

## 结合拉曼光谱和 XPS 对火山岩元素的定性分析

应用化学 金正千 1951815

实验日期：2021/12/23 星期一

室内温度及湿度：12℃ 30%

组号：F

合作者：魏立臻

**摘要：**实验小组分工合作在掌握 X 射线光电子能谱仪和拉曼光谱仪的工作原理和相关分析方法后，将两种不同来源的火山岩样品进行预处理，通过 X 射线光电子能谱法和拉曼光谱法对待测样品进行测定，结合相关软件进行数据解析，对矿石元素进行定性分析并讨论分析实验结果。在实验中充分体会小组合作带来的优越性与积极性，并针对实验现象做出思考并交流。

**关键词：**XPS；拉曼光谱；矿石元素；火山岩。

## Qualitative Analysis of Volcanic Elements by Raman Spectroscopy and XPS

JIN Zheng-Qian

(College of Chemistry and Engineering ,Tongji University ,Shanghai ,China)

**Abstract:** After mastering the working principles and related analysis methods of X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy, the experimental group preprocessed the volcanic rock samples from two different sources, measured the samples by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy, analyzed the data with related software, qualitatively analyzed the ore elements and discussed the experimental results. In the experiment, we fully realized the superiority and enthusiasm brought by group cooperation, and thought about the experimental phenomena and exchanged ideas.

**Keywords:** XPS; Raman spectrum; Sample pretreatment; Elements; Volcanic rocks(lavas).

### 0. 引言

出于对元素分析的兴趣，我最初是想通过结合元素分析的相关仪器对某些样品进行分析，以此来展开我的自主实验。在初期进行多次的文献调研<sup>[1, 2]</sup>之后，我将目标样品锁定在火山岩。对于在校学生的我来说，此类岩石来源就主要是网上的店铺了，所以我决定购买两种不同“用途”的火山岩，一类是用来做岩石标本的火山岩，另一类则是用来造景、作营养土的火山岩（信息均来自于商家说明，本实验中前者记作火山岩样品 A，后者记作火山岩样品 B），经相关元素分析方法对以上样品进行分析，探究其不同之处。在前期查阅资料文献的过程中，我发现相关文献并不多，后来偶然间发现相关英文文献中一般火山岩的名称为 lavas, 而不是 Volcanic rocks。

### 1. 实验目的

- (1) 了解和掌握 XPS、拉曼光谱基本原理、操作步骤及定性定量方法；
- (2) 了解 XPS、拉曼光谱在未知物定性鉴定上的应用；
- (3) 学会结合相关软件分析 XPS、拉曼光谱谱图；
- (4) 针对本次探究实验结果进行分析提出总结。

### 2. 实验原理

#### 2.1 关于 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱是一种使用电子谱仪测量 X-射线光子辐照时样品表面所发射出的光电子和俄歇电子能量分布的方法。XPS 是一种典型的表面分析手段。其根本原因在于：尽管 X 射线可穿透样品很深，但只有样品近表面一薄层发射出的光电子可逃逸出来。总的来说 XPS 的基本原理就是光电效应：当一束光子辐照到样品表面时，光子可以被样品中某一元素的原子轨道上的

电子所吸收，使得该电子脱离原子核的束缚，以一定的动能从原子内部发射出来，变成自由的光电子，而原子本身则变成一个激发态的离子。根据爱因斯坦光电发射定律有：

$$E_B = h\nu - E_k - W$$

其中  $E_k$  为出射的光电子动能，是测出的实验值； $h\nu$  为 X 射线源光子的能量； $E_B$  为特定原子轨道上的结合能（不同原子轨道具有不同的结合能）， $W$  为仪器功函数。

X 射线光电子能谱仪工作原理如图 1 所示。

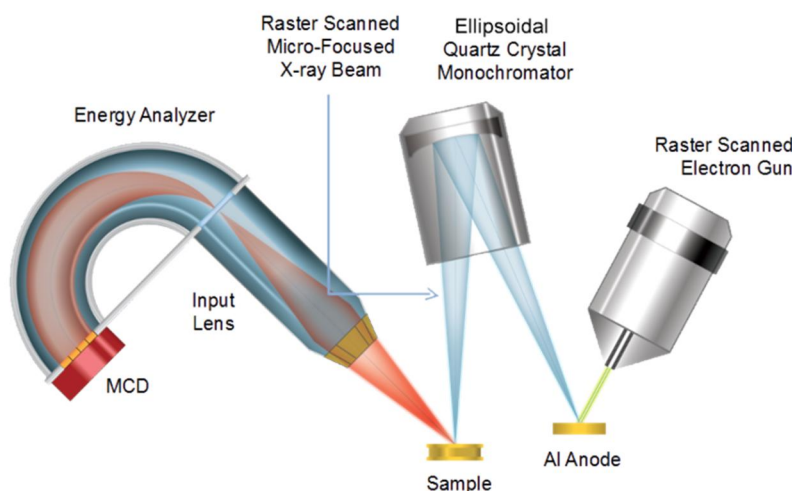


图 1-X 射线光电子能谱仪工作原理示意图<sup>[3]</sup>

XPS 测量的平均分析深度约为 5 纳米。通过扫描样品表面的微聚焦 x 射线束，可以获得空间分布信息。深度分布信息可以通过结合 XPS 测量和离子铣削（溅射）来获得，以表征薄膜结构。XPS 提供的关于表面层或薄膜结构的信息对于许多工业和研究应用非常重要，其中表面或薄膜成分在性能中起着至关重要的作用，包括：纳米材料、光伏、催化、腐蚀、粘合、电子器件和封装、磁介质、显示技术、表面处理以及用于多种应用的薄膜涂层。

XPS 通常使用 Al/Mg 双阳极 X 射线源以及 X 射线单色器作为激发源，使光电子从样品表面发射出来。电子能量分析器用于测量发射光电子的能量，一般有磁场式和静电式分析器，能谱仪 HIA 通常采用电子倍增器来测量电子数目，一般使用通道电子倍增器和通道板探测器。

## 2.2 关于 XPS 的定性分析和定量分析：

XPS 可用于定性分析以及半定量分析，一般从 XPS 图谱的峰位和峰形获得样品表面元素成分、化学态和分子结构等信息，从峰强可获得样品表面元素含量或浓度。

XPS 定性分析基本原理：原子因所处化学环境不同，其内壳层电子结合能会发生变化，这种变化在谱图上表现为谱峰的位移（化学位移）。

XPS 定量分析基本原理：经 X 射线辐照后，从样品表面出射的光电子的强度（ $I$ ，指特征峰的峰面积）与样品中该原子的浓度（ $n$ ）有线性关系，因此可以利用它进行元素的半定量分析。简单的可以表示为： $I = n \cdot S$ ， $S$  称为灵敏度因子（有经验标准常数可查）。

## 2.3 关于拉曼光谱：

拉曼光谱（Raman spectroscopy）是用来研究晶格及分子的振动模式、旋转模式和在一系统里的其他低频模式的一种分光技术。散射光与入射光之间的频率差  $\nu$  称为拉曼位移，拉曼位移与入射光频率无关，它只与散射分子本身的结构有关。当用波长比试样粒径小得多的频率为  $\nu$  的单色光照射气体、液体或透明试样时，大部分的光会按原来的方向透射，而一小部分则按不同的角度散射开来，产生散射光。散射光中除了存在入射光频率  $\nu$  外，还观察到频率为  $\nu \pm \Delta \nu$  的新成分，这种频率发生改变的现象就被称为拉曼效应。 $\nu$  即为瑞利散射，频率  $\nu + \Delta \nu$  称为拉曼散射的

斯托克斯线，频率为 $\nu - \Delta\nu$ 的称为反斯托克斯线。 $\Delta\nu$ 通常称为拉曼频移，多用散射光波长的倒数表示，计算公式为

$$\Delta\nu = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda_0}$$

式中  $\lambda$  和  $\lambda_0$  分别为散射光和入射光的波长， $\Delta\nu$  的单位为  $\text{cm}^{-1}$ 。

拉曼散射是由于分子极化率的改变而产生的（电子云发生变化）。拉曼位移取决于分子振动能级的变化，不同化学键或基团有特征的分子振动， $\Delta E$  反映了指定能级的变化，因此与之对应的拉曼位移也是特征的。这是拉曼光谱可以作为分子结构定性分析的依据。

拉曼光谱仪包含了光学显微镜、激光器、滤光器、电荷耦合元件 (CCD) 或者光电倍增管，以及计算机处理系统等，其图示如下：

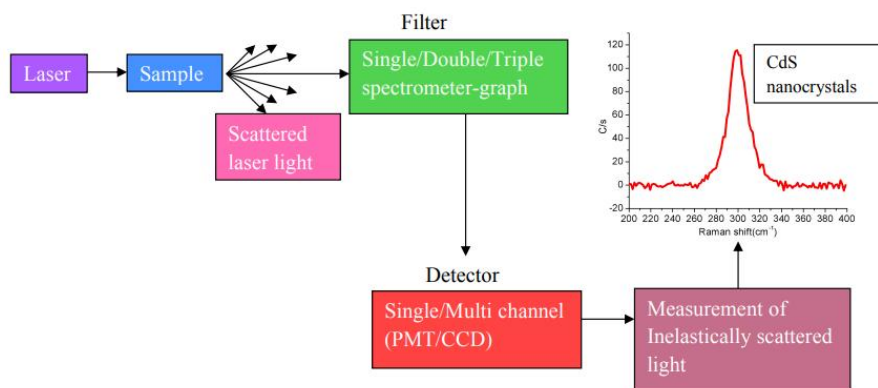


图 2-拉曼光谱仪构造<sup>[4]</sup>

### 3. 实验仪器与试剂

仪器: Kratos Axis Ultra DLD (岛津 X 射线光电子能谱仪)，显微共焦激光拉曼光谱仪 Renishaw inVia (英国雷尼绍公司)。

试剂: 火山岩。

### 4. 实验步骤

#### 4. 1XPS 测定样品:

##### 4. 1. 1 样品制备:

样品要求厚度不超过 4mm 且不能具有强磁性。本实验中, 将样品通过双面导电胶粘贴在洁净的样品架上。

##### 4. 1. 2 测试样品:

向样品处理室 (STC) 充入氮气, 伸 STC 阀门内外压强一致, 打开阀门, 放入样品, 关闭阀门抽真空。当 STC 和 SAC (分析室) 的压力都低于  $5 \times 10^{-8}$  torr 时, 将样品送入 SAC 室, 关上 STC 和 SAC 之间的阀门。将 x 射线枪打开, 并缓慢提高到预定功率 (120W)。调节自动台的位置, 将待测样品放到最佳位置 (即通过 CCTV 观察到最清晰的位置)。设置仪器的参数, 在 RealTime Display 窗口中即可看到 C1s 谱图。即在 Snapshot 模式下以 C 1s 峰面积来寻找样品的最佳高度。如果样品不导电或者荷电较为严重, 点击 Chargeneutraliser。通过 z 轴的箭头, 调节样品 Z 轴高度, 样品 C 1s 的实时谱图会随之变化, C1s 峰面积最大处即为样品最佳高度。

##### 4. 1. 3 采集样品图谱:

在 Manager 窗口中通过鼠标左键点击选择 Dataset 按钮, 在 Browse 按钮上点击打开 Dataset Name 对话框, 键入样品名, 点击 OK。用鼠标中键粘贴该对象到采集状态窗口。

在 Manager 窗口中通过鼠标左键点击选择 Acquisition 按钮, 在 Acquisition 中输入相应

参数来设定来自大面积的使用 slot（狭缝）光阑的宽谱扫描。点击 Resume , Submit 按钮进行采谱。在 Real Time Display 窗口中可以看到采集到的宽谱，用解谱软件 Proseceing 打开谱图。

采集矿石元素窄谱：宽谱完成后，根据样品具体情况，选择所需元素的区间进行窄谱高分辨扫描。点击 submit 即可自动采谱。

#### 4.1.4 测试完处理：

样品测试完成后，确认 Xray gun, Charge Neutraliser 和 Acquisition control 都处于 off 状态。确认 STC 真空小于  $5 \times 10^{-8}$  torr, 将样品取出至 STC 中, 关闭 STC 与 SAC 之间的阀门，将样品从 STC 中取出。然后上传数据文件，清理实验台。

#### 4.2 拉曼光谱仪测定样品：

##### 4.2.1 仪器的开机与校正：

依次打开激光器开关、功率开关、主机开关、显微镜开关、激光器控制软件，连接到激光器，调功率至 20mW，并打开拉曼光谱软件，仪器进行自检。然后用单晶硅对仪器进行校正。操作步骤（将单晶硅置于载物台上，用白光进行对焦（光路上 2 下 1），调节焦螺旋使白光聚焦的点面积最小，目镜中能清楚看到多边形。选择 Measurement-New-Spectral acquisition 进行设置。再调至激光光路（上 1 下 2）运行仪器，直至采集光谱结束。）在软件上查看谱图结果，若看到单晶硅的特征峰没有位于波数  $520\text{cm}^{-1}$  处，手动调整至标准特征峰位置，多次练习操作至掌握。

##### 4.2.2 测定样品的拉曼光谱：

对实验样品依次进行对应测试操作：

取少量固体于载玻片，置于显微镜载物台上，使用白光对焦（上 2 下 1），使白光光斑最小且观察到清晰的样品表面。设置实验条件，波数从  $100\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ ，时间 10 秒，再选择激光照射（上 1 下 2），点 Run 开始实验，得到拉曼光谱并保存结果。

4.2.3 实验结束后依次关闭功率开关、主机开关、显微镜开关，最后关闭激光器开关。读取有关数据图像的信息并保存记录，打扫实验台。

#### 5. 注意事项：

(1) 在测定液体样品的拉曼光谱时，让激光聚焦在溶液中，而不是聚焦在玻璃瓶上。要检测玻璃瓶其中液体的拉曼光谱，在白光聚焦为光斑时，要将载物台向上再抬升一点高度，确保激光聚焦在溶液中。

(2) 注意测定时不要倚靠桌面，以免碰到仪器或使光路偏移（尤其检测器容易被干扰）。

(3) 关闭仪器要按顺序，若直接关闭激光器开关，容易将激光器烧坏。

(4) 拉曼光谱仪光源需先预热五到十分钟，同时确保光谱仪供电稳定，实验仪器连接时确保各个连接口连接紧实，在实验的过程中不要造成较大的震动，因为光谱仪是敏感度很高的仪器，如果仪器连接是存在连接口松动的情况，也会导致实验出现误差。

(5) XPS 数据分析时，注意用污染 C 进行校正。

(6) 吹扫粘贴后的粉末样品要按一定方向，切勿使被吹扫粉末污染其他样品。

#### 6. 数据记录与处理

##### 6.1 拉曼谱图：

本实验中的火山岩在拉曼课堂初次测试时候的结果均不理想，几乎没有一点拉曼峰出现，在后续我又拿去测量，第二次结果相对而言较为良好，可以找到一些特征峰来进行深入分析，具体谱图如下：

图 3-第一次测试结果

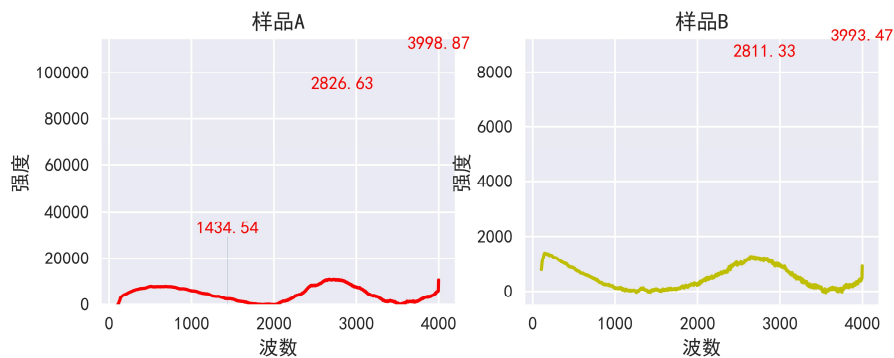
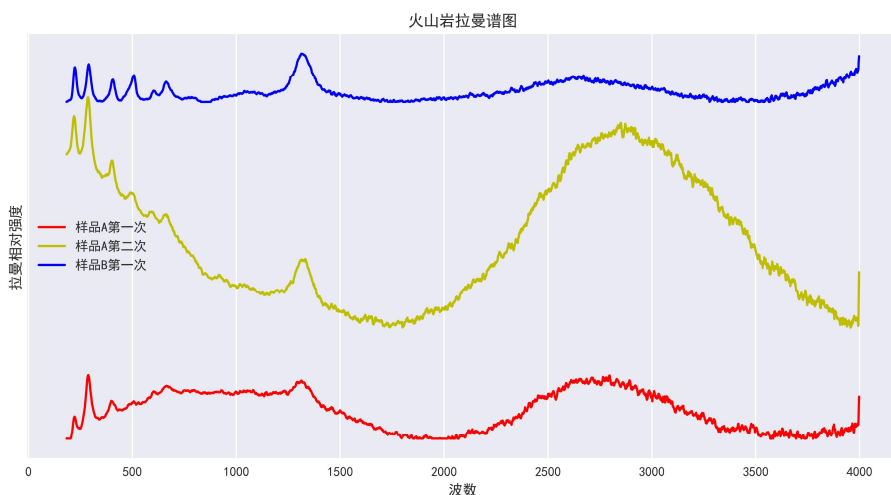


图 4-第二次火山岩拉曼图谱



6. 2XPS 结果:

图 5-样品 B（左）和花岗岩（右） XPS 谱图

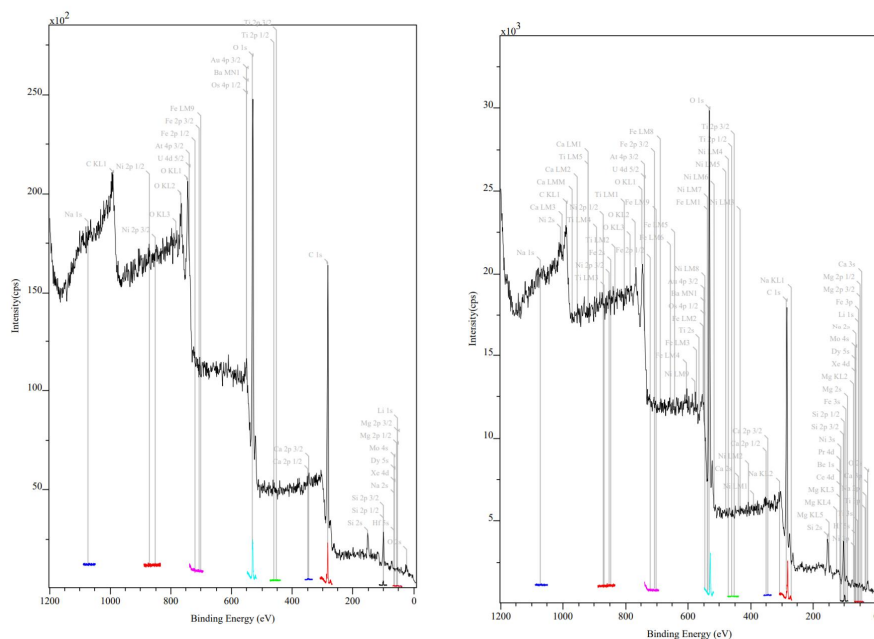


图 6-样品 B（左）和花岗岩（右）XPS 结果

Peak	Type	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Raw Area (cps eV)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %	Peak	Type	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Raw Area (cps eV)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %
Na 1s	Reg	1069.800	0.538	397.4	1.378	22.990	0.60	0.93	Na 1s	Reg	1069.400	0.253	25.0	1.378	22.990	0.04	0.06
Ni 2p	Reg	853.800	0.095	9.0	3.845	58.702	0.00	0.00	Ni 2p	Reg	853.800	0.169	0.0	3.845	58.702	0.00	0.00
Fe 2p	Reg	713.300	0.104	358.9	2.947	55.846	0.41	1.54	Fe 2p	Reg	713.300	0.157	1466.0	2.947	55.846	1.46	6.39
O 1s	Reg	529.900	2.525	7095.1	0.736	15.999	22.23	94.40	O 1s	Reg	531.800	2.758	5877.5	0.736	15.999	26.34	29.14
Ti 2p	Reg	454.800	0.113	101.5	2.098	47.878	0.16	0.51	Ti 2p	Reg	451.900	0.111	172.5	2.098	47.878	0.27	0.88
Ca 2p	Reg	344.400	0.438	140.4	1.950	40.078	0.23	0.61	Ca 2p	Reg	348.900	0.541	258.9	1.950	40.078	0.42	1.15
C 1s	Reg	282.700	1.941	5833.1	0.318	12.011	57.25	46.13	C 1s	Reg	284.500	1.901	5136.8	0.318	12.011	49.75	41.31
Si 2p	Reg	101.000	2.474	931.6	0.371	28.086	7.52	14.16	Si 2p	Reg	102.100	2.143	509.5	0.371	28.086	4.05	7.87
Mg 2p	Reg	49.900	0.138	36.7	0.168	24.312	0.45	1.07	Mg 2p	Reg	53.500	0.362	228.1	0.168	24.312	4.01	6.74
Li 1s	Reg	53.100	0.206	8.8	0.028	6.942	0.94	0.44	Li 1s	Reg	55.100	0.258	127.5	0.028	6.942	13.46	6.46

说明：买来的岩石标本盒里面的火山岩和花岗岩的位置和标签不对应，送样时就检测了样本 B 和花岗岩的数据，样本 A31 日（18 号送样）才会出结果。

从两组数据比较来看，火山岩和花岗岩的元素含量中除了碳和氧比较多是共同之处外，二者的硅和铁含量相差较明显。

## 7. 实验结果分析

7.1 拉曼实验总结原因：个人方面，第一次接触仪器时不够熟练，对焦有较大误差，参数设置也不够合理（激光功率等因素）；样品方面，岩石本身结构就是密集多孔的，含有的无机盐氧化物占比极少，不容易进行较为精确的测量，反应在谱图上就是拉曼强度过小，加之噪声水平和色散等因素的影响，所以谱图上更加难以提取有效信息。

查阅参考文献分析得：较强的 1313 峰是碳的 D 带，222、288、405、609 处的特征峰属于  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  [5]，对比总结来说，样品 A 有 222、288、405、1313 四处特征峰，样品 B 有 222、288、405、1313 外加 609 处五处特征峰，不同的是样品 B 在波数为  $609\text{cm}^{-1}$  处相较更为明显。

### 7.2 误差分析：

- ①对焦有误差，固体为多孔结构（综合岩石形成历程考虑）。
- ②样品不够纯净，可能因氧化等原因而含有一些杂质。
- ③激光功率不够合适。
- ④温度和压力等环境条件不够稳定。
- ⑤样品预处理时沾染杂质。
- ⑥样品测试部位选取具有偶然因素。
- ⑦XPS 仪器腔体内可能含有杂质（气体等）污染样品或者样品架上含有杂质使得样品表面污染。

### 7.3 实验可以改进的地方：



由于部分样品拉曼信号较弱，为了提高信噪比，可将多次扫描数据进行加和，一定程度上减少误差。

## 8. 思考与讨论

8.1 火山岩和普通石头主要有以下区别，可以通过以下方式来判断：

①形成的原因不一样：火山岩是火山爆发后形成的多孔形石材，火山喷发时喷发出来的岩浆有气体渣、固体岩浆，结晶石材，温度和压力迅速下降，发生了化学和物理变化，所以岩浆就变成了火山岩；普通石头一般是由大岩体遇外力而脱落下来的小型岩体，多依附于大岩体表面，一般成块状或椭圆形，外表有的粗糙，有的光滑，质地坚固、脆硬。

②组成成分一样：火山岩含有大量硅、钾、钠、铁、镁、26种矿物元素，以及铜、锌、铬、镍、锰等物质；普通石头一般由碳酸钙和二氧化硅组成。

③用途不一样：火山岩石质坚硬，可用以生产出超薄型石板材，经表面精磨后光泽度可达85度以上，色泽光亮纯正，外观典雅庄重，广泛用于各种建筑外墙装饰及市政道路广场、住宅小区的地面铺装；普通石头在现代生活中最重要的用途就是混凝土，制造水泥乃至用水泥、砂子、卵石或碎石配制混凝土都是石头。

8.2 拉曼光谱优越性：

①具有快速、简单、可重复、且更重等优越性，它无需样品准备，样品可直接通过光纤探头或者通过玻璃、石英、和光纤测量。

②由于水的拉曼散射很微弱，拉曼光谱是研究水溶液中的生物样品和化学化合物的理想工具。

③拉曼一次可以同时覆盖40-4000波数的区间，可对有机物及无机物进行分析。

④拉曼光谱谱峰清晰尖锐，更适合定量研究、数据库搜索、以及运用差异分析进行定性研究。在化学结构分析中，独立的拉曼区间的强度可以和功能集团的数量相关。

8.3 从网上了解到关于硬X射线光电子能谱（HAXPES）技术与应用<sup>[6]</sup>：

传统的XPS采用软X射线作为激发源，通常为Al K $\alpha$ （能量为1486.6eV）或者Mg K $\alpha$ （能量为1253.6eV），其分析深度一般是10nm左右，对于更深范围内的元素化学信息，通常只能借助离子刻蚀的方法来获得，但其不利因素是会引起材料表面化学结构的改变。而HAXPES技术采用更高能量的硬X射线为激发源（如Cr K $\alpha$ ，能量为5414.9eV，或者同步辐射源）可以获取数倍于常规XPS分析深度范围内的化学信息，大大减弱了来自表面污染层的干扰，同时通过检测元素更接近芯能级的光电子信号可以对材料界面层进行无损剖析，这对于固体材料表、界面化学分析是一个非常重要的应用。

8.4 讨论：

结合课程《波谱解析》和《仪器分析》，在本次实验中我深刻体会到了通过仪器利用波谱法来对物质进行定量分析和定性分析，从测试前的分析预测到测试过程中的样品处理，包括压片等等操作，以及测试结果出来后对于图谱的分析，整个实验过程十分有趣，充满着挑战，完成实验也给我带来一丝成就感，实验的每一部都含有很多学问，有很多角落都需要探究，弄明白。随着科技不断进步，各种新颖、多功能的新型材料不断涌现，相信这也会刺激仪器分析行业进步，对于波谱仪器来说更是提出了更高的要求，还有更多先进的技术还需要得到快速的应用与发展。

再结合课程《化学信息学》对拉曼信号进行绘图及处理时，我还在网上查阅相关资料，惊喜地发现了相关的科学数据分析的Python函数库——Baselineremoval，除了课堂所学知识，我还可以结合所学将其应用于本次实验的拉曼信号处理。探索给我带来了积极的影响，自己发掘知识所带来的快乐让我经久难忘，这同时也再次让我感受到了资源检索利用能力的重要性。互联网时代俨然不同于前人教授们读大学时的上个世纪，信息资源像是漫天飘扬的纸屑一样散布于互联网的各个角落，但对于其使用者来说，信息资源又像是雪花一般尺璧寸阴、珍贵难得。

实际在查询文献过程中，我发现发表在高端期刊上的文献中作者绘制各样品的拉曼谱图是呈现在一整个图片中的，具体如下：

图 7

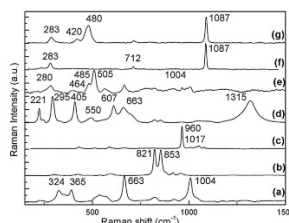
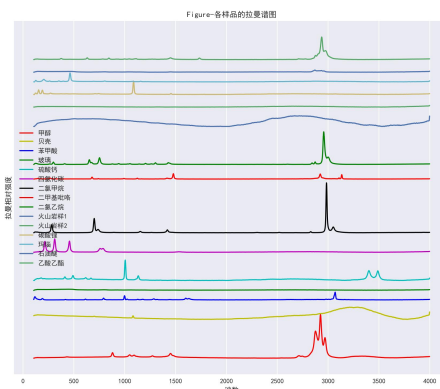


Figure 2. Raman spectra of the main phases recorded on the Arenas Negras volcano: (a) pyroxene, (b) forsterite, (c) apatite, (d) hematite, (e) plagioclases, (f) calcite and (g) zeolite + calcite.

我觉得这样充分利用了排版空间布局，又详细地、充分地呈现相关样品信息，必要时还利于样品间的比较，所以我利用 Python 也效仿绘制了关于拉曼实验的样品拉曼谱图：

图 8



但是如此一来，该图具有了上述优点，同时还存在明显的缺点：部分峰峰型弱化不明显，可能会带来误差。

虽然结果并不是十分令人满意，但探究过后还是有收获的，大量学生、研究学者都是通过谱图提取信息，展示结果不是简简单单地绘图表示出来就可以，这更是艺术，如何利于观者更快捷、直观地提取有效信息也是值得研究的学问，甚至可以结合其他手段体现出图中蕴含的信息，例如某种对比。

### 8.5 体会：

这学期报告分析绘图都是使用 Python，没有使用之前的 Excel 和 origin，这样的目的是一方面能够完美地结合课程《化学信息学》，结合相关分析方法来处理数据，另一方面，这也与我兴趣相符合，在实践中学习 Python 这门语言，绘图和利用算法处理数据时不会的就去网上查，有百度的也有相关文献和网站的，我冲破谱图如何加数据标签、如何对数据进行线性模拟等等困难，在遇到困难时寻找方法解决困难，这样的话我学习到的知识会更加牢固且印象深刻。虽然这样花费了大量的时间在绘制谱图上，利用别人写完一整个报告的时间来绘制几张图，但我更为欣喜的是我能够脚踏实地，在课内课外都收获颇丰！

### 参考文献

- [1] 颜世永, 陈勇, & 周瑶琪. (2003). 高温下火山岩造岩矿物的激光拉曼光谱研究. In 第十二届全国光散射学术会议论文摘要集.
- [2] 陈勇, 周瑶琪, & 李滨阳. (2002). CO<sub>2</sub> 的拉曼特征及其在火山岩包裹体内压求取中的应用. 全国包裹体及地质流体学术研讨会论文摘要.
- [3] 图片来源: <https://www.phl.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>
- [4] 图片来源: [https://www.rrcat.gov.in/technology/laser/lpas/raman\\_nano.html](https://www.rrcat.gov.in/technology/laser/lpas/raman_nano.html)



- [5] Wang, Liquan & Lu, Xuegang & Han, C. & Lu, Ruie & Yang, Sen & Song, Xiaoping. (2014). Electrospun hollow cage-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres: Synthesis, formation mechanism, and morphology-preserved conversion to Fe nanostructures. CrystEngComm. 16. 10.1039/C4CE01485E.
- [6] 杨盈莹. (2016). 硬 X 射线光电电子能谱 (HAXPES). 国外科技新书评介, (12), 21-22.