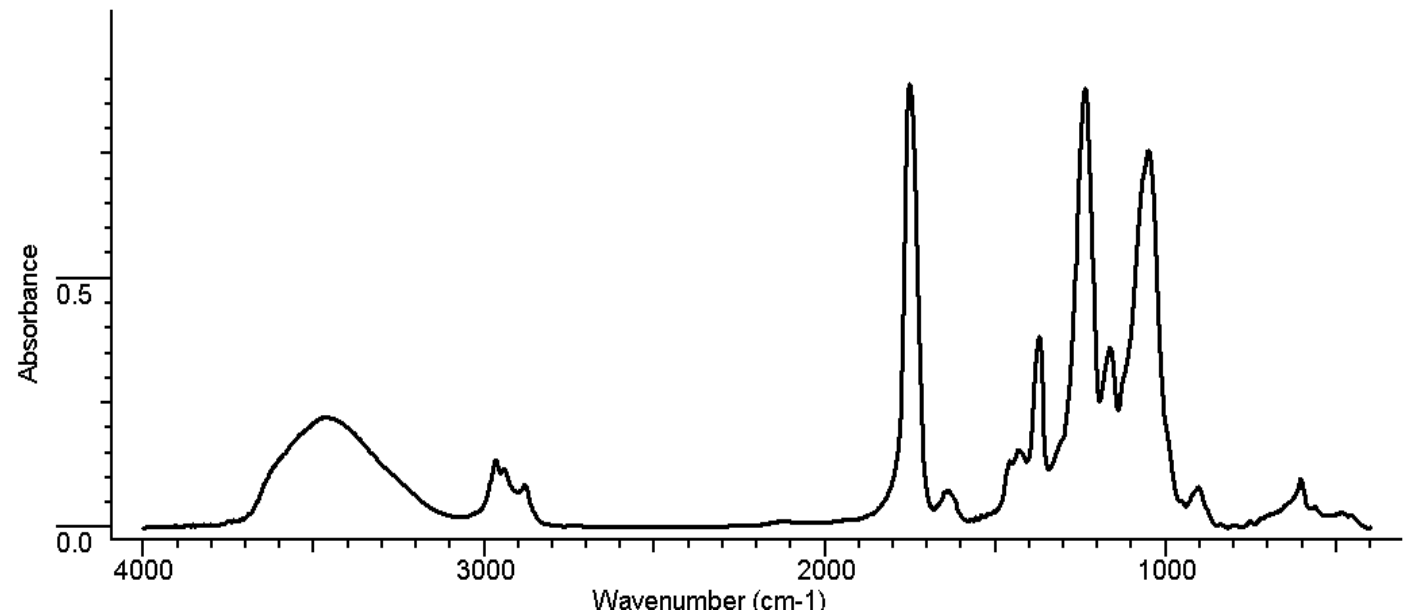
Спектр пропускания

$$TR = 10^{-AB}$$



$$AB = -\log(TR)$$

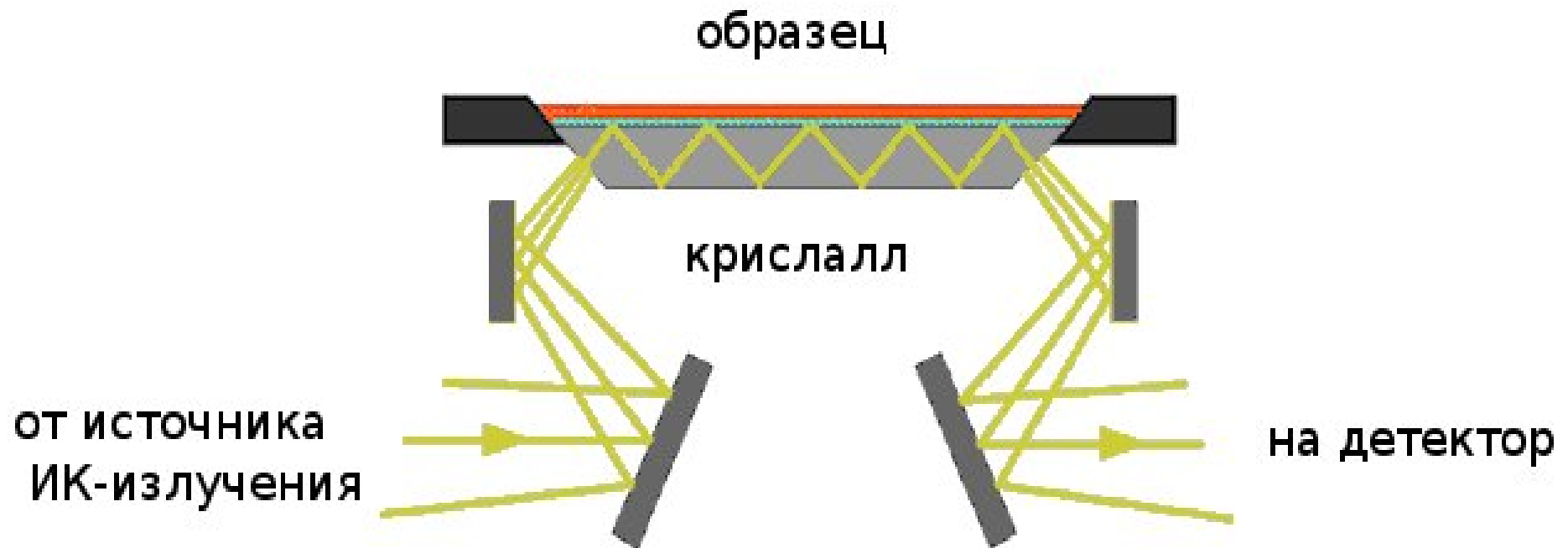
Спектр поглощения



Нарушенное полное внутреннее отражение

Применяется для регистрации спектров жидкостей, гелей, паст, поверхностей образца (обычно пленок и пластиков), изучение превращений на поверхности

Диапазон — **4000 — 630 см^{-1}** (кристалл - ZnSe)

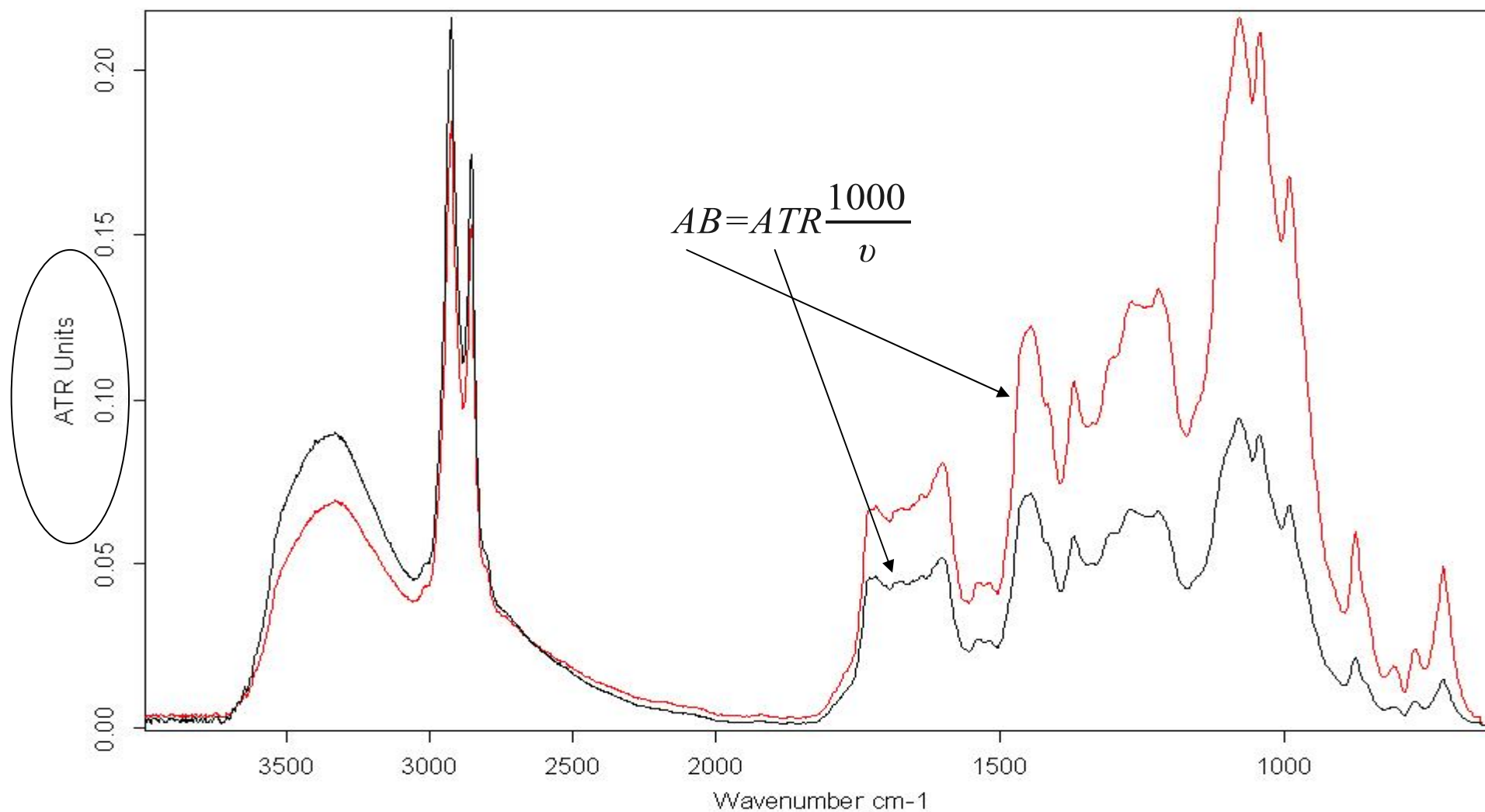


Нарушенное полное внутреннее отражение

Режимы — многократное отражение
однократное отражение



Нарушенное полное внутреннее отражение

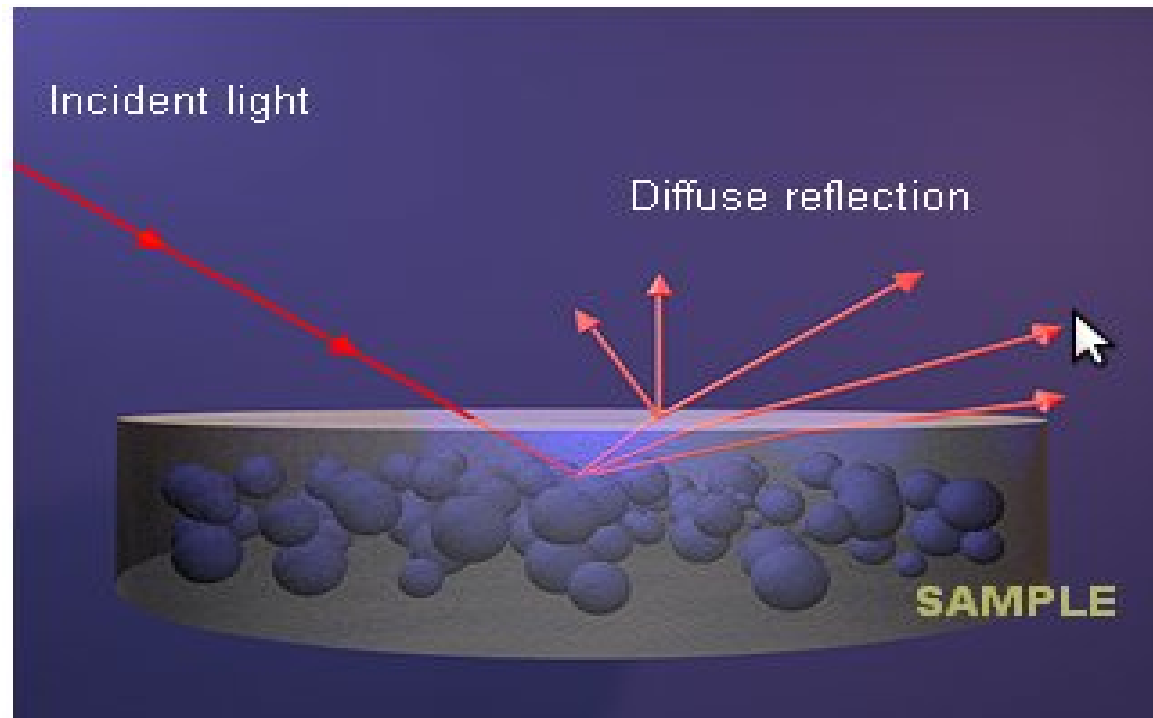


\\rs\spectra\japchash.3	japan chashka (S.S.)	ATR flat	20/01/2010
C:\Spectra\japchash_ABS.DX	japan chashka (S.S.)	ATR flat	

Диффузное отражение

Используется для регистрации спектров гетерогенных систем, порошков или твердых веществ, имеющих неровную поверхность.

Диффузно отраженное от образца излучение собирается под широким углом и передается на детектор:



Диффузное отражение

Спектр диффузного отражения определяется поглощением и рассеивающей способностью образца.

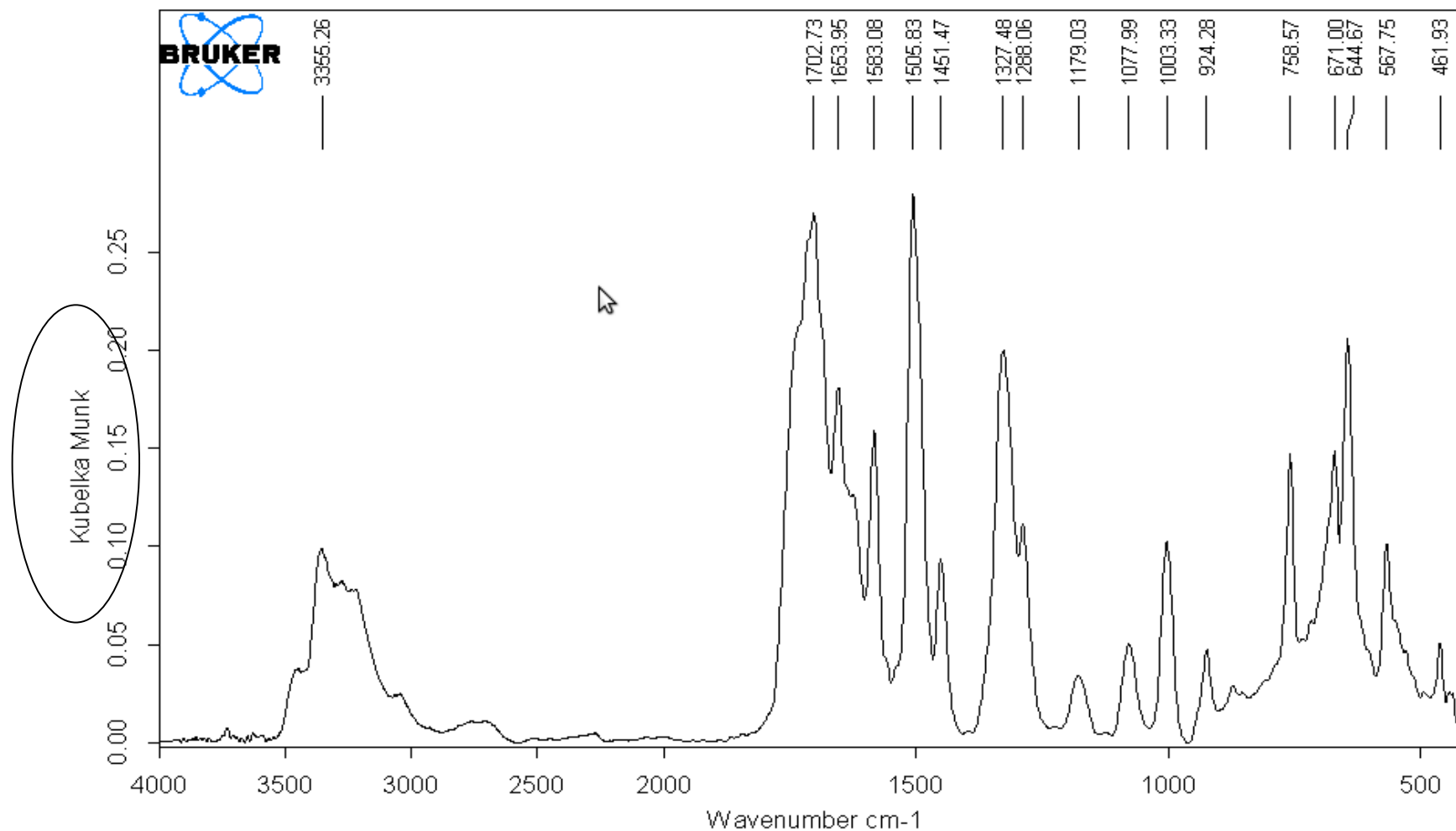
Соотношение между диффузным рассеянием и поглощением образца описывается математическим преобразованием Кубелки-Мунка:

$$(1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = \frac{\beta}{S}$$

R_{∞} - абсолютное диффузное отражение, β — коэффициент поглощения, S — коэффициент рассеяния света

Диффузное отражение

Пример спектра диффузного отражения:



Z:\spectra\vaga59.dx

430-3

diffuse reflection KBr VECTOR 22

ИК-спектрометр IFS-66

Режимы записи — пропускание, поглощение, съемки под ИК-микроскопом.

Разрешение — от $0,25\text{ см}^{-1}$

Диапазон — средняя ИК-область **$4800\text{-}400\text{ см}^{-1}$**

$(4000\text{-}600\text{ см}^{-1}$ для ИК-микроскопа),

дальняя ИК-область **$400\text{-}80\text{ см}^{-1}$**

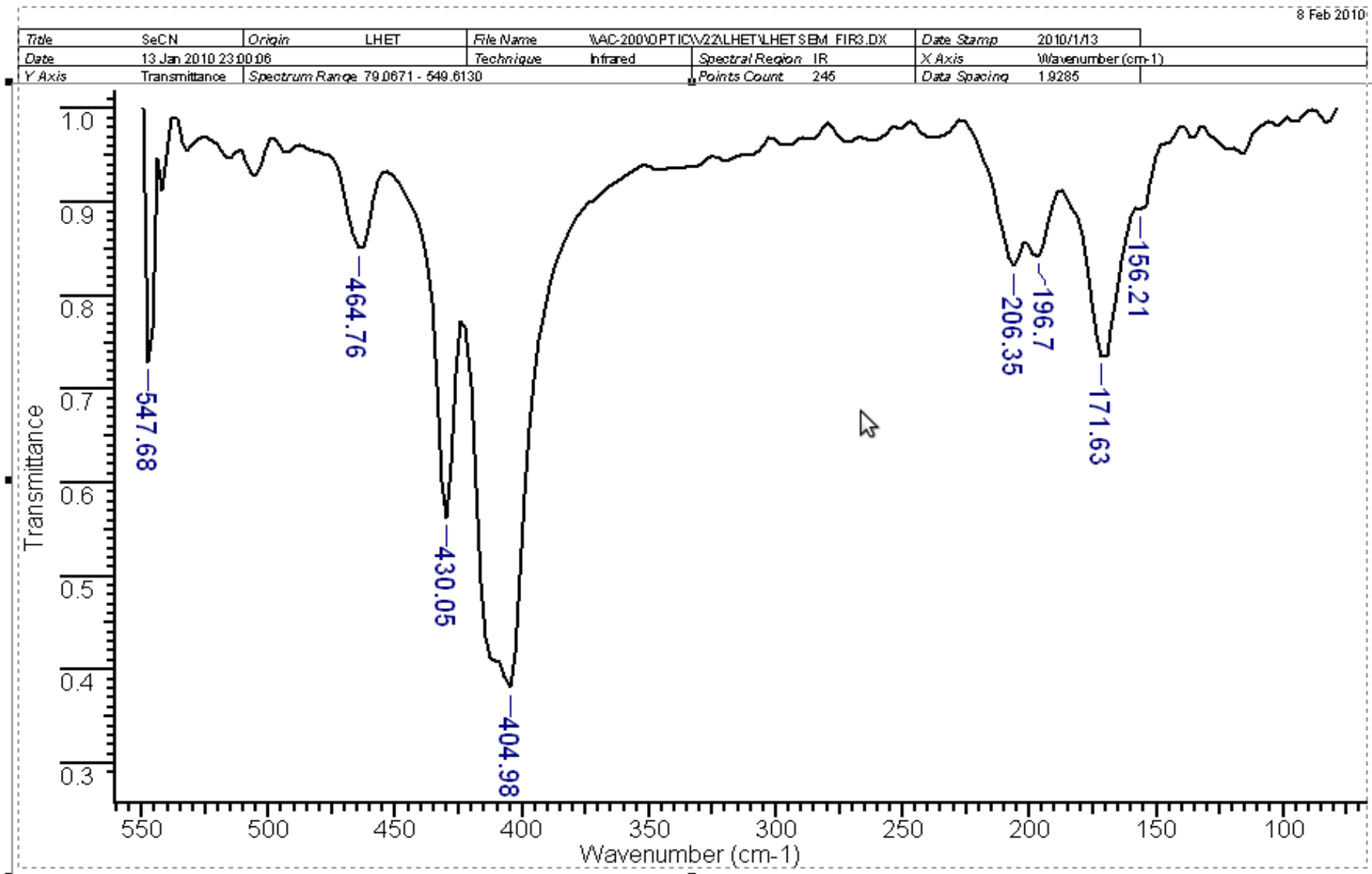
Спектры в дальней ИК-области регистрируются:

в твердой фазе — в виде запрессовок в полиэтилене

в растворах — в полиэтиленовых кюветах

ИК-спектрометр IFS-66

Спектр в дальней ИК-области:



Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Приборный парк:

Раманскоп

Senterra *год запуска: 2007*



Приставка к IFS-66

FRA 106 *год запуска: 1988*



FRA-106

Фурье-Раман модуль для ИК-Фурье спектрометра IFS-66:

Возбуждающий лазер — Nd:YAG **1064 нм**

(использование лазера с частотой в ближней ИК-области фактически полностью **устраняет флуоресценцию** образца — основное препятствие Рамановской спектроскопии).

Спектральный диапазон - **-2000 — 3500 см⁻¹** (возможность визуализации **антистоксовой ветви** КР-спектра).

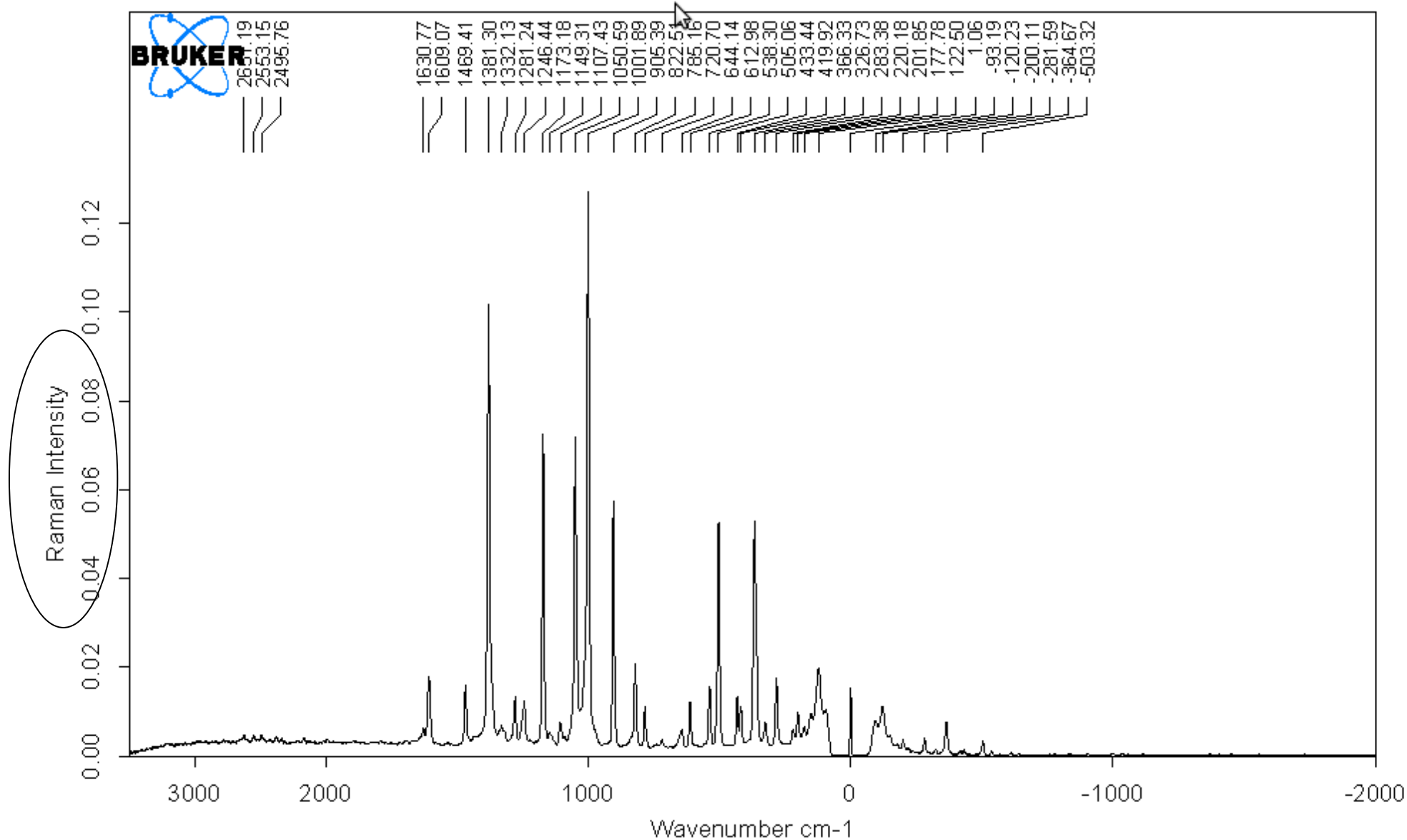
Мощность лазера варьируется от **10 до 50 мВт**

Разрешение — **4 см⁻¹**

Быстрая съемка позволяет избежать термической деструкции образца при больших количествах накоплений

FRA-106

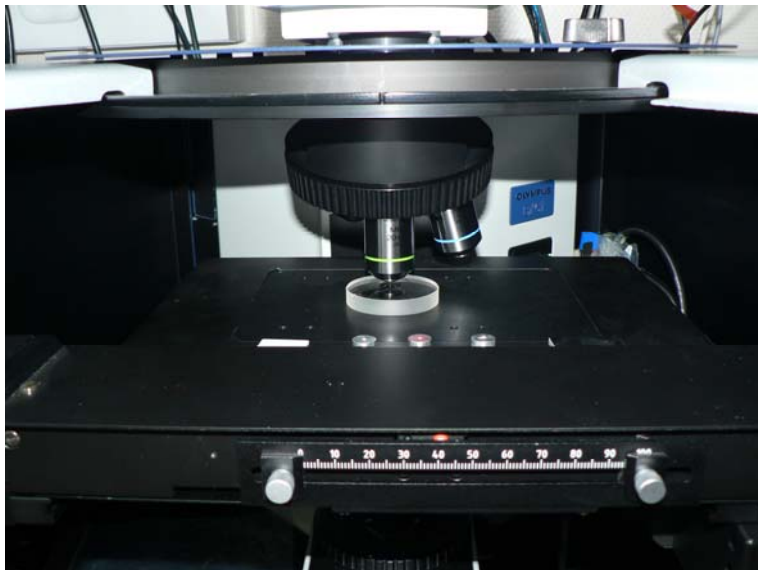
КР-спектр полный диапазон регистрации:



Раманскоп Senterra

Senterra состоит из двух модулей — конфокального микроскопа (Olympus BX51M) и КР-спектрометра с двумя возбуждающими лазерами.

Senterra базируется на оптическом микроскопе, поэтому доступны все необходимые инструменты для визуализации и характеристики микрообразца. Большие образцы могут быть проанализированы с использованием зонда, интегрированного с помощью оптического волокна.



Раманскоп Senterra

Оптическая схема микроскопа скорректирована на бесконечность.

Объективы: 20х (размер пятна 5 мкм), 50х (размер пятна 2 мкм)

Моторизированный столик позволяет проводить картирование образца по координатам.

КР-спектрометр имеет два возбуждающих лазера:

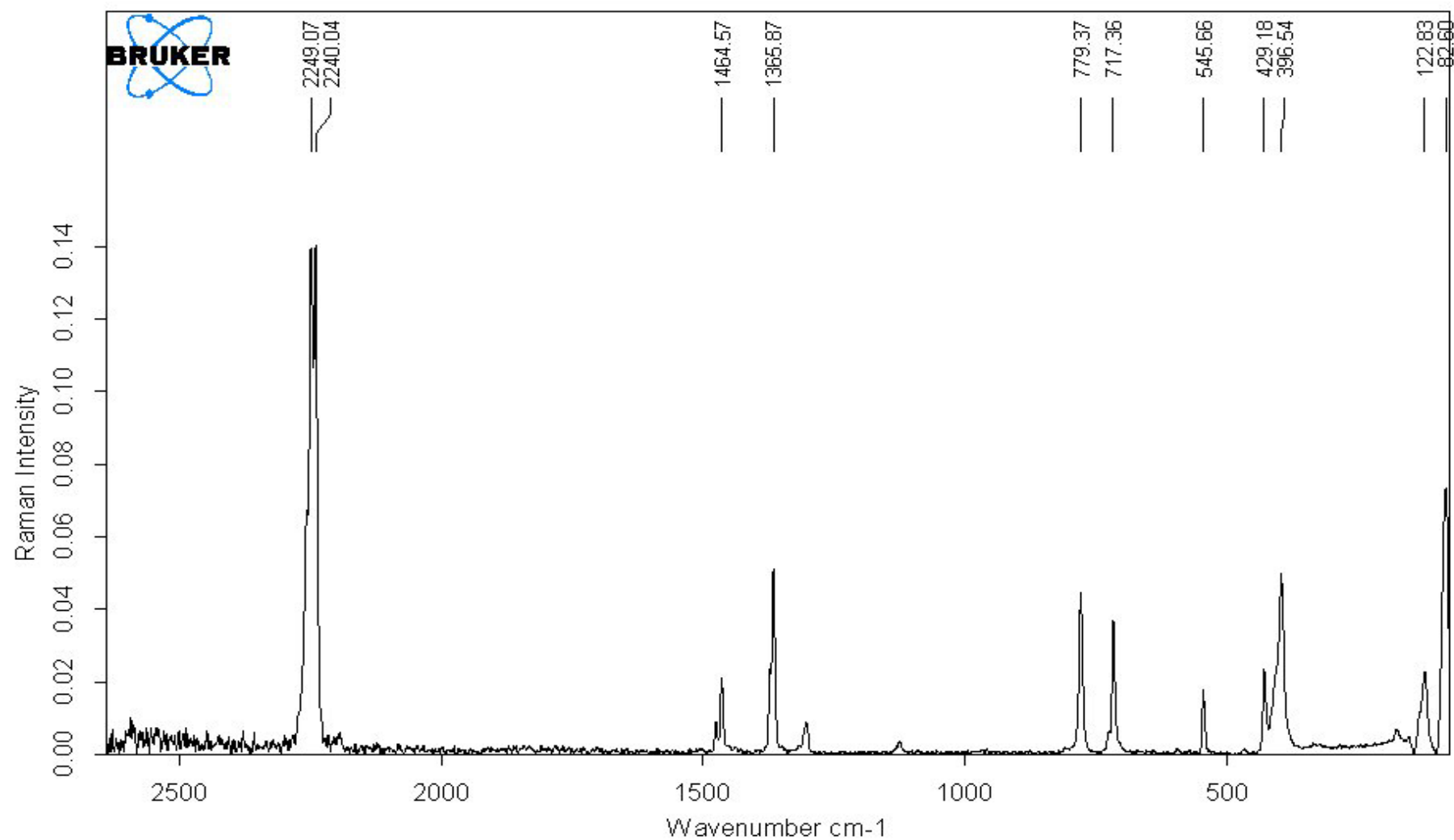
785 нм (мощность 1-100 мВт), **532 нм** (мощность 20/50 мВт).

Ширина щели 25, 50 мкм, 2 мм, 25х1000, 50х1000 мкм

Спектральное разрешение — 9-18 см⁻¹, 3-5 см⁻¹.

Спектральный диапазон — в зависимости от возбуждающего лазера и типа решетки — от 75 до 3200 см⁻¹

Раманскоп Senterra



\\Ac-200\optic\v22\lhet\lhetsem4.dx

SeCN

x50 objective

laser 785 nm

Senterra

Спектрофотометрия

Приборный парк:

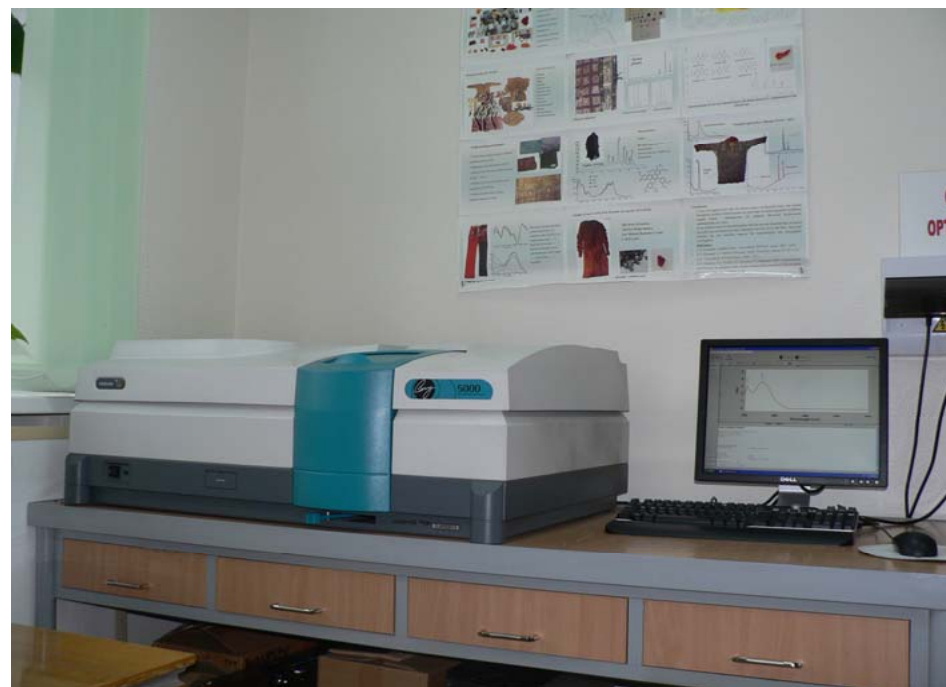
Hewlett Packard 8453

год запуска: 2000



Cary-5000

год запуска: 2006



Спектрофотометр Hewlett Packard 8453

Однолучевая оптическая схема

Регистрирующая диодная матрица (1024 фотодиода)

Диапазон — **190 — 1100 нм**

Спектральная ширина щели — 1 нм

Разрешающая способность — 1,63

Фотометрическая точность — 0,01 ед. абсорбции в УФ-области, 0,005 ед. абсорбции в видимом диапазоне

Дрейф базовой линии < 0,001 ед. абсорбции

Позволяет регистрировать спектры поглощения растворов в стандартных условиях.

Спектрофотометр Cary 5000

- Спектральный диапазон – 175 – 3300 нм
- Двухлучевая оптическая схема
- Программируемая щель от 0.01 до 5 нм (лимитирующее оптическое разрешение <0.05 нм в УФ и <0.1 нм в БЛИК)
- Максимальная скорость сканирования 2000 нм/мин (УФ-Вид), 8000 нм/мин (БЛИК, Cary 5000),
- Шаг от 0.005 до 1.111 нм (УФ-Вид), от 0.02 до 4.444 нм (БЛИК)
- Частота сбора кинетических данных 1800 точек/мин.
- Независимый контроль режимов и возможность линейного сканирования БЛИК диапазона в обратных сантиметрах

Спектрофотометр Cary 5000

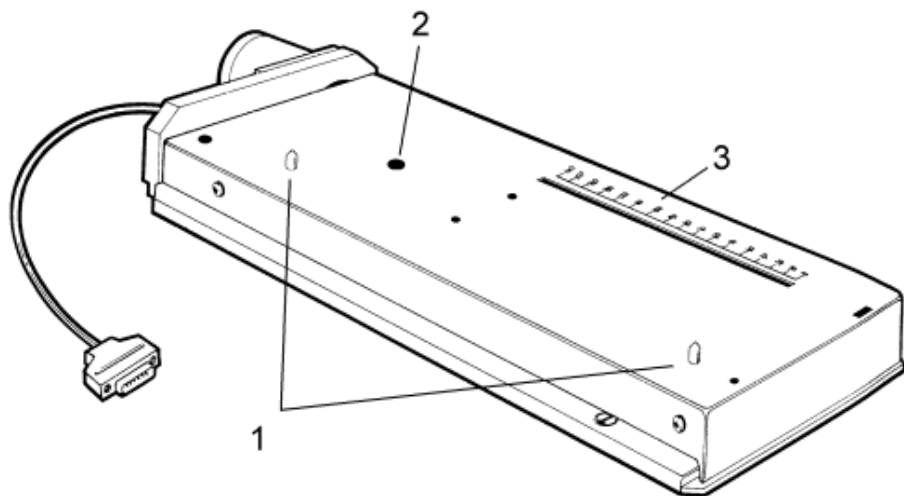


Стандартный
кюветодержатель для 10 мм
кювет (стандартные 10 мм
кюветы и микрокюветы 4мм
*10 мм (вмещающие 0,9 мл
раствора))

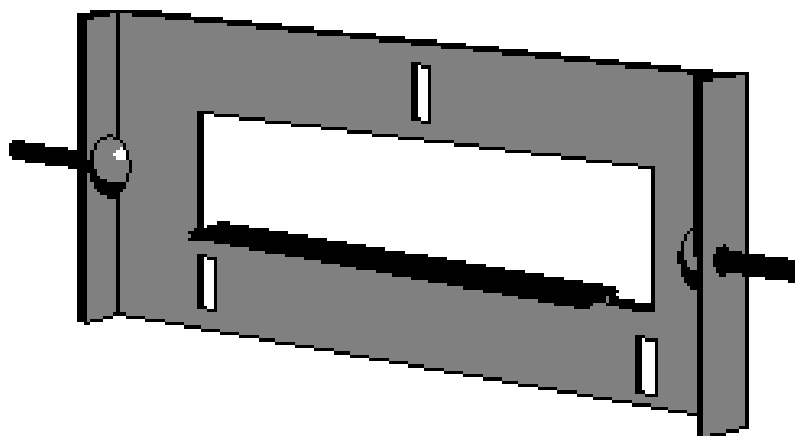


Держатель для твердых
образцов (стекло, пленок)
Держатель для кювет с Пельтье
термостатированием
Диапазон температур - 0 - 100°C

Спектрофотометр Cary 5000

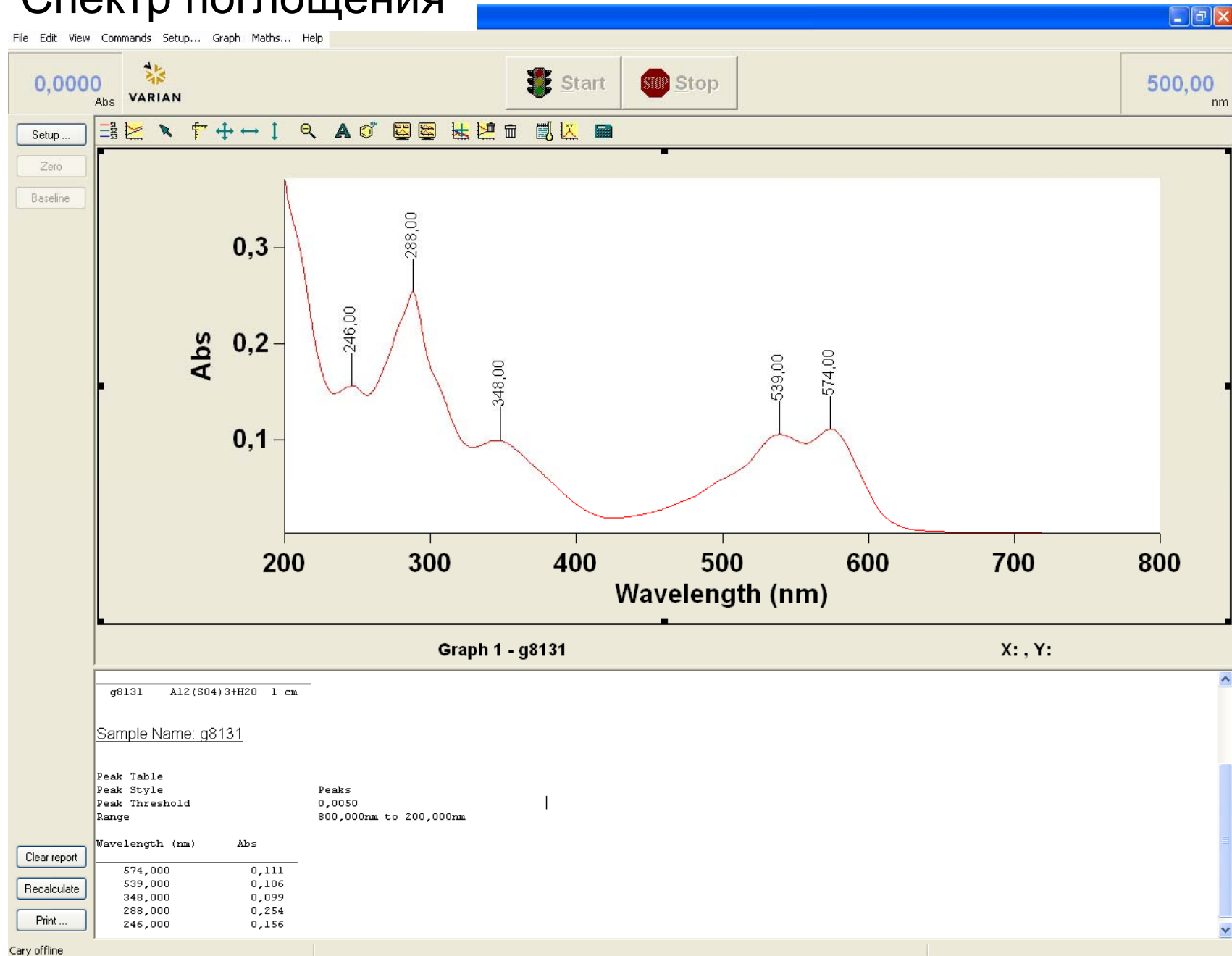


Подающая приставка



Держатель для пленок
обеспечивает вертикальное
крепление пленок, пластинок,
позволяет анализировать гели

Спектр поглощения



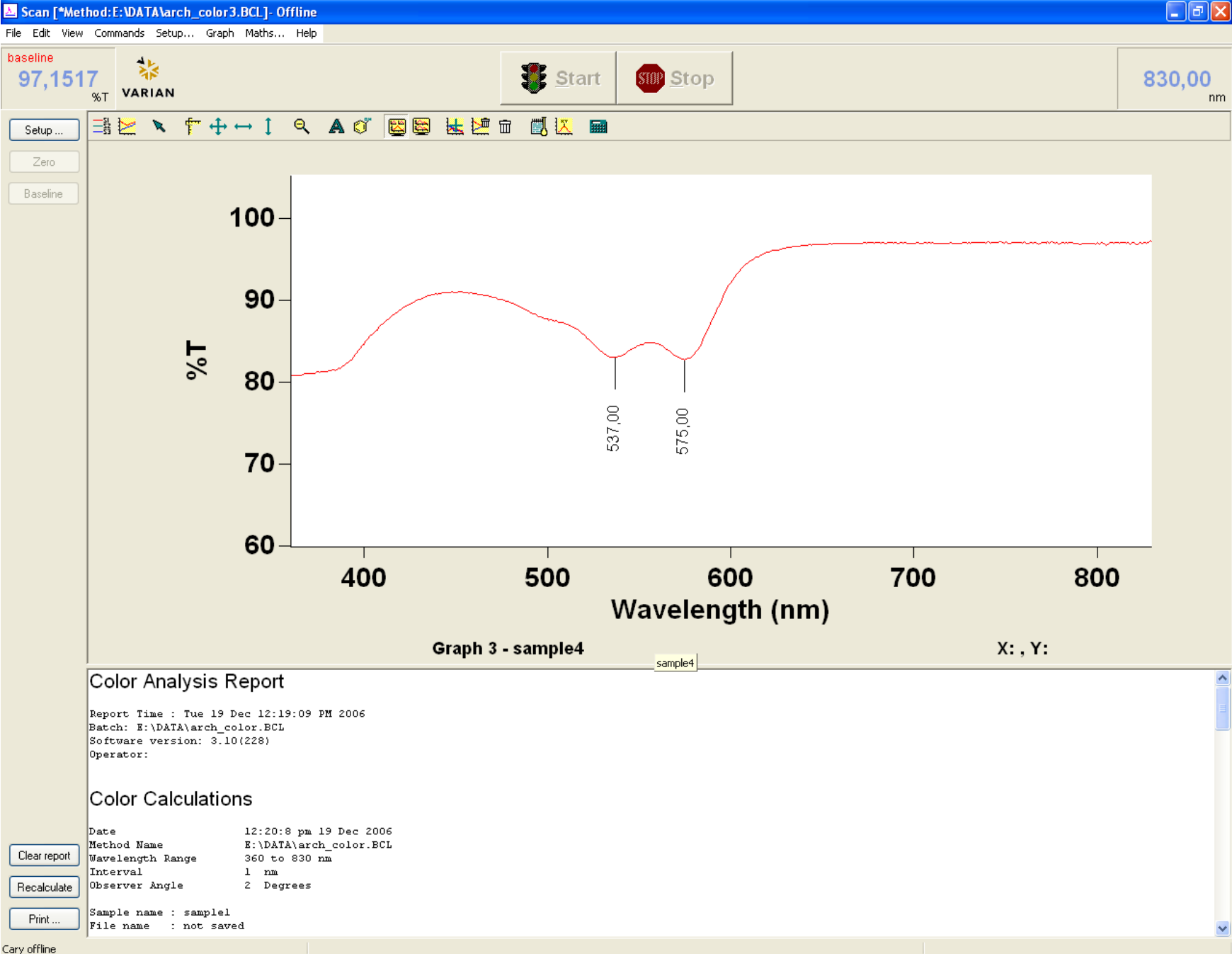
Спектрофотометр Cary 5000

Приставка для съемки спектров
диффузного отражения

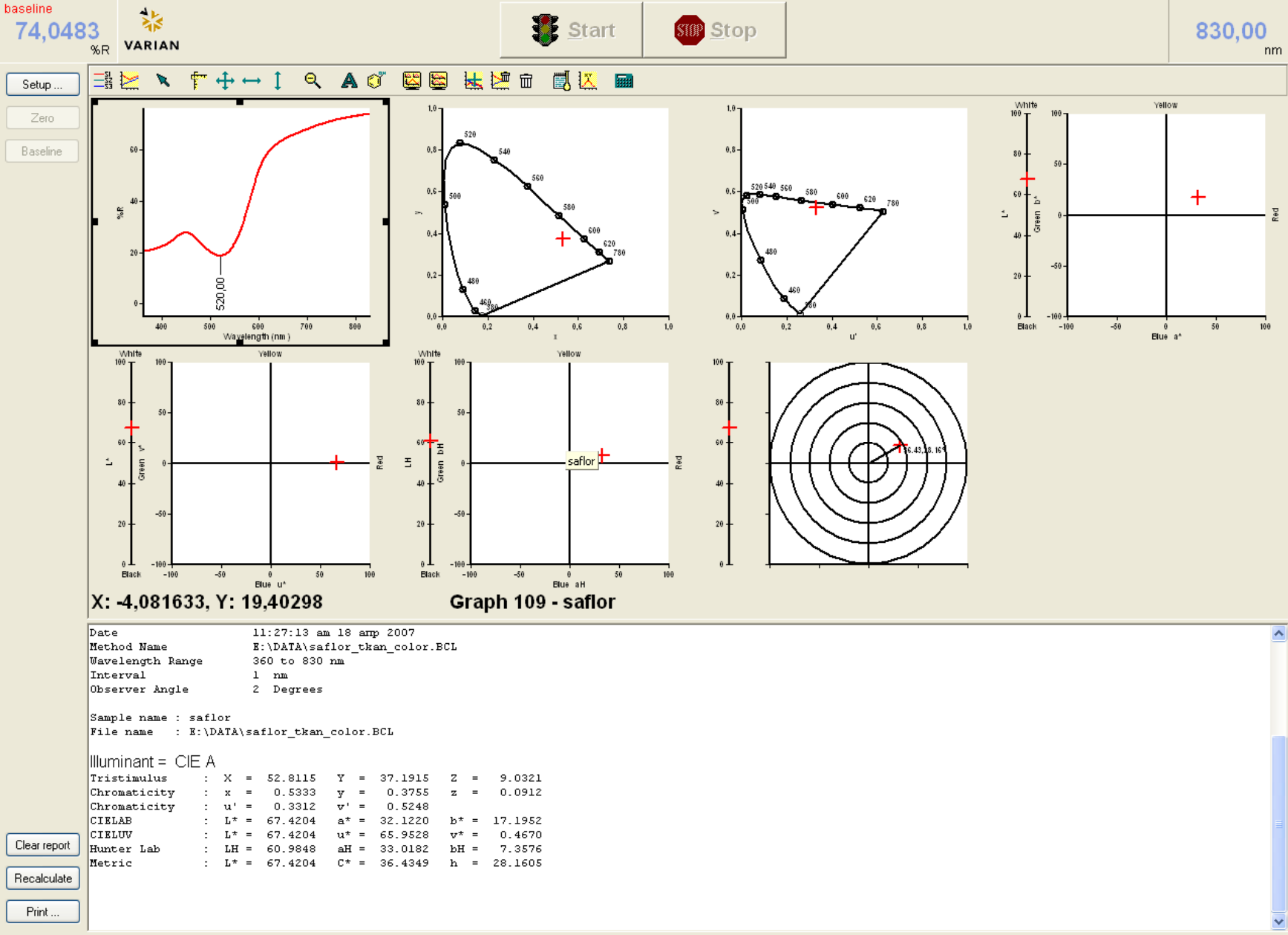


Регистрация
спектров
образцов в
растворе,
порошков,
ткани

Спектр пропускания



Определение цвета образца в различных координатах цветности



Спектрофотометр Cary 5000

Приставка для съемки спектров с переменным углом
отражения 20-70°
(зеркальное отражение поверхности образца)



Шаг – 0,5°

Апертуры: 20 мм

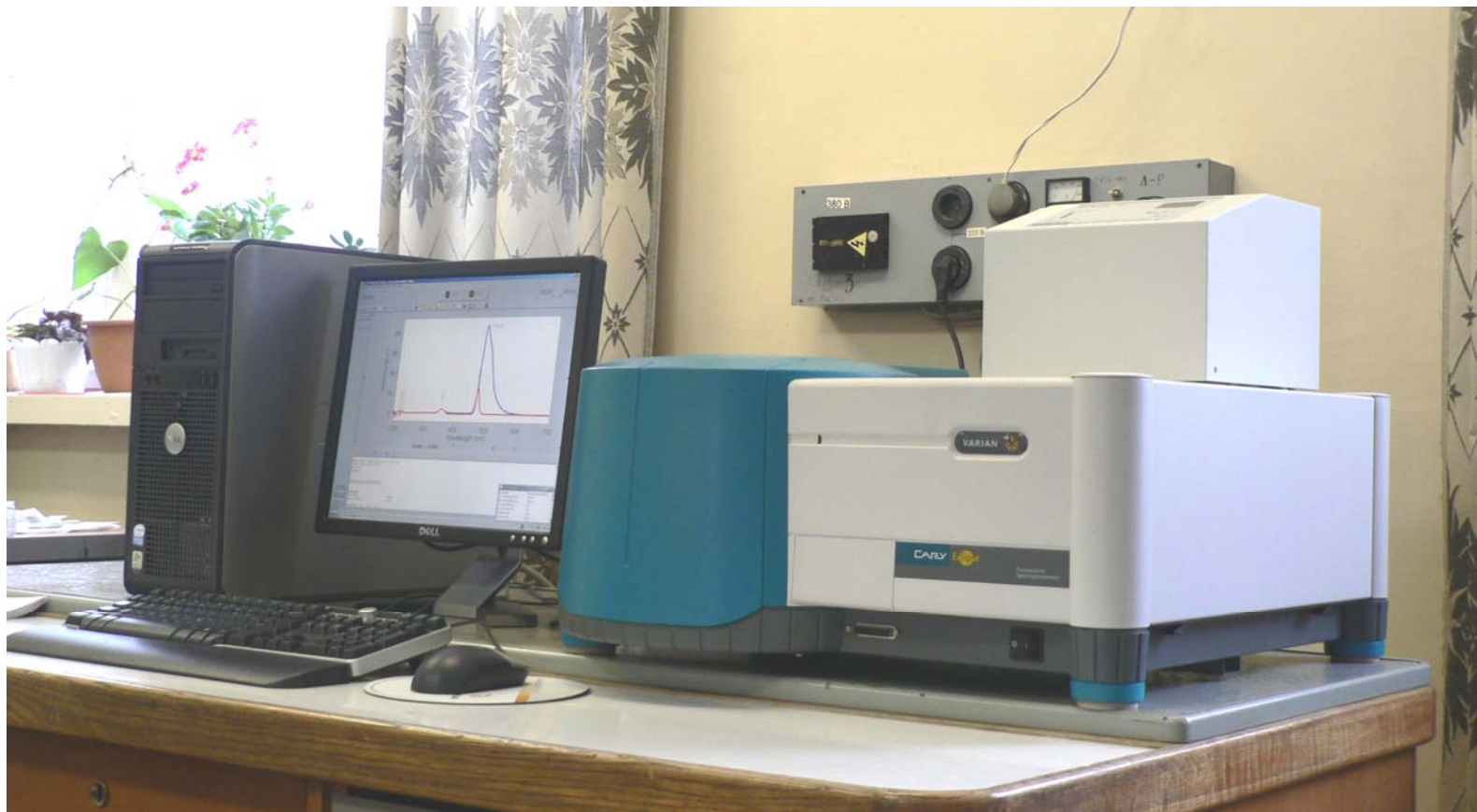
10 мм

2 мм

Ø25 мм для круглых объектов

Поляризаторы: горизонтальный
вертикальный

Спектрофлуориметр Cary Eclipse



Спектральный диапазон

Возбуждение: 190-1100 нм

Эмиссия: 200-1100 нм

Спектрофлуориметр Cary Eclipse

Cary Eclipse обеспечивает работу в режимах измерения флуоресценции, фосфоресценции, хеми- и биолюминесценции.

Дает возможность сбора 80 точек в секунду в режиме флуоресценции, что необходимо для изучения быстрых кинетических процессов. В режиме фосфоресценции сбор данных проводится каждую микросекунду.

Чувствительность Cary Eclipse позволяет определять пикомольные концентрации в пробах малого объема (0.5 мл в стандартной кювете).

Спектрофлуориметр Cary Eclipse

Основные параметры прибора

Источник света

Пульсирующая Хе лампа.
Ширина импульса 2 мкс.
Эквивалентная мощность
75 кВт.
Оптика Шварцшильда

Монохроматоры

Черни-Турнера, 0.125 м
Дифракционные решетки
30 x 35 мм, 1200 линий/мм

Детекторы

Два ФЭУ R298

Спектральная ширина щелей

1.5, 2.5, 5, 10 и 20 нм

Время усреднения сигнала

Флюоресценция: 0.0125 -
999 с
Фосфоресценция: 1 мкс -
10с
Био/Хемилюминесценция:
40 мкс -10с

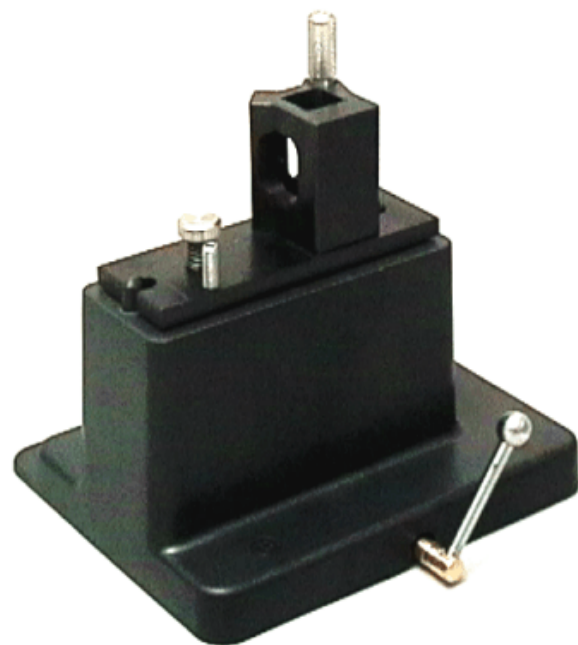
•Максимальная скорость сканирования

24000 нм/мин

•Скорость сбора кинетических данных

4800 точек/мин

Спектрофлуориметр Cary Eclipse



Держатель для
стандартных 10 мм
кювет для
регистрации
спектров растворов

Держатель для кювет с Пельтье термостатированием
Диапазон температур - 0 - 100°C

Держатель для твердых образцов
позволяет регистрировать спектры
флуоресценции пластинок,
пленок, пудры



Спектрофлуориметр Cary Eclipse

Режимы работы:

Режим «Сканирование»

Сканирование образца в заданном диапазоне длин волн для сбора данных в зависимости от типа образца.

Режим «Концентрация»

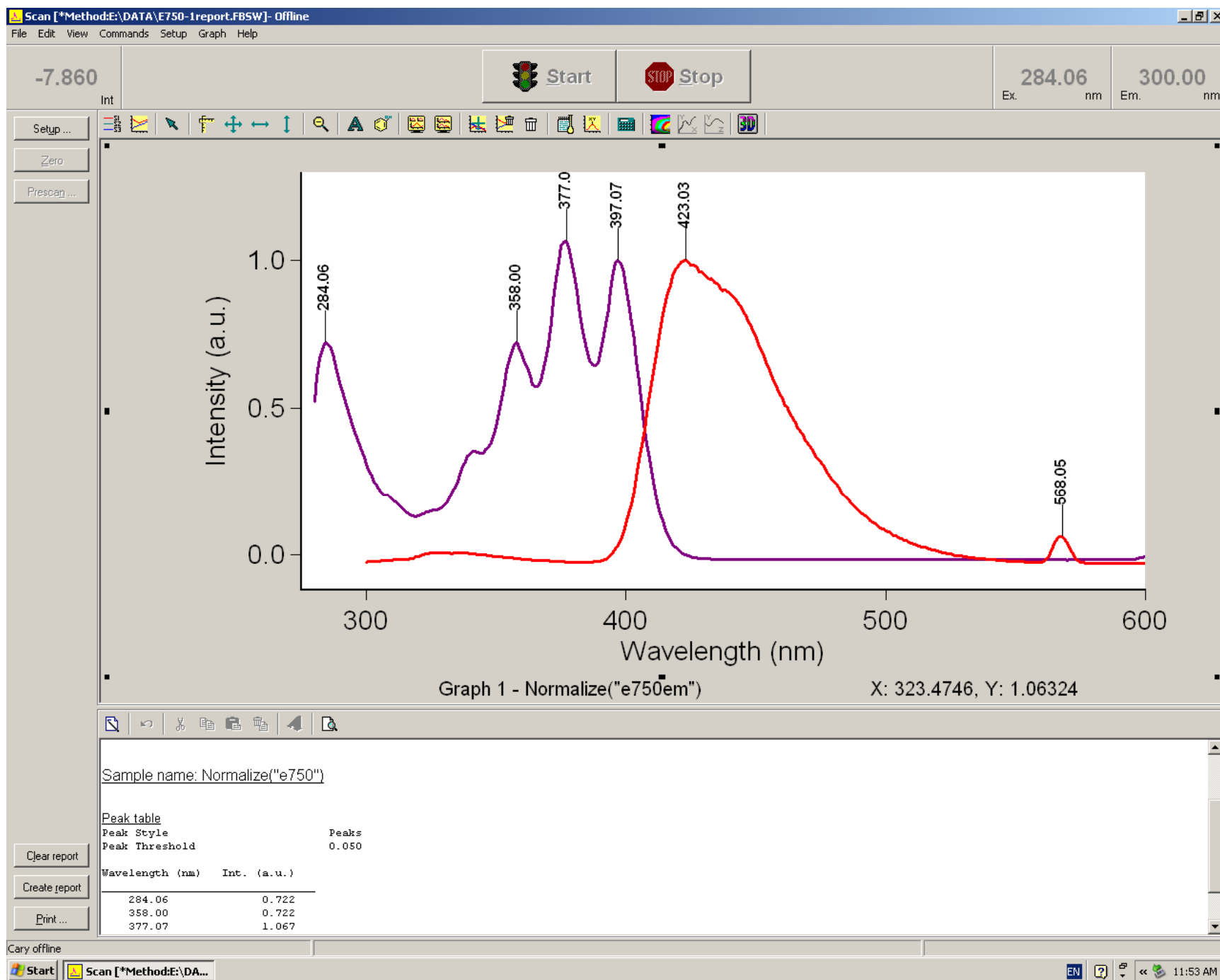
Определение концентрации поглощающего образца с использованием для калибровки до 30 точек. Приложение позволяет подобрать калибровочную кривую различных типов.

Режим «Кинетика»

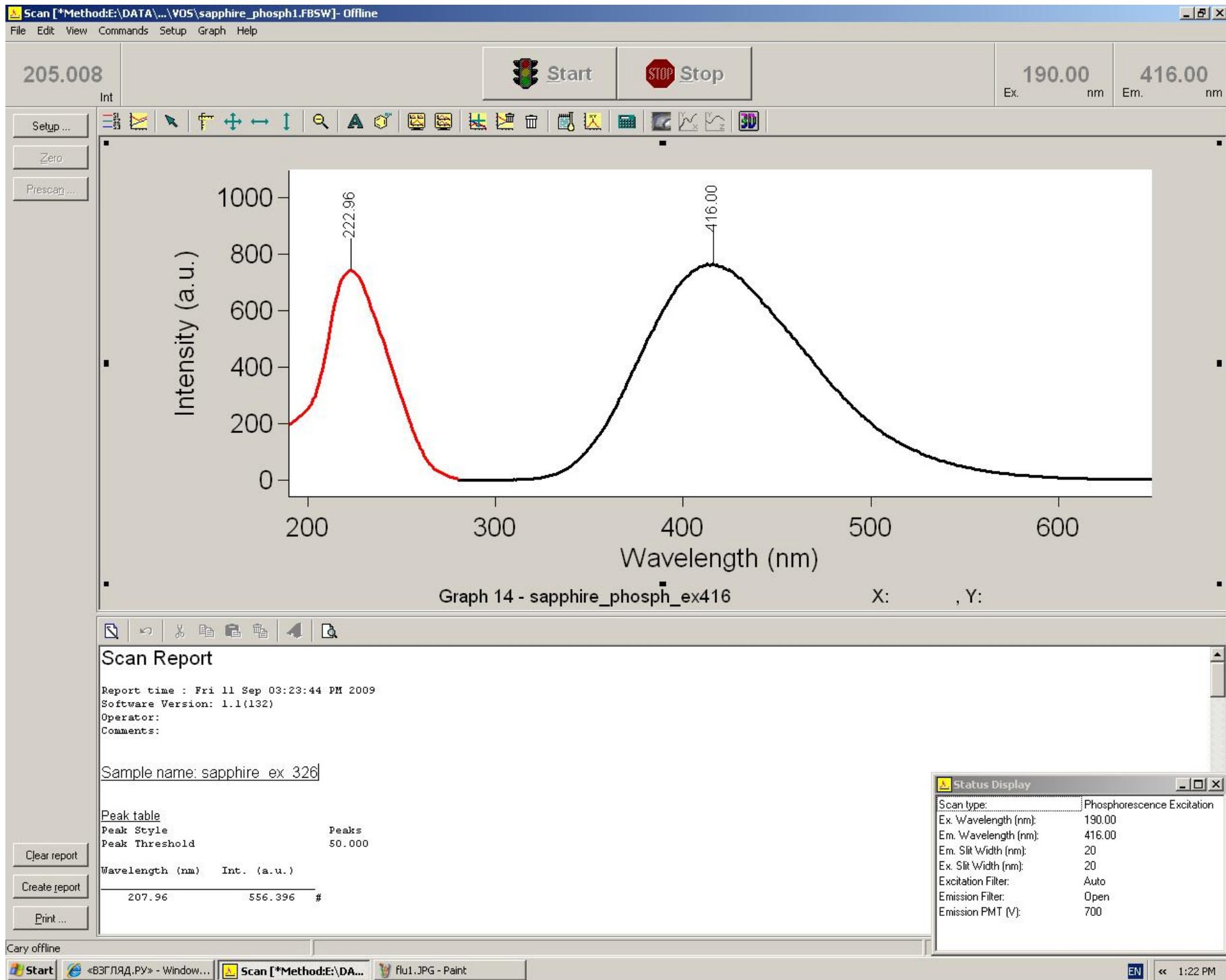
Измерение увеличения или уменьшения интенсивности испускания света как функции времени. Приложение позволяет вычислять скорости реакции нулевого, первого и второго порядка.

Использование циклического режима позволяет накапливать данные на разных длинах волн.

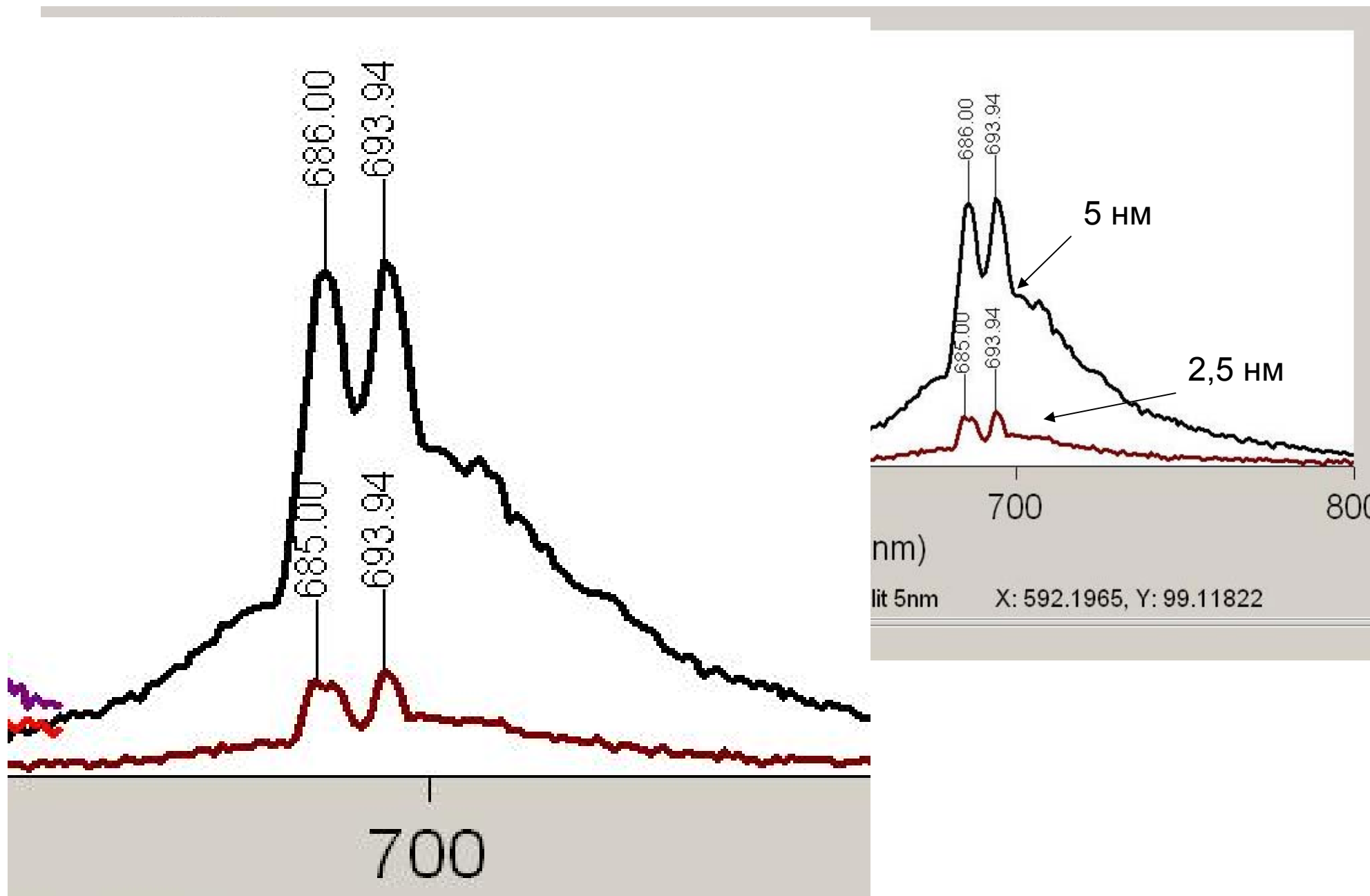
Спектр возбуждения и флуоресценции



Спектр возбуждения и фосфоресценции монокристалла сапфира



Спектр возбуждения и фосфоресценции R-линии Cr^{3+} - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в порошке при разной ширине щелей возбуждающего монохроматора



Многоволновой поляриметр PolAAr 3005



589 nm
546 nm
436 nm
405 nm
365 nm

Область измерения $\pm 90^\circ$

Точность измерения $\pm 0.001^\circ$ (0 до 10°)
 $\pm 0.01^\circ$ (10 до 90°)

Стандарт для калибровки - кварцевая пластина $\alpha=8.892^\circ$

Кюветы



Длина оптического пути

0,1 дм

0,5 дм

1,0 дм

2,0 дм

(объем 0.3 – 1,5 мл)

Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ

Настольный сканирующий электронный микроскоп **Hitachi TM-1000**



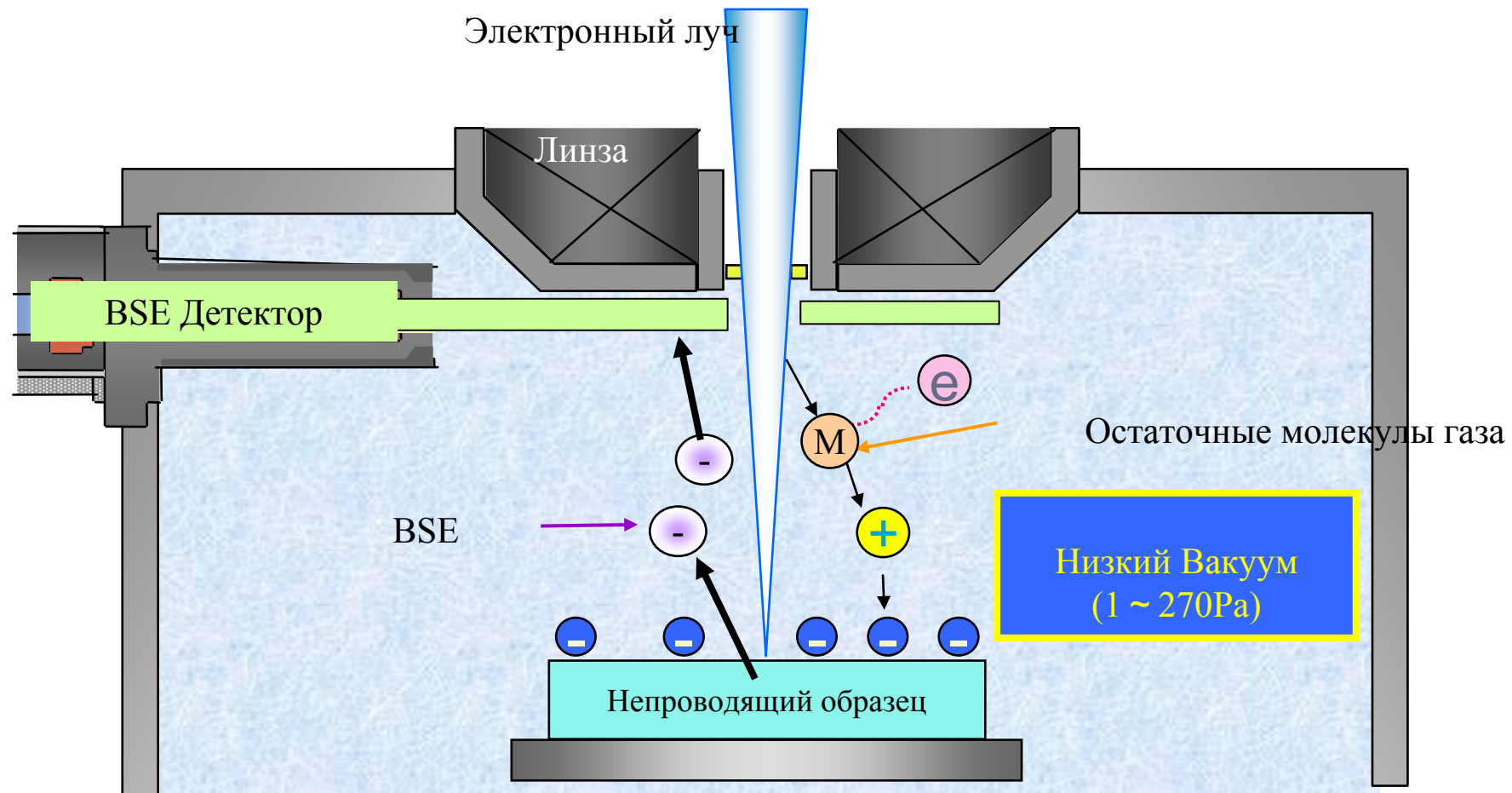
Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ

Режим низкого вакуума позволяет исследовать любые образцы без предварительной пробоподготовки. Удобный графический пользовательский интерфейс и невероятная простота в обслуживании действительно делают этот прибор надежным помощником в обучении и в решении аналитических задач в полевых условиях. Возможность доукомплектования микроскопа приставкой энергодисперсионного микроанализа существенно расширяет круг задач решаемых прибором.

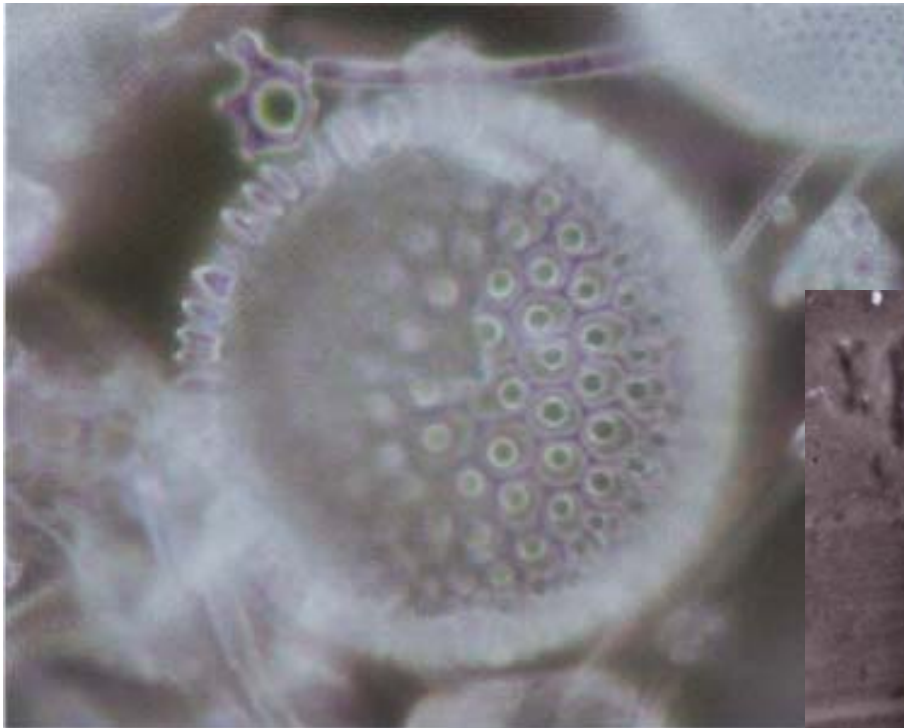
- * Ускоряющее напряжение: 15кВ
- * Увеличение: **x20-10 000**
- * Разрешение: **30 нм**
- * Глубина резкости: **0,5 мм**
- * Детектор: Твердотельный детектор обратнорассеянных электронов
- * Столик образца: X=15 мм, Y=18 мм
- * Максимальный размер образца: 70 мм в диаметре, 20 мм в высоту
- * Режимы: обычный или низкого вакуума
- * Система откачки воздуха: турбомолекулярный насос и насос с диафрагмой

Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ

Режимы высокого и низкого вакуума:

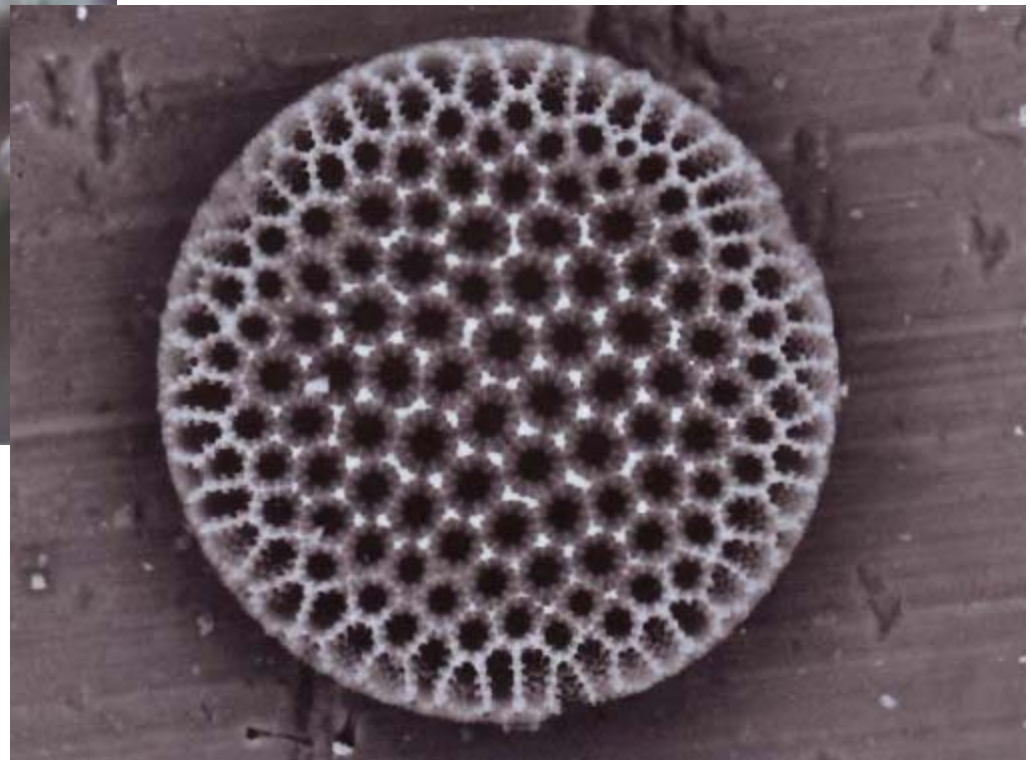


Большая глубина резкости



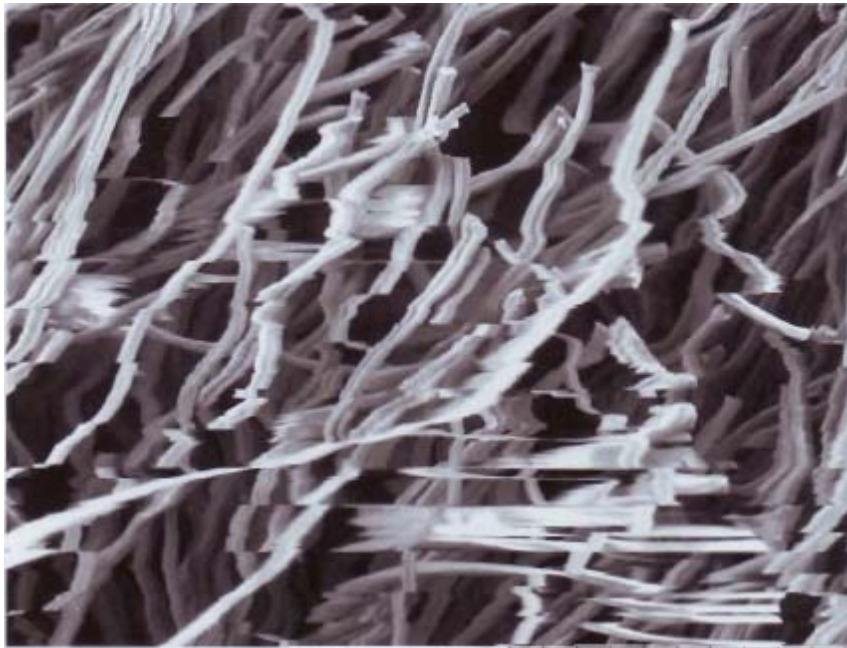
Оптический микроскоп

TM-1000

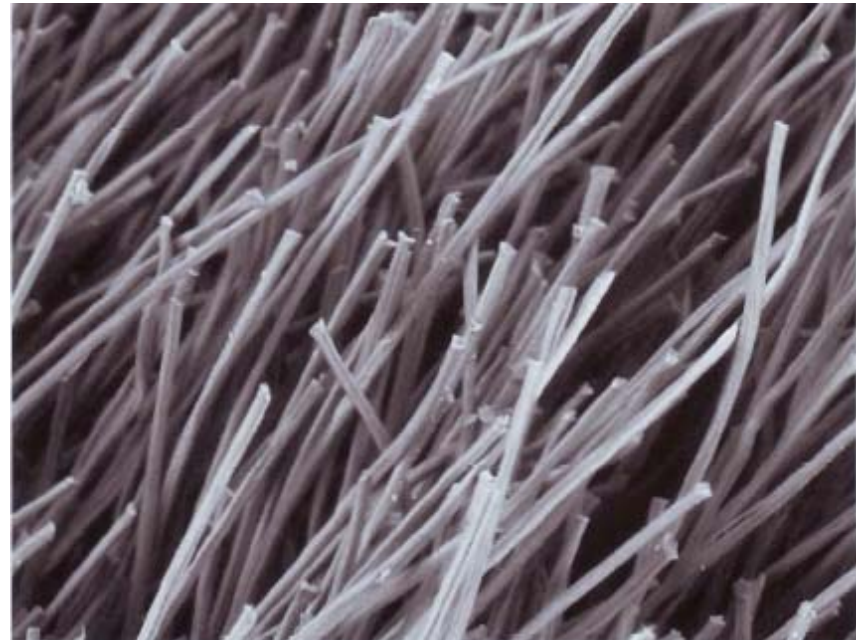


Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ

**Не требует напыления для исследования
непроводящих образцов**

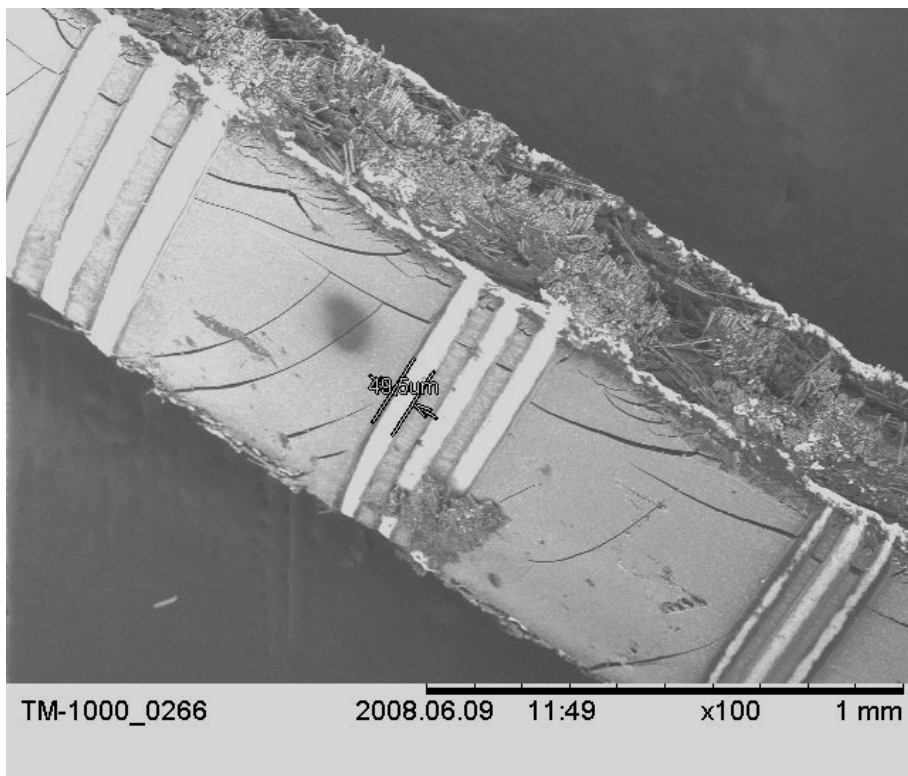


Стандартный режим



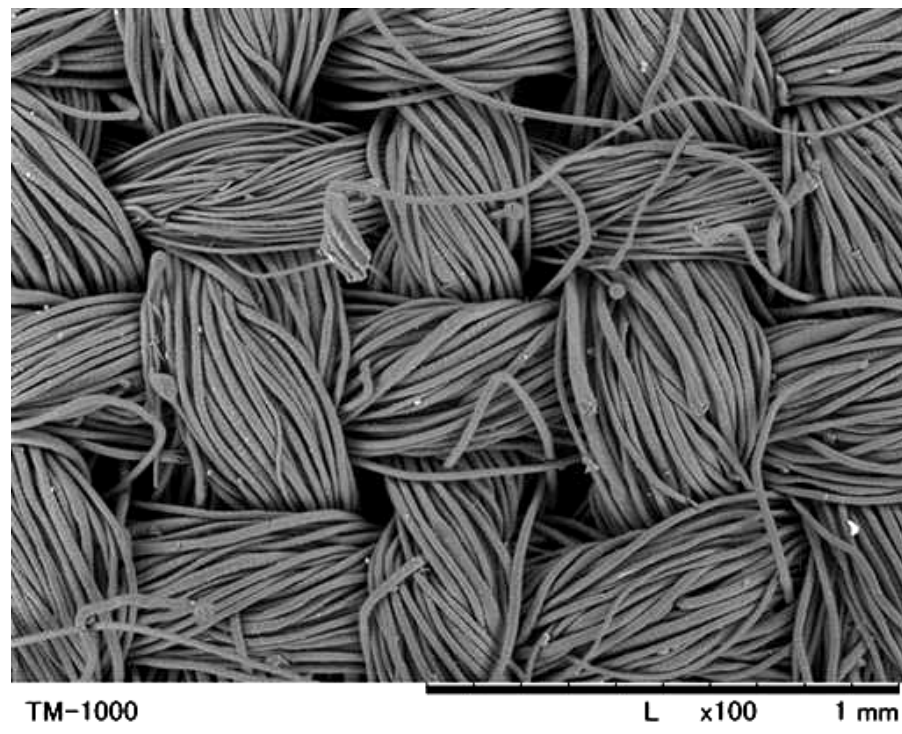
Режим подавления зарядки

Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ

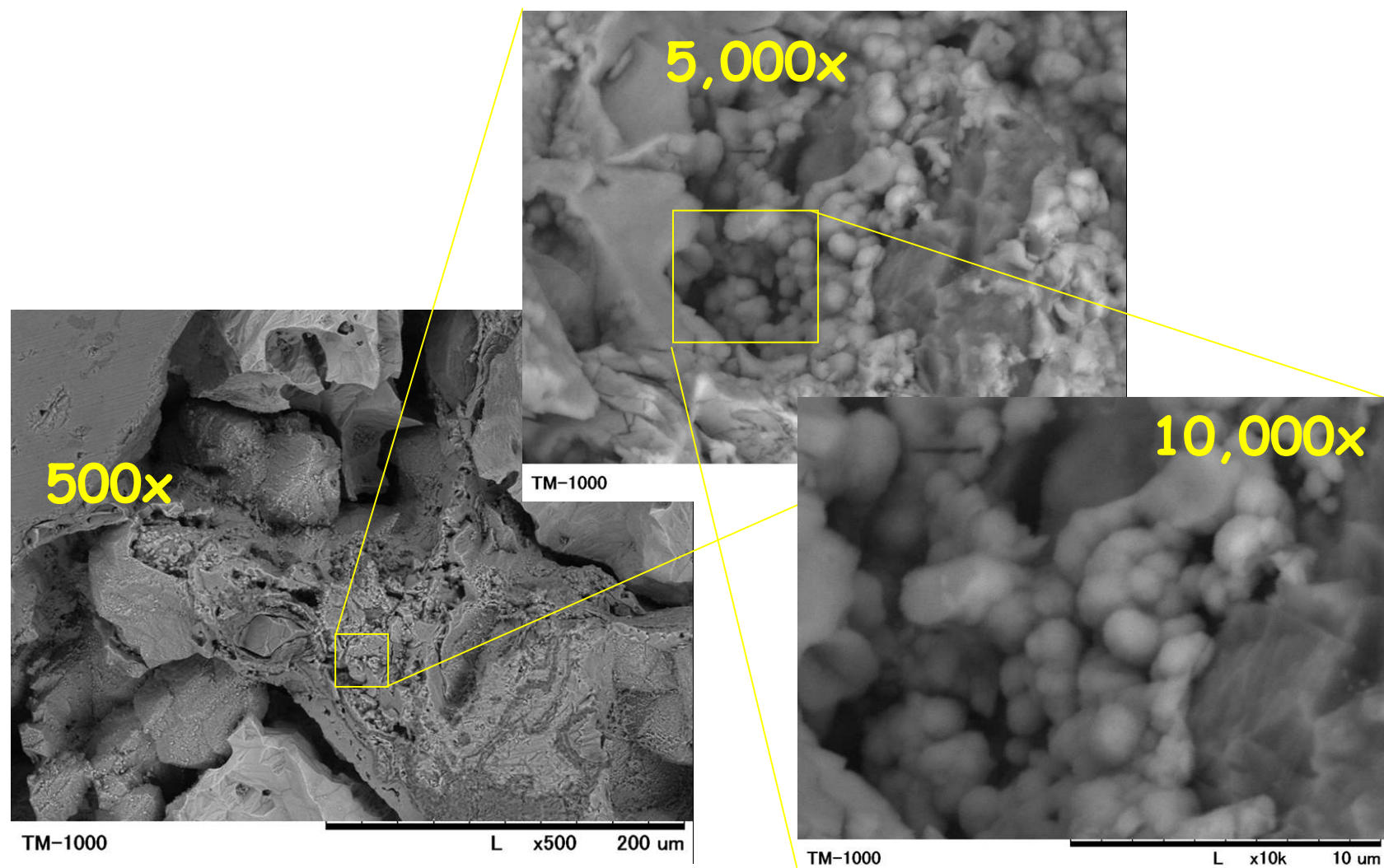


**Компонент
микроэлектронной схемы**

Ткань (толщина = 0.5-0.7 мм)



Горная порода

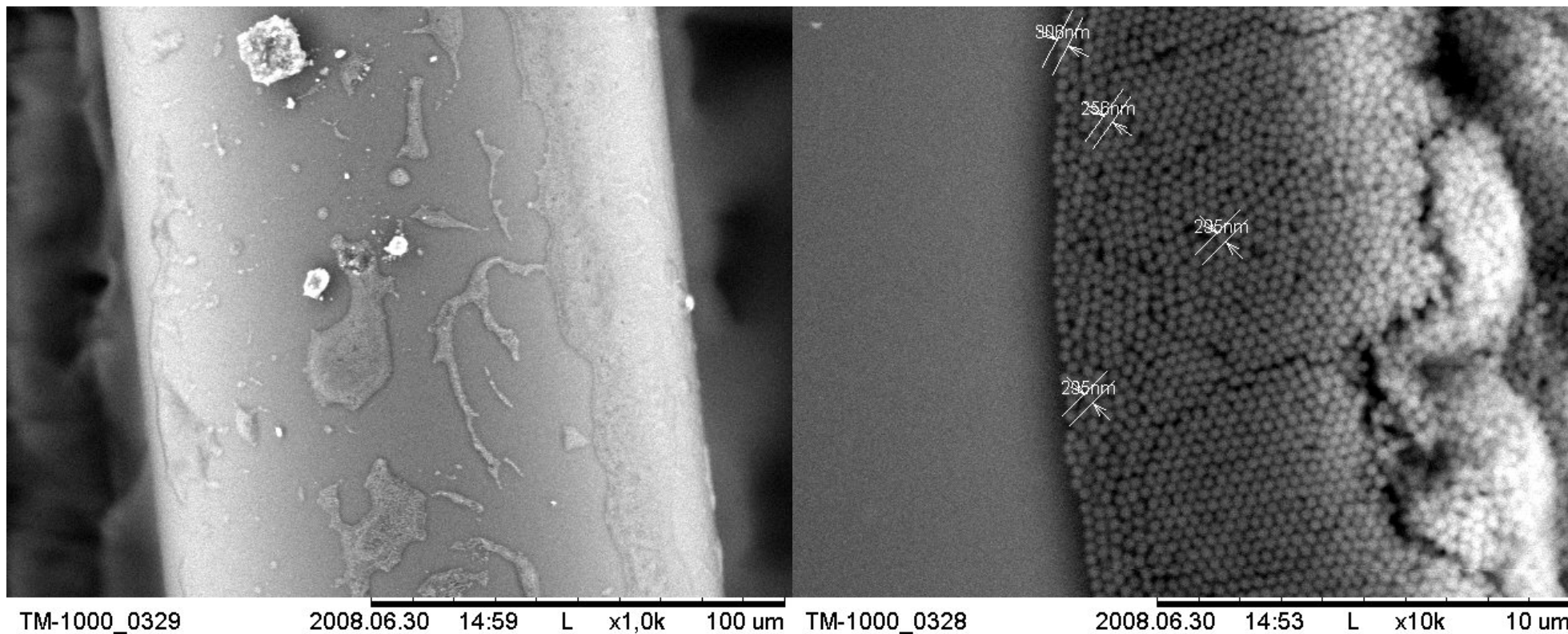


Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ

Оптоволокно, покрытое слоем оксида кремния

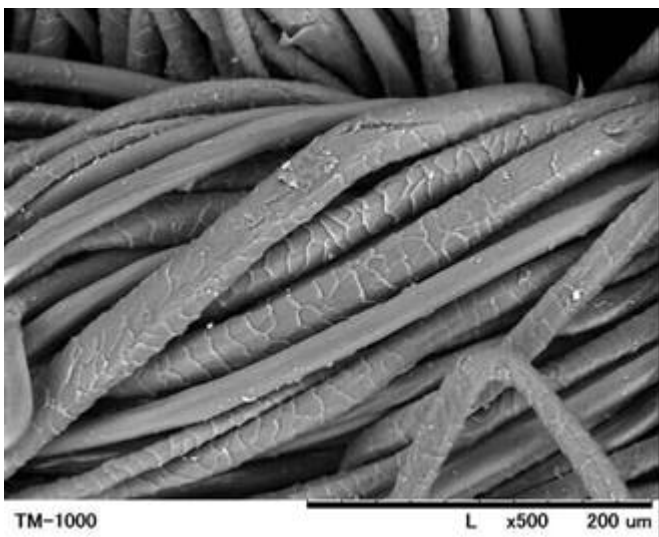
Увеличение x1000

Увеличение в x10000

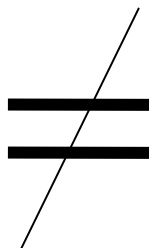


Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ

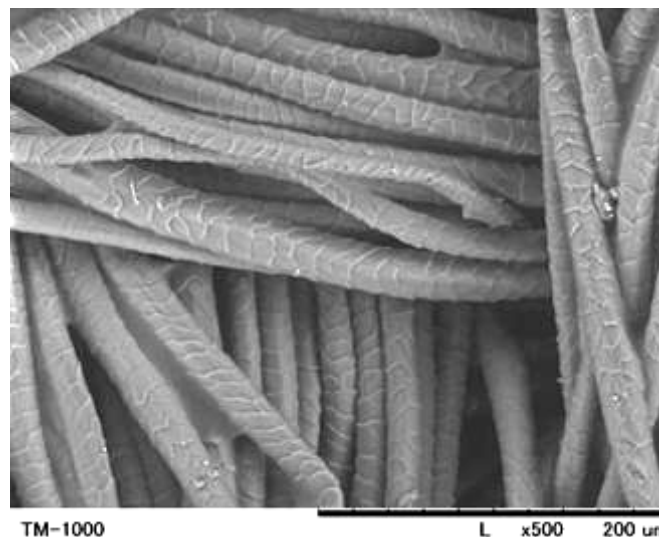
500X



50% Шерсть

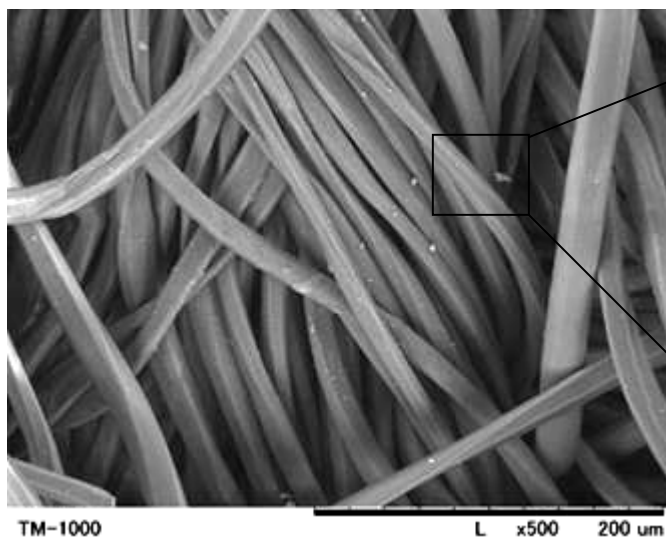


500X



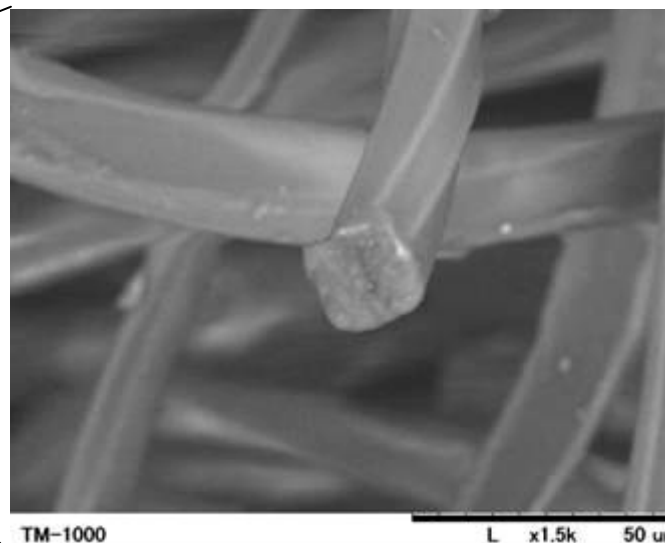
100% Шерсть

500X

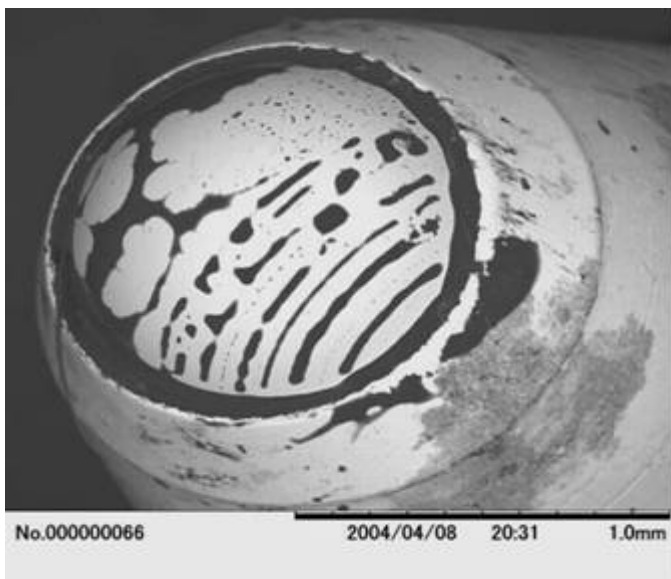


100% Акриловое волокно

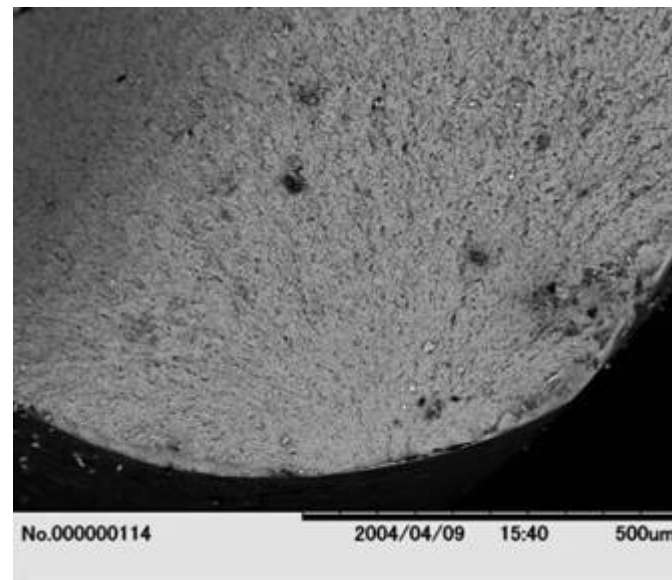
1,500X



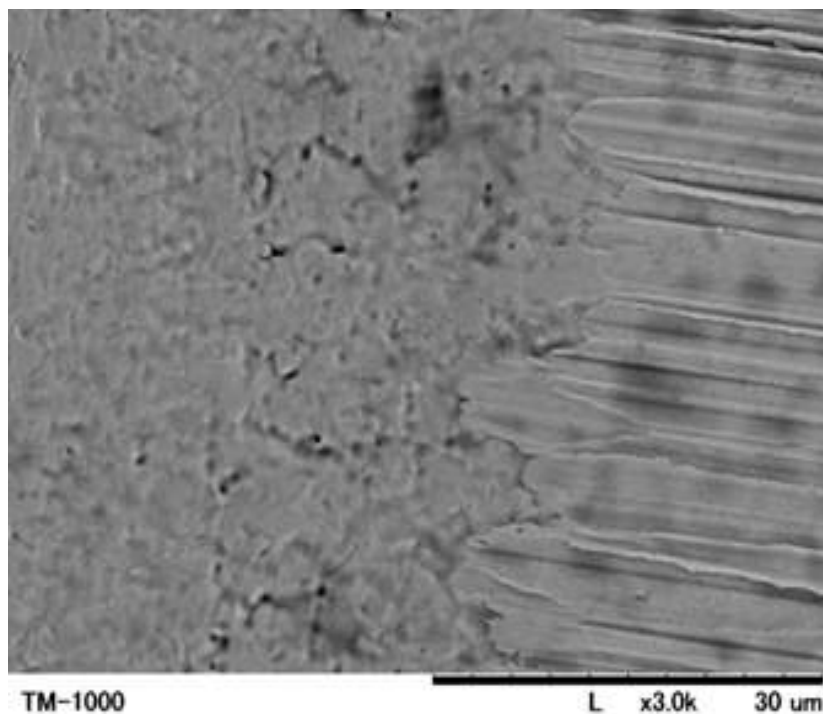
Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ



Шариковая
ручка
x50



Игла
(излом)
x100



Бритвенное лезвие
x3000

Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ

Рентгеноспектральный анализатор **SwiftED-TM EDX** изготовлен компанией Oxford Instruments Analytical Ltd. специально для микроскопа TM-1000 Hitachi HT Corporation.

Тип детектора/площадь: кремний-дрейфовый детектор/30 кв.мм

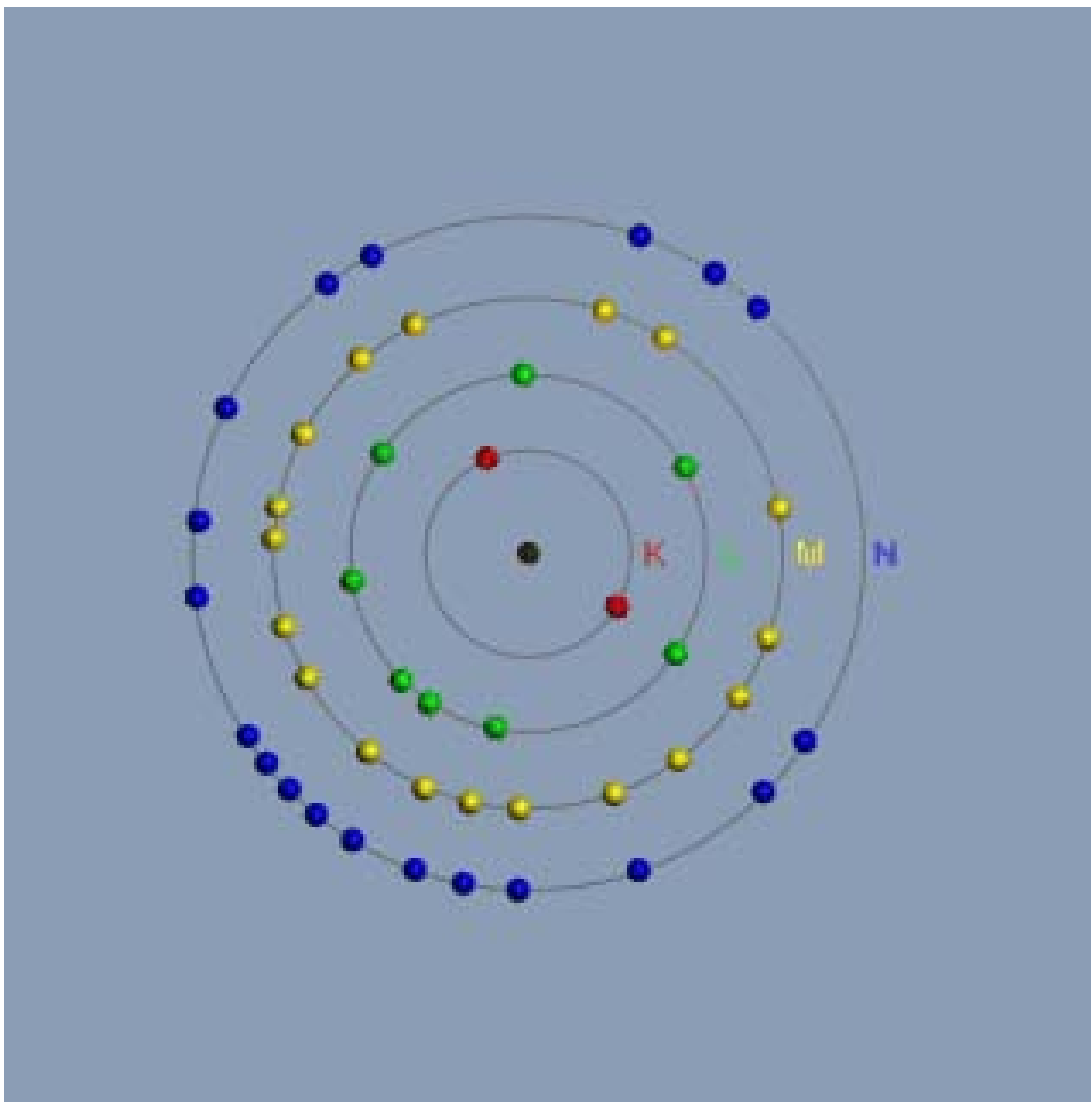
Разрешение по энергии: **165 эВ** (Cu-K α), эквивалентно 148 эВ (Mn-K α)

Диапазон определяемых элементов: **от Na (11) до U (92)**

Система охлаждения: 2-х стадийный холодильник Пельтье, не требующий применения жидкого азота и работы вентилятора

Программное обеспечение: безэталонный количественный анализ, автоматическое и ручное определение положения пиков, создание отчета для печати и экспорта в текстовый редактор.

Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ



Рентгено-флуоресцентный анализ – метод элементного анализа, основанный на взаимодействии вещества с высокоэнергетическим рентгеновским излучением, которое приводит к испусканию веществом вторичного рентгеновского излучения (рентгеновская флуоресценция). При этом атомы каждого химического элемента излучают фотоны со строго определенной энергией, которая фактически не зависит от химического строения вещества. РФА оптимален для элементного микроанализа твердых образцов.

Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ

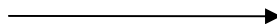
EDS детектор



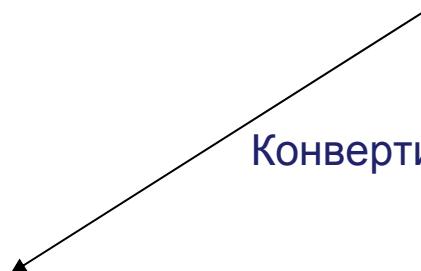
Цифровой импульсный процессор



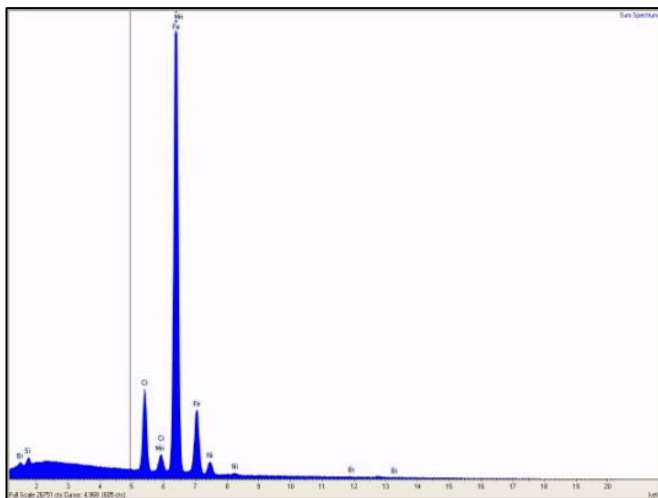
Конвертирует в электрический заряд



Конвертирует сигнал в спектр



X-ray



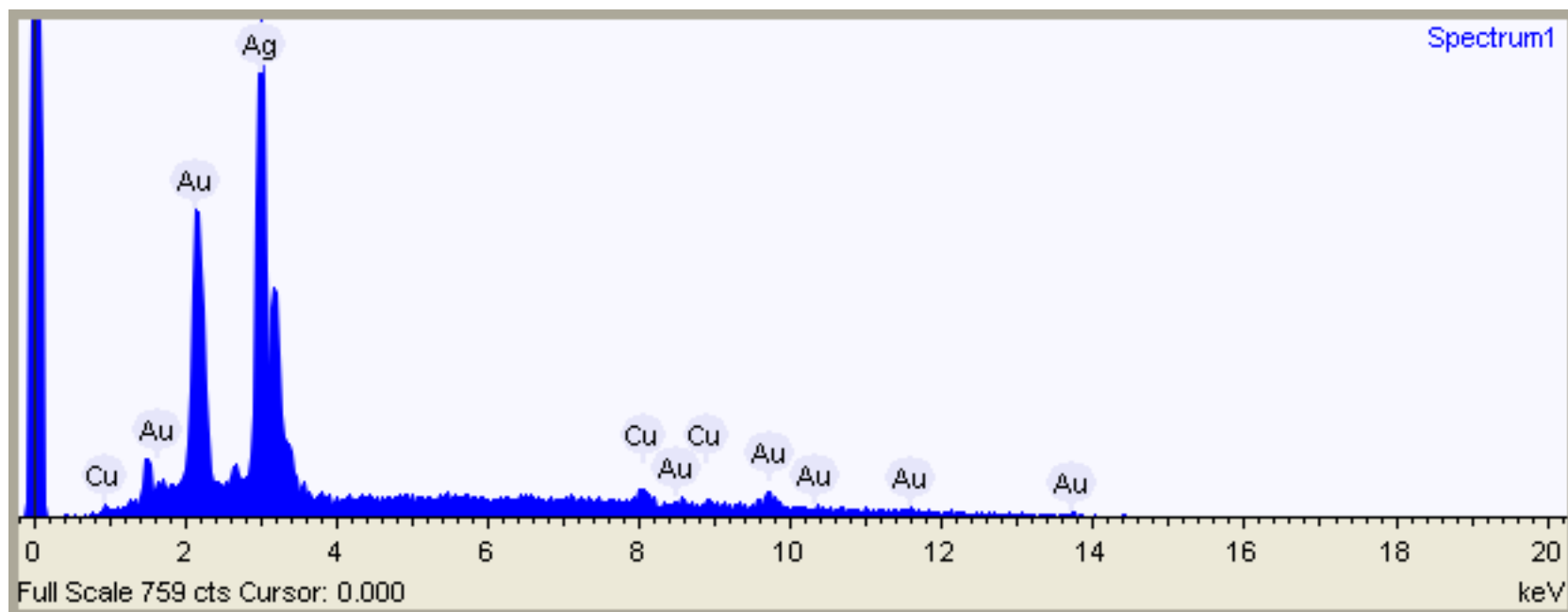
EDS спектр

Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ



Золоченая нить x120

Summary results Element	Weight %
Copper	3.6
Silver	63.5
Gold	32.9



Микроскопия и рентгено-флуоресцентный анализ

Анализ неоднородного порошка:

