

核磁共振波谱仪及其应用

核磁共振波谱仪及其应用

科学出版社

21 5
4)

科学出版社

核磁共振波谱仪及其应用

北京分析仪器厂
北京师范大学物理系 編譯

科学出版社

1974

内 容 简 介

本书分为综述、整机、部件、改进、应用五部分,包括最近几年国外发表的专题论文和国内有关同志编写的文章共60篇。对核磁共振波谱仪这种新型的分析仪器作了较全面的介绍,基本上反映了目前在制造核磁共振波谱仪方面的主要成就以及发展方向;另外,还简单介绍了该仪器在几个主要领域中的应用。

本书可供设计和生产核磁共振波谱仪的工人、技术人员参考,也可供仪器的使用者在使用、维修和改进时参考,对从事波谱学工作的科学工作者、教师和学生也有一定的参考价值。

核磁共振波谱仪及其应用

北京分析仪器厂 编译
北京师范大学物理系

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1974年7月第一版 开本: 787×1092 1/16

1974年7月第一次印刷 印张: 18 5/8 插表: 1

印数: 0001—7,300 字数: 433,000

统一书号: 15031·55

本社书号: 152·15—10

定 价: 1.95 元

前 言

核磁共振波谱仪是一种新型的分析仪器,可用来测定原子核的一些重要参数,确定物质的结构,对被测样品进行定性和定量的分析;也可用来控制石油化工等部门的生产流程;此外,利用核磁共振现象还可以精确地测量磁场强度和稳定磁场。核磁共振分析法具有精密、准确、深入物质内部而不破坏被测样品的特点,因而它极大地弥补了其他分析方法之不足。

目前,这种仪器在物理学、化学(特别是有机化学)、生物学、药理学、石油工业、化学工业、食品工业、橡胶工业、塑料工业和国防工业等部门获得了比较广泛的应用。

本书内容分为综述、整机、部件、改进及应用等五部分,包括最近几年国外发表的专题论文和国内有关同志编写的文章共60篇,基本上反映了目前在制造核磁共振波谱仪方面的主要成就以及发展方向,另外,还简单介绍了该仪器在几个主要领域中的应用。

我们除承担全部翻译工作外,还编写了“高分辨核磁共振波谱仪发展概况”一文;此外,又邀请使用这种仪器的有关单位的几位同志编写了核磁共振在化学、石油分析和生物学中的应用等三篇文章,在此谨向他们表示谢意。

本书可供设计和生产核磁共振波谱仪的工人、技术人员参考,也可供仪器的使用者在使用、维修和改进时参考,对从事波谱学工作的科学工作者、教师和学生也有一定参考价值。

由于我们水平有限,在编译过程中会有不少缺点和错误,热忱希望同志们批评指正。

编译者

1973

54.215
3(4)

目 录

(一) 综 述

核磁共振基础知识	1
高分辨核磁共振波谱仪发展概况	10
磁共振中的测量极限	23
调制效应及其在高分辨核磁共振波谱仪中的应用	34
傅里叶变换波谱学在磁共振中的应用	40

(二) 整 机

永磁铁高分辨核磁共振波谱仪	53
一个微型核磁共振波谱仪的简介	54
超导磁铁核磁共振波谱仪	57
场-频稳定的扫频双共振波谱仪	61
自动稳定桥型核磁共振波谱仪	73
使用同轴元件的核磁共振波谱仪	81
带有时间平均计算机和傅里叶分析器的脉冲共振波谱仪	82
频率可变的核磁共振波谱仪	86
研究铁磁物质核磁共振的自动扫频自旋回波波谱仪	91
采用场效应三极管的核四极矩共振波谱仪	97

(三) 部 件

调频磁共振波谱仪的双向方波发生器	101
一种简单的核磁共振频率扫描电路	103
用在核四极矩共振波谱仪上的一种简单的塞曼调制器	104
脉冲核磁共振波谱仪用的大功率不调谐射频发生器	107
脉冲核磁共振的输入电路	112
作为信号发送器的参量激发回路在核磁共振波谱仪中的应用	119
磁场稳定器的发送器	123
用于核磁共振波谱仪的双T桥的全平衡稳定	124
脉冲核磁共振波谱仪的快速恢复探头和接收机	127
核磁共振波谱仪的流通式探头	131
研究核磁共振用的宽范围温度控制器	133
喷射液氮的核磁共振样品温度控制器	134
气流温度控制器	136

核磁共振波谱仪的液体槽恒温器	138
不用液氮调节样品温度的 R 12 A 型核磁共振波谱仪新的变温附件	139
核磁共振波谱仪的加热系统	141
在变温条件下防止核磁共振样品管被氮气流浮起的方法	142
克服变温探头样品管旋转困难的装置	143
晶体管射频同步检波器	144
给电磁铁供电的半导体稳流器	145
为短时接通感性负载用的精密高速稳流器	148
具有对温度不敏感垫片的、有空气间隙的铁心结构	156
核磁共振波谱仪用的永磁铁	158

(四) 改 进

对多种原子核获得高分辨率核磁共振谱的方法与装置	162
观察核磁共振的灵敏的方法和设备	167
用动态核极化方法提高波谱仪的灵敏度	179
利用 AM-256-1 型分析器提高波谱仪的灵敏度	184
关于核磁共振稳定性的改进	187
改进迴磁共振的稳定性和分辨率的方法与装置	191
高分辨核磁共振波谱仪的场-频控制系统及探头	199
内参考双调谐核磁共振波谱仪的探头	203
在更换样品过程中稳定场频比的方法	208
产生迴磁共振的一种单边带方法	212
关于核磁共振波谱学中自旋去耦的方法与装置的改进	220
超导磁场波谱仪的探头	224
显示迴磁共振信号的精细结构的信号处理器	229
测量样品的核磁共振信号频率的方法与装置	233
超再生振荡器的宽频带反馈相干性控制系统	236

(五) 应 用

核磁共振技术在化学中的应用	240
水和脂肪的核磁共振含量分析仪	249
核磁共振技术在石油分析中的应用	252
核磁共振流量计的探头	259
核磁共振技术在生物学中的应用	263
研究整个活着的动物的核磁共振波谱仪	281
高稳定度的核磁共振磁场稳定器	283

(一) 综 述

核 磁 共 振 基 础 知 识

1. 前 言

在构成分子的原子核中,有一些原子核带有磁性,可以把这些原子核看成是一种小磁铁。例如,氢的同位素 ^1H 、 ^2H 、 ^3H 都具有磁性;相反,作为有机化合物的基础的碳原子 ^{12}C 和氧原子 ^{16}O 都不具有磁性。我们特别要指出的是,在构成有机物的三种重要元素 ^1H 、 ^{12}C 和 ^{16}O 当中,只有 ^1H 这一种元素具有核磁性。核磁共振是带有核磁性的原子与磁场之间的相互作用引起的现象,因为 ^{12}C 和 ^{16}O 都不具有磁性,所以大量有机物的核磁共振都可以看成是单独的 ^1H 的核磁共振。倘若 ^{12}C 和 ^{16}O 也都具有核磁性,那么核磁共振波谱就会过于复杂,核磁共振波谱学也就不会象现在这样盛行了。化学反应不外是各原子核通过核外电子进行离合聚散的现象,这些核外电子的结构就决定了物质的性质。不论是仪器分析或一般的化学分析,都是设法利用这些核外电子的性质的差异而实现的。与此相反,核磁共振法是利用构成分子的原子核本身性质的差异进行分析的,这是与其他方法有本质不同的特点。至于谈到核磁共振法能够分析哪些物质,那就是,前面说过的具有核磁性原子的,并能在 -78 — $+150^\circ\text{C}$ 之间的温度下处于液态的,或者是在溶剂中能成为10%以上的溶液的物质都能进行分析,气体和难溶固体是很难分析的。核磁共振法还能鉴定两种物质是否相同,但不容易检出微量的杂质。具体说来,核磁共振法适于进行下列分析。

(1) 水的检测。检测结晶水、吸附水分、被测物质和 H_2O 的结合状态等。

(2) 分析有机物质。在分析含有氢原子的原子团,化学基的有无及其含量,在用D置换H时D的位置和数量,被测物质中所含氢原子的总量等方面,核磁共振法都能发挥其作用。核磁共振的一般的优点是能够检测含氢的原子团;即使样品处于化学平衡状态也能不破坏平衡进行测定;虽然同直接分析联系不强,但能对单晶体作结构分析,特别是决定H、F、B等原子的位置等等。它的缺点是由于只能以带磁性的原子为对象,对于最普遍的元素 ^{12}C 、 ^{16}O 等都无法测量;不能使用简单的设备按一定程式进行分析,就是说,需要庞大的设备,等等。

1.1 核磁共振吸收法的原理

如前所述,有些原子核中具有固有的角动量,即称为自旋的转矩,因此,有自旋的核必然也伴有磁矩。如果把有自旋的核比作陀螺,那么又可以把它看成是一个南北两极位于陀螺的轴上的条形小磁铁。现在,我们设这个核处于均匀磁场中,这和条形磁铁放在磁场中的情况相同,磁铁的南北向有同磁场方向平行的趋势。但是,如图1所示,核的取向与

磁场 H 之间成一个角度,核陀螺就在自身旋转的同时,又以 H 为轴进行进动。举个例子来说,把氢原子放在 $H = 10,000$ 高斯的磁场中,氢核就进行频率为 $\nu = 42 \times 10^6$ 周/秒的进动。现在,在图 1 的 x 方向上加一个电磁波,这可以在样品容器外面绕一个方向适当的线圈来达到,当电磁波的频率与进动频率不同时没有什么变化,但当二者频率相同,达到合拍时,就发生所谓共振现象,这时,所加的电磁波就被吸收,而原子核陀螺的轴就由原来的取向改成另一个取向。测量这种取向改变的方法有两种,一种是直接测量电磁回路中负载的改变(吸收法),另一种是在图 1 的 y 方向上围绕样品容器绕几圈线圈,测量由于核陀螺取向变化在这个线圈中产生的感应(感应法)。

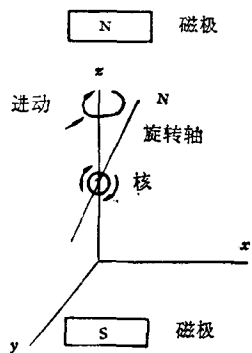


图 1 核陀螺的进动

现在设某个核陀螺处于一定频率的电磁波中,当外磁场 H 和核陀螺的磁性强度满足

$$h\nu = g\mu_n H_0 \text{ 或 } \nu = \gamma H_0 / 2\pi \quad (1)$$

(假设 $H = H_0$)

时,发生由这一核产生的吸收现象,由波谱的位置 H 就可以定出核的磁矩,而由磁矩的值就能知道核的种类。在(1)式中出现的磁场强度 H ,是发生共振的核所处的磁场的大小,确切说来并不等于外部所加的磁场 H_0 。必须把 H 看成 H_0 与样品中其他核和电子等所产生的微弱的局部磁场 H' 二者之和。就是说,用一定的频率进行实验时,每个核都在自己所处的磁场 $H_0 + H'$ 之下行动。在样品内部,影响某一核的 H' 的来源是其他核和电子所带的磁矩, H' 的强度决定于这些磁矩本身的大小,和具有这些磁矩的核和电子的空间位置,亦即距离和角度。所以能用核磁共振法分析晶体结构,就是因为能根据吸收谱线反过来推出核与核之间的距离和角度。附加磁场 H' 的来源也可以是含有这个核的化合物中的电子,由于外加磁场影响了分子内电子的运动,从而影响了它们的磁矩对原子核的作用。这一作用的情况随着构成分子的原子的结合状态不同而不同,例如,即使同是氢核,由于它们的化合状态不同,也会在稍有不同的位置上产生谱线。利用这一现象,可以从一个核的谱线的位置移动推测出这个核结合的情况和这个核处于什么样的分子之中,以此来分析化学。处于化合物中的核,它的波谱受周围的电子云的影响而发生偏移,这一现象称为化学位移。此外,还有所谓“劈裂”现象,这是某个核的自旋,经过结合电子的媒介,同与之结合的另外的核发生相互作用而引起的,使由于化学位移已经分裂的谱线又进一步分裂成几条谱线的现象[见图 4 (b)]。这种分裂与化学位移不同,是与外界磁场强度无关的。因为这一现象也是由于具有自旋的核之间的相互作用引起的,它可以给出关于物质的化学结构方面的知识,可以在分析方面加以利用。

1.2 核磁共振的数学关系

在表示核的自旋大小的数 I ,核磁矩 M_n ,迴磁比 γ ,核磁子 μ_n ,核的 g 因子这些量之间满足下列关系式:

$$M_n = \hbar\gamma I = g\mu_n I. \quad (2)$$

对这样的核陀螺加上外磁场 H 时,它便根据量子力学在 $(2I + 1)$ 个不连续的指向中

表 1 原子核的性质
(到目前为止用各种方法测得的基态的性质)

元素名	质量数	自旋 ¹⁾	磁矩 ²⁾	电四极矩 ³⁾	元素名	质量数	自旋 ¹⁾	磁矩 ²⁾	电四极矩 ³⁾
H	1	1/2	2.79245	—	Nb	93	9/2	6.167	
	2	1	0.85732	2.77×10^{-3}	Mo	95	5/2	-0.18	
He	3	1/2	-2.218	—		97	5/2	-0.19	
Li	6	1	0.8221	4.6×10^{-4}	Ru	99	5/2		
	7	3/2	3.257	2×10^{-2}		101	5/2		
Be	9	3/2	-1.178	2×10^{-2}	Rh	103	1/2	-0.10	
B	10	3	1.081	6×10^{-2}	Pd	105	5/2	-0.57	
	11	3/2	2.689	3×10^{-2}	Ag	107	1/2	-0.086	—
C	13	1/2	0.7023	—		109	1/2	-0.159	—
N	14	1	0.4087	2×10^{-2}	Cd	111	1/2	-0.5923	—
	15	1/2	-0.2881	—		113	1/2	-0.6196	—
O	17	5/2	-1.898	-5×10^{-3}	In	113	9/2	5.497	1.144
F	19	1/2	2.628	—		115	9/2	5.509	1.161
Ne	21	3/2	-0.662	—	Sn	115	1/2	-0.9134	—
Na	23	3/2	2.217	0.1		117	1/2	-0.9951	—
Mg	25	5/2	-0.8547	—		119	1/2	-1.0411	—
Al	27	5/2	3.641	0.149		121	5/2	3.343	-1.3
Si	29	1/2	-0.555	—	Sb	123	7/2	2.534	-1.7
P	31	1/2	1.181	—	Te	123	1/2	-0.732	—
S	33	3/2	0.6429	-8×10^{-2}		125	1/2	-0.632	—
Cl	35	3/2	0.8210	-8.0×10^{-2}	I	127	5/2	2.809	-0.59
	37	3/2	0.6835	-6.2×10^{-2}	Xe	129	1/2	-0.7726	—
K	39	3/2	0.3910	0.1		131	3/2	0.8	-0.15
	41	3/2	0.2148	-2×10^{-2}	Cs	133	7/2	2.579	0.003
Sc	45	7/2	4.749	—	Ba	135	3/2	0.837	—
Ti	47	5/2	-0.7873	—		137	3/2	0.936	—
	49	7/2	-1.102	—	La	139	7/2	2.778	-0.2
V	51	7/2	5.145	—	Pr	141	5/2	3.9	—
Cr	52	3/2	0.58	—	Nd	143	7/2	-1.0	<1.2
Mn	55	5/2	3.462	—		145	7/2	-0.62	<1.2
Fe	57		0	—	Sm	147	7/2	-0.30	0.72
Co	59	7/2	4.460	—		149	7/2	-0.25	0.72
Cu	63	3/2	2.226	-0.15	Eu	151	5/2	3.4	~1.2
	65	3/2	2.396	-0.14		153	5/2	1.5	~2.5
Zn	67	5/2	0.874	—	Tb	159	3/2		—
Ga	69	3/2	2.012	0.2318	Ho	165	7/2		—
	71	3/2	2.556	0.1461	Tm	169	1/2		—
Ge	73	9/2		-0.2	Yb	171	1/2	0.45	—
As	75	3/2	1.435	0.3		173	5/2	-0.65	3.9
Se	77	1/2	0.5338	—	Lu	175	7/2	2.6	5.9
Br	79	3/2	2.106	0.35	Ta	181	7/2	2.1	6.5
	81	3/2	2.269	0.28	W	183	1/2		—
Kr	83	9/2	-0.968	0.15	Re	185	5/2	3.143	2.3
Rb	85	5/2	1.349	0.24		187	5/2	3.175	2.6
	87	3/2	2.749	0.12	Os	189	3/2	0.70	2

表 1 (续)

元素名	质量数	自旋 ¹⁾	磁 矩 ²⁾	电四极矩 ³⁾	元素名	质量数	自旋 ¹⁾	磁 矩 ²⁾	电四极矩 ³⁾
Sr	87	9/2	-1.1		Ir	191	3/2	0.16	~1.2
Y	89	1/2	-0.14	—	Pt	193	3/2	0.17	~1.0
Zr	91	5/2			Pt	195	1/2	0.6005	—
Au	197	3/2	0.186		Pb	205	1/2	1.827	—
Hg	199	1/2	0.4994	—	Pb	207	1/2	0.5337	—
	201	3/2	-0.607	0.5	Bi	209	9/2	4.040	-0.4
Tl	203	1/2	1.611	—	U	235	5/2		

1) 以 \hbar 为单位; 2) 以核磁子 $e\hbar/2Mc$ 表示, M 为质子质量; 3) 以 10^{-24} 厘米² 为单位。

取一个指向, 即 m_i 只允许在 $m_i = I, I-1, \dots, -I$ 这 $(2I+1)$ 个值中取一个数值, 使核陀螺的磁矩在 H 方向上的分量成为 $\hbar\gamma m_i$ 。因此它的能量 E 成为 $E = -\hbar\gamma m_i H$ 。图 2 表示

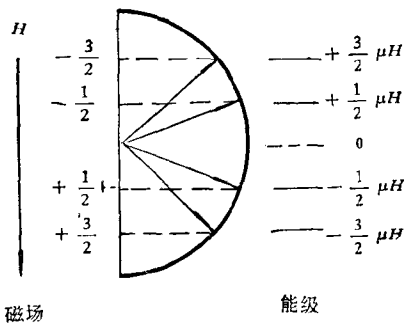


图 2 $I=3/2$ 的核在磁场内的取向

当 $I=3/2$ 时, 磁场同核的允许的取向以及其能量之间的关系。相邻两个能级之间的间隔 ΔE 由下式给出:

$$\Delta E = \hbar\gamma H. \quad (3)$$

根据式 (1), 若这个核陀螺受到了频率为

$$h\nu = \Delta E = \hbar\gamma H$$

或

$$h\nu = g\mu_n H \quad (4)$$

的电磁波的辐照, 核陀螺就有可能吸收电磁波的能量而跃迁到相邻的能级上去。而在频率 $\nu = \gamma H / 2\pi$ 处的电磁波的吸收可由核磁共振波谱给

出。吸收了能量跃迁到高能级的核陀螺, 也有可能再放出相同频率的电磁波而回到原来的状态。普通的方法是使用一定频率的电磁波, 改变磁场 H 去测量吸收的能量或放出的能量。

1.3 核 磁 矩

与核磁矩有密切关系的自旋量子数 I , 由于构成原子核的质子和中子数目不同, 可以分成下列三大类:

(1) $I=0$ 的情况, 质子和中子都是偶数, ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S 等属于这一类, 例如 ^{12}C 的质子和中子都是 6 个。

(2) $I = \frac{n}{2}$ ($n=0, 1, 2, \dots$) 的情况, 这是质子数和中子数当中有一个是奇数的情况, 例如 ^{19}F , 它有 10 个中子, 9 个质子。

(3) $I=n$ ($n=0, 1, 2, \dots$) 的情况, 这是中子数和质子数都是奇数的情况, 例如 ^{14}N 是由 7 个中子和 7 个质子构成的。表 1 列出了核磁矩不为零的原子核的性质。

2. 核磁共振波谱

2.1 波谱的幅度和强度

图3是吸收曲线的例子。在图3(a)中,纵坐标是吸收的强度,横坐标是外部磁场的强度 H ,图3(b)是它的微分曲线。(a)、(b)两条曲线都能够直接测量出来。为了定量地表示波谱的宽度我们使用“半高宽度”这个量,它的定义是吸收曲线的最大值的1/2处的谱线宽度 δH [图3(a)],或者是其微分曲线的最大值和最小值之间的宽度 $\delta H'$ [图3(b)]。一般说来, δH 与 $\delta H'$ 稍有不同。谱线宽度是核陀螺的进动受到其周围情况的影响大小的一种量度,了解一个核周围的情况,即别的原子核的排列和运动状况就是进行分析的目的,因此,谱线宽度是一个重要的量。

如果把谱线强度了解为吸收线的高度,那么谱线强度取决于参与吸收的原子核的数目、样品温度和由(2)式定义的核的迴磁比 γ 。

对于固态样品来说,由于周围的核大体上占有一定的位置,对发生吸收的核的影响也大体不变,如前所述,研究谱线宽度可以得到关于晶体结构的线索。核磁共振方法可以获得关于氢原子的上述知识,这是核磁共振法的一大特点。

液态样品通常产生很强的谱线,因为分子在液体中的运动非常剧烈,周围情况对于一个核的影响受到了平均,就如同不存在影响一样。因此,核陀螺得以在不受任何影响之下进行固有的进动,产生尖锐的吸收谱线。

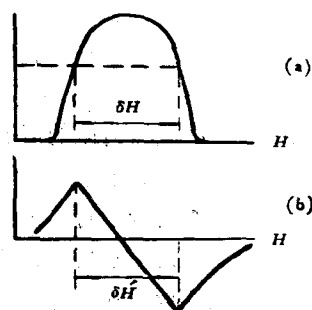


图3 核磁共振吸收波谱

2.2 化学位移

即使是相同的原子,处于不同的化合物中时,原子核周围的原子结构也会产生微小的差别,因而使其进动受到影响而使波谱的形式发生变化。这样,在相同条件下测得相同原子核的核磁共振波谱,由于原子的化学结合状态不同而产生的谱线位置的变动现象称为

化学位移。结果一条谱线分成为好几条,其数目与不同的结合状态数目相等。图4(a)是乙醇的质子谱线,这是开始用水的OH基中的质子调出谱线,然后再把样品换成乙醇而测得的。乙醇有OH、CH₂、CH₃三个原子群,属于这三个原子群中的原子核H,由于它们的结合状态不同其谱线位移的程度也不同,结果产生了分别与这三种H原子核相对应的三条吸收谱

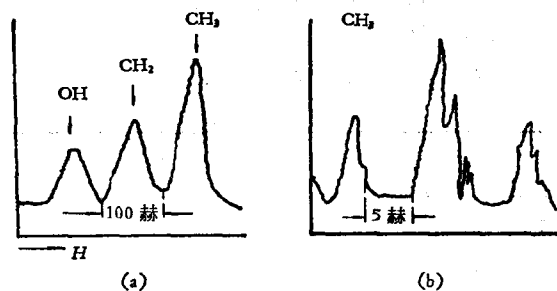


图4 化学位移
(a)乙醇的化学位移 (b)乙醇的CH₃的超精细结构

线。图 4 中的横轴长度仅相当于 0.075 高斯，因此，测量化学位移的设备要有很高的分辨率。由于化学位移是一个重要的现象，我们再就图 4 作一些考察。图 4 (a) 左端的 OH 的质子吸收线的位置同水的质子吸收线位置最为接近。因为乙醇中的各类质子都是在外磁场 H_0 和分子内电子受了 H_0 的作用而产生的弱的局部磁场 H' 二者的联合作用之下，而 OH、CH₂、CH₃ 三种结合状态所分别产生的 H' 之间互有很小的差异，所以这三类质子的共振频率发生微小的差异，因而产生如图 4 (a) 所示的三条谱线。图 4 的横轴是磁场 H 。关于 OH、CH₂、CH₃ 这三类质子的吸收线的位置可以作下述的定性的解释。在化合物中的电子受到各个原子核的不同程度的引力，因而以不同的程度专属于某一个原子核。因为氧核对电子的引力（即其带负电的程度）要比碳核大一些，所以 OH 中的氢核几乎以赤裸的质子形式只受到外加磁场的作用，而 CH₂ 中的氢核的外围则有较多一些的电子云。我们把电子云看成一个小螺旋管线圈，它应产生一个弱的磁场，若电子云同时又处于外磁场中，则可以应用楞次定律，这时电子的运动的效果是使外加磁场减弱。因为 CH₂ 的氢核就处于外磁场 H_0 和电子云的磁场 H' 之中，为使这个氢核发生共振，外磁场就要比使 OH 中氢核共振的情况大一些，以便去抵消 H' 的作用，因而吸收谱线也就在外磁场 H_0 较大的位置上出现。CH₃ 中的氢核离氧核更远，其电子受引力的情况更差，因此，CH₃ 中氢核的电子对氢核的屏蔽作用就比 CH₂ 的情况更大一些，所以 CH₃ 中质子的吸收谱线出现在最右边磁场最大的地方。这三条谱线和基线间所围成的面积与产生这些谱线的原子核的数目成正比。图 4 (a) 中，谱线和基线间的面积与 OH、CH₂、CH₃ 三者中的氢原子的数目成正比，即从左起成 1:2:3 的比例。

2.3 化学位移的大小

化学位移的程度大体上可以认为与所讨论的核所构成的原子带负电程度成正比。对于简单物质来说不同的物质各有自己的化学位移。在有些情况下，可以根据化学位移的测量进行分析。但是，因为化学位移是由外加磁场同电子的相互作用所引起的现象，化学位移的大小还同外加磁场有关。另外，还随着其他测量条件和每套设备而有所不同，很难简单地定出一般的化学位移的绝对大小。为了比较在不同设备不同条件下所测得的化学位移，通常选择适当的标准物质，以其谱线的位置为标准而确定化学位移的大小。具体方法有下列二种。设某物质中某一核的化学位移为 δ ，使这一谱线出现的外加磁场为 H_c ，而标准物质中同一核的谱线出现时的外部磁场为 H_r ，则 δ 由下式给出：

$$\delta = 10^5 (H_r - H_c) / H_r. \quad (5)$$

这是由 Gutowsky 所规定的。对于各种核所用的标准物质如下表所示：

核	标准物质
H ¹	H ₂ O, H ₂ SO ₄ , 苯
F ¹⁹	CF ₃ ·COOH, 全氟环乙烷 ¹⁾
P ³¹	H ₃ PO ₄

1) 原文是 perfluorocyclobutane.——译者注

目前还有下列的规定：取四甲基硅 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 作为标准物质，把它的位移定为 10.00，把所讨论的官能基的化学位移 $\delta_{\text{SiMe}_4}^{\text{int}}(f)$ 定义如下：

$$\delta_{\text{SiMe}_4}^{\text{int}}(f) = 10.00 - (\nu_f - \nu) / \nu_0$$

$(\nu_f - \nu)$ 是分别与所讨论的官能基和 SiMe_4 二者的吸收相对应的电磁波的频率之差，而 ν_0 为测量时所用的频率，单位为 10^{-6} ，通常以 ppm (百万分之几) 来表示化学位移的大小。

图 5 是根据 Gutowsky 的定义所得各种官能基的化学位移。

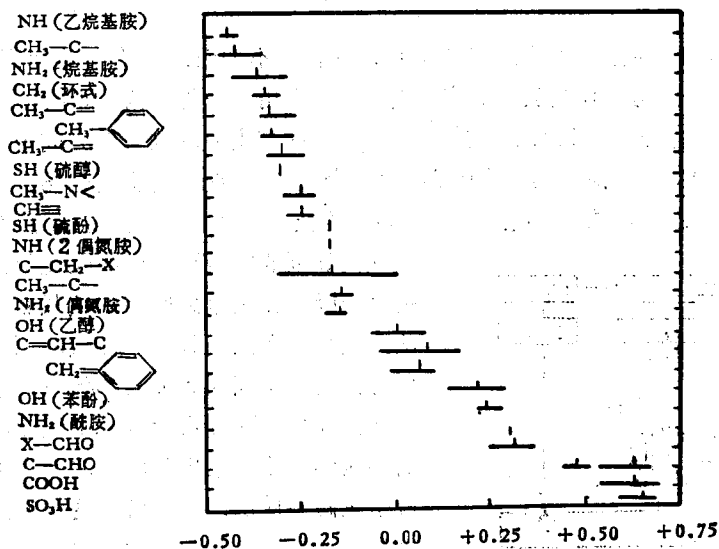


图 5 各种官能基中质子的化学位移 (横轴表示 δ 加负号)

2.4 自旋-自旋劈裂

如前所述，化合物的核磁共振谱由于化学位移而分成了几条谱线。但用分辨率非常高的波谱仪进行测量时，发现这种已经分开的一条一条谱线有的还有精细结构。现在假设产生核磁共振吸收的两个同类核 A, B，由化学键结合在一起，如果这个化学键是共价键，则 A 和 B 共有二者之间的两个电子，可以认为通过这两个电子而结合在一起。核 A 的自旋与两个电子中的一个有着弱的相互作用，而这个电子却与另一个电子有着强的相互作用。因此，这后一个电子能够受到由 A 产生的磁场的影晌，这也就是说，核 A 的吸收要受到核 B 存在的影响。这样，谱线就进一步产生分裂而表现为超精细结构。这一现象与外加磁场的强弱无关，这是和化学位移不同之点。在图 4 (b) 中给出了乙醇的 CH_3 谱线的分裂的情况。谱线的这种超精细结构可以用来鉴定物质是否相同。

2.5 谱线的强度

前面已讲到，在质子吸收的情况下，峰和基线之间所包围的面积与产生吸收现象的质子数成正比。但对于质子以外的核来说，因为测量时需要扫描的磁场范围很宽，所以实际

上观测到的吸收不是一个有面积的峰，而只是一条线。因此就把吸收线的高度看作吸收的强度。一般说来，当温度等测量条件相同的情况下，参与吸收的原子核数目越多，迴磁比越大，原子核的吸收强度就越大。增大外加磁场强度，提高共振频率都能提高灵敏度。 ^3H 、 ^1H 和 F 等都表现很强的吸收，在目前设备情况下，只要是 10^{16} 个质子就能测量出它的吸收。

3. 核磁共振波谱的测量

如前所述，当测量核磁共振波谱时，可以保持 ν 不变而改变 H ，也可以保持 H 不变而改变 ν ，但由于振荡、检波、放大等方面的原因，采用前一种方式，即保持 ν 不变而使 H 改变的较多。测量方法有吸收法和感应法两种。在与主磁场垂直的方向上放一个线圈，

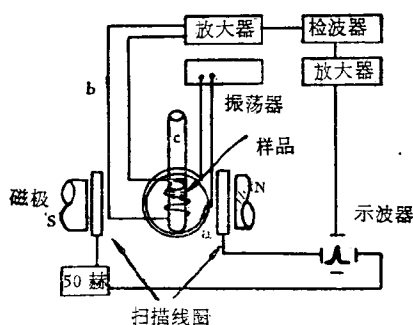


图 6 用感应法测量核磁共振设备的方框图

然后把样品放在线圈当中，改变 H 的大小，直到对于样品中的核来说， ν 、 H 、 g 三者满足(4)式时，原子核就向邻近的能级跃迁而吸收能量。吸收法就是把这一吸收作为电磁回路的负载而加以测量的方法。满足(4)式而吸收了能量的原子核还会放出所得到的能量而回到原来的状态，这就要放出电磁波。在样品附近再设置一个线圈，测量这个线圈感应到吸收或放出的电磁波而产生的信号，这就是核磁感应法。图 6 就是这种方法的方框图。由磁铁 NS 产生主磁场，用扫描线圈使磁场 H 改变。在与 H 垂直的方向上设置线圈 a，把样品管 c 放在线圈当中，在样品管上绕有接收线圈 b，如图所示。这个接收线圈的轴与线圈 a 的轴和磁场 H 二者都是垂直的。通过线圈 a 给样品加以能量为 $h\nu$ 的交变磁场，由于核陀螺方向改变，在接收线圈中感应出来几个毫伏的电压，经过放大后记录下来。根据测量对象的不同，这种设备还可分为：测量广范围的吸收用的宽谱线型，和测量化学位移和分裂用的高分辨率型二种。改变磁场的方法是把主磁场 H 保持不变而在其上叠加一个可变的静磁场 H_0 ，使 H_0 缓慢地改变而进行 $H + \Delta H_0$ 的扫描。还有一种方法是在 $H + \Delta H_0$ 上再叠加一个交流调制磁场 H_m ，与上法相同改变 H_0 来进行扫描。这种方法测到的不是吸收线的本身，而是它的微分量。这种方法因为对信号的放大比较容易，所以灵敏度比较高，又能在很广的范围内正确地测出吸收线的幅度和形状，常为宽线型测量设备所采用。 H_0 大约在 20 高斯和 30 赫上下。

4. 分析实例

4.1 查出化合物中的同位素

核磁共振分析法的一大特点就是能够明确地区分出核磁矩不同的同位素。有时还能定出用氘置换氢的有机化合物中氘所处的位置。图 7 是含有氢原子的异丙苯

[C₆H₅·CH(CH₃)₂] 和用氘
 置换了一个氢的异丙苯
 [C₆H₅·CD(CH₃)₂]的波谱。
 ab, cd 之间的谱线是二者的
 丙烷基的第三碳原子 CH 产
 生的峰, cd 间的峰值变低说
 明有与此相应的数量的氢被
 氘所置换。1, 2 或 3, 4 两个
 峰是异丙基 CH 和两个 CH₃

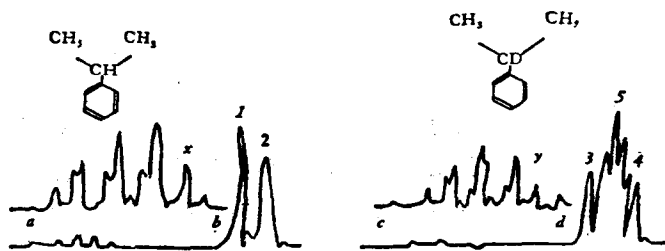


图 7 异丙苯 [C₆H₅·CH(CH₃)₂]和氘化异丙苯 [C₆H₅·CD(CH₃)₂]
 的核磁共振波谱

之间的相互作用引起的峰,而峰 5 是由于 CH 的氢被 $I=1$ 的氘核所置换而引起的。氘化
 的程度可以比较 1, 3 两峰的高度或 α, γ 两峰的高度而计算出来, 结果都是 $70 \pm 1\%$ 。

4.2 决定有机化合物的置换基

从波谱上很容易区分出苯环上的氢原子和置换了苯环的别的基上的氢原子。图 8 是

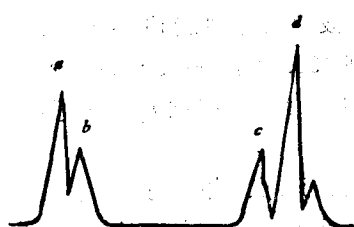


图 8 邻二甲苯和对二甲苯 2:1
 的样品的核磁共振波谱

将邻二甲苯和对二甲苯以 2:1 的比例混合起来的样品
 的核磁共振波谱。图 8 中 a, b 是直接结合于苯环上的
 氢的谱线, 而 c, d 则是 CH₃ 基上的氢的谱线。由于有
 对位和邻位的不同, 所以它们各分为两条, a 和 d 是
 邻二甲苯的谱线, 而 b 和 c 是对二甲苯的谱线。邻二
 甲苯和对二甲苯之比等于 a 和 b 之比或 d 和 c 之比。
 从图 8 上可以看出, 这个比大体上是 2:1。

4.3 利用质子以外的核的吸收进行分析

核磁共振不只限于分析质子, 只要是磁矩不
 为零的原子核在适当的条件下都能产生一定的核
 磁共振吸收。这也可以用来进行分析。

4.4 磷酸的分析

P₂O₅ 和 H₂O 的混合物随着二者的含量的不
 同而以各种比例含有正磷酸、焦磷酸和聚磷酸。
 图 9 表示了这种关系。三个峰由左向右依次相应
 于 H₃PO₄、H₄P₂O₇ 和聚磷酸。由图可知, 随着
 H₂O 含量的增加, H₃PO₄ 逐渐增多。象这样, 不
 破坏平衡而能进行测量, 是这个方法的一个特点。

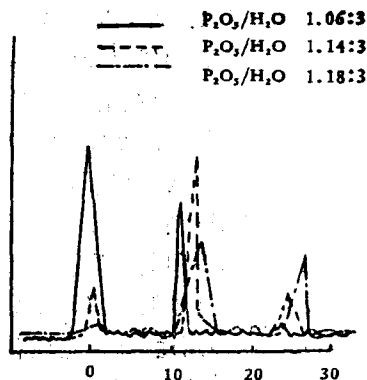


图 9 正磷酸、焦磷酸和聚磷酸的 ³¹P 的吸收
 随着 P₂O₅ 的比例的增加 H₃PO₄ 的比例逐渐减小

5. 设 备

因为测量对象的核磁矩是非常小的,设备的磁场必须十分均匀,为此,磁极平面必须抛光到光学的精度,相对两个极面必须完全平行。由于有这一类的要求,所以高分辨率的设备不是很简单的,而是庞大的高价的设备。

高分辨核磁共振波谱仪发展概况

最早的波谱仪是研究核物理的仪器的一部分,唯一的目的是测定全部可能有的原子核磁矩。高分辨核磁共振波谱仪进入应用阶段大约是在1953年,当时的工作频率是30—40兆赫,磁场强度是5,000—7,000高斯,磁场均匀度是 1×10^{-7} ,磁场有效体积1厘米³。随着核磁共振的理论研究及其应用的日益发展,核磁共振波谱仪的制造逐年增加。于1958年制造出了60兆赫波谱仪,场强是14,092高斯。到1962年,100兆赫高分辨核磁共振波谱仪开始问世,场强达23,500高斯,磁场均匀度达 1×10^{-8} ,信噪比大都在10:1之内。

由于核磁共振技术具有深入物质内部、而又不破坏样品的特点,并且还能精密、准确地进行定性、定量的分析,因此核磁共振波谱仪的应用范围迅速扩大。目前它已广泛地用于分析化学、有机化学、物理学、医药学、生物化学、石油化工、军事工业等方面。应用范围的扩大,反过来对核磁共振波谱仪性能提出更高的要求,促进了波谱仪在六十年代的大发展。美国、日本、英国等相继由专门的大仪器制造公司组织了一些专门的班子进行大力研究和制造,仅这三大国的五大公司每年可生产十几种以上不同型号的核磁共振波谱仪倾销于世界各地。当前国外市场上销售的各种型号的高分辨核磁共振波谱仪的主要性能指标及其特点列于表1。表1以及参考资料[1—3]中的波谱仪包括高分辨波谱仪、宽谱线波谱仪以及最新式的脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪。就其结构而言,有放在恒温室的大型复杂的波谱仪,也有放在桌子上的超小型的波谱仪;就其用途而言,有进行常规分析用的,也有作多种研究用的。1966—1968年间试制了用于生物学和医学中分析很微量样品的携带式微型核磁共振波谱仪^[4],曾用它记录到人体子宫颈腺体系统的单个腺体分泌细胞的波谱等。也有人试制了研究整个活体的核磁共振波谱仪,用它记录到了一个活老鼠的谱线^[5]。此外,苏联和美国均有人在研究用于工艺流程上的核磁共振波谱仪^[6]。随着不断采用新技术,旧型号波谱仪逐渐被淘汰,新型号波谱仪不断涌现,波谱仪的三大指标进一步提高,并且向多用途、高稳定性和操作简便等方面迅速发展,近年来取得了不少成果。

虽然60兆赫和100兆赫高分辨核磁共振波谱仪于六十年代在电子线路和磁铁材料、加工工艺等方面得到较大成就,但是,用普通磁铁未能使工作频率和场强发生重大变化。就磁铁而言,在100兆赫的波谱仪中磁铁产生的场强是23.5千高斯,这时极头材料已处于磁饱和状态下工作,要进一步提高场强就未必可能了。1964年,美国Varian公司第一

5.1.2.2 发展

次使用超导磁铁制造高分辨核磁共振波谱仪，产生的场强是 47 千高斯，工作频率是 220 兆赫。1966 年相继又制造了第二台 220 兆赫质子共振波谱仪，超导磁铁产生的场强值是 51.7 千高斯。使直径为 5 毫米的样品管旋转，获得分辨率是 1.1 赫，信噪比大于 55:1^[7,8]。

超导磁铁波谱仪获得的信号极为稳定，甚至不必加场-频控制。常常在 10 分钟内稳定在 ± 2 赫之内。1971 年，Varian 公司又制造出质子共振在 300 兆赫的采用超导磁铁的高分辨波谱仪，其场强值高达 70.5 千高斯，分辨率为 1.5 赫，信噪比为 65:1^[9,10]。据报道，采用超导磁铁的 220 兆赫波谱仪，目前在美国和欧洲已有 20 多台，300 兆赫的也有数台，可见发展极为迅速^[11]。采用超导磁铁后使波谱仪的制造水

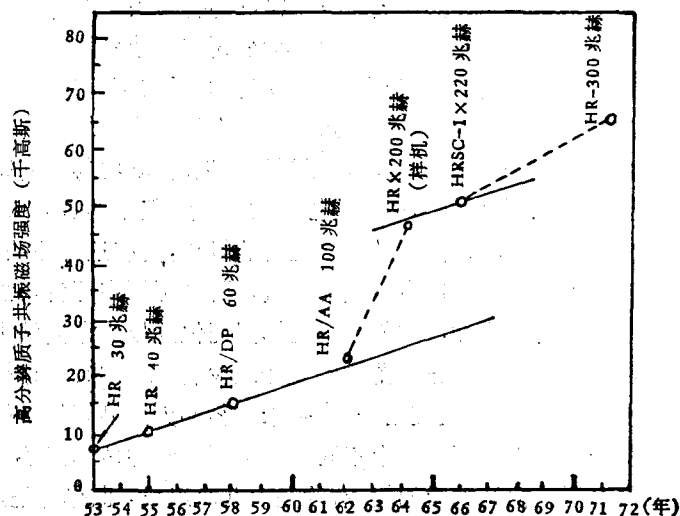


图 1 1953 年以来核磁共振波谱仪磁场强度以及与其相适应的频率的进展

平得到进一步突破，给分析工作带来一系列好处，如高灵敏度、宽的扫描范围、高稳定性等，预料将在聚合物合成和生物聚合物方面获益最甚。目前已有工作在超流态 (2°K) 的超导磁铁，产生高达 105 千高斯的场强值^[12]，这将给波谱仪的未来发展提供更好的条件。

总之，自从五十年代初期高分辨核磁共振波谱仪问世以来，所用场强和频率逐年增高(见图 1)，但二十年来，特别是六十年代，波谱仪的发展主要从下列三方面进行：获得更高的指标，多用途，及操作、维护简便。下面便从这几方面作一介绍。

1. 高分辨核磁共振波谱仪的三大指标

1.1 分辨率

目前国外市售高分辨核磁共振波谱仪的分辨率最高达 0.15—0.25 赫 (HFX 型, R 12 B 型, 用直径为 5 毫米旋转样品管)。较多的产品是 0.3 赫, 在 0.5—0.6 赫之间的是少数。对于用户作常规分析来讲, 不仅要求仪器具有高指标的分辨率, 同时, 还要求在长时间内分辨率要保持稳定。目前, 分辨率稳定度高者达到 0.5 赫/24 小时, 条件是室温变化不大于 $\pm 1^\circ\text{C}$ (直径为 5 毫米的样品管, T-60 型, XL-100 型), R12B 型波谱仪的分辨率稳定度是 0.8 赫/48 小时, 而 XL-100 型为 0.8—1.2 赫/24 小时 (直径为 12 毫米的样品管)。

获得上述进展的主要原因是由于采取了下列一些措施: