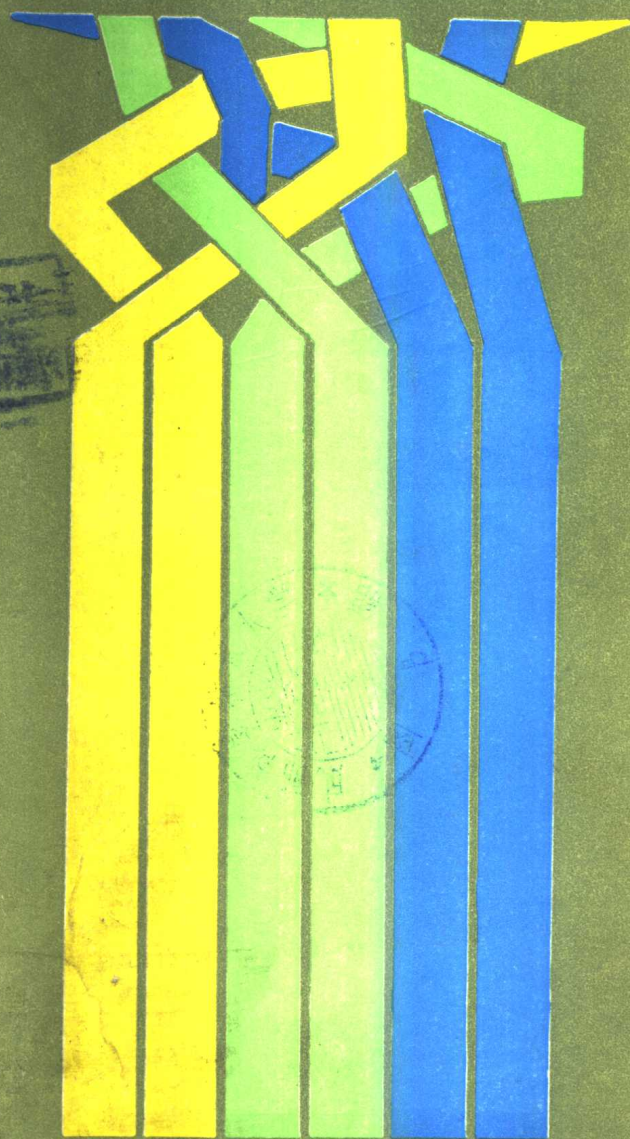


918963

精密分析仪器及应用

四川省分析测试技术联合服务中心

下 册



四川科学技术出版社

精密分析仪器及应用

(下 册)

陈 复 生 主编

四川科学技术出版社

一九九〇年·成都

7374

008

责任编辑:杜 宁
封面设计:张 苏
技术设计:康永光

精密分析仪器及应用 (下册)

陈复生 主编

四川科学技术出版社出版发行 (成都盐道街三号)

新华书店重庆发行所经销

四川科技出版社电脑照排部排版

内江新华印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 22.75

字数 570 千

1990 年 6 月第一版 1990 年 6 月第一次印刷 印数 1—5000 册

ISBN 7-5364-0354-2/TH·11

定 价:9.00 元

Waters 高效液相色谱之家

Division of MILLIPORE

基本——专用——多用途, 自动化

沃特斯的成员, 可满足不同应用及预算
从一万美元起, 就可享用沃特斯的专业服务及尖端科技

主要成员:

- 蛋白/多肽快速分析仪
- 儿茶酚胺专用分析仪
- 单克隆抗体专用分析仪
- 糖专用分析仪
- PICO-TAG 氨基酸快速分析仪
- 500A 大量制备色谱仪
- Δ Prep 3000 分析/制备色谱仪
- ILC-1, ILC-2 离子色谱仪
- GPC I, GPC II, GPC III 凝胶渗透色谱仪
- 150C 高温凝胶渗透色谱仪
- HGA 烃类专用分析仪 (石油化工)
- 990 型光电二极管阵列仪

Waters 990 光电二极管矩阵检测器



- 超高分辨率及灵敏度 1.4nm 最窄带宽度及 512 对二极管。
- 紫外/可见光 (190nm—600nm) 光谱的连续监测, 提供了样品的完整彩色三维谱图。
- 先进的分析软件, 使你从四个角度观察三维谱图, 鉴别重叠峰, 确认每峰 (样品) 的纯度, 比较各峰的化学结构等。
- 六通道的峰面积计算, 提供最佳定量标准。

990 的速度和使用方便是同类产品之冠

北京办事处·维修站·技术中心: 西苑饭店 7 号楼 7028 室 电话: 898378, 8022018, 8021224 电挂: 8378

上海办事处·维修站: 联谊大厦 1102 室 电话: 264602, 265041, 289131 电挂: 3420

香港办事处: 香港九龙湾临兴街 26 号富洋工业中心 105 室 电话: 3-7963964, 电传: 33140 NMLHK HX 传真: 7967374

川工商广字 008 号

Waters 820 色谱站: 色谱人员的梦想



快 速
操作简易
图象精确

Waters 即时反应色谱软件 (WIRC)

- 使用小老鼠推动操作及随意显示操作说明, 方便快捷。
- 一兆的 RAM 储存功能, 不单操作迅速, 数据及图象处理亦瞬时可得。
- 最高可容纳四套色谱装置同时工作, 每装置可有四个检测器
- 高灵敏度 (20 bit A/D) 及完美图象 (758X350 像素) 使你得到精密的分析结果。
- 硬件采用 IBM PC XT/AT 兼容机, 16 位 20 兆内存, 有 BASIC 语言, 亦可选配内容丰富的 IBM PC 软件, 亦可与 IBM 大型主机 DEC VAX 连接通讯。

痕量级的 PICO-PAG 氨基酸快速分析仪



满足生物化学领域的需求

- 快 速:** 蛋白质的水解氨基酸分析只需 12 分钟。
- 高灵敏度:** 最低检测限为 1 pico-mol。
- 重现性:** 用梯度分析法, 提供优良的重现性。
- 应用范围:** 除蛋白水解氨基酸外, 亦可应用于膜蛋白, 神经蛋白, 基因级蛋白, 生长因子, 食品及饲料等。

使用特殊设计的工作台 (PICO-TAG WORKSTATION)。

只需小量样品作气液衍生。真空操作, 省略密封手续。工作台亦可作蛋白水解, 迅速快捷。

Waters "SPECIAL SYSTEM I_{II} 型" 高效液相色谱仪



U6K 进样器

501 高压泵

440/441 紫外检测器

740 数据处理机

部件号	名 称	内 容	金 额 (\$)
N5731	SPECIAL SYSTEM I	M501 泵, U6K 进样器, M440 检测器, 740 数据处理机 NOVA-PAK 分离柱, 10ml 抽液针筒	9,987.50
N5732	SPECIAL SYSTEM II	M501 泵, U6K 进样器, M441 检测器, 740 数据处理机 NOVA-PAK 分离柱, 10ml 抽液针筒	10,880.00

前 言

80年代以来,我国生产和进口了不少大型精密分析测试仪器,这些仪器大都是微机化的,自动化程度较高,功能也较齐全,但它们鲜为人知,使用率较低。为了让这些先进仪器能在四化建设中充分发挥作用,在四川省科委的大力支持下,由四川省分析测试技术联合服务中心,组织了一部分在大专院校和科研单位长期从事仪器分析的科技人员,集体执笔写成此书。

本书介绍了大型精密分析测试仪器共40余种,包括各式光谱仪、色谱仪、X射线衍射仪、核磁共振及顺磁共振波谱仪、固体及气体质谱仪、色质联用仪、电子显微镜及图象仪等。对每种仪器,以介绍其功能、结构、原理、使用、维护为主,并辟专节论述其在各行各业中的应用,章末还列表介绍此种仪器在国内外的生产型号及性能指标,以便读者在选购或选用时参考。每章所介绍的参考文献,是为读者进一步学习服务的。

本书的主要服务对象是大专院校师生和具有高中文化程度、与分析测试有关的科技人员、管理人员、职业中学师生及有志的知识青年等。本书既可作为参考读物,也可作为大专院校及某些职业中学的教材。

本书在编写过程中,承中国科学院成都分院岳奎元;中国科学院成都有机化学所李玉珍;成都地质矿产研究所蒋素荣、颜端文;四川省农业科学院于锡沼、文素光、郑孔琳;华西医科大学雷幼导;成都科技大学张铭诚、罗湘捷、冯光熙、黄华、王晋、许晓明、田清权、翁渐杭、杨晓燕等同志分别审校了有关章节,提出了许多宝贵意见,不少同志为本书绘制了图表,缮写了书稿,国内外一些仪器生产单位还寄来了产品资料,谨此一并致谢。限于作者的水平,本书缺点错误在所难免,请读者批评指正。

编 者

一九八六年六月

编委会成员

主 编 陈复生 (华西医科大学)
副主编 张兴栋 (四川大学)
王 晰 (中国科学院成都分院)

编 委(以姓氏笔画为序)

付绍清 (四川省农业科学院)
石殿英 (成都科技大学)
代述文 (四川省科学器材服务公司)
陈继镛 (四川大学)
袁基典 (成都地质矿产研究所)
熊大述 (中国科学院成都有机化学所)

作 者(按章节顺序排列)

王树梅 (中国科学院成都有机化学所)
李淑琼 (中国科学院成都有机化学所)
魏永成 (中国科学院成都有机化学所)
陈继镛 (四川大学)
王晋琨 (中国科学院成都有机化学所)
陈柏林 (中国科学院成都分院测试中心)
黄天宝 (中国科学院成都分院测试中心)
刘大江 (中国科学院成都生物所)
胡述辑 (四川省农业科学院)
陈晋川 (四川省农业科学院)
许建光 (四川大学)
潘万德 (四川大学)

刘荣谟 (成都地质矿产研究所)
赵定华 (成都地质矿产研究所)
王伯钊 (华西医科大学)
干德全 (华西医科大学)
李光蓉 (华西医科大学)
颜清华 (中国科学院成都分院测试中心)
万德锐 (四川大学)
付光学 (成都地质矿产研究所)
冯时雍 (四川大学)
左长明 (四川大学)
周汉有 (成都工具研究所)
万 奕 (成都工具研究所)
荣 晶 (成都工具研究所)
郑晓降 (成都科技大学)
沈国昌 (中国科学院成都有机化学所)
苏达瑞 (中国科学院成都有机化学所)
庄忠海 (成都地质矿产研究所)
蒋兴治 (成都地质矿产研究所)

目 录

第十九章	核磁共振波谱仪	1
§ 19.1	核磁共振基本原理	1
§ 19.2	核磁共振谱的参数	4
§ 19.3	仪器的原理及结构	8
§ 19.4	仪器的使用和维护	16
§ 19.5	应用	16
参考文献		20
附表		21
第二十章	电子顺磁共振波谱仪	23
§ 20.1	引言	23
§ 20.2	电子顺磁共振原理	24
§ 20.3	EPR 波谱仪	30
§ 20.4	EPR 波谱仪的应用	35
参考文献		38
附表		39
第二十一章	气相色谱仪	40
§ 21.1	概述	40
§ 21.2	气路和进样系统	42
§ 21.3	温度控制系统	44
§ 21.4	色谱柱	45
§ 21.5	检测器	46
§ 21.6	放大、记录、数据处理系统	52
§ 21.7	气相色谱仪的分类	54
§ 21.8	气相色谱的应用	55
参考文献		58
附表		60
第二十二章	高效液相色谱仪	71
§ 22.1	概述	71
§ 22.2	仪器	72
§ 22.3	液-固色谱及其应用	77
§ 22.4	液-液色谱及其应用	78
§ 22.5	键合相色谱及其应用	79

§ 22.6	离子交换色谱及其应用	80
§ 22.7	离子对色谱及其应用	81
§ 22.8	体积排斥色谱及其应用	82
§ 22.9	分离条件的选择	83
§ 22.10	高效液相色谱的定性定量	85
参考文献		86
附表		88
第二十三章	氨基酸分析仪	96
§ 23.1	概述	96
§ 23.2	氨基酸的分析原理	96
§ 23.3	氨基酸分析仪的维护与保养	105
§ 23.4	氨基酸分析仪的应用	107
§ 23.5	目前国内外常用几种氨基酸分析仪介绍	110
参考文献		112
第二十四章	薄层色谱扫描仪	113
§ 24.1	薄层色谱扫描仪的基本原理及结构	114
§ 24.2	薄层色谱扫描仪的主要附件及其功能	117
§ 24.3	薄层色谱扫描仪的几个工作特点	118
§ 24.4	薄层色谱扫描仪的应用	120
参考文献		125
第二十五章	有机质谱与色质联用仪	126
§ 25.1	有机质谱仪	127
§ 25.2	有机质谱仪对有机结构分析的作用	135
§ 25.3	色质联用分析	141
§ 25.4	色质联用分析的应用	150
参考文献		155
附表		156
第二十六章	固体同位素质谱仪	159
§ 26.1	引言	159
§ 26.2	基本的名词术语	159
§ 26.3	结构和工作原理	161
§ 26.4	固体同位素比值的测定	166
§ 26.5	主要性能指标	169
§ 26.6	应用	173
参考文献		176
附表		177
第二十七章	气体同位素质谱仪	178
§ 27.1	引言	178
§ 27.2	基本原理及主要技术指标	178
§ 27.3	结构和功能	179

§ 27.4	气体同位素质谱分析·····	182
§ 27.5	应用·····	184
§ 27.6	同位素质谱的发展趋势·····	193
参考文献·····		194
附表·····		195
第二十八章 透射电子显微镜原理及应用 ·····		196
§ 28.1	透射电镜的基本原理·····	196
§ 28.2	透射电镜的基本结构·····	199
§ 28.3	透射电镜的成像机制及图像效果·····	203
§ 28.4	透射电镜的应用特点·····	205
§ 28.5	电镜实验室的建立、电镜的使用管理及维护保养·····	207
§ 28.6	超薄切片机·····	208
§ 28.7	制刀机、玻璃刀及金刚刀·····	210
§ 28.8	透射电镜在生物方面的应用技术·····	212
§ 28.9	透射电镜在非生物方面的应用技术·····	217
§ 28.10	透射电镜在非生物方面的应用举例·····	221
参考文献·····		224
附表·····		225
第二十九章 扫描电镜 ·····		226
§ 29.1	简述·····	226
§ 29.2	扫描电镜基本原理和图像类型·····	226
§ 29.3	仪器结构·····	230
§ 29.4	扫描电镜的性能特点·····	232
§ 29.5	X 射线显微分析·····	234
§ 29.6	扫描电镜的应用概况·····	236
参考文献·····		239
附表·····		240
第三十章 电子探针 X 射线显微分析仪 ·····		241
§ 30.1	基本原理·····	241
§ 30.2	测量·····	252
§ 30.3	修正计算·····	256
§ 30.4	应用·····	257
参考文献·····		263
附表·····		263
第三十一章 电子能谱仪 ·····		264
§ 31.1	X 射线光电子能谱(XPS 或 ESC A)和俄歇电子能谱(AES)·····	264
§ 31.2	二次离子质谱(SIMS)·····	277
§ 31.3	影响定量分析的因素·····	285
§ 31.4	AES、XPS 和 SIMS 的比较·····	286
参考文献·····		289

附表.....	290
第三十二章 图象分析仪	293
§ 32.1 图象分析仪介绍.....	293
§ 32.2 图象分析仪的应用.....	305
参考文献.....	309
第三十三章 粒度仪	310
§ 33.1 概述.....	310
§ 33.2 用光透射法原理制造的粒度仪.....	311
§ 33.3 光透射式粒度仪在使用中应注意的问题.....	313
§ 33.4 光射透式粒度仪的应用.....	313
§ 33.5 用电感应法原理制造的粒度仪——库尔特计数器.....	316
§ 33.6 TA II 型库尔特计数器	317
§ 33.7 TA II 库尔特粒度仪使用应注意问题	318
§ 33.8 TA II 库尔特粒度仪的应用	318
§ 33.9 NSY—1 型泥沙粒度分析仪	321
参考文献.....	324
附表.....	325
第三十四章 吸附仪和压汞仪	326
§ 34.1 吸附仪.....	326
§ 34.2 压汞仪.....	331
§ 34.3 应用.....	336
参考文献.....	337
第三十五章 DSM—2 数字旋转磁力仪	338
§ 35.1 引言.....	338
§ 35.2 DSM—2 数字旋转磁力仪	339
§ 35.3 古地磁的地质应用.....	350
参考文献.....	352
附表.....	353

第十九章 核磁共振波谱仪

引言

核磁共振(NMR 即 Nuclear Magnetic Resonance)是根据具有磁矩的原子核在磁场的作用下,能产生能级之间的跃迁原理,而采用的一种新技术。在 1946 年由 E. M. Purcell^[1] 和 F. Bloch^[2] 发现了核磁共振现象,直到 50 年代末高分辨 NMR 波谱仪问世,到现在已有 30 多年的历史,NMR 作为一门新兴的学科和技术,早已广泛应用在化学、生化、药化等领域中,成为分析鉴定和微观结构分析不可缺少的手段,特别是有机化合物的结构鉴定方面更为突出。早期是高分辨的氢谱,70 年代后期,由于引入脉冲傅立叶变换(PFT 即 Pulse Fourier Transform)和宽带去偶等技术,NMR 灵敏度低的困难得到解决,因此测定低丰度核的工作受到广泛重视,其中最重要的是¹³C核。傅立叶变换的商品 NMR 波谱仪相继问世,使得¹³C-NMR 工作蓬勃开展,由于碳原子是有机化合物的骨架,¹³C-谱就能提供有机化合物结构更重要的信息。可以认为¹³C-NMR 和¹H-NMR 相辅相成是目前有机化学家手中最强有力的武器。如果说 40 年代的红外光谱,50 年代的¹H-NMR 及后期的质谱对化学科学的发展,在历史上有过极大的推动作用,那么 80 年代对化学及有关领域的发展会起促进作用的化学物理方法,肯定无疑是¹³C-NMR。

随着 PFT-NMR 波谱仪问世以后,相应的³¹P、¹⁵N、¹⁷O、²⁹Si、¹⁹⁵Pt等多核得到广泛的应用。因此 NMR 波谱仪无论作为独立的手段或配合质谱、红外、紫外光谱确定结构,都是非常重要的结构分析仪器。NMR 广泛的应用在有机化学、高分子化学、药物化学、石油化学、生物学、遗传学等领域中,它的应用和发展具有广阔的前景。

§ 19.1 核磁共振基本原理^{[3][4][5]}

一、原子核的自旋

原子核是带电荷的微粒,和电子一样也有自旋运动,即可产生角动量和磁矩。

原子核的角动量(P)

$$P = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (19-1)$$

式中 I 为原子核的自旋量子数或自旋数,取整数或半整数,h 为普朗克常数。

原子核的磁矩(μ)

$$\mu = \gamma P \quad (19-2)$$

式中 γ 为旋磁比,它与核的本性有关,不同的核 γ 不同; P 为原子核的角动量。

原子核的自旋运动是量子化的,故自旋角动量和磁矩也是量子化的。

实验证明,原子核的自旋可分为三种类型,见表 19-1。

表 19-1 原子核的自旋类型

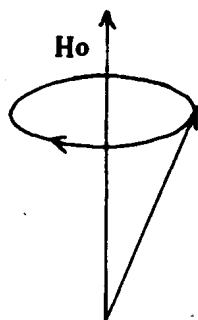
自旋数(I)	质子数(A)	原子序数	主要原子核
0	偶数	偶数	$^{12}\text{C}_6, ^{16}\text{O}_8, ^{28}\text{Si}_{14}, ^{32}\text{S}_{16} \dots$ 等
$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$	奇数	奇或偶数	$^1\text{H}_1, ^{11}\text{B}_5, ^{15}\text{N}_7, ^{13}\text{C}_6, ^{19}\text{F}_9, ^{31}\text{P}_{15} \dots$ 等
1, 2, 3, 等	偶数	奇数	$^2\text{H}_1, ^{10}\text{B}_5, ^{14}\text{N}_7 \dots$ 等

自旋数 I 为零的原子核不具有自旋现象,因此不产生核磁共振。后两类核 $I \neq 0$,具有自旋现象,能产生核磁共振,其中以 $I = 1/2$ 的核研究得最普遍,如 $^1\text{H}_1$ 和 $^{13}\text{C}_6$ 研究得最多, $^1\text{H}_1$ 和 $^{13}\text{C}_6$ 在有机化合物中占有重要的地位。

二、原子核的进动

I 不为零的原子核置于磁场(H_0)中,核本身有自旋,而自旋核绕磁场 H_0 的方向成一定角度运动、正像在重力场中陀螺的运动一样,称为进动或拉曼尔进动,该进动角频率称为拉曼尔频率。

进动角频率(ω_0)与外加磁场(H_0)成正比,比例常数为核的旋磁比。



$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (19-3)$$

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0$$

三、核磁能级

具有自旋的核在磁场 H_0 中的能量由磁场 H_0 和磁矩 μ_0 的乘积而得,即 $E = -\mu H_0 = -\gamma P_z$

其中 P_z 是核自旋角动量 P 在磁场方向上的投影,数值为:

$$P_z = m \frac{h}{2\pi}$$

图 19-1 原子核在磁场中的进动

m 叫核的磁量子数,取值从核自旋量子数 I 到 $-I$,中间差值为 1,即 $m = I, I-1, \dots, -I$ 共有 $2I+1$ 个数值。

因此:

$$E = -\gamma m \frac{h}{2\pi} H_0 \quad (19-4)$$

可见自旋核在磁场中有 $2I+1$ 种可能的状态存在,即有 $2I+1$ 种不同能级,对于 ^1H 和 ^{13}C 核, $I = \frac{1}{2}$,能级分裂为二, $m = +\frac{1}{2}$,即与磁场(H_0)方向相同,为低能态; $m = -\frac{1}{2}$,即与磁场(H_0)方向相反,为高能态。

能量 $E_{+\frac{1}{2}}$ 和 $E_{-\frac{1}{2}}$ 两个能级之差从 19-4 式可得

$$E_{-\frac{1}{2}} = +\mu H_0 = \frac{\gamma h}{4\pi} H_0$$

$$\Delta E = E_{-\frac{1}{2}} - E_{+\frac{1}{2}} = 2\mu H_0 = \frac{\gamma h}{2\pi} H_0 \quad (19-5)$$

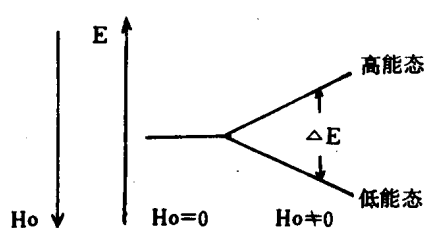


图 19-2 $I=\frac{1}{2}$ 核在磁场中的能级图

四、核磁共振

在磁场中,自旋核要发生能级分裂, $I=\frac{1}{2}$ 的核可以有两个能级。根据选择定则,能级跃迁只在 $\Delta m = \pm 1$ 的能级之间发生,所以跃迁可以在这两个能级之间发生。如果用某种合适的射

频照射时,外加的射频能量正好等于这两个能级差时,处于低能态的自旋核吸收射频场能量,而跃迁到高能态,即产生 NMR 吸收信号,这种现象称为核磁共振。

发生核磁共振即

$$h\nu_0 = \Delta E = 2\mu H_0$$

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (19-6)$$

19-6 式为 NMR 的基本公式, ν_0 为共振频率即射频频率; H_0 为磁场; γ 为旋磁比。可看出共振频率(ν_0)与磁场(H_0)成正比,对同一种核 γ 为常数。只要满足共振条件,即产生 NMR,对任何自旋核都适用。

五、玻耳茨曼分布

在外磁场中,自旋核能级上自旋密度的分布,多数自旋核将处于较低能态的状态。如 $I=\frac{1}{2}$ 的核,将有较多的核顺着磁场方向 H_0 作进动,较少的核逆着磁场作进动。自旋核数可用 n^+ 和 n^- 表示(见图 19-3),在温度为 T 时,自旋核在磁场(H_0)中的运动状态,将按玻耳茨曼分布达到平衡即

$$\frac{n^+}{n^-} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right) \quad (19-7)$$

由于 ΔE 很小

$$\frac{n^+}{n^-} \approx 1 - \frac{\Delta E}{KT} \quad (19-8)$$

由此可算出, ^1H 在 14 千高斯外场,室温时,每 100 万个 ^1H 中,低能态数目仅比高能态多十几个左右,这也是 NMR 灵敏度低的原因。

六、弛豫

由于两个能级的自旋核数相差不大,如果低能态的核吸收能量而跃迁到高能态,直到上下能级粒子数目相等时,就不再发生有效跃迁,称为饱和。而实际上仍观察到 NMR 信号,原因是自旋核由高能态返回低能态的过程存在。处于高能态的核是一种不稳定的状态,体系有一个恢

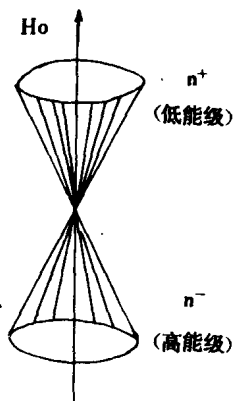


图 19-3 核自旋的玻耳茨曼分布

复到玻耳茨曼平衡分布的趋势,这种恢复平衡的过程,叫做弛豫。

弛豫过程有两种,其一是自旋核与环境进行能量交换,就是处于高能态的自旋核把能量转移给周围分子而转变成热运动,而核本身回到低能态,使核体系的总能量降低,称为纵向弛豫或自旋-晶格弛豫。一个体系通过纵向弛豫过程而达到平衡状态,需要一定的时间以 T_1 表示, T_1 称为自旋-晶格弛豫时间。 T_1 由核的本性、化学环境及样品的物理状态而定。另一种是自旋核与自旋核之间进行能量交换,体系总能量不变,称为横向弛豫或自旋-自旋弛豫。 T_2 称为自旋-自旋弛豫时间。

§ 19.2 核磁共振谱的参数^{[6][7][8]}

一、化学位移

1. 化学位移的来源

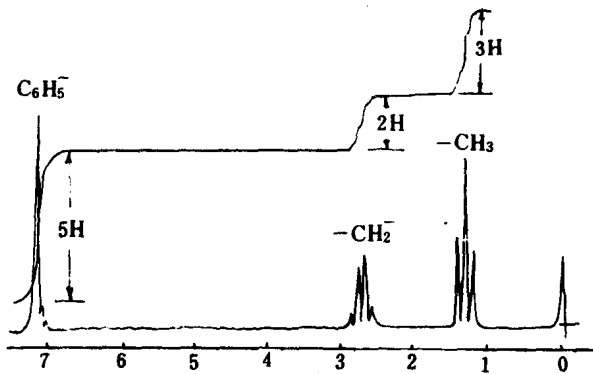


图 19-4 乙基苯的 ^1H -NMR 谱(100MHz CCl_4 溶液)

根据共振条件,同种核的共振频率只由磁场(H_0)和旋磁比(γ)来决定,似乎 NMR 与化学结构无关,实际上,在恒定射频场中,同种核的共振峰的位置不是一定值,而是随核的化学环境不同而有些差别,见图 19-4 所示。产生这种差别的原因是由于在分子中原子核不是裸核,而核外都有电子围绕,这些电子在外磁场的作用下,即产生与外磁场(H_0)方向相反的感应磁场,即称为抗磁屏蔽,这种屏蔽作用使核实受的磁场(H)降低,即

$$H = H_0(1 - \sigma) \quad (19-9)$$

式中 σ 称为核的屏蔽常数:是该核的化学环境的函数。 $H_0\sigma$ 为感应磁场,与外磁场 H_0 成正比。

故 NMR 条件可改写为:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0(1 - \sigma) \quad (19-10)$$

因此,对不同化学结构的原子核电子密度分布不一样,即是屏蔽常数(σ)也不同,就给出几种不同位置的 NMR 信号。

2. 化学位移的表示方法

核外电子的感应磁场非常小, $H_0\sigma$ 只有外磁(H_0)的百万分之几,不能精确地测出绝对值,均以相对值表示,为了不受外磁场的影响,化学位移定义为:

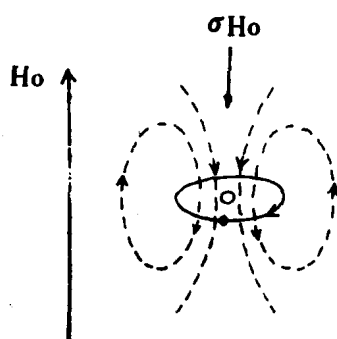


图 19-5 电子的屏蔽效应

$$\delta = \frac{\Delta\nu(\text{Hz})}{\text{照射频率}(\text{MHz})} \times 10^6 \quad (19-11)$$

式中 $\Delta\nu$ 为样品峰与标准峰之间的差距,单位为赫兹(Hz),除以照射频率兆赫(MHz)之后,由于 δ 值太小,为了方便读数,乘以 10^6 , δ 值的单位为 ppm。

对H和C谱,目前最理想的标准品是采用四甲基硅(TMS),规定 $\delta=0$,在它左边的峰 δ 值为正值,在其右边的峰为负值。较早期文献也采用 τ 值表示化学位移, δ 值与 τ 值关系如下

$$\delta = 10 - \tau$$

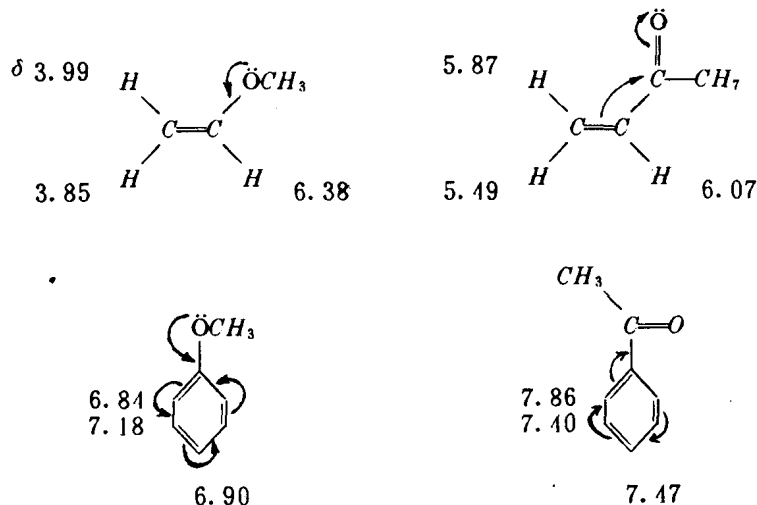
还可以采用六甲基二硅醚(HMDS)为内标, $\delta=0.04\text{ppm}$, mp. 99°C ,但回收样品比较困难。使用重水作溶剂时,可采用 4,4-二甲基-4-硅代戊酸钠(DSS)为内标, $\delta=0$,为了减少次甲基峰的干扰,近年来多采用部份氘代的 4,4-二甲基-4-硅代戊酸钠(TSP- d_4)为内标。也可以采用二氧六环($\delta=3.70\text{ppm}$)或乙腈($\delta=2.02\text{ppm}$)为内标。

$^1\text{H-NMR}$ 的 δ_{H} 在 $0\sim 15\text{ppm}$ 范围,而 $^{13}\text{C-NMR}$ 的 δ_{C} 却可扩展到 $0\sim 250\text{ppm}$,因此 ^{13}C -谱可获得极其丰富的信息。

3. 化学位移与结构的关系

化合物中某一基团的化学位移的大小,主要取决于它的核外电子云密度的大小,并与邻近相连取代基的诱导效应和共轭效应有着密切关系。如H-谱中,卤代甲烷的化学位移: CH_3F ($\delta 4.26$), CH_3Cl ($\delta 3.05$), CH_3Br ($\delta 2.68$), CH_3I ($\delta 2.16$), 卤素的拉电子效应为 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 。同样各种脂肪族甲基的化学位移: —C—CH_3 ($\delta 0.7\sim 1.10$), —N—CH_3 ($\delta 2.10\sim 3.0$), —O—CH_3 ($\delta 3.20\sim 4.0$), 其拉电子效应为 $\text{O} > \text{N} > \text{C}$ 。

乙烯 $\delta_{\text{H}} 5.28$, 苯 $\delta_{\text{H}} 7.23$, 当发生共轭以后,其化学位移即随取代基的性质不同而改变,如甲氧基为供电子基团,羰基为拉电子基团,共轭后,电子转移的方向见箭头所示:



由以上例子可看出化学位移和有机化学中的电子理论有密切关系。凡是一个基团能使邻近基团的化学位移移向高场方向(向右移), δ 值减少,称为屏蔽作用。反之,使邻近基团的化学位移移向低场方向(向左移), δ 值增大,称为去屏蔽作用。