

LIGHT. PRECISION. ANALYTICS



CORALIS

Combined Raman LIBS System

拉曼&激光诱导击穿光谱联用系统



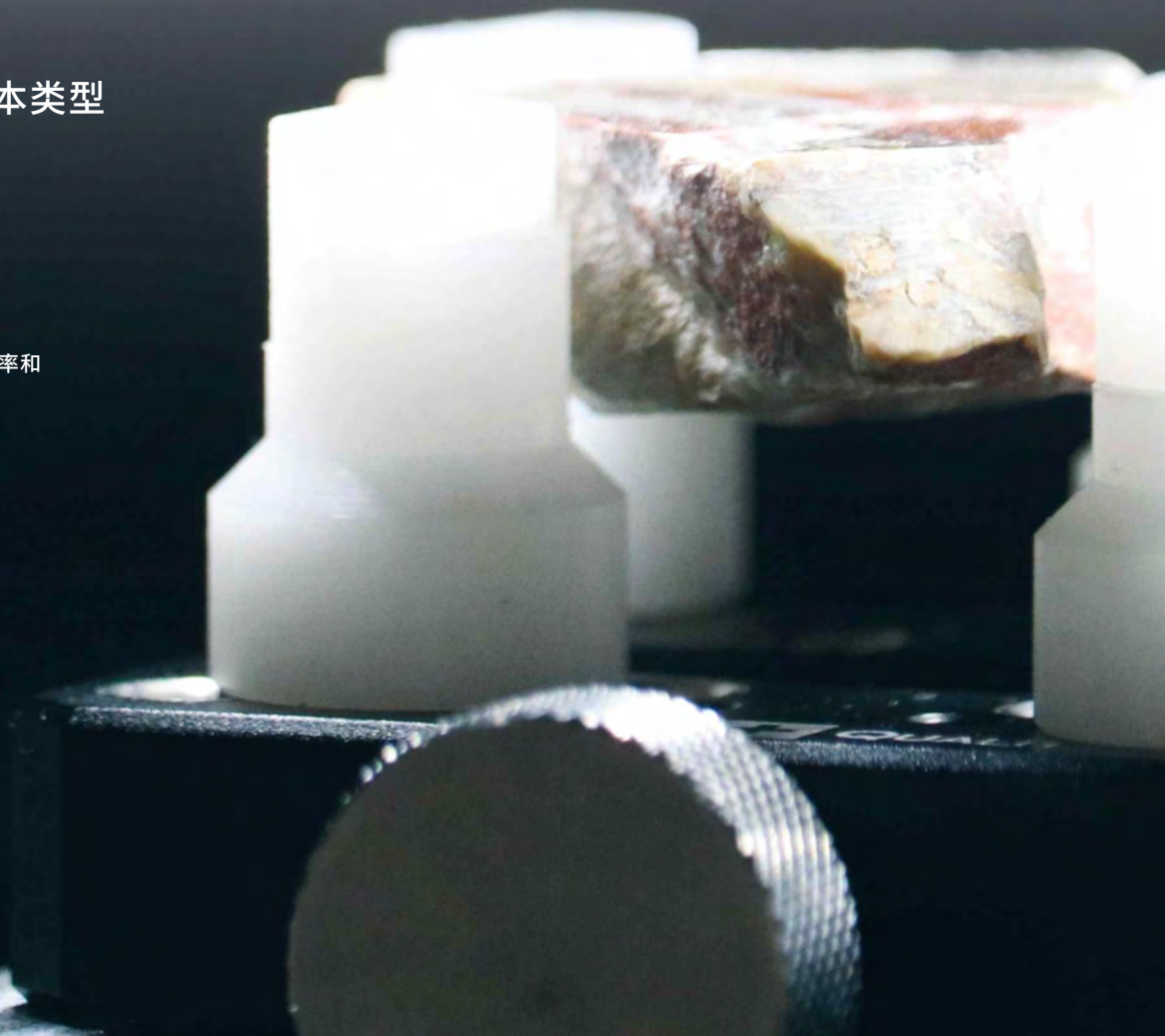
CORALIS

Combined Raman LIBS System

CORALIS系统结合了LIBS和RAMAN这两种高度互补的光谱技术，提供了前所未有的分子结构&元素成份探测联用方案。该联用方案使得我们可以精确地测定同一样品上同一个空间点的元素组成及分子结构。通过CORALIS，我们可以对样本进行单点位，多点位的元素成份，分子结构探测、测量，并且在CORALIS高质量“显微”成像条件下可进行大面积的元素成份、分子成份MAPPING (通过对样本面扫描分析元素成份，分子结构形成元素地图，分子地图) 以对样本元素、分子成份分布进行“面扫预筛”。CORALIS的LIBS及RAMAN探测能力可以分别或顺序应用于固体样本或液体样本。LIBS本身所具备的样本微区烧蚀能力使CORALIS非常适合“深度分辨”的样本厚度方向纵向成份分析，如薄膜膜层分析。作为CORALIS的核心部件——独特的双翼中阶梯光谱仪为其提供了无可匹敌的光谱探测性能：超高光谱分辨率，超宽免扫描光谱直拍探测范围及高光通量（探测灵敏度）。鲁棒级坚固的仪器舱室设计及内部集成的联锁电路确保内部已安装部件、元件的安全稳定及仪器本身的坚固耐用，与此同时确保了使用者的操作安全（激光安全）。高精度的元素成份，分子结构的探测、分析系统，及精确成像系统的卓越组合使CORALIS 为诸多应用领域提供了前所未有的探索可能：例如技术清洁度检测、法医、地质勘探，生命科学，环保，材料科学，新型电池研发。

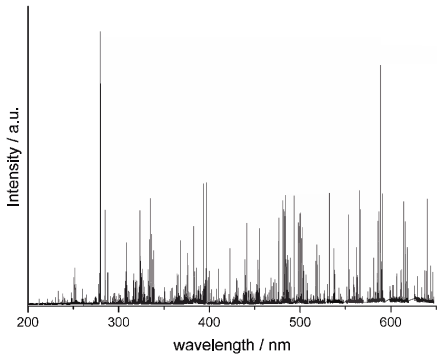
可被测量分析的样本类型

- 固体和液体
- 颗粒（自动颗粒分析）
- 表面平坦或粗糙不平的样本
- 可接受尺寸Ø 50mm的样本
- Ø 10µm Raman 探测空间分辨率和
Ø 20µm LIBS探测空间分辨率

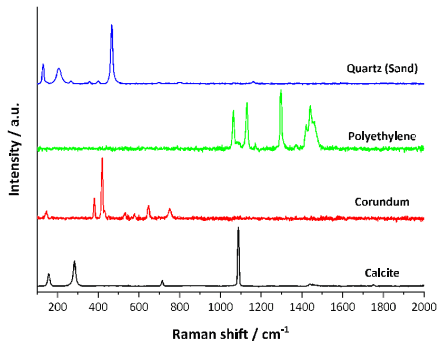


CORALIS的应用场合

- 样品的元素及分子结构组份分析
- 痕量元素定量分析
- 未知样品的材质分类
- 样本的纵向剖面的分层结构分析
- 聚类分析
- 元素分布的深度分辨
- 技术清洁度分析, 包括颗粒大小分析



Exemplary LIBS spectrum.



Exemplary Raman spectra of particles from different materials.

拉曼和LIBS, 两种互补的研究方法

激光诱导击穿光谱(LIBS)利用激光烧蚀样本随后(百纳秒至微秒时间尺度)产生的等离子体的原子发射谱线进行元素分析。聚焦于样品表面的短脉冲激光辐射会导致纳秒级时间尺度内样本的微米级空间尺度的微区局部被加热至10,000K, 甚至更高, 焦点处的微区物质被瞬时离子化, 产生激光诱导等离子体, 而该等离子体正是由被烧蚀材料的原子和离子组成。对特征原子谱线和离子发射谱线进行光谱分析可以测定样品的元素组成。激光烧蚀是目前唯一的一种可以直接从任何材料(固体、液体、气体)中取样, 而不需要样品制备的元素分析方法。

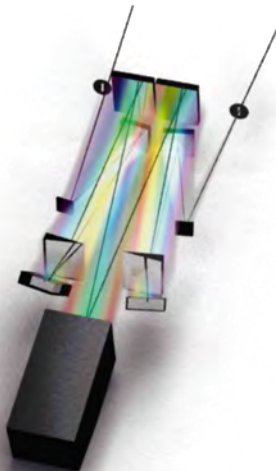
在拉曼光谱中, 通过检测来自样品的非弹性散射光来获取分子结构的信息, 在世界各地的科学研究及工业生产中广泛应用于各种特殊材料的分子组成分析。激光诱导击穿光谱学(LIBS)和拉曼光谱学的结合可以获得关于元素以及分子组成或样品的晶体结构的信息。微米级激光聚焦(取样)光斑(拉曼约为10 μ m, LIBS约为20 μ m)与高精度电动位移台的结合使我们可以获得极佳的样本测量空间分辨率。

- 一种仪器集成两种分析手段
- 样本上同一空间点上得到交叉互补的组份信息
- 无接触, 几乎无损检测
- 空间分辨、深度分辨物质成份分析

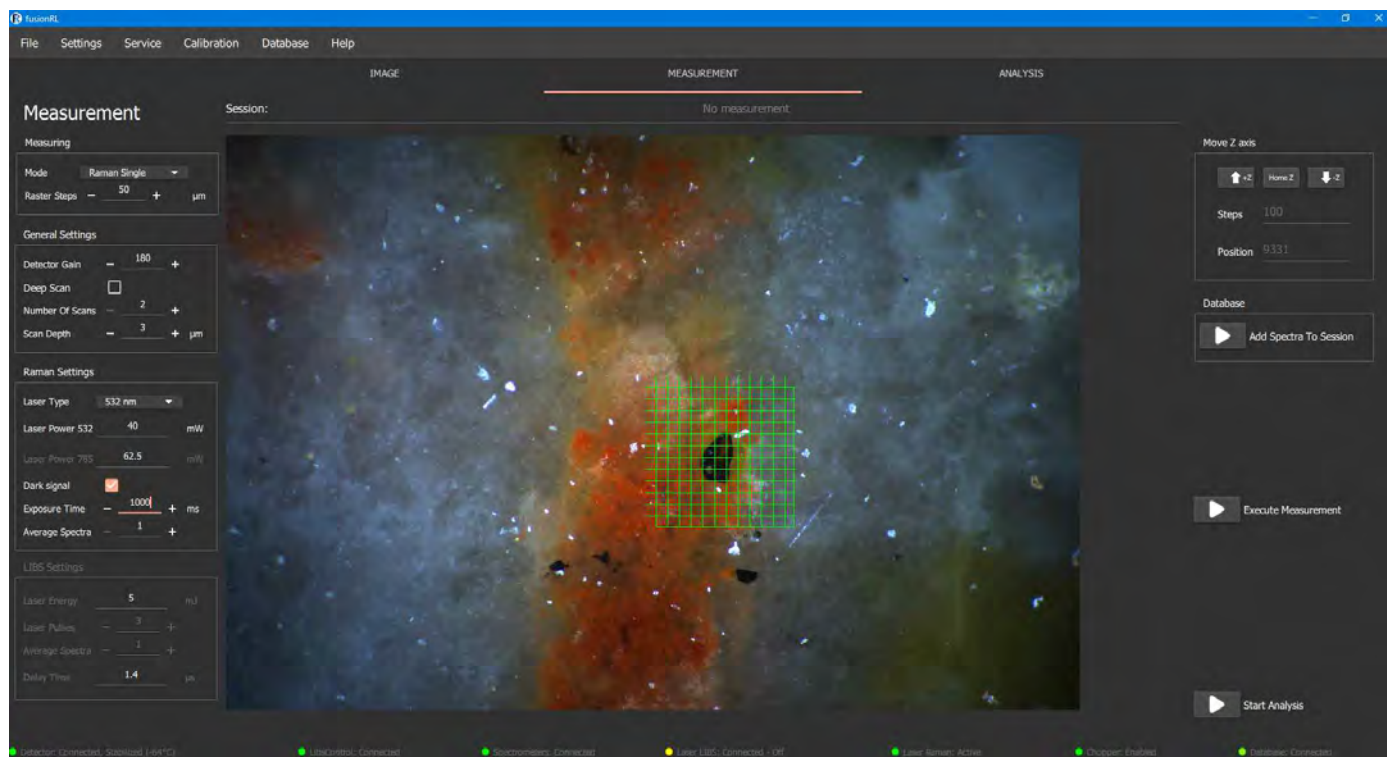
关键技术:(免扫描)超宽免扫描光谱直拍能力&超高光谱分辨率……

以独特的双翼中阶梯光谱仪为核心部件, 能够提供无与伦比的高分辨率、(免扫描)超宽范围宽光谱直拍和超高光通量。它结合了两个单独的ARYELLE 400光谱仪, 在一个紧凑的外壳中交替曝光一个共享的探测器——这是一个具有非常高光谱分辨率兼顾超宽免扫描光谱探测范围的低成本解决方案。ARYELLE-Butterfly光谱仪的每个“翼”都有一个孔径f/10焦长400mm的中阶梯色散光路。两个色散单元均由中阶梯光栅、棱镜、超高精度成像光学和入口狭缝组成。宽带紫外高反射率镀膜的全光路高反非球面反射光路完美矫正了系统的色差, 球差, 为光学系统提供了极高的色散能力, 传输效率及光谱聚焦成像精度, 先进的光机系统设计使系统具备极佳的机械稳定性及热稳定性, 并具备软件智能补偿能力; 系统通过内建的Hg(或HgAr)标准光谱灯实现全自动波长标定。

- 超高光谱分辨率
- 针对LIBS及RAMAN分别优化的光谱探测范围
- 高光通量光路设计带来了极佳的探测灵敏度
- 免扫描超宽同步光谱探测范围



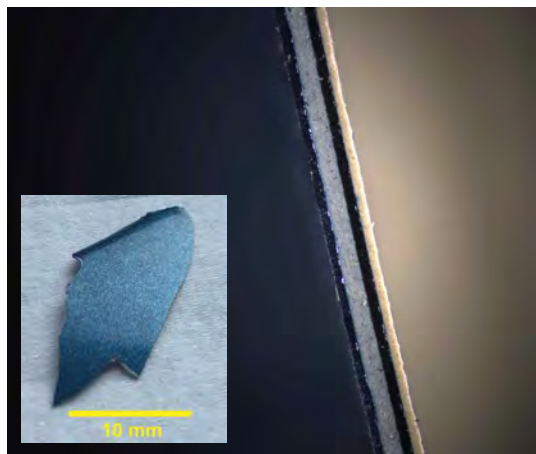
Optical beam path of the two-wing echelle spectrometer.



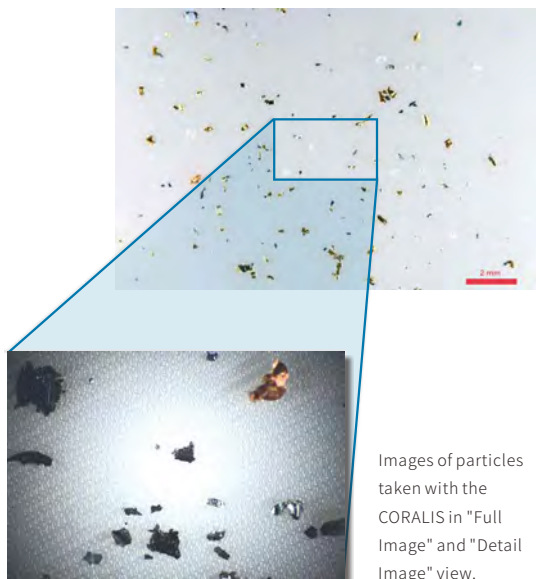
User interface of the operating and evaluation software FusionRL.

直观的仪器操作和易用的样品操控…

CORALIS仪器配备了对用户友好的软件FusionRL,用于用户与仪器的交互以及基本的自动化数据分析。无论是手动模式还是自动模式,所有功能都可方便灵活的使用。CORALIS提供了两种观察模式:高解析度全景(10x)模式及高倍率特写模式(80x),利用两个针对LIBS&RAMAN应用特别设计的耐受强激光的DUV~NIR全光谱反射式物镜配合一个6M像素的自动CMOS相机实现宽视野/高倍率的高质量显微成像自动切换。高精度三维精密位移台确保了样品定位的精确可靠。FusionRL集成成像分析算法提供自动颗粒识别以及颗粒大小、尺寸分布的测量、计数及统计。在CORALIS经过严格标定的高精度成像条件下,用户通过简单的鼠标操作(单点敲击或矩形区域划定)即可便捷的定义样本上感兴趣的空间点或矩形区域,FusionRL可以在预定的空间点或者区域内自动完成用户指定的测量(元素,分子,颗粒统计)工作。或者用户可以简单的定义基于相对坐标的特定sampling pattern,让FusionRL根据该sampling pattern自动完成测量工作。结合CORALIS的深度扫描(depth scan)能力,CORALIS几乎可以为真正的样本三维元素及分子组份研究提供无尽的可能。FusionRL提供6种基本的测量模式可供用户自由选择:单次或连续的LIBS或者RAMAN检测,对同一空间点或区域的LIBS-RAMAN或RAMAN-LIBS交替检测;在FusionRL中定义了相关测试参数后,(分子、元素、颗粒统计)检测将被FusionRL自动执行。FusionRL使LIBS&RAMAN检测相关操作变得前所未有的简单便捷,FusionRL提供了丰富便捷的实用功能及潜在的扩展能力。

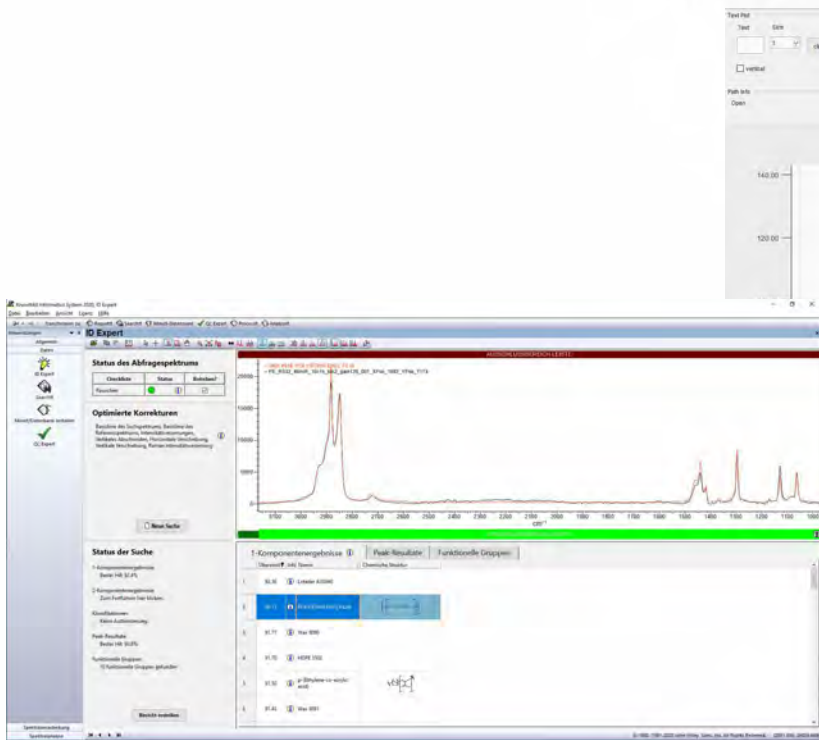


Micrographs of automotive paint samples taken with the CORALIS.

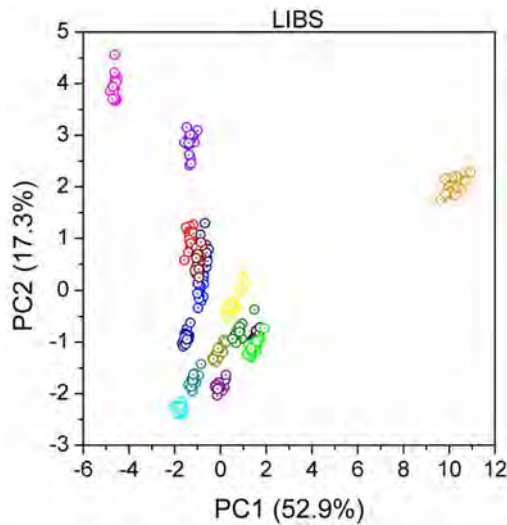


Images of particles taken with the CORALIS in "Full Image" and "Detail Image" view.

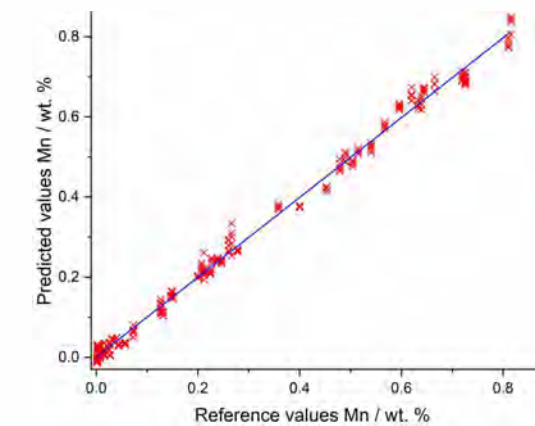
- 直观易用的软件向导覆盖"样本成像-测量-显微-分析"每个环节。
- 微米精度样本定位
- 提供10x及80x两个级别放大倍率的高质量样本成像
- 自动颗粒识别测量



Comparison with the KnowItAll database allows identification based on measured Raman spectra.



PCA analysis of LIBS spectra for differentiation of samples.



Calibration curve of Mn for quantitative analysis with LIBS.

高端数据分析…

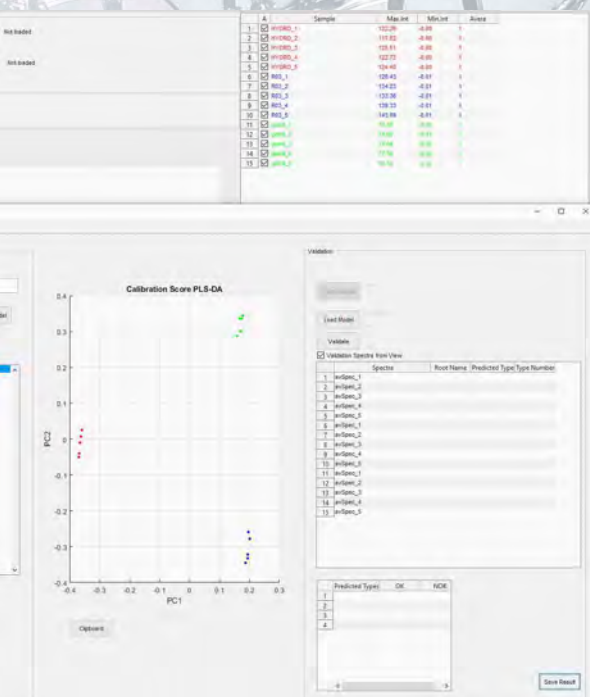
除了仪器操作外，FusionRL还集成了多种数据分析手段。一种简单而常见的方法是通过将观测到的实测LIBS发射谱线与NIST发射光谱数据库中的光谱数据进行比较来识别产生LIBS光谱的被侵蚀的微区样本所对应的元素种类。对于RAMAN测量来说，FusionRL提供了丰富的谱线比对参考数据，除了RUFF数据库外，FusionRL还提供数据交流界面友好的著名Wiley数据库KnowItAll®，KnowItAll®提供了业界最大的RAMAN光谱库，FusionRL用户拥有利用该数据库进行数据处理，数据识别，及报告生成的相关权限。

此外，FusionRL还提供了多种单变量和多变量分析方法，如PCA、PLS-DA、聚类分析或PLS回归等，这些工具为用户建立各种材料定量分析的定标算法（如，铝合金，钢铁……），材料化学组份分析的分类模型……提供了丰富实用的手段。

与单一技术相比，RAMAN和LIBS的双剑合璧显著提高了对未知样品检测的识别率。此外，基于智能数据融合的全新策略，Coralis提供的基于LIBS&RAMAN联用技术所获得Fusion光谱数据的信息增值远大于LIBS光谱信息与RAMAN光谱信息的简单相加。

最后，所有的仪器设置、测量参数的设定及最终测量结果都将在一个自动生成的报表里详尽阐述。

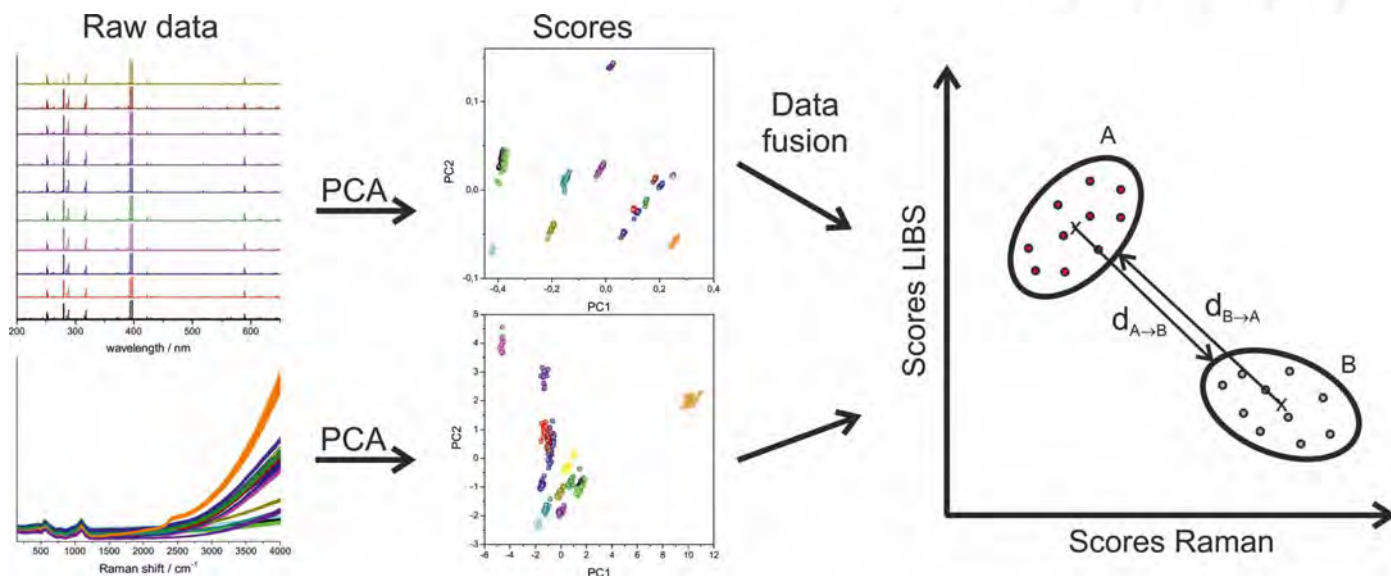
- 元素和分子/结构鉴定
- 材料分类
- 定量元素分析
- 资源极为丰富的拉曼参考光谱数据库
- LIBS-Raman-data数据融合
- 可预先定义的或用户干预控制的数据处理工具可供选择



Classification of LIBS spectra with PLS-DA.

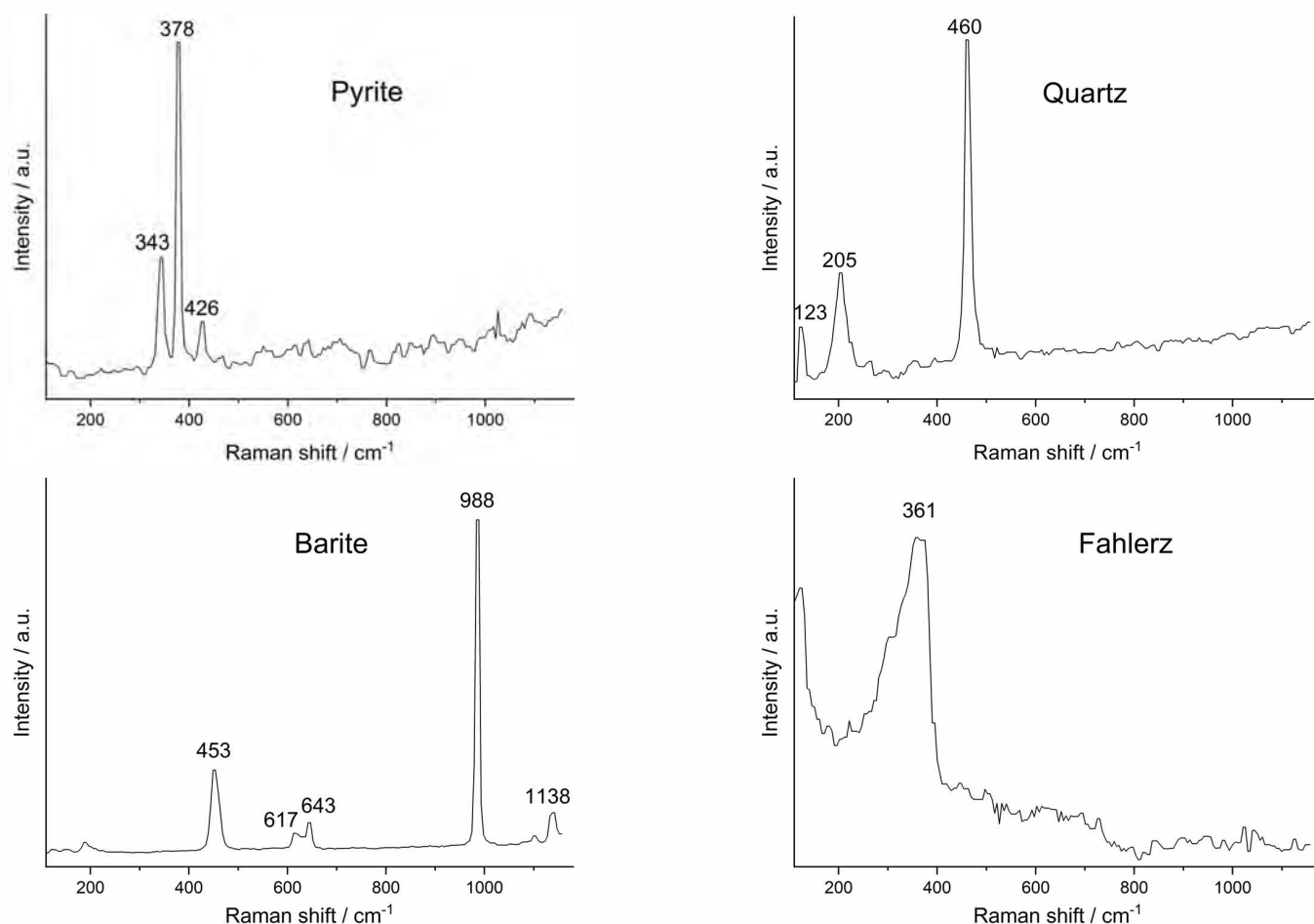
法医取证:汽车玻璃的鉴定...

对犯罪现场发现的样本进行鉴别是司法鉴定中的一项重要工作。通过激光诱导击穿光谱(LIBS)和拉曼光谱(Raman)的结合以及高级数据融合,我们通过主成分分析(PCA)对16种不同的玻璃样品进行了鉴别。利用LIBS和拉曼光谱结合以及高级数据融合,可以获得非常好的识别率(高达99%)。鉴别的主要依据是LIBS检测到的微量元素含量(如Fe、Ti、Ba、Sr)的不同和Raman检测到的荧光和光致发光的差异。将联用结果与LIBS和Raman单个方法所得结果进行比较。可见LIBS与LIBS和Raman的联合具有相似的分辨能力,但LIBS与Raman的联用使得主成份空间中数据之间的距离更大,这是由于拉曼增加了额外的信息。这将降低未知样本的误分类机率。

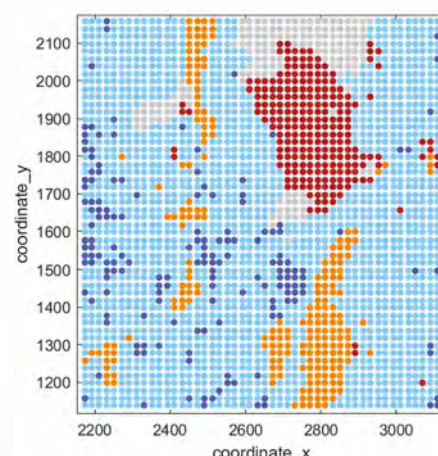
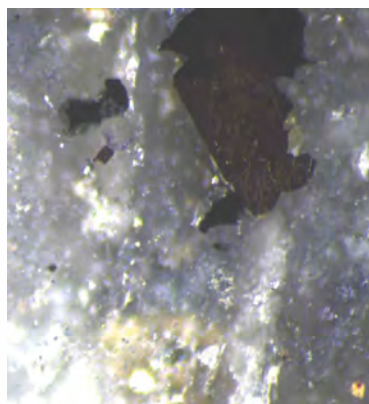
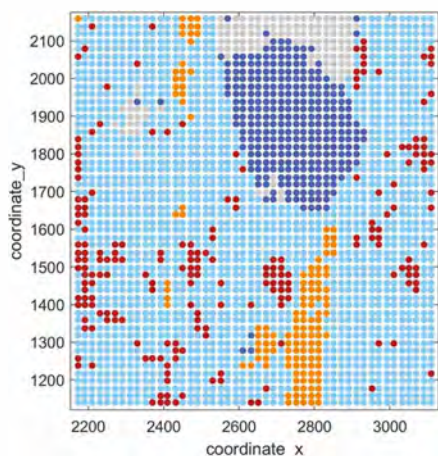


地质学:岩石样品的研究…

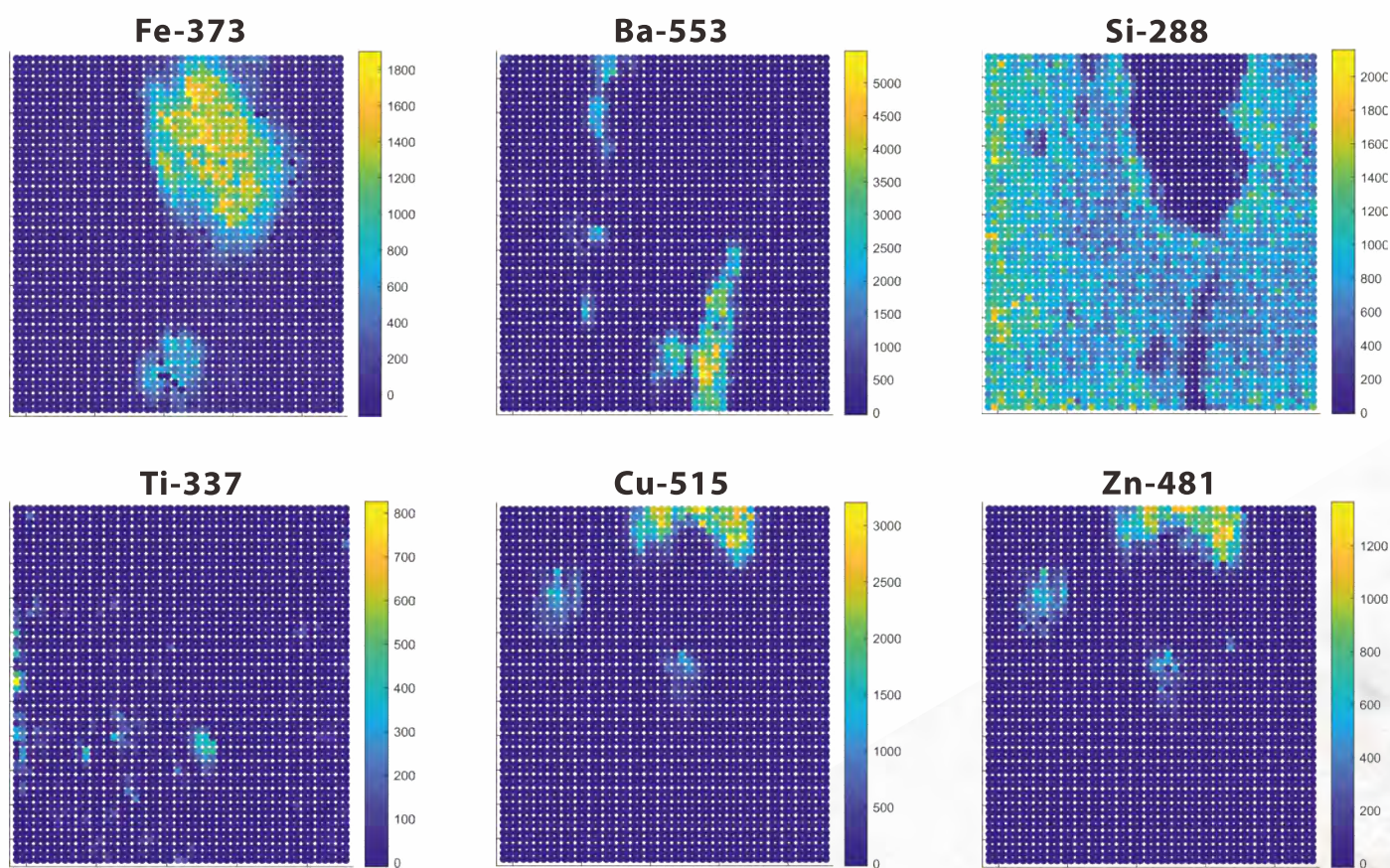
对于大型岩石的元素分布及矿相特点的研究是地质学领域的重要工作。CORALIS可提供大型岩石样本上同一个空间点的元素信息 (LIBS) 及分子(晶体)结构信息(RAMAN)恰恰为这类研究提供了便捷高效的技术手段。例如, 利用RAMAN光谱, 我们可以得到岩石中不同矿物的类型信息, 利用LIBS光谱我们可以获得岩石中的元素分布信息, 那么利用K平均聚类法, 具备类似元素组份及分子结构组成的区域可以被自动分组, 且其对应空间分布将被可视化, 如图2所示, 对于分组光谱均值的后续研究可以分别针对元素及矿物的进行分类; 此外LIBS&RAMAN联用数据使岩石中矿相及元素组成的相关性研究成为可能。



Exemplary Raman spectra of different minerals detected on a rock sample.



k-means map of Raman spectra (left) and LIBS spectra (right) measured in the area displayed in the middle picture. The colors in the map indicate areas with similar elemental and structural composition, respectively, found by the k-means algorithm.

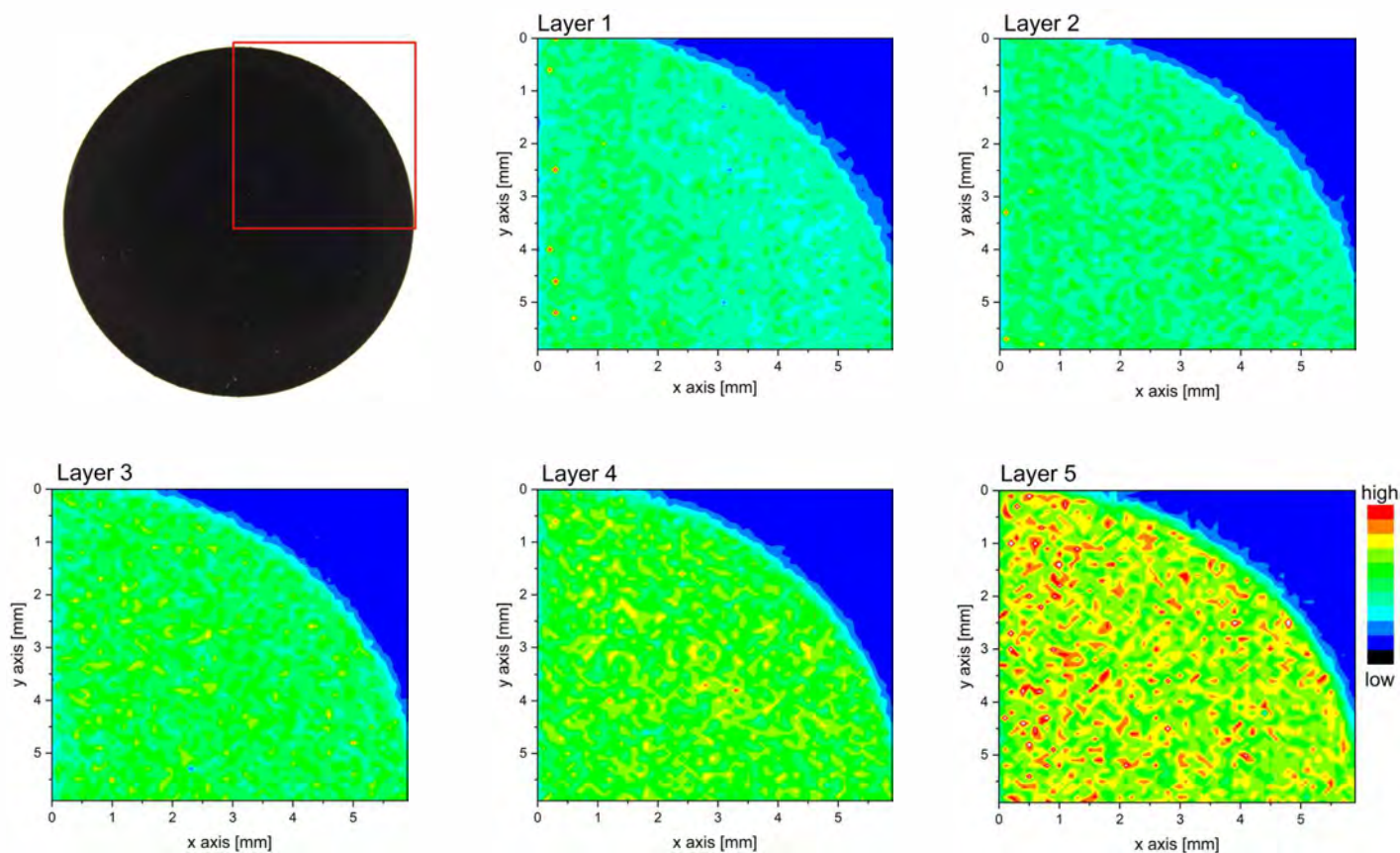
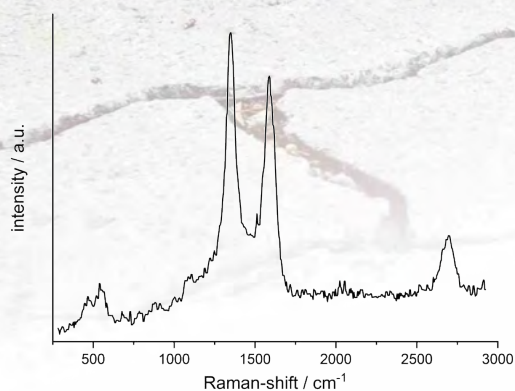


Intensity maps of different LIBS lines reveal the spatially resolved elemental distribution on large sample areas.

电池研究:电极材料的元素分布深度分辨研究

在新型的锂离子电池技术中,金属离子被嵌入在石墨烯夹层结构中,对于电池中金属离子分布情况的研究,及石墨烯层状结构中金属离子的掺入状况的研究,将为新的电极材料的研发,生产过程中的质量控制,及材料的循环回收重复利用提供最为关键的信息。通过CORALIS我们在获得目标样本的元素组成信息的同时可以获得同一位置(点)的分子结构信息,并间接提供了对这两方面(元素&分子)信息相关性研究的诸多可能;并且LIBS会烧蚀掉去除掉样本上激光焦点位置的微米级尺度的微克~纳克级别的样本,这样利用LIBS及RAMAN交替MAPPING测量,我们就可以获得样本的元素、分子结构分布状况在深度方向上不同深度的具体情况,最终我们可以获得样本元素、分子成份的3D空间分布特征信息;通过RAMAN,我们可以获得金属络合物及石墨烯结构的相关分布信息,尤其是获得在 1300 cm^{-1} 及 1500 cm^{-1} 位置的D及G bands的比值信息,且G band的分裂将提供金属离子掺入石墨烯层状结构情况的关键信息。

下图展示了通过5次逐次纵向深入的LIBS MAPPING获得的电极中锂元素3D分布的显微图像。



Intensity of the lithium line at 497.175 nm determined from the LIBS spectra of five subsequent measurements on the same area.

产品规格

Measuring technique	LIBS	Laser induced breakdown spectroscopy for qualitative and quantitative multi element analysis	
	Raman	For analysis of molecular or crystal structures	
	Imaging	Particle detection Particle size Particle area	
	Compatibility	To JOMESA HFD and JOMESA PSE regarding the transfer of spatial coordinates of particles Enables precise approach to particles previously measured with JOMESA	
Sample formats	Solid	Bulk samples, any shape, (minimum sample size up to 50 x 50 x 30 mm is guaranteed), Particle on particle carrier (filter)	
	Liquid	In the sample vessel (cuvette, Petri dish, multiwell plate, etc.)	
LIBS	Wavelength laser	1064 nm	
	Impulse energy on sample	1.5 - 50 mJ, stepless	
	Wavelength range	193 nm - 520 nm	
	Spectral resolution	13 pm - 35.8 pm	
Raman	Wavelength laser	532 nm and 785 nm	
	Laser power on sample	0.5 - 50 mW, stepless	
	Detection range	532 nm: 100 - 4,000 cm ⁻¹ 785 nm: 100 - 3,000 cm ⁻¹	
	Spectral resolution	532 nm: 2.5 - 2.0 cm ⁻¹ 785 nm: 1.7 - 1.4 cm ⁻¹	
XYZ - Stage	Travel range	X = 50 mm; Y = 50 mm; Z = 35 mm	
	Resolution	1 µm	
	Repeatability	1 µm	
Sample imaging	CMOS camera	6 Mpixels	
	Overview image	Field of view (28 x 19) mm	
	Detail image	Field of view (3.5 x 2.5) mm	
General properties	Dimensions	1200 mm x 750 mm x 750 mm	
	Weight	225 kg	
	Laser safety	Class 1	
Software	Measurement methods	Single measurement	LIBS Raman LIBS/Raman Raman/LIBS
		Continuous single measurement	LIBS Raman
		Multipoint measurement	LIBS Raman LIBS/Raman Raman/LIBS
		Mapping	LIBS Raman LIBS/Raman Raman/LIBS
	Depth profile combined with single and multi-point measurements, mapping		
	Data security	Integrated NAS with mirrored hard drive (2 x 8 TB)	
		Database for automatic filing and management of data	
Analysis	LIBS	Element analysis (NIST database emission lines) Material classification (PCA or PLS-DA) Material quantification univariate Material quantification multivariate (PLS, Lasso)	
	Raman	Baseline correction Peak identification Database comparison for sample identification Compatibility with Wiley KnowItAll® software	
Accessory parts	Standard samples	Reference materials for LIBS and Raman integrated on the sample table	

LTB Lasertechnik Berlin GmbH

1990年创立,专注于全光谱范围短脉冲激光光源,超高分辨率中阶梯光谱仪及以激光光谱技术为基础的测量系统研发、制造的专业制造商。

为业界提供:

- 用于工业分析及医学诊断的激光光源
- 用于激光器制造(尤其是半导体激光,固体激光,紫外光刻领域)的极高分辨率光谱仪
- 用于激光光谱学材料分析及过程监控的激光光谱系统(LIBS&RAMAN)

LTB Lasertechnik Berlin GmbH
Am Studio 2c
12489 Berlin • Germany

Phone: +49.30.91 20 75-100
Fax: +49.30.91 20 75-199

E-mail: info@ltb-berlin.de
www.ltb-berlin.de

China Branch:

LTB PHOTONICSTECH CHINA LIMITED

Add: LEVEL 54 HOPEWELL CENTRE, 183 QUEEN'S ROAD EAST, HK.

TEL: +86 010 57189740 +86 028 84353108

Mail: sales@ltb-china.com Web: www.ltb-china.com