



分析仪器丛书

CH=CH₂

CH

CH₃

CH=CH 王金山 编

核磁共振波谱仪与实验技术

机械工业出版社

分析仪器丛书

核磁共振波谱仪与实验技术

王金山 编



机械工业出版社

本书在较系统地讲述核磁共振基本原理和基本概念的基础上，着重分析研究了核磁共振波谱仪的基本结构、提高波谱仪各项主要指标的途径以及有关的实验方法和参数的选择，并且对核磁共振最新技术，如脉冲傅里叶变换核磁共振、核磁双共振、弛豫时间的测量、核磁共振成像、二维核磁共振谱等都做了较为详细的论述。

本书可供从事核磁共振工作的科技人员、高等院校有关专业的师生参考。

分析仪器丛书
核磁共振波谱仪与实验技术
王金山 编

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)
(北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $17 \frac{5}{8}$ · 字数 386 千字
1982 年 6 月北京第一版 · 1982 年 6 月北京第一次印刷

印数 0,001—3,600 · 定价 1.80 元

*

统一书号：15033 · 5224

前 言

分析仪器是检测物质的化学成分、结构和某些物理特性的仪器。它广泛应用于农业、工业、科研、环境污染监测、医疗卫生以及资源勘探等各个部门之中，对国民经济的发展起着十分重要的作用。

近几年来，我国的分析仪器工业取得了高速度的发展，从事分析仪器设计、制造、使用和管理工作的人员也在迅速增多，为了适应这一形势的需要，帮助有关人员了解和掌握分析仪器的基本知识，我们组织编写了这套《分析仪器丛书》。

本丛书预定分为十三分册，其中有：《分析仪器》、《电化学式分析仪器》、《光学式分析仪器（发射光谱仪）》、《光学式分析仪器（吸收式及其他）》、《热学式分析仪器》、《核磁共振波谱仪与实验技术》、《射线式分析仪器》、《电子光学及离子光学式分析仪器》、《色谱仪》、《物性分析仪器》、《流程分析仪器取样系统》、《分析仪器的电子部件及系统》、《环境污染监测用分析仪器》，将陆续出版。

本丛书在文字上力求精炼通顺、明了易懂，并采用文字和图表相结合的阐述方式。内容上着重介绍分析仪器及其关键部件的作用原理、结构、主要特征和用途，并扼要介绍仪器的使用技术和使用方法、维修要点、发展历史和趋势等。

由于我们的政治思想水平和业务水平都很低，书中一定有不少缺点甚至错误，欢迎批评指正。

这套丛书是在有关工厂、高等院校、科研单位的大力支持下组织编写的。许多同志为收集材料、编写和审校作了很多工作和提出了不少宝贵意见，在此表示衷心感谢。

符 号 表

(按在书中出现的次序排列)

第 一 章

N_n ——原子核的中子数

Z ——原子核的质子数

A ——原子核的质量数

${}_Z^AX$ 或 ${}_Z X^A$ 或 ${}^A X_Z$ ——某种原子核的表示方法

\mathbf{A} ——某个矢量

$|\mathbf{A}|$ 或 A ——某个矢量的绝对值

xyz ——固定坐标系统的三个座标轴

$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ ——三个座标轴上的单位矢量

A_x, A_y, A_z ——某个矢量 \mathbf{A} 在三个座标轴上的投影

α ——两个矢量之间的夹角或核磁矩与静磁场之间的夹角

r ——矢量半径 (或称位置矢量)

\mathbf{F} ——作用力

m ——物体的质量

v ——物体的运动速度

P ——核自旋角动量或一般的动量矩

h ——普朗克常数, $h = 6.624 \times 10^{-27}$ 尔格·秒

\hbar ——普朗克常数被 2π 除, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

I ——核自旋量子数

M ——原子核的磁量子数

- P —— 核自旋 (等于核自旋角动量投影最大值)
 c —— 光速, $c = 3 \times 10^{10}$ 厘米/秒
 e —— 电子的电荷或自然对数的底数
 μ —— 单个原子核的磁矩或一般的磁矩
 S —— 面积矢量
 γ —— 原子核的回转磁比率或一般的回转磁比率
 P_l —— 电子轨道角动量
 L —— 电子轨道量子数
 M_l —— 电子轨道磁量子数
 m_e —— 电子的质量
 μ_l —— 电子轨道磁矩
 μ_B —— 玻尔磁子 $\mu_B = 0.9273 \times 10^{-20}$ 尔格/高斯
 P_s —— 电子自旋角动量
 μ_s —— 电子自旋磁矩, $\mu_s = \mu_B$
 g_s —— 兰德因子
 S —— 电子的自旋量子数, $S = \frac{1}{2}$
 γ_s —— 电子的回转磁比率
 J_s —— 电子壳层总的角量子数
 m_p —— 质子的质量
 g_N —— 原子核的 g 因子
 γ_N —— 原子核的回转磁比率(用 γ 代替)
 μ_N —— 核磁子, $\mu_N = 5.05 \times 10^{-24}$ 尔格/高斯
 Q_N —— 原子核的电四极矩
 Z_s —— 原子核的电荷
 a 、 b —— 核电四极矩椭球体的两个半径
 E —— 原子核磁矩的在磁场中的能量
 H_0 —— 静磁场强度
 Δ^s —— 原子核磁矩在磁场中能量的差额或能量的变化

- Δ^M —— 跃迁时原子核磁量子数的变化
 ν —— 电磁波的频率
 N —— 原子核的数目
 N_i —— 第 i 个能级上的原子核数目
 k —— 玻尔兹曼常数
 T —— 绝对温度
 a —— 由电磁场强度决定的跃迁几率
 T —— 作用于物体的力矩
 $x' y' z'$ —— 旋转坐标系统的三个坐标轴
 H —— 磁场 (包括静磁场与交变磁场) 强度
 ω_0 —— 原子核的拉莫尔角频率, $\omega_0 = \gamma H_0$
 t —— 时间,
 Δt —— 时间增量或时间的变化
 H_1 —— 交变磁场 (射频磁场) 或旋转磁场强度
 ω —— 交变磁场的角频率
 $\langle \mu \rangle$ —— 单个核磁矩对时间的平均值

第 二 章

- M —— 原子核系统的磁化强度矢量
 M_{\parallel} —— M 平行于 H_0 的分量
 M_{\perp} —— M 垂直于 H_0 的分量
 M_{+} —— M 与 H_0 方向相同的分量
 M_{-} —— M 与 H_0 方向相反的分量
 M_0 —— 原子核系统的静磁化强度
 μ_z —— 单个原子核磁矩纵向分量的平均值
 χ_0 —— 原子核的静磁化率 (居里磁化率)
 T_1 —— 核的纵向弛豫时间 (自旋-晶格弛豫时间)
 T_2 —— 核的横向弛豫时间 (自旋-自旋弛豫时间)
 T_2' —— 自然的横向弛豫时间

T_2^* ——磁场非均匀性引起的横向弛豫时间

ΔH ——磁场的变化(或非均匀性)

u —— M 在 x' 轴上的投影(NMR色散信号)

v —— M 在 y' 轴上的投影(NMR吸收信号)

μ' ——样品的相对磁导率

ϵ' ——样品的相对电导率

n' ——物质在真空中对光的绝对折射率

χ ——复数磁化率(布洛赫磁化率), $\chi = \chi' - j\chi''$

χ' ——色散磁化率

χ'' ——吸收磁化率

$$j = \sqrt{-1}$$

ω ——角速度矢量

$H_{\text{有效}}$ ——旋转座标系统中的有效磁场强度

Ω —— M 围绕 $H_{\text{有效}}$ 的进动角频率, $\Omega = \gamma |H_{\text{有效}}|$

t_p ——射频脉冲的宽度

ω_m ——调制角频率

H_m ——调制磁场的幅度

ω^* ——有调制情况时原子核的进动角频率

φ ——相位角

$M_{\perp m}$ —— M_{\perp} 幅度的缓慢变化

h_1 ——以频率为单位的射频场

h_m ——以频率为单位的射频场幅度

h_1^* —— h_1 的复数共轭

$R_c(\)$ ——表示某个量的实数部分

$I_m(\)$ ——表示某个量的虚数部分

Δ° ——核的进动角频率与射频场角频率之差或角频率的变化

$$\beta = \frac{\gamma H_m}{\omega_m}$$

$J_n(\beta)$ 、 $J_k(\beta)$ ——第一类贝塞尔函数

- n —— 调制边带的指标
 k —— 频率成分的指标
 $H_{1\text{有效}}$ —— 有效射频场强度

第 三 章

- $H_{\text{局部}}$ —— 局部磁场
 $g(\nu)$ —— 核磁共振谱线的线型函数
 $\Delta_{1/2}$ —— 核磁共振谱线的半高宽度
 σ —— 原子核的屏蔽常数
 δ —— 原子核的化学位移
 J —— 原子核的自旋-自旋耦合常数
 $T_{1\rho}$ —— 旋转坐标系统中的纵向弛豫时间
 $T_{2\rho}$ —— 旋转坐标系统中的横向弛豫时间
 τ_c —— 分子的相关时间

第 四 章

- Q —— 样品线圈的品质因数
 L —— 线圈的电感
 R —— 线圈的阻抗
 Δ^v —— 核磁共振引起的电压变化
 p —— 电桥的相位
 a —— 电桥的幅度
 V_c —— 线圈两端的电压
 η —— 样品在线圈中的填充系数
 S —— 电桥的灵敏度
 Δ^σ —— NMR 吸收信号引起的等效损耗的变化
 Z_f —— 正反馈元件
 G —— 谐振回路的等效损耗
 C —— 电容

$M_y(0)$ ——自由感应衰减(FID)信号的初始值

H_{\perp} ——垂直于 H_0 的静磁场

τ ——射频脉冲之间的间隔时间

S/N ——信号与噪声之比(灵敏度)

第 五 章

V_s ——信号电压

V_n ——噪声电压

K_c ——与接收线圈几何形状有关的系数

v_c ——线圈的体积

μ_0 ——自由空间的磁导率

Δf ——接收机的有效带宽

F ——接收机的噪声系数

$(H_1)_{xy}$ —— H_1 的垂直于静磁场 H_0 的分量

v_s ——样品体积

T_s ——样品温度

p_c ——线圈导线的周长

T_c ——线圈的温度

ζ ——邻近效应因数

l_c ——线圈导线的长度

μ_c ——线圈导线的磁导率

ρ_c ——线圈的电阻率

B ——磁感应强度

i ——电流

N_c ——螺线管线圈的匝数

l ——螺线管线圈的长度

v_{\max} ——吸收信号的峰值

$u_{\max, \min}$ ——色散信号的最大值和最小值

E_c ——电路中储存的能量

- P_c ——电路中消耗的功率
 L ——线圈的电感
 B_1 ——交变的磁感应强度
 α_e ——电子自旋的平行于磁场的状态
 β_e ——电子自旋的反平行于磁场的状态
 α_N ——核自旋的平行于磁场的状态
 β_N ——核自旋的反平行于磁场的状态
 E_e ——电子与磁场的相互作用能量
 E_N ——原子核与磁场的相互作用能量
 W_e ——电子能级的跃迁几率
 X ——电子与原子核相互作用的弛豫跃迁几率
 f_{0B} ——欧沃豪斯效应的信号增加的倍数
 S_e ——电子共振的饱和程度因子
 ϵ ——与弛豫特性有关的因子
 P_0 ——单位频带内的功率
 P_{0s} ——信号功率
 P_{0N} ——噪声功率
 T_e ——过量噪声温度
 K_p ——放大器的功率增益
 f ——电磁波或交流电压的频率
 φ ——电磁波或交流电压的相位
 f_{RF} ——射频频率
 f_{AF} ——声频频率
 f_m ——调制频率
 φ_{RF} ——射频振荡器的输出信号的相位
 φ_m ——声频的调制振荡器输出信号的相位
 $S_{相敏}$ ——相敏检波以后的信号
 $S'_{相敏}$ ——相敏检波以后的色散信号
 $S''_{相敏}$ ——相敏检波以后的吸收信号

第六章

- V_c ——磁通稳定器接收线圈的电压
 N_c ——磁通稳定器接收线圈的匝数
 ϕ_c ——通过磁通稳定器接收线圈的总的磁通量
 f_{mv} ——可变的调制频率
 f_{m0} ——固定的调制频率
 f_0 ——射频振荡器的频率

第七章

- Φ ——磁场的标量势
 $r \theta \varphi$ ——任一点的球坐标
 $P_n^m \cos \theta$ ——连带的勒让德多项式
 A_n^m, B_n^m ——待定系数

第八章~第十一章

- t_p ——脉冲宽度
 T ——脉冲周期
 F ——波谱宽度
 N ——计算机容量
 t_{acq} ——取数据时间
 t_{prr} ——前延迟时间
 t_{post} ——后延迟时间
 τ ——脉冲间隔
 \mathcal{H} ——哈密顿算符
 G ——磁场梯度

注：本书矢量符号皆为黑体

目 录

前言

符号表

绪论	1
第一章 核磁共振原理	6
一、原子核的自旋与磁矩 ^[7]	6
二、核磁共振条件	19
第二章 核磁共振的宏观理论	47
一、固定坐标系统中的布洛赫方程	47
二、旋转坐标系统中的布洛赫方程	64
三、有调制情况下的布洛赫方程 ^[1, 6]	77
第三章 核磁共振谱线的特性	91
一、谱线宽度	91
二、谱线形状与面积	98
三、化学位移	100
四、自旋-自旋耦合	104
五、弛豫时间	108
第四章 核磁共振波谱仪	112
一、检测核磁共振信号的方法 ^[1]	112
二、核磁共振波谱仪的工作方式	120
三、核磁共振波谱仪的分类	139
四、波谱仪的主要指标及测试方法	142
五、高分辨核磁共振波谱仪的基本结构	153
第五章 波谱仪的检测信号系统	164
一、核磁共振信号的灵敏度 ^[1]	164
二、提高信号强度的方法与装置	169

三、限制噪声的方法与装置	196
第六章 波谱仪的稳定磁场系统	233
一、稳定磁场的原理与装置〔1, 6〕	233
二、同核锁场系统	250
三、异核锁场系统	282
第七章 波谱仪的磁场均匀化系统	288
一、磁场均匀化的原理与装置〔1, 6〕	288
二、分辨率稳定器（自动匀场器）	312
第八章 脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪	318
一、脉冲傅里叶变换核磁共振（PFT-NMR）原理	318
二、脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪的结构	345
三、波谱仪的实验方法与参数的选择	365
第九章 核磁双共振波谱仪	395
一、核磁双共振的原理与应用	395
二、连续波核磁双共振波谱仪	414
三、脉冲傅里叶变换核磁双共振波谱仪	436
第十章 弛豫时间的测量技术	455
一、 T_1 的测量	455
二、 T_2 的测量 ^{〔67〕}	486
三、 $T_{1\rho}$ 和 $T_{2\rho}$ 的测量	501
第十一章 二维核磁共振波谱学技术	513
一、二维核磁共振波谱的原理和定义	513
二、核磁共振成像技术	516
三、二维 J 谱学技术	528
四、二维波谱技术在其它方面的应用	543
参考文献	546

绪 论

1946年，伯塞尔（E. M. Purcell）〔21〕和布洛赫（F. Bloch）〔22〕所领导的两个小组，在几乎相同的时间内，用不同的方法各自独立地发现了在物质的一般状态中的核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance-NMR）现象。所谓核磁共振就是处在某个静磁场中的物质的原子核系统受到相应频率的电磁波作用时，在它们的磁能级之间发生的共振跃迁现象。伯塞尔使用的实验方法是吸收法，而布洛赫则使用感应法。后来，他们二人由于这项重大发明而被授予诺贝尔物理学奖金。

在发现核磁共振现象以后很快就形成了一门新的边缘学科，称为核磁共振波谱学。它是利用物理的原理，使用无线电电子学的技术，研究分析各种物质结构的新学科。

最初，研究核磁共振方法的主要目的是为了测量各种原子核的磁矩。因为在核物理中，对于原子核结构理论来说，必须要知道各种原子核的磁矩的准确数值。核磁共振方法确实使很多同位素的磁矩的测量精度提高了很多，在很多情况下测量误差仅仅是0.003~0.005%。当测量同一种元素的两个同位素的磁矩之比时，测量误差还要更小一些。在这一方面，目前还在继续进行工作，不过它在核磁共振的研究中已经不是主要内容了。

对核磁共振进行了初步研究之后就已经清楚地表明，核磁共振信号有很多特性，例如，谱线的宽度、谱线的形状、谱线的面积和谱线在频率或磁场刻度上的准确位置、谱线的

精细结构以及弛豫时间 T_1 、 T_2 等。这些特性不仅取决于被测原子核的性质，而且还决定于被测原子核所处的环境，也就是决定于原子核所在的那个物质（分子）的性质。在大多数情况下原子核都是处在原子当中，而这些原子又组成了各种各样的分子。所以我们在分析物质时，可以不破坏样品，而通过核磁共振谱线的特性来确定各种各样的分子的结构。因此，核磁共振不仅在核物理学、分子物理学以及物理化学中是很有价值的研究方法，而且在生物学、医学、遗传学、石油分析、药理学、有机化学等领域中也都是很有价值的研究方法。甚至可以相信，核磁共振在分子物理学中以及上述几个学科当中，比在核物理学中有更加广阔的应用前景。

利用核磁共振方法有可能解决某些属于分子结构和晶体结构的问题，有可能研究固体中分子运动的性质，研究结构相变（例如铁电体的结构相变），研究磁性材料中不同晶格位置上的超精细场等。

核磁共振在化学分析中正发挥越来越大的作用，它不仅是一种研究手段，而且也是常规分析中不可缺少的手段。用它可以对样品进行定性和定量的分析，确定反应过程及反应机理。用它还可以研究各种化学键的性质，研究溶液中的动态平衡，测量液体的粘度，以及确定各种物质在生产过程中的一些其他性质和控制生产流程等。

在日用化学工业和食品工业上使用了核磁共振仪测量物质的含水量及含油量以及其他特性。

在药物分析上可以用它来分析各种中药及西药的结构。

在石油分析中，用核磁共振方法对样品作定性和定量分析。最近，在石油勘探中也开始采用核磁共振方法。

总之，核磁共振在科学技术中的应用正在逐步扩大和普

及，这就进一步促进了对核磁共振基本理论的研究，也促进了实验技术的进一步发展。

在发现核磁共振现象以后的三十年的过程中，研究核磁共振的方法向着两个完全不同的方向发展。

一个方向是连续波方法，或者称为稳定的方法，也称为扫描方法。在这个方法中，是用连续的射频场作用到原子核系统上，而观察到的是核对频率的响应函数，这个函数一般就称为核磁共振波谱。

另一个方向是脉冲方法，或者称为不稳定的方法或自由进动法。在这个方法中是用一个射频脉冲作用到原子核上，而后观察到的是原子核对脉冲的响应信号，这个信号就称为自由感应衰减，它是时间的函数。

在最初阶段，连续波核磁共振仪获得了广泛的应用，而脉冲核磁共振仪却发展很慢，这并不是由于连续波方法比脉冲方法有什么更多的优点，而是由于当时的科学技术条件使连续波核磁共振波谱仪逐步完善起来了，使它达到了推广应用的水平，成为实验室和工业中一种常规的分析仪器。

核磁共振仪进入应用阶段，大约是在 1953 年，当时的质子工作频率是 30 兆赫。1958 年制造出 60 兆赫的波谱仪。60 年代核磁共振仪制造业有了很大的发展，先后制造出了 100 兆赫、200 兆赫左右的波谱仪。70 年代初已经能生产出 360 兆赫以上的波谱仪了。目前 400、600 兆赫的仪器也已实验成功。

在核磁共振仪器发展的初期也生产了一小批脉冲核磁共振仪器，但是它并没有引起人们的足够重视。这是因为对简单的自旋系统来说，在射频脉冲之后所得到的自由感应衰减信号较简单，而对于多自旋系统来说所得的自由感应衰减信号很复杂，不易解析，只有经过大量的计算之后才能转化成