



AVANCE 初学者入门手册



用户手册

Version 中文版 006

Copyright © by Bruker Corporation

本手册所包含信息的更新、变更不再进行通知 **BRUKER** 不承担依照本手册进行操作所造成的一切后果。**BRUKER** 不负责在安装或实验操作中由于本手册所包含的错误而导致的偶然损害。严禁在未取得出版者书面许可的情况下，对手册全部或部分内容进行引用或者翻译。

作者

Bruker BioSpin END

© 2014 年 3 月 10 日 Bruker Corporation

P/N: h31633cn

DWG: h31633cn

For further technical assistance for this product, please do not hesitate to contact your nearest **BRUKER** dealer or contact us directly at:

Bruker Corporation
am Silberstreifen
76287 Rheinstetten
Germany
Phone: +49 721 5161 6155
FAX: +49 721 5171 01
nmr-support@bruker.de
Internet: www.bruker.com

目录

1	引言	5
1.1	危险来源	5
1.2	软件版本和命令语法	5
2	安全	7
2.1	磁安全	7
2.1.1	低温安全	7
2.2	电气安全	7
2.3	化学安全	7
2.4	CE 认证	7
3	导论和术语	9
3.1	对三氯甲烷的 NMR 分析	11
3.2	参照化合物, 赫兹, ppm	12
3.3	质子 NMR - 化学位移	13
3.4	苯的质子频谱	14
3.5	乙酸苄酯的质子频谱	15
3.6	带自旋/自旋耦合的乙基苯质子频谱	16
3.7	去耦	18
3.8	FID 和频谱	20
4	系统介绍	21
4.1	AVANCE 结构概图	21
4.1.1	操作员控制台和连接	22
4.2	控制台	22
4.3	主机计算机与 IPSO 之间的连接	23
4.4	磁体、匀场系统、HPPR 和探头	23
4.5	磁体和磁体杜瓦	24
4.5.1	室温腔	25
4.5.2	液氦腔	26
4.5.3	液氮腔	26
4.6	锁场系统简介	26
4.7	探头	26
4.8	宽带探头	28
4.9	更换探头	28
5	基本程序	31
5.1	TopSpin 窗口	31
5.1.1	创建新的数据组	32
5.1.2	样品制备	33
5.2	将样品和转子插入磁体	34
5.3	对样品进行锁场	35
5.4	调谐和匹配探头	36
5.4.1	使用自动调谐例行程序的配备有 ATM 的探头	36

5.4.2	使用人工调谐例行程序的配备有 ATM 的探头	36
5.5	旋转样品	39
5.6	匀场	39
5.6.1	使用 TopShim 的常规匀场	39
5.7	设置探头/溶剂相关参数	40
5.8	调节接收器增益	40
5.9	开始采集	40
5.10	处理数据	40
6	准备采集, 频率相关参数	43
6.1	频率	43
6.2	发射频率、基础频率和频率偏置的数值解释	43
7	NMR 样品	47
7.1	溶剂选择	47
7.2	样品管	47
7.3	样品处理	48
8	质子频谱	51
8.1	获取质子频谱	51
8.1.1	优化扫描宽度	53
8.2	积分	55
8.3	绘制质子频谱	57
9	质子去耦的 ¹³C 频谱	59
9.1	获取 ¹³ C 频谱	59
9.2	标峰	61
9.3	绘制 ¹³ C 频谱	63
10	基本故障排除	65
11	联系信息	67
	图	69
	表	71
	词汇表	73
	指数	75

1 引言

本手册的目的是介绍 Bruker 频谱仪的基本组件、它们的功能，以及 TopSpin 软件是如何通过它们来采集 NMR 数据的。它可以让相对缺乏经验的用户学会进行一系列的基本 1-D 高分辨率 (HR) NMR 实验。本手册选择邻氨基苯甲酸甲酯作为示例。将对质子观察和带有质子去耦的碳观察予以说明。为了帮助用户，将使用每个 TopSpin 软件包附带的标准参数组。这一重点从最大程度上减少了花在操作实际频谱仪上的时间，特别是在有大量大学生接受培训的情况下。在这种情况下，可以使用频谱仪文档提供的教程，在一个单独的个人电脑上方便地执行操作。

对于本手册内的指导，假定用户已经具备：

- TopSpin 软件包的基础知识。
- 一个或多个能够观察质子和在对质子去耦时观察碳的探头。
- 关于如何在 TopSpin 窗口中使用流程选项卡和按钮的基础知识。

尽管我们已经竭尽全力提供切实可行的分步说明，新的用户总是会有一些问题，偶尔需要更有经验的用户提供帮助。本手册的目的是在可行的情况下，使得用户能够独立工作，并对如何操作系统有个基本了解。通过使用本手册，培训新用户所花费的时间有望大大减少。

1.1 危险来源

安全一章会更详细地对安全加以论述，但是在目前这个引言阶段，有必要强调一下在操作 NMR 频谱仪时产生的潜在危险。虽然机器很复杂，但即使用户缺乏经验，也不太可能会损坏设备，因此只有最重要的几点值得注意。对于常规操作，最可能的损坏原因是：

- 在磁体腔堵塞情况下从磁体中弹出样品。
- 没开气流就放入样品。
- 通过未连接的电缆或匹配不良的探头来传输 RF 功率。

建议新用户开始使用之前熟悉这些潜在的危险。建议系统主管确保所有新用户都了解上述问题。

1.2 软件版本和命令语法

本手册是针对 TopSpin 3.2 版编写的。本手册会通篇概述输入各种命令的程序。

2 安全

在安全方面，NMR 频谱仪有一个磁性比较强大的磁体，这是它与大多数其他实验室设备不同之处。在设计 NMR 实验室，或者对在实验室中或实验室周围工作的人员进行培训时，没有其他特性比这更重要了。只要遵守正确的程序，在超导磁体附近工作是完全安全的，没有已知的对身体有害的副作用。但是疏忽会导致严重的事故。

磁体是有潜在危险性的，原因如下：

- 对铁磁性物体具有很大的吸引力。
- 大量的液氮和液氦。

2.1 磁安全

一个磁场全方位地围绕着磁体。这个场（称作杂散场）是看不见的，主管应在适当的位置张贴警告标识。铁磁性材料制成的物体，如铁、钢等，会被磁体吸住。如果一个铁磁性物体挨得太近，它可能会突然被吸入磁体，力量惊人。这可能会损坏磁体，或对阻挡它的人造成人身伤害！

在磁体附近工作的人员务必充分了解这些潜在危险。装有心脏起搏器或者金属植入物的人不得靠近磁体，这一点至关重要。

因为当人们离开磁体时，杂散场的力会大大降低，务必与您的主管讨论磁体周围工作场所的安全。

2.1.1 低温安全

磁体含有相对较大数量的液氮和液氦。这些液体被称作制冷剂，用于将磁芯保持在一个非常低的温度。

由于温度非常低，处理制冷剂时必须始终穿戴**手套、长袖衬衣或实验服**以及**护目镜**。直接接触这些液体可引起冻伤。系统主管应定期检查和确认蒸发气体从磁体中自由逸出，即泄气阀不得被堵住。如果您未接受过正确程序方面的培训，不要试图向磁体中补冲氦或氮。

氦和氮是无毒气体。但是，由于可能发生**超导磁体失超**，因此屋子里可能突然充满蒸发气体，必须始终提供足够的通风。

2.2 电气安全

频谱仪硬件的危险性与通常的电子或气动硬件相当，应当参照同样标准对待。不要从各个单元上拆下任何保护面板。安装它们是为了保护您，只能由有资质的维修人员打开。控制台背面的主面板设计为可用两个快速拆卸螺丝来拆除，但是再次重申，只能由经过培训的人员来操作。请注意，除非断开连接，否则即使拆除了面板，背部面板上的冷却扇也将继续运转。

2.3 化学安全

用户应完全了解与他们所处理的样品有关的任何风险。有机化合物可能具有高度的可燃性、腐蚀性、致癌性，等等。

2.4 CE 认证

带有 SGU 控制台的 AVANCE 中安装的主要硬件，以及外围设备，如 HPPR、匀场系统和探头，均符合 CE 符合性声明。这包括可能发出的任何杂散电磁辐射的水平，以及标准的电气危险。请注意，要使电磁辐射泄漏最小化，控制台的门应关闭，背部面板应装上。



注意：BASH DVD 上的 *AVANCE III* 系统总体安全注意事项 (P/N Z31836) 手册提供了其他安全信息。

3 导论和术语

NMR 是一项技术，用来分析诸多化学分子（主要是有机化合物）的结构。一个典型的化合物可能由碳原子、氢原子和氧原子组成。

如果采用最简单的形式，一次 NMR 实验包含三个步骤：

1. 将样品放入静态磁场中。
2. 用一个射频脉冲激发样品中的原子核。
3. 测量样品发出的信号频率。

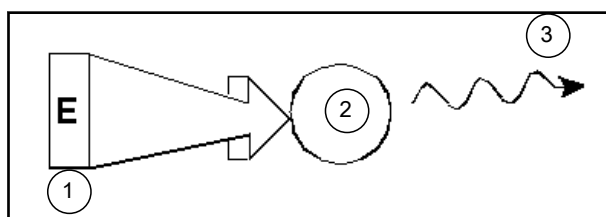


图 3.1: 激发和响应

1.	激发脉冲
2.	原子
3.	发射信号

从发射频率中，分析人员可以推断出样品中原子的结合和排列的信息。样品中的 NMR 活性原子核在不同的频率共振，这个频率被称作“**共振频率**”。这些是当原子核被输入的射频脉冲激发时，它们所发出的频率。共振频率的值取决于两个因素：

1) 原子核的类型：

每个同位素的原子核中，质子和中子的组合是特定的。原子核结构在很大程度上决定了共振频率的值。因此，每种同位素表现出一个“基础共振频率”。与 ^1H 等相比， ^{13}C 原子核有一个不同的基础共振频率。请注意下表中列出的不同同位素之间在基础共振频率上的巨大差异：

原子核	NMR 活性	基础共振频率（概 值）[MHz]	自然丰度 [%]
^1H	是	500	99.98
^2H	是	77	0.015
^3H	是	533	0.005
^{12}C	否	---	98.89
^{13}C	是	126	1.11
^{35}Cl	是	49	24.47
^{37}Cl	是	41	24.47

表 3.1: 各同位素数据表（频率针对 11.7 T 磁体）

2) 局部原子环境:

同位素所处的局部原子环境产生的影响会叠加在基础共振频率上。一个特定化合物中 ^1H 原子核的共振频率的精确值取决于它所结合的和被包围的原子。原子核被电子所包围，电子可以被看作是带有相关磁场的移动电荷。这些电子是原子核的磁屏蔽的来源。屏蔽的程度取决于精确的局部原子环境。典型的局部磁场变化的大小（它会导致频率的变化）取决于同位素和放置样品的磁场的强度。下表显示了两个最为广泛使用的 NMR 原子核， ^1H 和 ^{13}C 的典型频率变化。很清楚，局部原子环境对基础共振频率的影响相对较小。

原子核	由于局部原子环境产生的基础共振频率的典型变化。
^1H	6 kHz
^{13}C	100 kHz

表 3.2: 频率变化 (针对 11.7 T 磁体)

NMR 信号通常被绘制为频谱，针对两个特性进行分析：**频率**和**强度**。在 NMR 中的惯例是在横轴上绘制频率，并且向左增大。

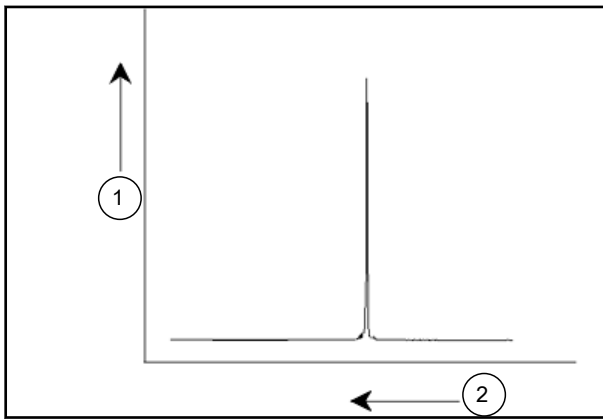


图 3.2: NMR 谱

1.	强度
2.	频率

如上所述，频率产生有关局部原子环境的定性信息。信号的**积分强度**是对**信号强度的计量**，通过对信号峰下的区域求积分来确定。积分与在特定频率上参与生成信号的原子核数量成正比（如果所有的原子核都得到同样程度的激发），因此会提供与化学结构有关的定量信息。

为了在 NMR 实验中激发给定的原子核，激发脉冲的频率应与原子核的共振频率严格匹配。这一频率被称作**载波频率**。因此，如果用 11.7 T 磁体进行实验， ^1H 原子核需要约 500 MHz 的载波频率，而 ^{13}C 原子核需要近 126 MHz 的载波频率。载波频率由参数 SF01 指定。载波频率所激发的原子核被称作**观察原子核**。

请注意，在一些实验中有一个以上的原子核得到激发，如在极化转移或去耦中。在这些情况下，有一个以上的载波频率，但是仍然只有一个观察频率。

请注意，不是所有的**同位素**都会对射频脉冲产生响应，也就是说，不是所有的同位素都是**NMR 活性**。在自然界中发现了氢元素的三个同位素： ^1H （氢）、 ^2H （氘）和 ^3H （氚，具有放射性！）。这些同位素的自然丰度分别为 99.98%、0.015% 和 0.005%。所有这三个同位素都是 NMR 活性，尽管在表 3.1 中可以看到，它们在共振频率上显示出很大的差异。要对一个样品中的氢进行分析，应激发 ^1H 同位素，因为这个同位素是到目前为止丰度最高的。在自然界中发现的碳同位素中，只有一个是 NMR 活性的。到目前为止最常见的同位素，即 ^{12}C （98.89% 自然丰度）不是活性的。因此，对有机化合物中的碳进行的 NMR 分析依赖于 ^{13}C 同位素所发射的信号，它的自然丰度只有 1.11%。显然，对碳的 NMR 分析比对 ^1H （举例来说）的 NMR 分析更为困难（还有其他影响敏感度的因素，将在这一章的后面几节中进行讨论）。

使用上述对 NMR 的简要介绍，考虑如何使用这一技术来分析三氯甲烷 (CHCl_3) 的构成，将会是一个很好的练习。

3.1 对三氯甲烷的 NMR 分析

如下图所示，对应于三个可能的观察原子核 (^1H 、 ^{13}C 和 ^{35}Cl)，可以进行三个单独的实验。

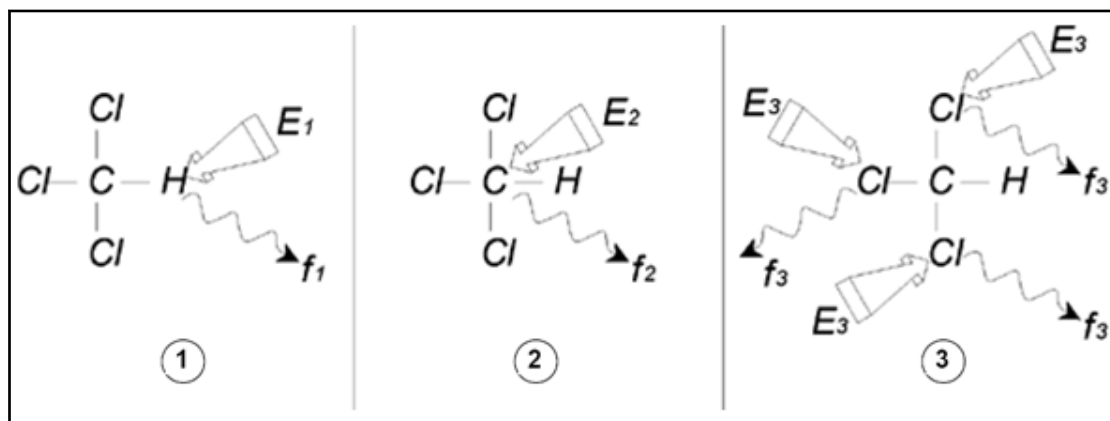


图 3.3: 对 CHCl_3 的 NMR 分析

1.	激发 E_1
2.	激发 E_2
3.	激发 E_3

在相应的载波频率下，对准样品发射三个激发脉冲 (E_1 、 E_2 、 E_3)。 E_1 对应于 ^1H 共振频率， E_2 对应于 ^{13}C 频率， E_3 对应于 ^{35}Cl 频率。假设这三个同位素被成功激发，样品将发射三个频率的信号， f_1 、 f_2 和 f_3 ，它们被记录在三个单独的频谱上。如果所发射的信号在一张图中显示，用户可以期望得到类似下图的频谱（请注意图示的信号频率是针对 11.7 T 磁体的，所有的信号都已绘作了单峰，即单个峰）。

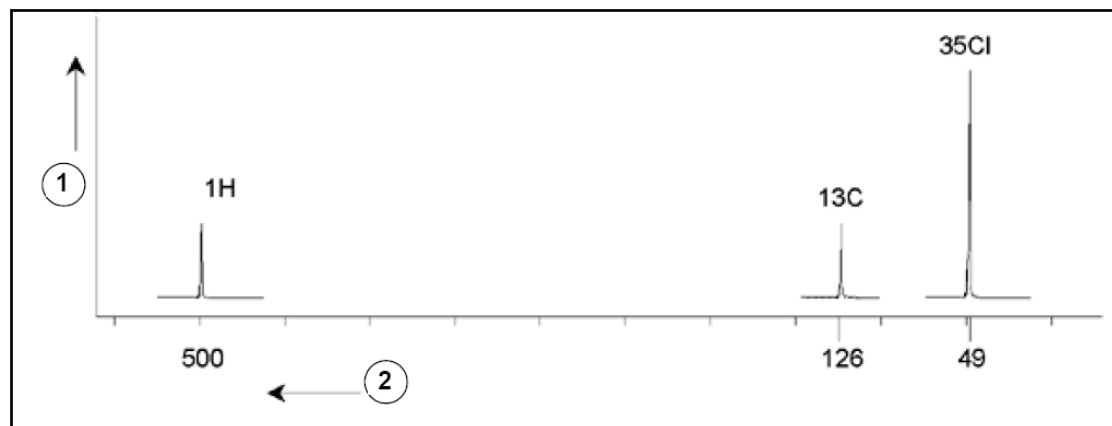


图 3.4: CHCl_3 发射的 NMR 信号

1.	强度
2.	频率 (MHz)

这一模拟频谱显示了对应于三个同位素的三个峰。把三个同位素的相对数量考虑在内，可以预期氯、氢和碳的峰强度的比率为 3:1:1。但是，这三个同位素的自然丰度也必须被计算在内，从而使比率为 227:100:1。用户会发现实验确定的峰强度比率与这些值不一致。原因是

每个同位素都有一个对 NMR 技术的固有敏感度。 ^1H 对 NMR 的敏感度比 ^{13}C 高出 63 倍。因此，即使一个样品含有完全相同数量的 ^1H 原子核和 ^{13}C 原子核， ^1H 的信号强度也会比 ^{13}C 的信号强度高出 63 倍。

在与上图类似的图中，所有详细的信息都将丢失，精确确定一个特定的频率是不可能的。这个频谱会被认为显示了很差的分辨率（频谱的水平分辨率是频谱对两个频率接近的信号的区分能力的一个计量标准）。

更为复杂的是纵向标度的巨大范围。对 NMR 的固有敏感性的差异，加上自然丰度的差异，经常使得将来自不同同位素的信号绘制在一张图上变得不可行。实际上，频谱的垂直分辨率会非常差（垂直分辨率，即频谱的信号噪声比，是对敏感度的一个计量标准）。

如果我们对三氯甲烷的分析被证明是相当复杂的，那是因为我们试图在一张频谱中比较来自三个不同观察原子核的信号（这里我们忽略任何硬件/电子限制）。因此，实际上是对单个的观察原子核进行 NMR 实验。通过使用一个以上的载波频率（例如去耦实验），尽管一个以上的同位素可能被激发，我们始终只观察来自一个同位素的信号。这大大简化了频谱分析。

前面提到过，由于局部原子环境产生的基础共振频率的差异往往是相对较小的。因此不会遇到大的频谱范围。而且，对一个特定的同位素来说，自然丰度和固有敏感度总是相同的。因此， ^1H 同位素所发射的两个信号（假定有两个信号）的相对强度，将只取决于参与生成信号的原子核的数量。这大大简化了为取得定量信息而进行的频谱分析。在继续阅读对 NMR 更为详细的说明之前，读者应熟悉用相对于参考信号的 ppm （百万分之一）来计量信号的概念。

3.2 参照化合物，赫兹，ppm

上文已经说明，NMR 信号针对两个特征进行分析，即强度和频率。绝对频率用赫兹（Hz - 每秒周数）或兆赫（MHz）来计量。如果所有的频率计量都相对于参照物来进行，对所计量信号的报告就简化了。对 ^1H NMR，建议的参照物是一种称为四甲基硅烷（TMS）的化学品。当采集 ^1H 或 ^{13}C 频谱的时候，TMS 的存在产生了一个单独的、容易识别的峰。这个峰的频率标定为零，所有其它峰的频率用它们与 TMS 相对的频率差给出。所以我们可以说一个信号“高于”TMS 峰 2.5 kHz。这比引用信号的绝对频率（比如 500.1325 MHz）更为可取。

将信号与 TMS 峰比较，明显减少了说明一个信号的频率所需要的数字位数。但是如果用 ppm 单位来代替赫兹，可以更为简化。ppm 单位以占绝对共振频率（取决于磁场强度）的比例来表示频率。ppm 单位的好处是频率计量独立于磁体强度。这大大简化了对在不同的频谱仪上采集到的频谱的比较。

将赫兹转换为 ppm 以及反过来将 ppm 转换为赫兹所要使用的换算因数如下图所示。

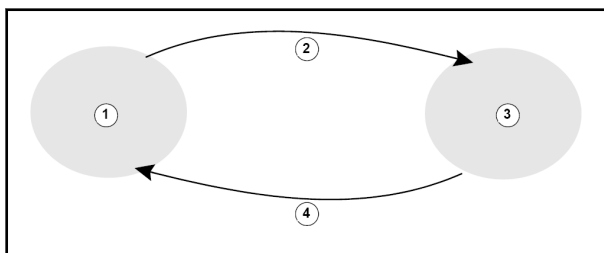


图 3.5: 赫兹和 ppm 的换算

1.	赫兹
2.	除以以 MHz 为单位的载波频率 (SF01)
3.	ppm
4.	乘以以 MHz 为单位的载波频率 (SF=1)

最好用一个实际的例子来说明使用 ppm 单位的好处。

假设使用 500 MHz 的载波频率 (SF01) 观察到一个高于 TMS 2.5 kHz 的 ^1H 信号。任何 NMR 发射信号的频率都与磁体强度成正比。在 600 MHz 频谱仪上相同的信号会出现在高于 TMS 3.0 kHz 处，在 400 MHz 的机器上，会出现在高于 TMS 2.0 kHz 处。一次换算可能不会造成极大的不便，但是对每个系统的每个峰都必须这么做。现在，考虑同样的信号，但是以 ppm 为单位引述。

以赫兹为单位的频率除以 SF01 = 以 ppm 为单位的频率

例如：

$$2500 \text{ Hz} / 500 \text{ MHz} = 5 \text{ ppm}$$

$$3000 \text{ Hz} / 600 \text{ MHz} = 5 \text{ ppm}$$

$$2000 \text{ Hz} / 400 \text{ MHz} = 5 \text{ ppm}$$

^1H 现在可以表示为位于“高于”TMS 峰 5 ppm 处（即“低场”），而无论频谱仪的频率是多少。

有经验的用户总是用 ppm 为单位来处理，在科学期刊中复制的频谱也会用 ppm 而不是赫兹作为横向标度的单位。

读者应了解在以上的例子中已经做了一些简化。在 500 MHz 频谱仪上的 ^1H 载波频率的值不会正好是 500 MHz。用于 ppm 计算的载波频率应该是赋予参数 SF01 的精确值。同样，对 600 MHz 和 400 MHz 的频谱仪，以上引用的 ^1H 载波频率不会正好分别是 600 MHz 和 400 MHz。

也请注意，一个正的 ppm 值表示高于 TMS 的频率，被定义为相对于 TMS 的“低场”。

3.3 质子 NMR - 化学位移

由于在 NMR 实验中， ^1H 是最常观察到的同位素，现在对此进行更为详细的论述。一个 ^1H 原子核包含一个单独的质子，以 ^1H 作为观察原子核的频谱通常被称作质子频谱。

如前所述，在 11.7 T 磁体中的质子会显示出一个大约 500 MHz 的基础共振频率，但是精确的共振频率取决于局部原子环境。与苯 (C_6H_6) 中的质子相比较，在三氯甲烷分子中的质子在一个略微不同的频率上共振。因此，发射频率用作标签，给予了分析人员关于质子所处的局部相邻原子环境的定性信息。这是 NMR 的基础。

在精确共振频率上的差异被称为“[化学位移](#)”。受到相邻原子，特别是以前讨论过的局部电子的磁屏蔽程度的影响，共振频率有了位移。位移的大小通常用相对于以 0 ppm 为参照的 TMS 峰的 ppm 值来计量。

无论它们与哪个有机化合物相结合，大多数质子显示出相对于 TMS 14 ppm 以内的化学位移。

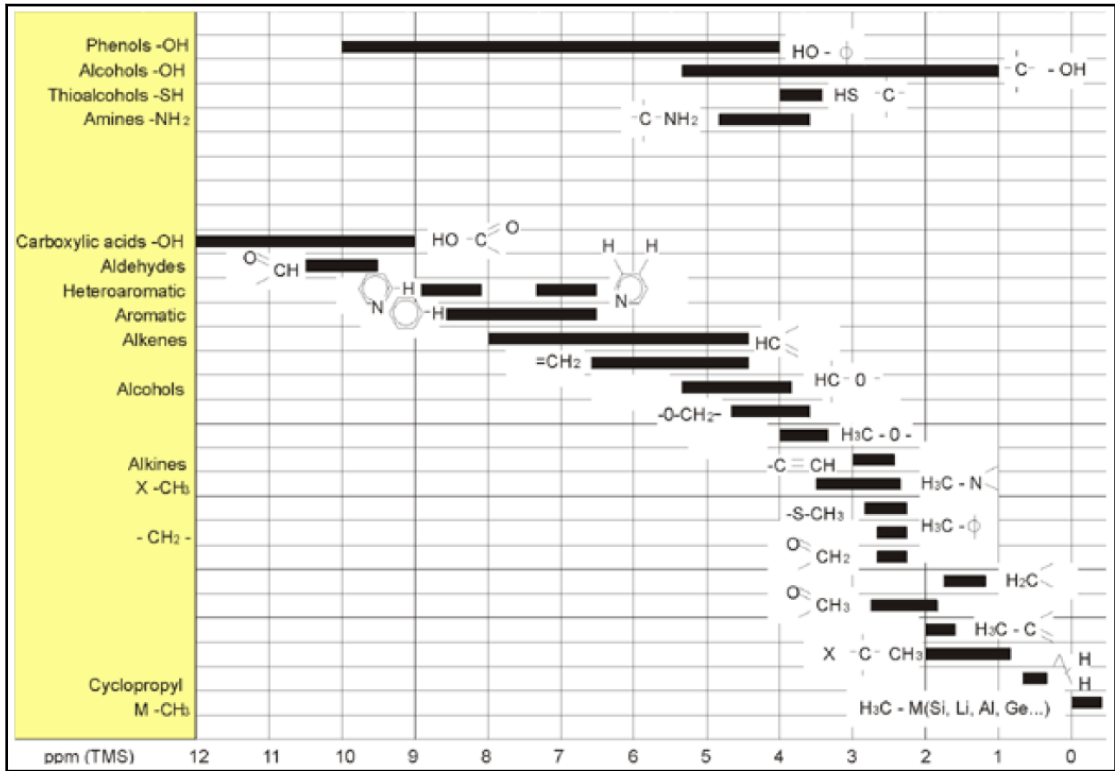


图 3.6: ^1H 在有机化合物中的化学位移
 上图是对在有机化合物中的典型质子化学位移的一个图示。

3.4 苯的质子频谱

苯环的结构以下图来说明：

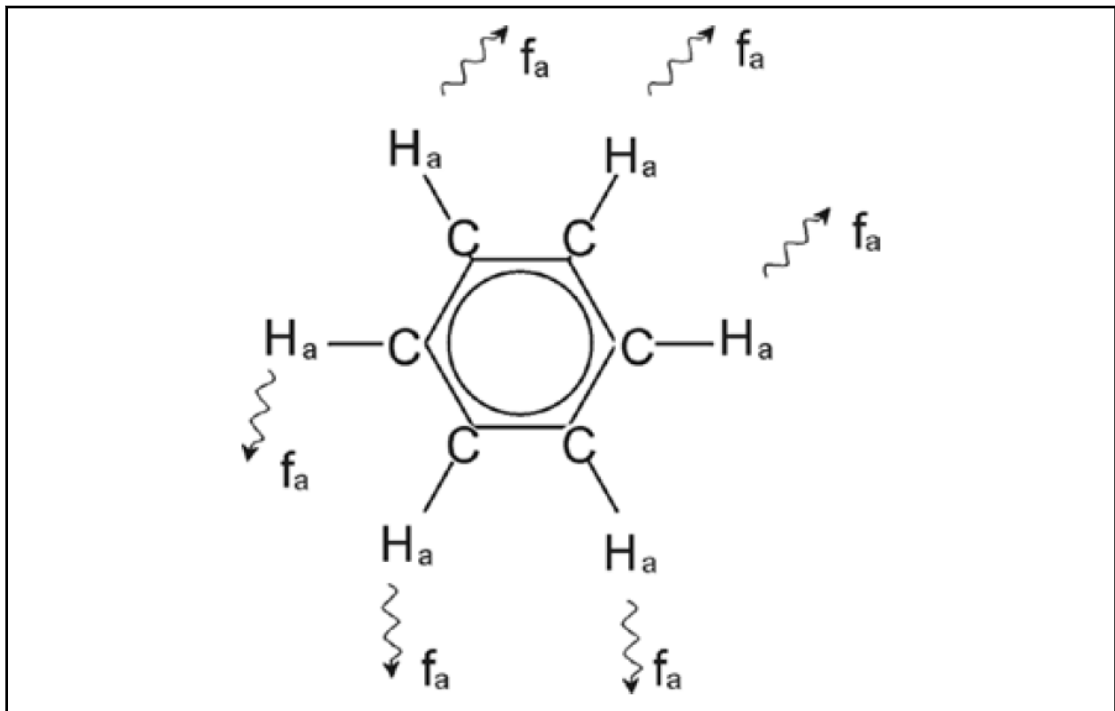


图 3.7: 苯环

所有的六个质子（以 H_a 为标签）可以被认为是相同的。它们每个都与一个碳原子单键结合。每个碳原子依次与其最近的两个相邻碳原子形成两个芳香族键。因此，这六个质子每个都处在相同的化学环境中，被称作是“化学等价”的，在这一特例中，甚至是“磁等价”的。它们都在一个完全相同的频率 f_1 上共振，而不显示出耦合方式。因此，对纯苯我们可以预期得到一个单一信号。下图是在氘代丙酮中的苯的频谱，显示信号位于 7.5 ppm 处。

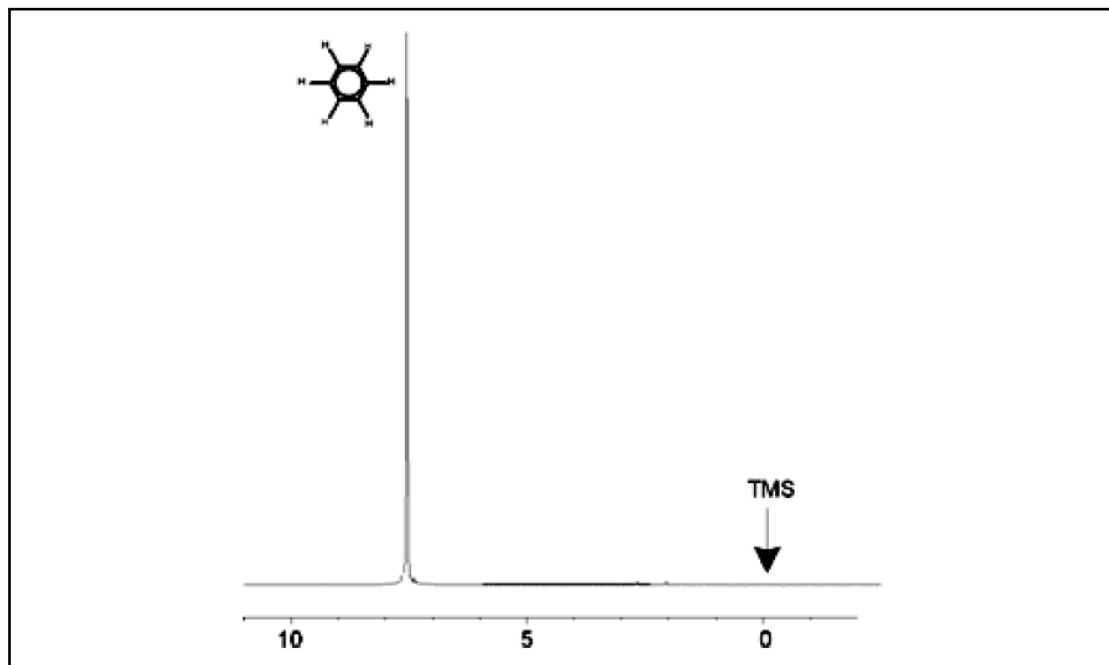


图 3.8: 苯的频谱

3.5 乙酸苄酯的质子频谱

乙酸苄酯 ($C_6H_5 - CH_2 - O - CO - CH_3$) 是一个更为复杂的有机分子，其结构如下图所示：

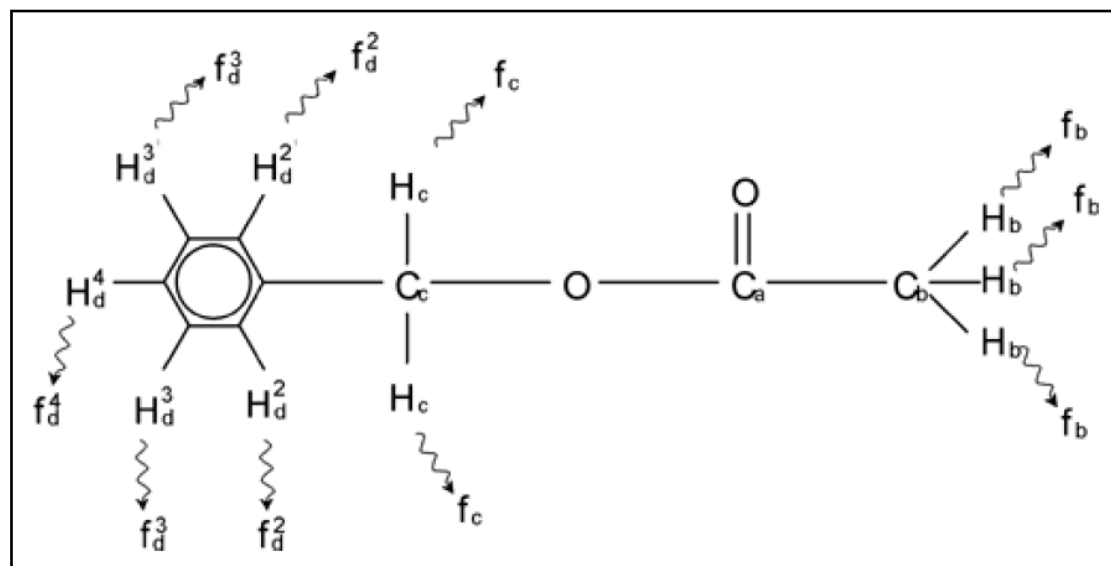


图 3.9: 乙酸苄酯

现在我们可以区分出已经标上相应标签的三组不同的质子。例如，标为 H_b 的三个质子明显发现自己所处的原子环境与标为 H_c 的两个质子不同。

这三个 H_b 质子与同另一个 C_a 碳原子单键结合的 C_b 碳原子相结合。这两个 H_c 质子与 C_c 碳原子相结合，而 C_c 碳原子本身与苯环和一个氧原子单键结合。第三组质子包括苯环自身的五个 H_d 质子。上图是在氘代丙酮中的乙酸苯酯的质子频谱。在这一频谱中我们预期得到对应于这三组质子的三个信号。

请注意，来自苯环质子的信号位置已从 7.5 ppm（如“苯的频谱”图中所示）略微偏移到了约 7.2 ppm（如下图所示）。

苯环质子不再是磁等价的，在一定程度上甚至不是化学等价的，并已作了相应的标记。从图 3.10 可以清楚地看到， H_b 质子产生的信号是多重峰，但我们将暂时忽略此类细节，到下一节再进行讨论。此图中显示的两个质子峰有明显不同的强度。

此频谱的定量分析比较简单，因为所有信号都是由相同的 1H 同位素发出的，即，对每个峰而言，自然丰度和对 NMR 技术的固有灵敏度是相同的。因此，苯、 CH_2 和 CH_3 峰下的面积比例应为 5:2:3，分别对应于参与信号生成的质子数。

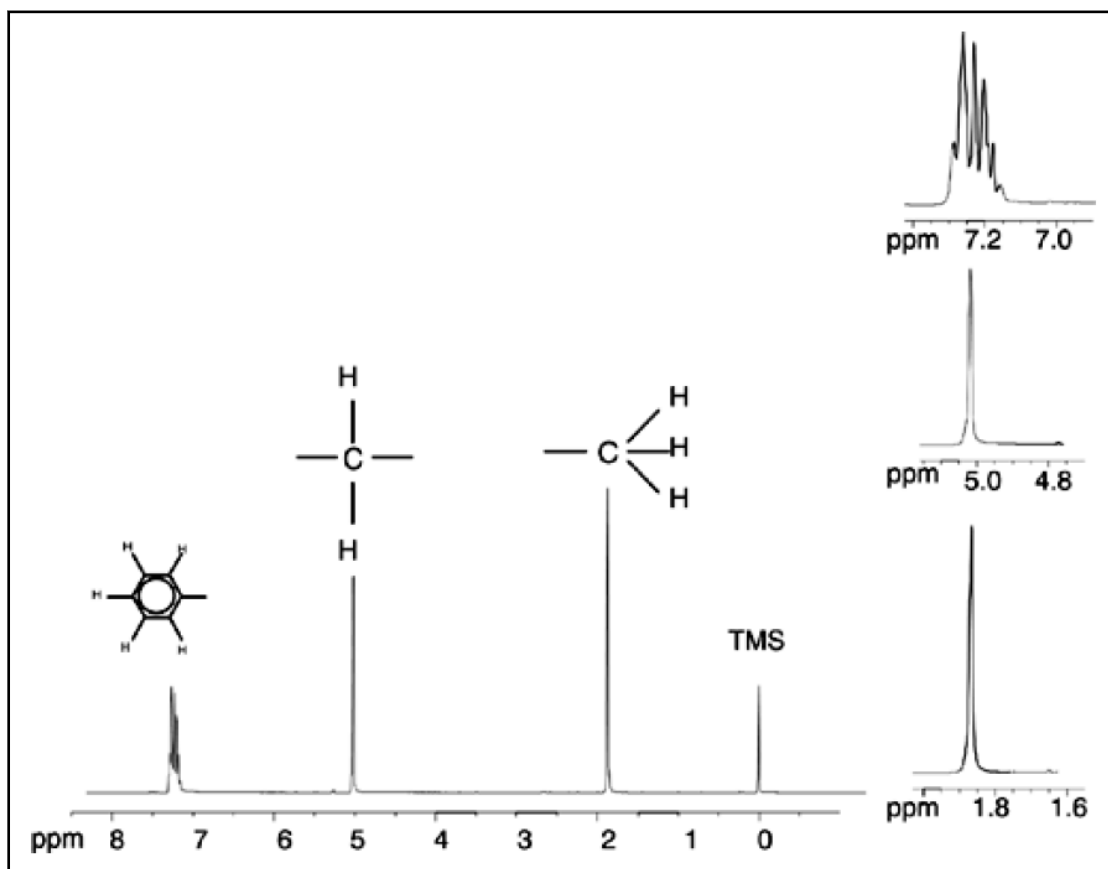


图 3.10: 乙酸苯酯的质子频谱

3.6 带自旋/自旋耦合的乙基苯质子频谱

到目前为止，对质子 NMR 谱的描述已大为简化，即所有信号（除乙酸苯酯中的苯环发出的信号之外）都看作单峰。有机化合物乙基苯的结构及相应的质子频谱分别在“乙基苯”图和“乙基苯频谱”图中给出。和之前一样，质子被标记为三个不同的组，对应于三种基本的原子环境。

此频谱中的信号与乙酸苯酯信号之间最明显的区别是分裂为**多重峰**。 CH_3 质子发出的信号是**三重峰**，而 CH_2 质子发出的信号是**四重峰**。还应注意，信号位置也不一样。乙酸苯酯中的 CH_3 质子在 1.85 ppm 处发出信号，而乙基苯中相应的 CH_3 质子则在 1.25 ppm 处发出三重峰信号。这并不奇怪，因为这两个 CH_3 基团处于不同的化学环境中。

多重峰分裂的原因是一种称为自旋-自旋耦合的效应。对这种效应的全面介绍超出了本手册的范围，读者可以参考标准 NMR 教科书了解详细信息。就本手册的目的而言，只要简要介绍自旋-自旋耦合就足够了。

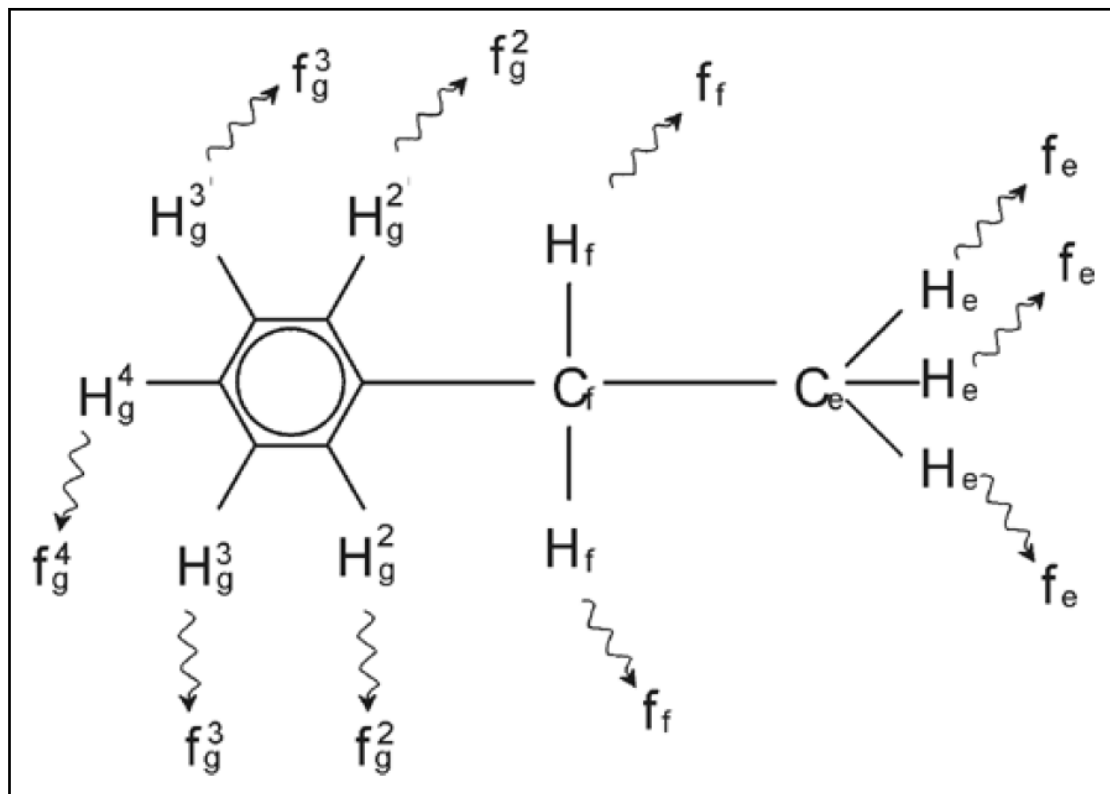


图 3.11: 乙基苯

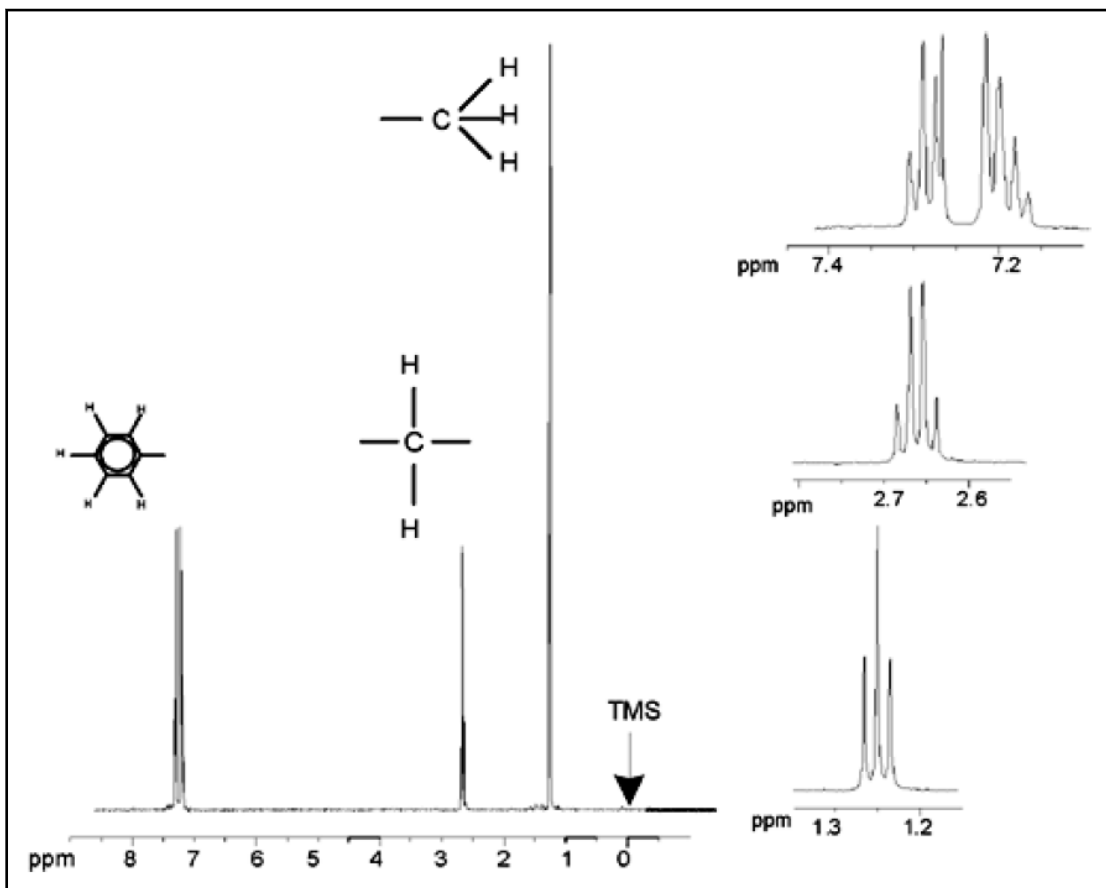


图 3.12: 乙基苯频谱

“乙基苯”图中 NMR 信号的分裂是由于相邻质子之间的磁相互作用。两个 H_f 质子是磁等价的，不会发生相互作用。同样，三个 H_e 质子也是磁等价的，不会相互影响。不过，两个 H_f 质子和三个 H_e 质子处于不同的局部环境中，通过它们的共用电子相互“耦合”。这种耦合的最终结果是两组质子相互作用，并导致 NMR 信号分裂。

两个 H_f 质子可以结合，以三种可能的磁场状态存在（这是自旋取向的结果，因此称为“自旋-自旋耦合”）。耦合的结果是， H_e 质子发出的 NMR 信号在三种可能的频率下共振，我们就会观察到三重峰。

同样， H_e 质子的作用是分裂 H_f 信号。三个 H_e 质子可以结合，以四种可能的磁场状态存在。因此， H_f 质子在四种可能的频率下共振，因此信号分裂成四重峰。

由于磁不等价及由此产生的自旋-自旋耦合，苯中质子发出的信号也被分裂。问题是，为什么乙基苯中的 CH_2 和 CH_3 质子相互作用，而乙酸苯酯中两组相似的质子却不相互作用。答案就在于将这两组质子分开的键的数量。在乙基苯中，两组质子连接在相邻的碳原子上，可以预期，它们会充分地发生相互作用。但在乙酸苯酯中，两个碳原子 C_α 和 C_β 跨接在氧原子和另一个碳原子之间的两个额外的键上。因此，这两组质子相距太远而无法显示出明显的自旋-自旋耦合。

3.7 去耦

自旋-自旋耦合效应可通过一种称为“去耦”的技术消除。去耦的作用是掩盖一组特定质子的存在，例如，掩盖“乙基苯”图中的 H_e 质子。采集到的频谱就好像 H_e 质子不存在一样！这是通过在 H_e 共振频率 f_e 下发送去耦脉冲序列，从而永久改变这些质子的自旋取向实现的。对于“乙基苯频谱”图中所示的频谱，去耦频率将是 TMS 峰以上 1.25 ppm。

去耦脉冲往往比激发脉冲时间更长、能量更低。下面的“去耦实验”图代表一个去耦实验，而“同核去耦的乙基苯频谱”图则给出了去耦后的频谱。CH₂ 四重峰现在变成了**单峰**。光谱学家称之为四重峰合并成单峰。此外，单峰下的面积应等于原来四重峰下的面积（请比较两个图中 CH₂ 峰和苯环峰的相对高度）。在去耦后的频谱中，CH₃ 基团在 1.25 ppm 处发出的信号消失，这是因为去耦脉冲有效地消除了 CH₃ 质子存在的影响。

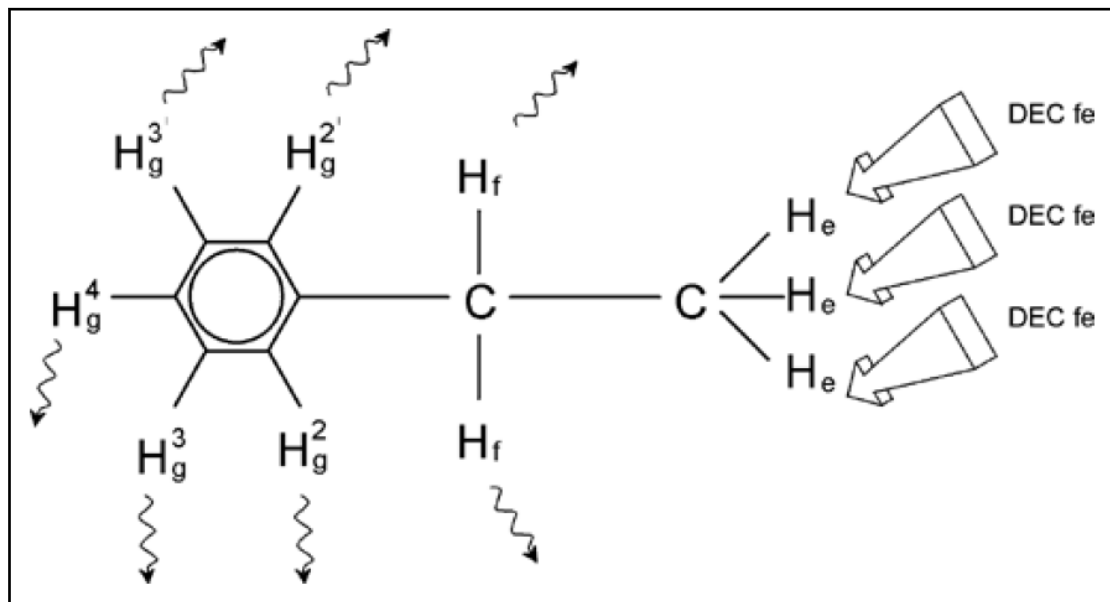


图 3.13: 去耦实验

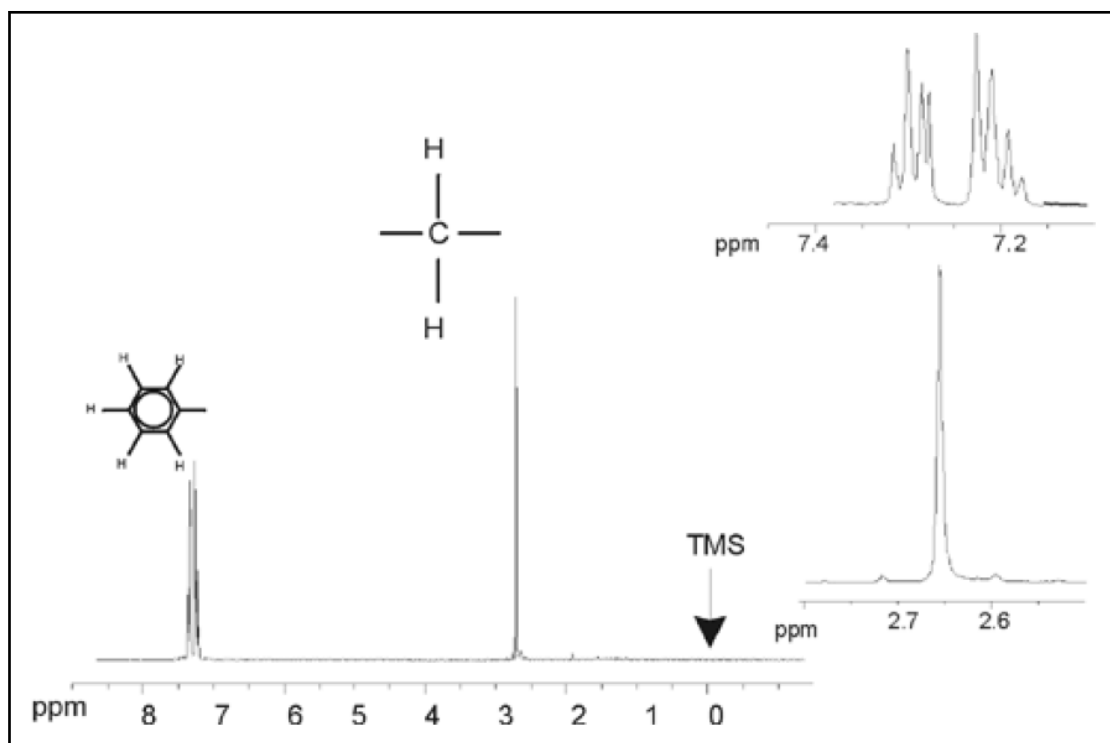


图 3.14: 同核去耦的乙基苯频谱

上面描述的实验是同核去耦的示例，因为被观察和去耦的是同一种同位素，即 ¹H。异核去耦是指被观察的同位素不同于被去耦的同位素。在本手册的[质子去耦的 ¹³C 频谱 \[59 \]](#)一章，您将进行异核去耦实验，在该实验中观察 ¹³C 并对 ¹H 进行去耦。带 SGU 的 AVANCE 频谱仪能够执行非常复杂的实验，具体取决于所安装的通道数。四通道频谱仪可用于观察一种原子核，同时对其他三种原子核进行去耦。如果最多有八个独立通道，则可能进行的实验范围是相当惊人的。用户应该知道，目前的限制因素不是如何生成 RF 激发和去耦脉冲，而

是如何将这些脉冲通过探头并在一定程度上借助前置放大器发送到样品。所要运行实验的信号通道是在“edasp”菜单中设置的。有关更多详细信息，请参见手册“采集命令和参数”(P/N H9775SA3)。

3.8 FID 和频谱

样品中受激原子发出的信号由频谱仪接收，然后由计算机数据工作站中的软件进行傅里叶变换。接收 NMR 信号的过程被称作采集。采集可获得数据。应区分以下这两个术语：“FID”（时域）及其相关的“频谱”（频域）。

执行采集时，获得了“原始”数据，接收到的信号被称作 FID (Free Induction Decay, 自由感应衰减)。典型的 FID 如下图所示。

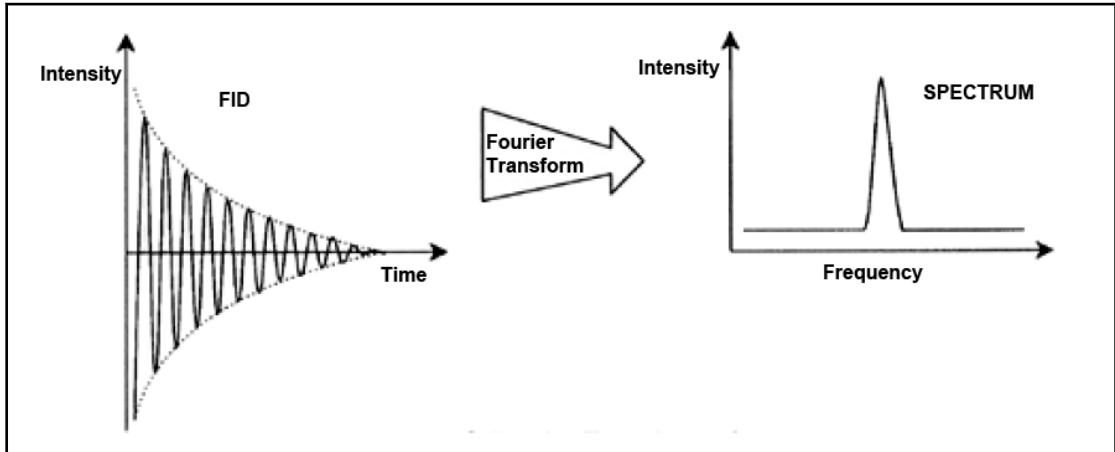


图 3.15: 傅里叶变换

在对 FID 进行有效分析之前，必须先将它变换为频域。这可以通过应用傅里叶变换来实现。**傅里叶变换**是一种数学运算，用于将 FID 转化成频谱。**FID** 是一种强度随时间变化的信号，而频谱则显示强度如何随频率变化。在通常对原始数据进行的几种处理运算中，傅里叶变换是最重要的一种。

4 系统介绍

频谱仪由以下几个子单元组成：

- 操作员控制台包括主机计算机、显示器和键盘。
- 控制台包含电子硬件。
- 磁体系统包括匀场系统和探头。



图 4.1: 磁体、操作员控制台和控制台

4.1 AVANCE 结构概图

下图显示了简化的 AVANCE 系统结构概图。有关 AVANCE 系统和硬件的更多信息，请参阅 BASH（Bruker 高级服务手册）。

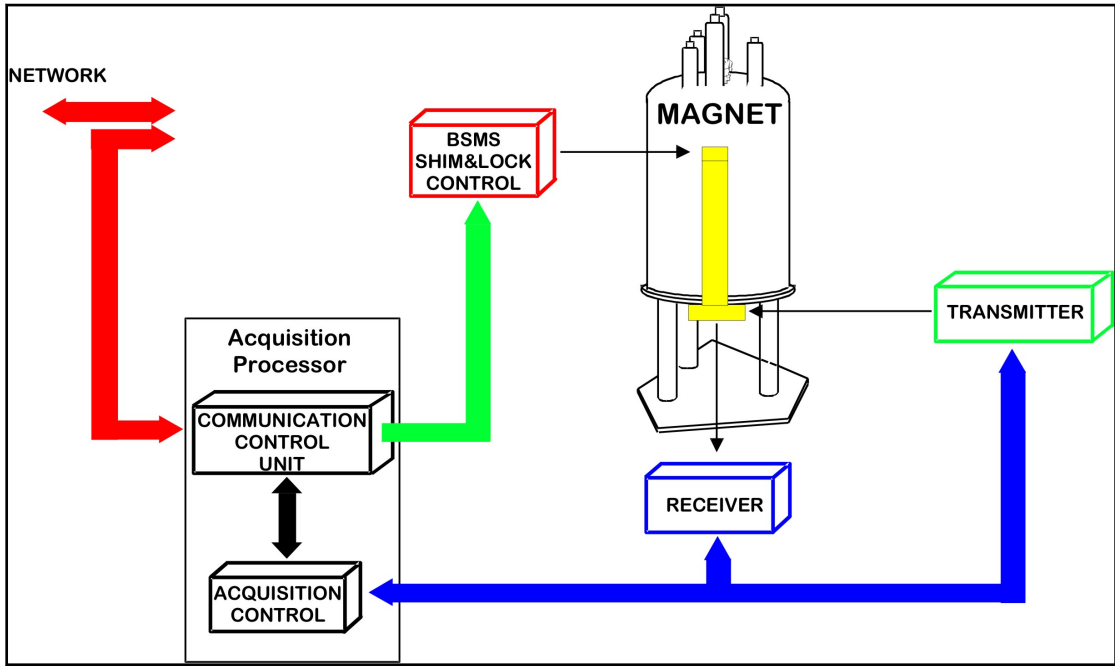


图 4.2: AVANCE 结构概图

4.1.1 操作员控制台和连接

频谱仪操作的各个方面都通过操作员控制台进行控制。实验的设计和 execution 以及数据的分析则通过操作员在控制台输入的命令进行控制。操作员控制台的子组件如下：

主机计算机：这是一台个人计算机。主机计算机运行 TopSpin 程序，并处理所有数据分析和存储。所有与数据采集相关的操作都由另一台计算机控制，这台计算机称为 *IPSO*（智能脉冲序列管理器），安装在控制台本身内部。

主机计算机与 IPSO 的以太网连接：用于在主机计算机与 IPSO 之间传输数据和指令。

4.2 控制台

根据系统的不同，此单元可能是 NanoBay、OneBay 或 TwoBay 托架，并可容纳与现代数字频谱仪相关的大部分电子硬件。主要单元包括 *IPSO*（智能脉冲序列管理器）、*BSMS*（Bruker 智能磁体系统）、*VTU*（变温单元）以及各种放大器。

IPSO：IPSO 内部的各个单元生成用于激发样品的射频脉冲，并接收、放大和数字化样品发出的 NMR 信号。数据被接收并进行数字化之后，信息被传送到主机计算机进行进一步的处理和存储。与主机计算机的主要连接是通过以太网。必须强调的是，IPSO 在实验过程中完全控制频谱仪操作。这是为了确保不间断运行，并因此保证采集的完整性。机架包含一组数字和模拟插槽式板卡，用于准备要发送的信号，还可接收、放大和数字化 NMR 信号。对这类板卡的详细说明超出了本手册的范围。

BSMS：此系统通过软件（使用“bsmsdisp”命令）进行控制，用于操作锁场和匀场系统，还可控制样品提升和旋转。

VTU：根据型号的不同，VTU 可以是单独的独立单元，也可以并入 BSMS。它的功能是以可控制的方式改变样品温度，或将温度保持在恒定值。

放大器也称为**发射器**。激发 NMR 样品通常需要振幅较大的信号，因此需要用到放大器。放大器可以是内置（并入 IPSO 机架），也可以是外置（单独的独立单元）。从放大器输出直接连接到 *HPPR*（高性能前置放大器）的电缆将 RF 信号传输到样品。尽管可用的放大器（包括固体放大器）种类繁多，但两种主要的类型是：

选择性放大器（也称为 ^1H 或质子放大器）专门设计用于放大与 ^1H 和 ^{19}F 相关的较高频率。

宽带放大器（也称为 X 放大器）设计用于放大各种频率（不包括 ^1H 和 ^{19}F ）。

4.3 主机计算机与 IPSO 之间的连接

尽管在典型的 TopSpin 会话期间，此连接一直在后台运行，用户不可见，但通过关闭主机计算机或 IPSO 可随时断开此连接，且在重新打开这些设备时必须重新建立连接。重新连接将自动完成。

See also

■ 基本故障排除 [▶ 65]

4.4 磁体、匀场系统、HPPR 和探头

磁体产生感应 NMR 跃迁所需的磁场。为了维持超导系统，使用液态氮和氦将磁芯冷却到极低的温度（有关更多详细信息，请参见[磁体和磁体杜瓦 \[▶ 24\]](#)一节）。

室温**匀场系统**是一组载流线圈（称为匀场线圈），安装在磁体下端，用于抵消任何现有的不均匀性，从而最大限度地提高磁场均匀性。这些室温匀场线圈（这样命名是因为它们不是通过浸入液氮浴来进行冷却）中的电流通过 BSMS 控制，还可通过 BSMS 显示来调整，以优化 NMR 信号。这对信号的分辨率和灵敏度有重要影响。这种调整室温匀场线圈中电流的操作称为**磁体匀场**。



图 4.3: 磁体、匀场系统、探头和 HPPR 的图片

1.	操作员控制台	5.	HPPR/2 盖罩 2 模块，带有与探头的连接
2.	控制台	6.	探头
3.	磁体	7.	匀场系统
4.	HPPR/2 盖罩 1 模块俯视图	8.	探头和匀场系统

尽管 HPPR（高性能前置放大器）可将所发射的信号发送到样品，但它主要用于放大从样品发出的较弱信号。前置放大器位于磁体基座处，用于尽早放大 NMR 信号，从而最大限度地减少沿电缆的损失。信号通过 HPPR 被放大之后，电缆传输中的任何后续损失就不会产生太大影响了。HPPR 还可发送和接收氘（或氟）锁场信号，并在调谐过程中使用。最多可以配置 5 个 (HPPR) 或 8 个 (HPPR/2) 独立模块（不包括始终存在的盖罩模块）。一种包含三个独立模块的非常普遍的配置是质子、X-BB 和 2H 以及盖罩模块。

探头插入磁体底部的匀场系统，基本上由各种线圈组成，这些线圈用于将激发脉冲发送到样品并接收发出的信号。探头还可发送和接收锁场信号。

4.5 磁体和磁体杜瓦

系统带有各种具有不同强度的磁体。磁体的强度根据氢原子发出的 NMR 信号频率进行分级。磁场越强，氢原子频率越高。例如，对于 500 MHz 的磁体 (11.7 T)，这意味着将化学样品放入磁体进行分析时，样品中的 ^1H 原子将发出频率非常接近 500 MHz 的信号。Bruker 磁体的频率范围是 200–1000 MHz。

超导磁体是电磁体，因此它利用了电流可产生磁场的原理。磁芯由一个较大的载流线圈组成，绕成螺线管的形状。线圈的中心存在非常强的静磁场。待分析的样品即放置在该磁场内。

在极低的温度下，某些材料会显示出显著的超导电特性。超导导线无需任何驱动能量（例如，电池或主电源）即可输送电力。超导环中一旦产生电流，就将永远持续。Bruker 磁体就包含此类超导环。磁体唯一需要的维护操作就是确保线圈始终浸入液氮。

磁体由多个部分组成。磁体的外壳被抽真空，内表面镀银（这与热水瓶的原理相同）。接下来通过液氮腔将温度降到 77.35K (-195.8° C)，最后将超导线圈浸入液氮腔。液氮腔通过另一个真空部分与液氮腔热隔离（参见下图）。

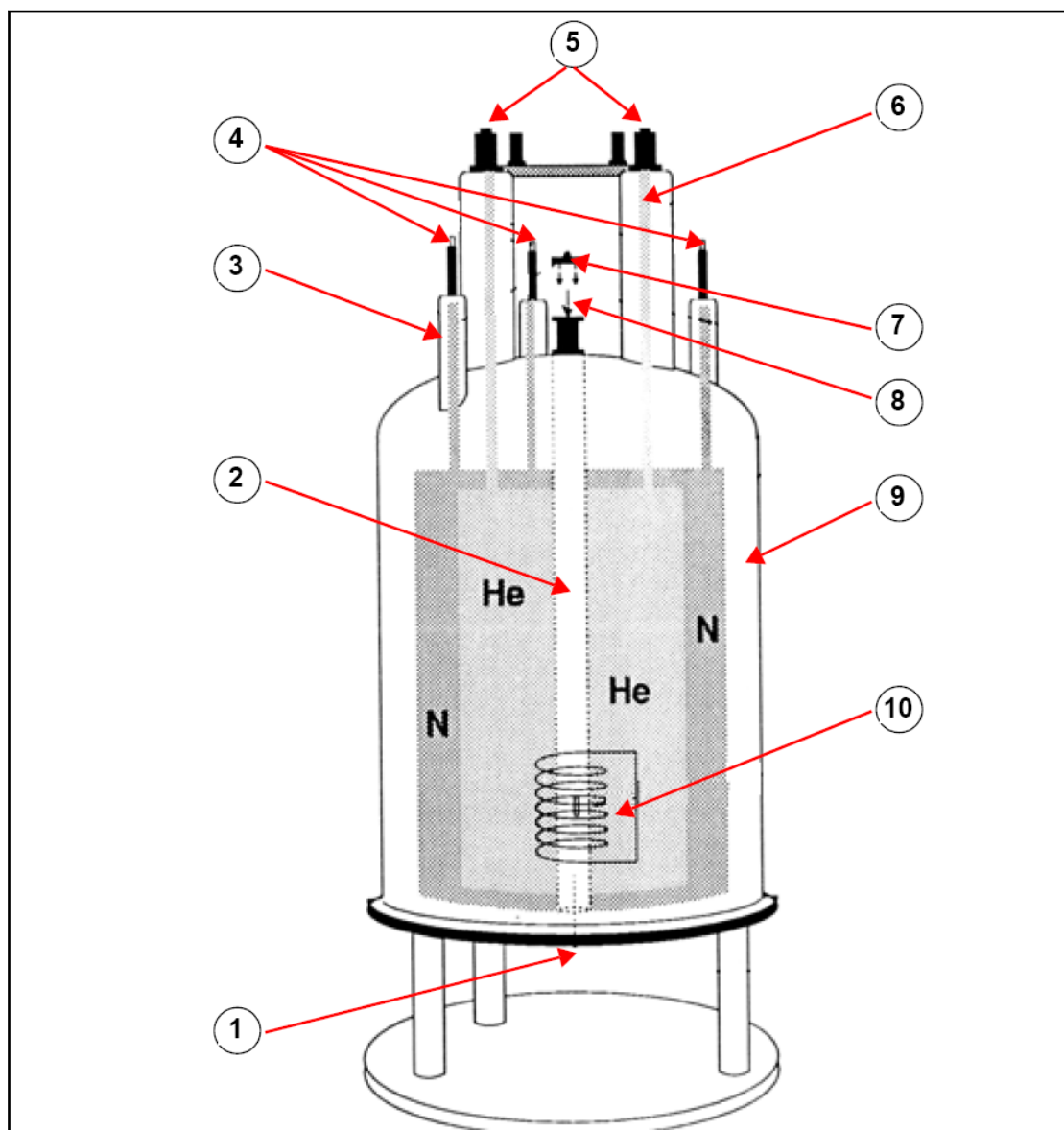


图 4.4: 超导磁体

1.	在此处插入探头	6.	氮塔
2.	腔	7.	金属插头
3.	氮塔	8.	在此处放入样品
4.	充氮口	9.	真空腔
5.	充氦口	10.	磁体

4.5.1 室温腔

液氦腔和液氮腔被包裹在称为磁体腔的中心柱周围。通常会用金属插头封住腔的顶部。磁体配有标准腔或宽腔。待分析的样品通过腔顶部送入磁体。用于容纳样品，并向样品发送和接收信号的探头从底部插入。

4.5.2 液氮腔

在标准磁体中，液氮腔悬吊在两个高高向上伸出磁体的颈管上。有两个管口通向液氮腔。其中一个口用于加注液氮，也用于放入**氮液位传感器**。另一个口仅在对磁体充放磁时使用。氮颈管可以支撑多个阀，这些阀用于控制少量不可避免挥发出来的氮的释放。



注意：操作阀门及向磁体中充注液氮只能由经过培训的人员完成。

4.5.3 液氮腔

向上伸出磁体的三个较短的颈管通向液氮腔。

4.6 锁场系统简介

本节旨在帮助用户对锁场系统的原理有个基本的了解。有关究竟如何对样品进行锁场等实际问题将在“”一节中讨论。

锁场系统的目的是确保样品周围的磁场强度在实验期间不会改变，或者磁场不会受到外部干扰而改变。NMR 分析涉及测量样品发出的信号的精确频率。这些信号的频率与磁场强度成正比，即，如果磁场强度改变，发出的频率也会随之改变。因此，用户必须确信磁场强度始终保持在完全相同的强度，这称为对样品“**锁场**”。**锁场系统**本质上是一种用于观察氘的独立频谱仪。应该提及的是，氘发出的信号通常与我们感兴趣的频率相去甚远。不过，如果氘信号频率不合适，可以使用**氟 (19F) 锁**。由于氘锁是目前使用最广泛的，因此这里只讨论氘锁，但读者应注意，氘锁和氟锁的原理是相同的。

在 AVANCE 系统中，BSMS 提供了实现锁场所需的硬件，而 HPPR 中的独立氘模块则用于发送和接收锁场信号。当然，有些氘必须加入待分析的样品。最容易的方法就是将样品溶于氘代溶剂。**氘代溶剂**是指其中很大比例的氢原子已被氘原子取代的溶剂。常用的氘代溶剂包括氘代丙酮、氘代苯、氘代氯仿和氘代二甲基亚砜，但还有许多其他溶剂可供使用。本手册中用于说明一些基本 NMR 技术的样品是溶于氘代二甲基亚砜的邻氨基苯甲酸甲酯。

对特定磁体而言，氘发出的信号频率是精确已知的。因此，如果磁场强度正确，样品中的任何氘核都应发出这个精确频率。如果磁场强度改变，氘频率也会随之改变。锁场系统使用接收器（装在 BSMS 机架内）来监视氘频率，并对磁场强度作出相应的调整。

锁场系统中的接收器设计为磁场强度正确时（即，检测到正确的氘频率），不对磁场进行调整。但如果磁场强度发生变化（漂移），位于磁体匀场系统内的特殊线圈（H0 线圈）中的电流也会发生变化，其作用是使磁场强度回到正确值。系统每秒会对氘频率测量数千次。因此，只要已对系统锁场，用户即可确信采集期间的磁场强度保持恒定。

4.7 探头

探头设计用于容纳样品，发送激发样品的射频信号并接收发出的响应。发送和接收通过使用专门设计的 RF 线圈来实现。

探头插入磁体底部，位于室温匀场线圈内。同轴电缆将激发信号从控制台放大器传送到探头，并将 NMR 信号从样品传回接收器。电缆穿过一组前置放大器（HPPR）排布，这些放大器位于磁体基座旁边，或者，在 NanoBay 系统上是内置于控制台中。NMR 信号通常非常微弱，因此需要**前置放大器**来增强。

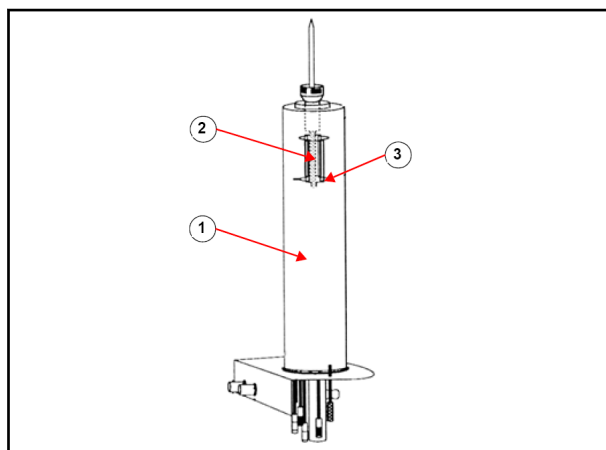


图 4.5: 探头中的样品

1.	探头	3.	线圈
2.	样品体积		

探头有不同的尺寸和类型。探头的大小用它能容纳的样品管大小来表示，其中 5mm 和 10mm 样品管直径最常用。根据实验类型的不同，使用的探头类型也有所不同。**选择性探头**专门设计用于观察特定的原子核（如 ^{13}C ），而多核（X-BB 或宽带）探头则可用于分析各种原子核。不同类型的探头通过内部线圈的数量和设计从物理上加以区别。此外，探头的外径和长度根据各种磁体的规格来制造（宽腔或标准腔；对于具有不同磁场强度的磁体，底部到磁场中心的长度也不同）。

信号通过接头进入和离开探头线圈，这些接头位于探头基座处，具有清楚的标示。信号通过同一根电缆进出探头。每个探头都带有内线圈（**观察线圈**）。此线圈的位置最靠近样品体积，以最大限度地提高灵敏度。内线圈 BNC 的颜色编码遵循一个简单的规则。它始终与位于 BNC 接头正上方的矩形条颜色相同。下图显示了多核探头的标示。在此例中，宽带线圈是内线圈。

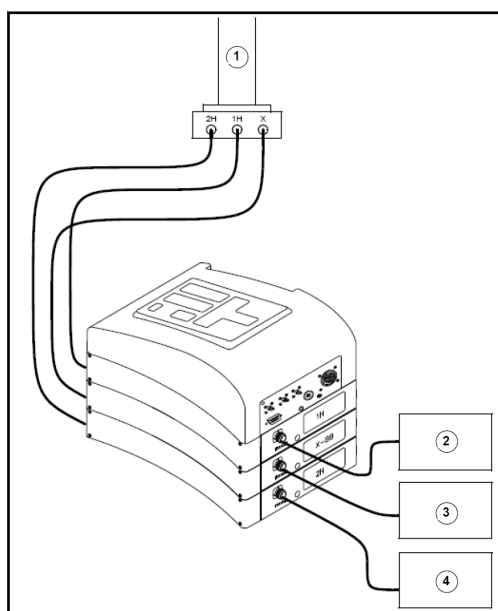


图 4.6: 典型的 HPPR 电缆连接

1.	探头	3.	X 放大器
2.	质子放大器	4.	BSMS 2H 发射器

4.8 宽带探头

此处将作为示例介绍的一种探头是 5 mm BBO 智能探头。顾名思义，这种探头专为对分析各种原子核样品感兴趣的^x用户设计。^x 频率范围通常从 ¹⁵N 到 ³¹P，包括 ¹⁹F。

左侧的 BNC 标记为 ²H（参见下图），用于传送锁场信号。其他两个接头用于 ¹H 和 ^x 原子核信号，带有相应的标记。从 ¹H、X 和 ²H BNC 引出的电缆连接到前置放大器。



图 4.7: 宽带探头示例

这些探头设计为可以对 NMR 样品的温度进行控制。加热器与空气/氮气输送管结合使用，用于控制样品温度。一个热电偶起温度计的作用，用以监控样品的温度。所有这些部件都附在探头基座上，很方便使用。位于控制台内部的变温单元（VTU）持续监控热电偶的读数，并进行加热器功率的调整以维持所要求的温度。

除了少数的高分辨率探头以外，大多数探头都配备了梯度线圈，接头在探头基座的侧面。

最后，在探头基座底部的黑盒子中装有调谐和匹配设备。这些设备用于对探头进行精细调节以优化性能。当分析一个化合物的时候，利用特定频率（共振频率）的信号使其被激发。不同的原子核会被不同的频率激发，调谐即调节探头内部的线路，使其对特定频率的响应达到最大的灵敏度。也要对探头进行匹配，以确保被反射掉（即浪费掉）的激发信号和 FID 尽可能少。调谐和匹配是相互作用的，因为不可能相互独立地进行调节。

每次更换磁体中的样品，都必须对探头进行调谐和匹配。探头中的每个线圈都是使用“atma”或“atmm”例行程序进行单独调谐和匹配的，[调谐和匹配探头](#) [36] 对此进行了说明。

更换探头需要将探头重新连接在前置放大器上。

4.9 更换探头

如果要更换探头，必须遵循以下程序。探头易损而又昂贵，所以在试图更换探头之前，您必须与系统主管协商。磁体，特别是涡流，会在很大程度上影响探头的机械运动。当您从磁体上拆下探头的时候，要预计到它在到达磁体腔下端时会突然加速。也要做好准备，当您将探头放入磁体的时候，会有一些阻力。

更换探头的程序：

1. 通过单击 TopSpin 窗口上端工具栏中的“STOP”（停止）按钮，或者在命令行中输入“stop”，确保没有采集正在运行中。
2. 关闭任何来自系统的加热或冷却。使用“edte”命令来关闭加热器。让探头稳定在室温。不要关闭系统本身！
3. 拆除连在探头基座上的空气/氮气接头。

4. 在确保磁体腔未被堵塞之后，通过激活 BSMS 窗口中的 **LIFT**（提起）按钮，移走可能放在磁体内的样品。
5. 关闭“LIFT”（提起）。
6. 断开探头基座上的所有 BNC 电缆。
7. 断开热电偶、加热器和所有其他的梯度或 PICS 连接。
8. 使用附带的螺丝刀，拧松把探头固定在磁体内的两个螺丝。
9. 把探头笔直放下，放至磁体以外。
10. 插入新的探头，并用两个螺丝固定。
11. 重新连接同轴电缆、热电偶、加热器、冷却管路和所有其他连接（如适用）。
12. 重新打开加热器。

5 基本程序

这一章将概述每次采集频谱的时候所用的基本操作。TopSpin 软件有一个方便使用的基于工作流程的界面，可指导用户完成所有的必需步骤以获得频谱。所有的操作都是由软件控制的，可以用鼠标在工作流程选项卡上单击来进行选择（参见 TopSpin 窗口图中的 12.），这会打开一排工作流程按钮（参见 TopSpin 窗口图中的 11.）。

如果读者熟悉这些操作，可以跳过这一章。

5.1 TopSpin 窗口

下图显示了基本的 TopSpin 窗口的布局。

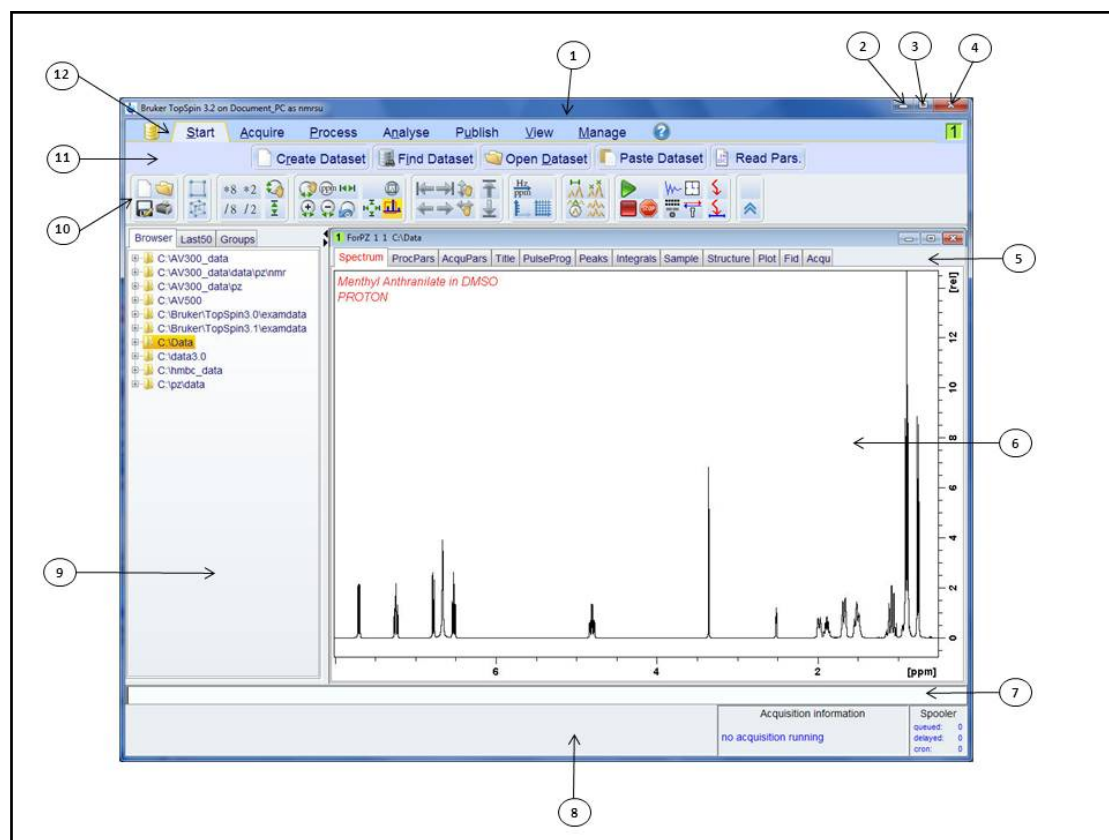


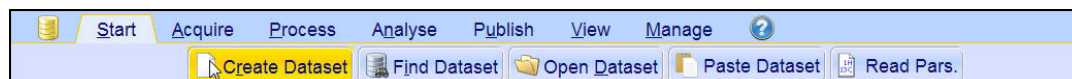
图 5.1: TopSpin 窗口

1.	标题栏	7.	命令行
2.	“Minimize”（最小化）按钮	8.	状态栏
3.	“Maximize”（最大化）按钮	9.	“Browser”（浏览器）窗口
4.	“Close”（关闭）按钮	10.	工具栏
5.	数据组选项卡	11.	工作流程按钮栏
6.	“Data Display”（数据显示）窗口	12.	工作流程菜单栏

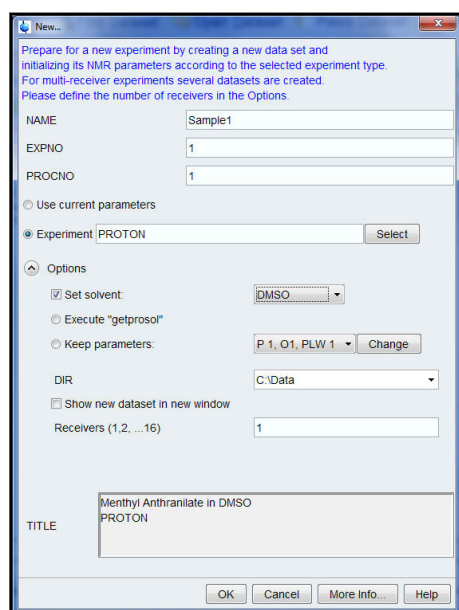
5.1.1 创建新的数据组

频谱仪的经常使用很快会造成大量数据的积累。用户会想要在便于命名的文件中存储数据，使得他们今后能够方便地访问自己的数据。在一个多用户的环境中，这是特别重要的。当采集了一组数据的时候，它可以被存储在所谓的**数据组**中。每个数据组必须有一个独有的描述符（标识符），这样可以区分不同的数据组。一个数据组的完整描述符要求使用四个参数：DIR、NAME、EXPNO 和 PROCNO。

1. 单击工作流程选项卡栏中的 **Start**（开始）选项卡。



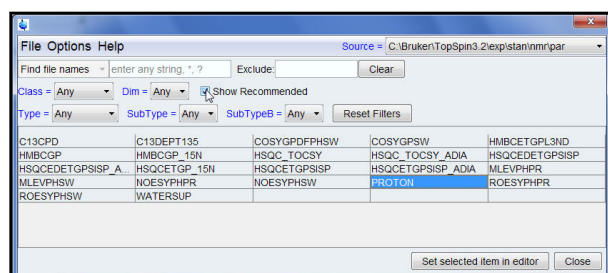
2. 通过单击，选择工作流程按钮栏中的 **Create Dataset**（创建数据组）按钮。



3. 现在您可以创建自己的数据组了。您可以输入一个最多 13 个字符的字符串作为 NAME。对 EXPNO 和 PROCNO，输入“1”。

4. 通过单击“Experiment”（实验）窗口右面的 **Select**（选择）按钮，选择您想要运行的实验。

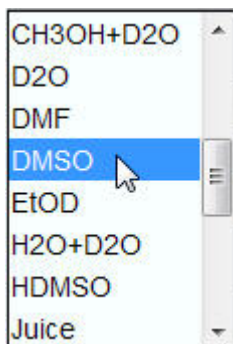
5. 启用实验选择窗口中的 **Show Recommended**（显示建议）。



6. 选择实验（例如：Proton）。

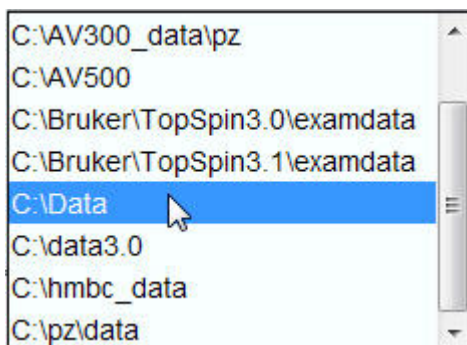
7. 单击实验选择窗口中的 **Set selected item in editor**（在编辑器中设置所选项目）。

8. 通过单击“Solvent”（溶剂）窗口右面的**向下箭头**，选择样品的溶剂。



9. 通过在其上单击，选择溶剂（例如：DMSO）。

10. 通过单击 DIR 窗口右面的**向下箭头**，选择一个目录路径将您的数据组存储在电脑硬盘上。



11. 选择目录路径（例如：C:\Data）

12. 将对样品的说明输入 **Title**（标题）窗口。

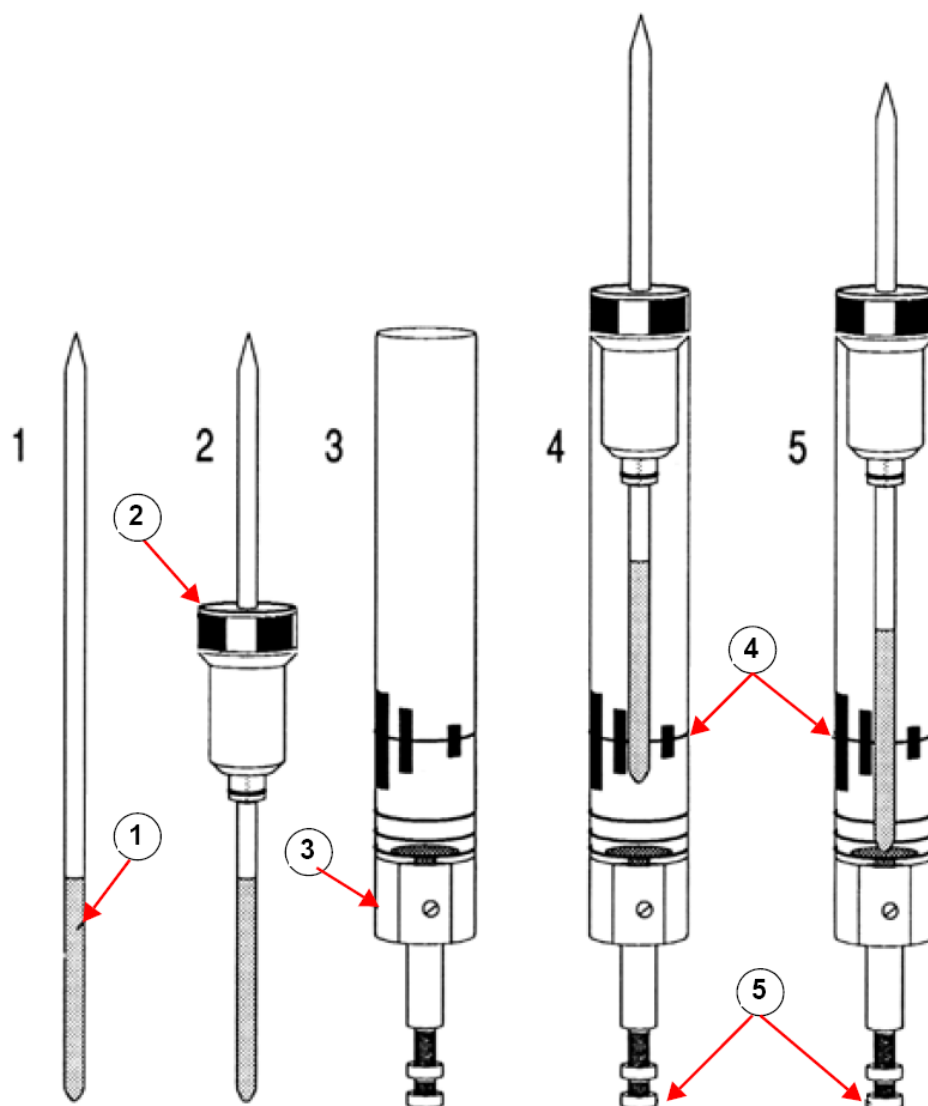
13. 单击“New Data set”（新数据组）窗口中的 **OK**（确定）按钮。



注意：您新创建的数据组现在是最新数据组了，描述符的详情将存储在硬盘上的这个文件夹中：DIR\NAME\EXPNO，每个 EXPNO 对应一个完全独立的数据组。在这个例子中，数据将存储在 C:\Data\Sample1\1 下。这一路径也将出现在 Topspin 的数据窗口的标题栏中

5.1.2 样品制备

- 使用干净和干燥的样品管。
- 使用中等质量至高质量的样品管。
- 始终要过滤样品溶液。
- 始终使用相同的样品体积或溶液高度。
- 5 mm 管子的充装量为 0.6 ml 或 5 cm。
- 10 mm 管子的充装量为 4 ml 或 5 cm。
- 使用样品深度计量器来调节样品深度（对老式探头为 1.8 cm，对新式探头为 2.0 cm）。



将样品插入自旋仪

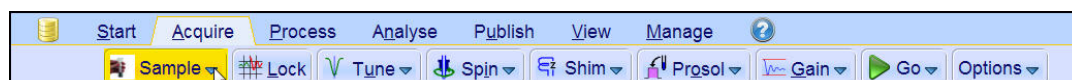
1.	样品	4.	中心线
2.	转子	5.	深度调节螺丝
3.	深度计量器		

- 样品管应牢固地放置在转子中。
- 在将样品管插入磁体之前，将其擦拭干净。

5.2 将样品和转子插入磁体

样品的上升和下降由一股增压空气控制。在将样品放置于腔顶端之前，确定存在空气流（完全听得到），并且移走可能升至腔顶端的任何样品。

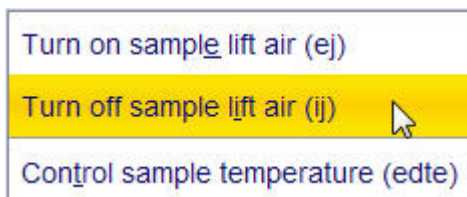
1. 单击工作流程选项卡栏中的 **Acquire**（采集）选项卡。



2. 单击工作流程按钮栏中 **Sample**（样品）按钮内的向下箭头。



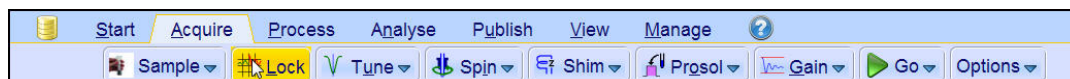
3. 通过单击，选择 **Turn on sample lift air (ej)**（打开样品提升气流（ej））。
4. 将样品和转子放置于磁体腔顶端。
5. 单击工作流程按钮栏中 **Sample**（样品）按钮内的**向下箭头**。



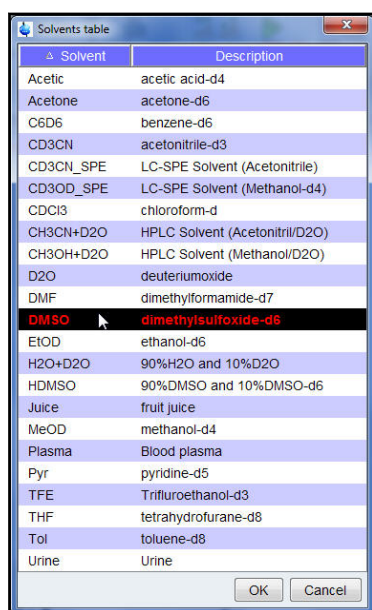
6. 通过单击，选择 **Turn off sample lift air (ij)**（关闭样品提升气流（ij））。

5.3 对样品进行锁场

氘化溶剂用于生成能够被锁场系统所探测和监控的信号。这个信号的频率和强度取决于所使用的溶剂。TopSpin 锁场例行程序的主要功能是将参数（如锁场功率、增益和频率等）设置为适合于溶剂的值。由于这些默认值被设置为接近于该溶剂的预计值，通过扫过一定范围的频率或磁场值，BSMS 就能够很快定位并“锁定”溶剂信号。从“edlock”表中可得到溶剂相关参数。



1. 通过单击，选择工作流程按钮栏中的 **Lock**（锁场）按钮。



2. 通过在其上单击，选择一个溶剂。
3. 单击“Solvent table”（溶剂表）窗口中的 **OK**（确定）按钮。



注意： 如果已经实现了锁场，信号应该是一条水平线，伴有些许噪声或波纹（见下图）。这条线的高度被称作锁场水平。

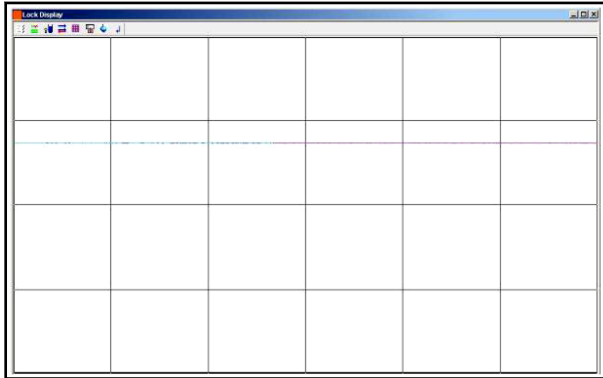


图 5.2: 对样品进行锁场以后的锁场显示

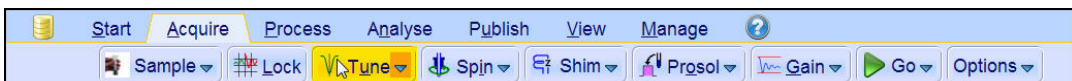
5.4 调谐和匹配探头

任何探头的灵敏度都会随着传输给它的信号的频率而不同，在某个频率下探头最为灵敏。而且，可以使用内置于探头电路中的调谐电容在一定范围内调节这个频率。**调谐**即调节探头电路，使得它最为灵敏的频率是相应的发射频率（SF01、SF02 等）。在探头中的每个线圈将被单独调谐（和匹配）。如果更换了探头或发射频率有了很大的变化，可能有必要重新调谐探头。对于使用选择性探头检测有机溶剂样品的常规工作，发射频率的值不太可能大幅变化。因此，一旦已经对探头进行了初始调谐，频率上如有微小变化，没有必要进行重新调谐。通常，传输频率要有至少 100kHz 的变化，才有必要重新调谐。但是对宽带探头来说，不同的原子核之间传输频率变化很大，因此每次改变所选择的原子核时，都需要对探头进行调谐。无论何时对探头进行调谐，也应对它进行匹配。**匹配**即确保最大数量到达探头基座的功率被传输至探顶部部的线圈。这确保了只有最少数量到达探头基座的功率被反射回放大器（因而被浪费）。



注意： Bruker 提供了两种不同类型的调谐和匹配调节。除了调谐和匹配电容的人工调节以外，探头还可以配有自动调谐模块（ATM）。每种选择都要遵循以下步骤。

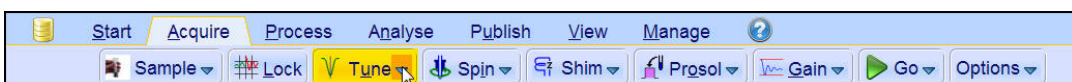
5.4.1 使用自动调谐例行程序的配备有 ATM 的探头



- 通过单击，选择工作流程按钮栏中的 **Tune**（调谐）按钮。

屏幕会自动切换到采集窗口，显示调谐曲线。将自动进行调谐和匹配。如果在一个参数组中使用多重频率，如 C13CPD 等，ATMA 会首先开始调节最低的频率，按照频率上升的顺序自动进行转换。

5.4.2 使用人工调谐例行程序的配备有 ATM 的探头



- 单击工作流程按钮栏中 **Tune**（调谐）按钮内的向下箭头。

Tune/match ATM probe manually (atmm)

Display wobble curve (wobb)

- 通过单击，选择 Tune/match ATM probe manually (atmm)（人工调谐/匹配 ATM 探头 (atmm)）。



注意：将打开“ATMM Probe Tuning/Matching”（ATMM 探头调谐/匹配）窗口（下图）和一个显示调谐曲线的窗口。

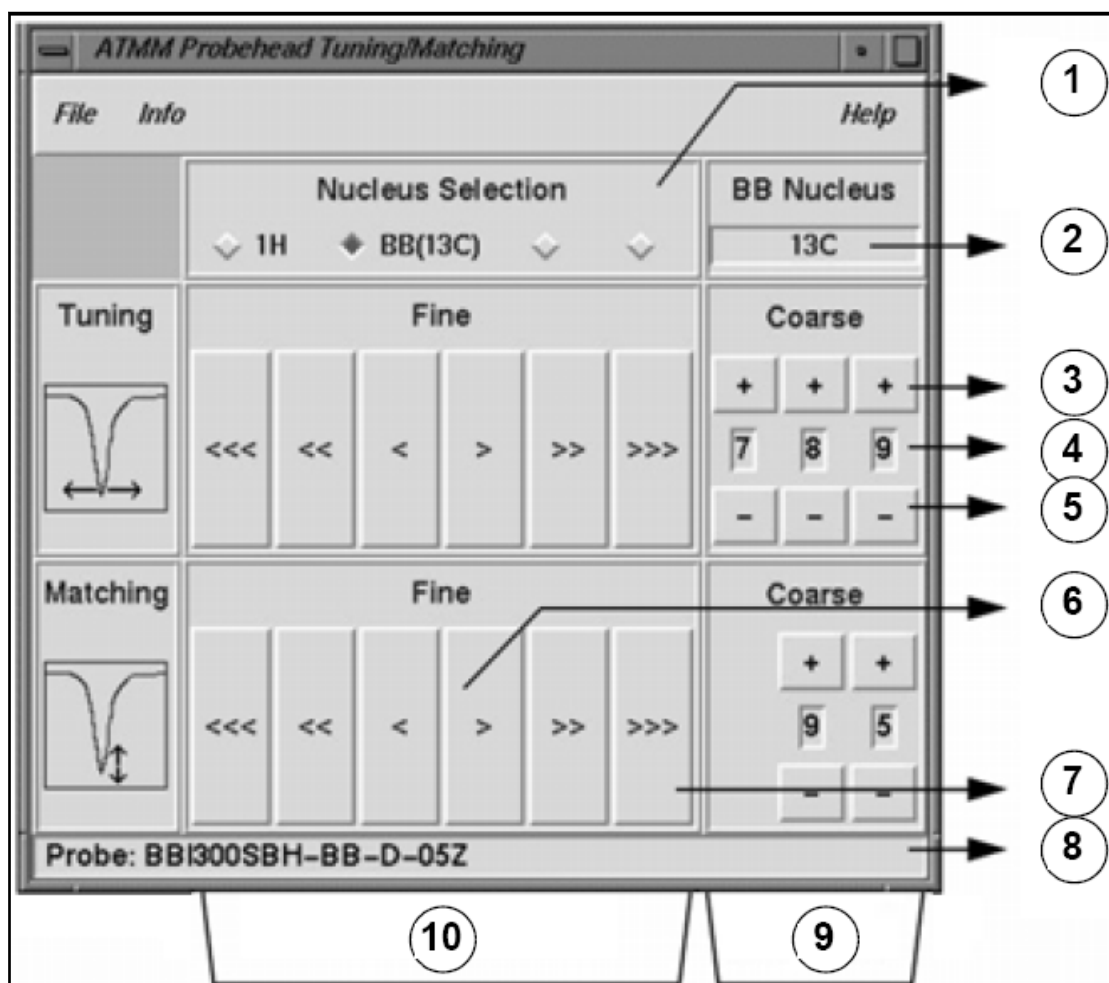


图 5.3: “ATMM Probe Tuning/Matching”（ATMM 探头调谐/匹配）窗口

1.	选择下一个调谐的原子核（只有连接的通道可见）。
2.	宽带通道上被选中的原子核。
3.	增加数值。
4.	原子核位置。
5.	减小数值。
6.	慢进（红色、非活动按钮，表明在这个方向没有进一步的变化）。
7.	快进。

8.	探头类型。
9.	对宽带探头的粗略调谐和匹配。
10.	对所有探头的精细调谐和匹配。

选择一个适合您实验的原子核，然后通过单击带箭头的按钮进行调节。始终先进行匹配，再进行调谐。

调谐程序的工作方式是向探头发射一个微弱信号，将探头和电缆阻抗与 HPPR 内 50 Ohm 的参考值进行比较。发射功率集中在 SF01、SF02 等频率上面，但是“扫过”由参数 WBSW（见下文）的大小确定的一个范围。所得曲线是一个共振电路的常见响应曲线，仅仅是对各频率（横轴）下反射信号的振幅（纵轴）的一个衡量。

匹配即调节探头，使得调谐曲线的最小值位于屏幕的底部（即碰到了横向的频率轴）。这代表传输信号的最小反射。

调谐即确保最小反射发生在位于屏幕横向标度中心的发射频率上。但是可以看到，调谐和匹配调节是相互影响的，必须相互配合进行调节。当摆动曲线的最小值居中显示在屏幕的底部时，探头已经被调谐和匹配到最佳程度了。

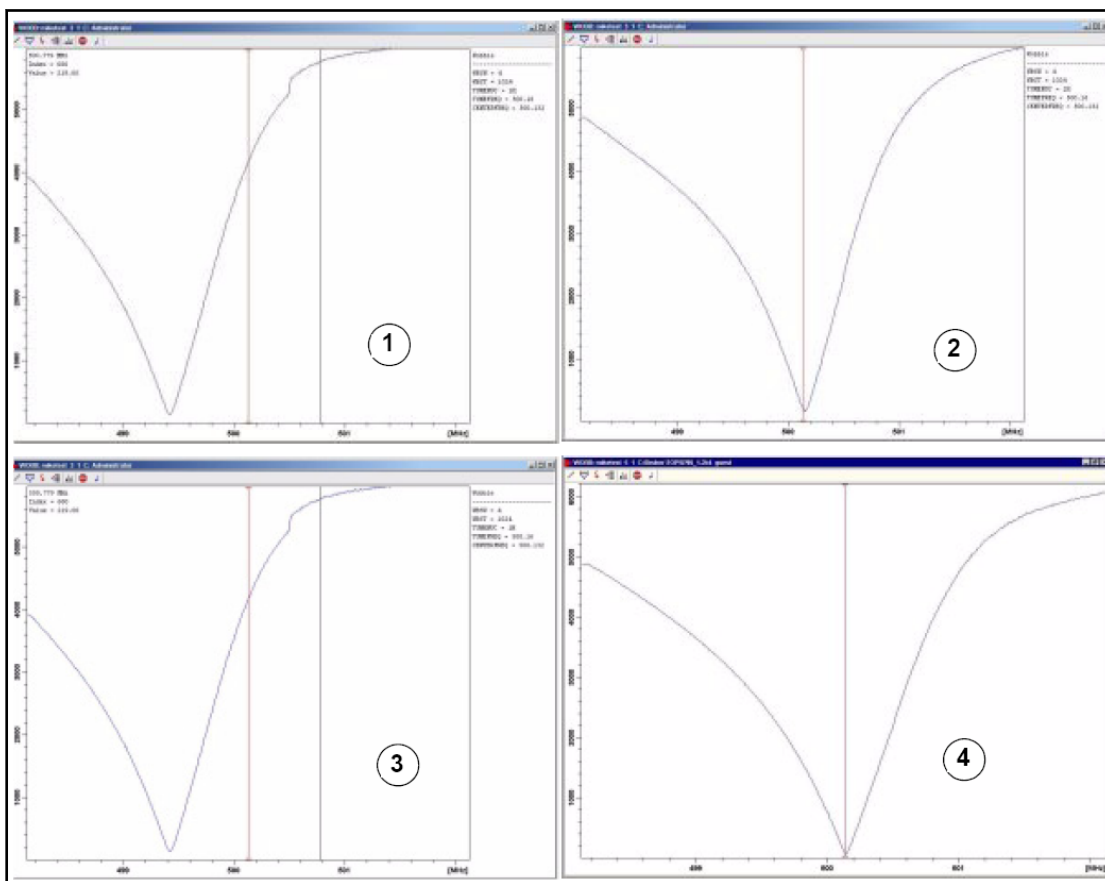


图 5.4: 经过不同调谐和匹配的调谐曲线的示例

1.	差的匹配和调谐。	3.	好的匹配、差的调谐。
2.	差的匹配、好的调谐。	4.	好的匹配和调谐。

如果您想为几个原子核对探头进行优化（如：去耦实验），您可以在“ATMM Probe Tuning/Matching”（ATMM 探头调谐/匹配）窗口中选择下一个原子核。

5.5 旋转样品

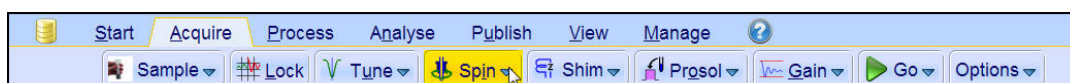
增压空气的第二个作用是使样品能够旋转。旋转样品可“均匀化”磁体中心的磁场中可能存在的一些不均匀的地方。



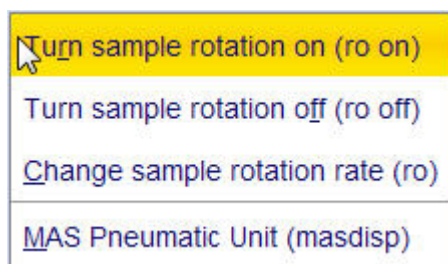
注意：对于 2-D、3-D、SELECTIVE、NOEDIFF、T1 等实验和所有反向探头的实验，通常不旋转样品。

建议的自旋频率是：

- Hz (5 mm 探头)
- Hz (10 mm 探头)



- 单击工作流程按钮栏中 Spin (自旋) 按钮内的向下箭头。



- 通过单击，选择 Turn sample rotation on (ro on) (打开样品旋转 (ro on))。

5.6 匀场

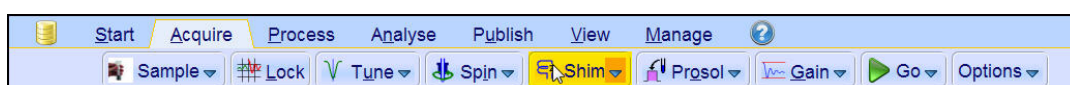
匀场是对磁场进行微小调节，直到磁场均匀度（一致性）最优化的一個过程。提升均匀度会带来更好的频谱分辨率。每次更换探头或样品时，有必要重新进行匀场。系统主管已经（在所谓的匀场文件中）为每个探头存储了适当的匀场值，这大大地减少了每次更换探头时所需要的匀场时间。

5.6.1 使用 TopShim 的常规匀场

这是常规匀场，在每次 NMR 会话开始的时候和更换磁体中的样品的时候都应执行。常规匀场涉及对 Z 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 和 Z^5 匀场进行精细调节。一些磁场更高的磁体可能需要更高阶的 Z 匀场。系统管理员已经对 TopShim 进行编程，从而使每个样品获得最好的均匀度，而且这是完全自动的。

TopShim 的核心方法是梯度匀场。通过对最终线形质量的评价确保达到最佳的匀场结果。

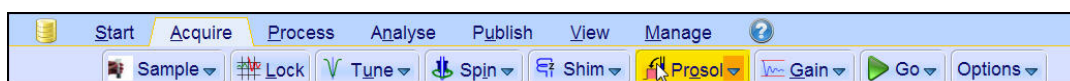
TopShim 对所有氘代溶剂使用 ^2H 梯度匀场方法，对所有其他溶剂，特别是 H_2O ，使用 ^1H 梯度匀场方法。



- 通过单击，选择工作流程按钮栏中的 Shim (匀场) 按钮。匀场即刻开始，耗时应该少于一分钟。

5.7 设置探头/溶剂相关参数

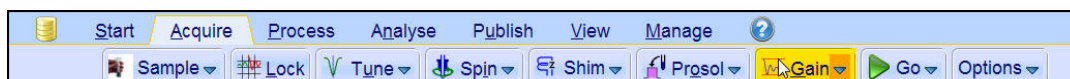
可以为任何可用通道上的任何特定原子核存储参数，如 90° 或去耦脉冲长度及相关功率。安装工程师或系统管理员已经输入了这些值，单击 **Prosol** 按钮可自动加载。



- 通过单击，选择工作流程按钮栏中的 **Prosol** 按钮。

5.8 调节接收器增益

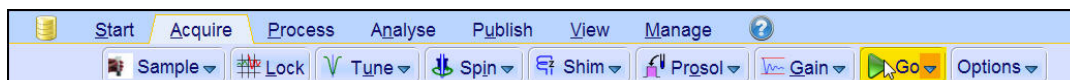
接收器增益是一个非常重要的参数，用于使 FID 的振幅和数字转换器的动态范围相匹配。单击 **Gain**（增益）按钮可自动设置增益。



- 通过单击，选择工作流程按钮栏中的 **Gain**（增益）按钮。接收器增益调节即刻开始，耗时应该少于一分钟。

5.9 开始采集

接收 NMR 信号的过程被称作采集。采集可获得数据。执行采集时，获得了“原始”数据，接收到的信号被称作 FID (Free Induction Decay, 自由感应衰减)。FID 的数字点数被称作 TD (Time Domain, 时间域)。



- 通过单击，选择工作流程按钮栏中的 **Go**（运行）按钮。作为所选实验的一项默认操作，频谱仪在开始实际次数的扫描之前，会执行若干次空扫。

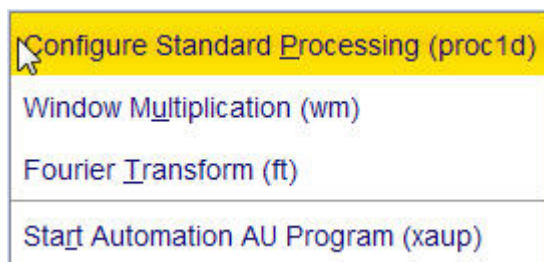
5.10 处理数据

傅里叶转换用于将 FID 转换为频谱。用来构成所得频谱数据点的数量是由参数 SI（大小）决定的。FID 被转换为由实部中的 SI 数据点和虚部中的 SI 数据点组成的频谱。SI 的标准设置是 $SI = TD/2$ 。如果您加载了参数组“PROTON”，您可以很容易地核实 $TD = 64K$, $SI = 32K$ 。

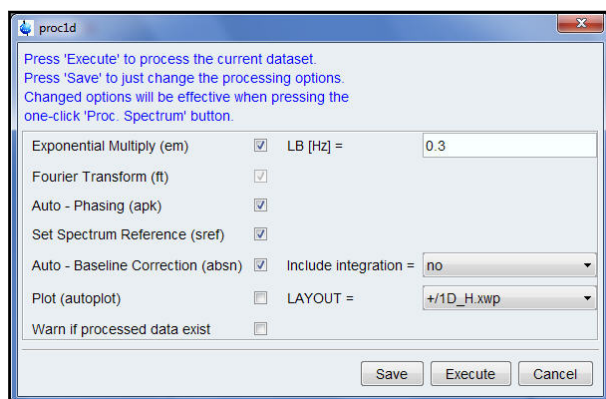
- 单击工作流程选项卡栏中的 **Process**（处理）选项卡。



- 单击在工作流程按钮栏中 **Proc. Spectrum**（处理频谱）按钮内的向下箭头。



- 通过单击，选择 **Configure Standard Processing (proc1d)**（配置标准处理 (proc1d)）。



4. 启用以下选项：

- **Exponential Multiply (em)** (指数相乘 (em))
- **Auto - Phasing (apk)** (自动 - 相位调整 (apk))
- **Set Spectrum Reference (sref)** (设置频谱化学位移定标 (sref))
- **Auto - Baseline Correction (absn)** (自动 - 基线校正 (absn))

5. 单击在“proc1d”窗口中的 **Execute** (执行)



注意： 使用在“proc1d”窗口中的 **Save** (保存) 按钮以保存处理设置。

6 准备采集, 频率相关参数

这一章将会解释两个对观察 NMR 频谱最重要的参数。在向各个参数赋值之前, 用户一定要理解数据组的概念, 因为参数组与这些数据组是密不可分的。

6.1 频率

由 SF01、SF02 和 SF03 等各自给出在第一、第二和第三等通道上的发射信号的频率。但是, 这些频率不能直接设置 (您会注意到不能用鼠标将它们高亮显示)。

可通过设置基础频率 BF1、BF2 和 BF3 等的偏置来控制传输频率。

对于观察通道:

- $SF01 = BF + \text{偏置 (01)}$

发射频率由用户自动设置。

同样, 对于以下两个去耦通道:

- $SF02 = BF2 + \text{偏置 (02)}$
- $SF03 = BF3 + \text{偏置 (03)}$

选择一个特定的原子核时, 就自动设置了相应的基础频率。在读取一个标准参数组之后, 基础频率将被正确设置, 只需要调整偏置。

请记住 SFOX 是最为相关的参数, 因为这是实际向样品发射的频率。还请注意, 偏移量可以设定为零, 此时 $SFOX = BFx$ 。在下一节中会给出更为详细的说明。

6.2 发射频率、基础频率和频率偏置的数值解释

设想有一个用于观察氢的 600 MHz 频谱仪。频谱仪配置为有一个 600.13 MHz 的 BF1 (500 MHz 的频谱仪通常有一个 500.13 MHz 的 BF1, 400 MHz 的频谱仪有一个 400.13 MHz 的 BF1, 以此类推)。

如果 01 设定为 0, 那么: $SF01 = 600.13 + 0 = 600.13 \text{ MHz}$

因此, 频谱中心位于 600.13 MHz。如果 SWH 设定为 20 kHz, 频谱看起来会像下图那样。

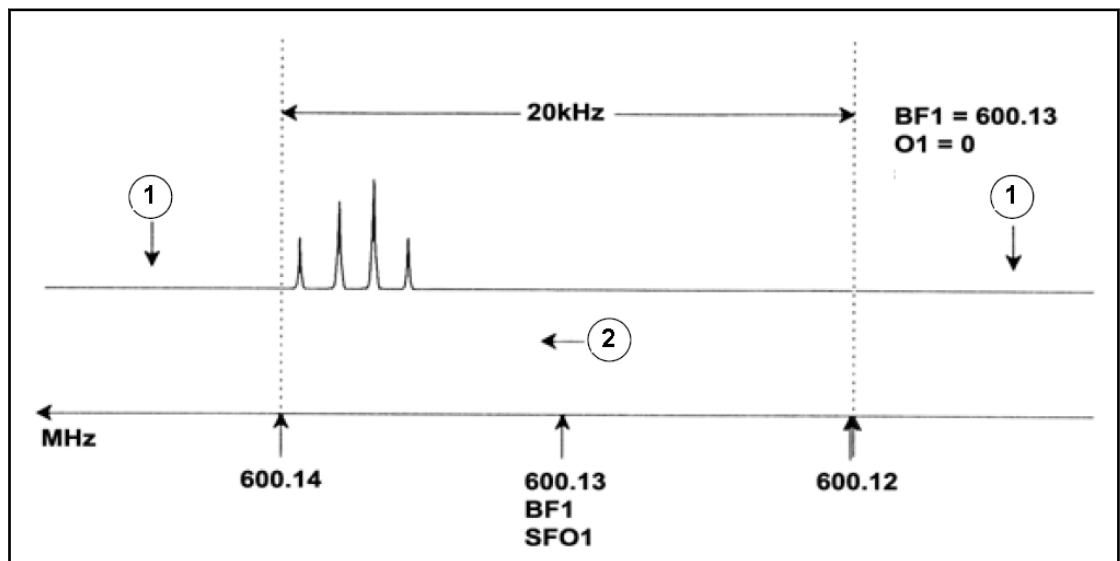


图 6.1: $BF1 = 600.13 \text{ MHz}$ 、 $O1 = 0 \text{ Hz}$ 的频谱

1.	过滤掉的信号	2.	频率
----	--------	----	----

从我们设想的频谱中可以清楚看到，NMR 信号都出现在频谱的高频端。而且，可能一些信号还出现在高于 600.14 MHz 的地方，因为这些信号在频谱窗口以外，所以已经被过滤掉了，没有被观察到。要核查这种信号的存在，有两个选择：

- 可以将频谱宽度增加到包含任何缺失的信号。但是这有缺点，比如提高了 FID 分辨率的数值（FIDRES 的值越低，分辨率越好）。
- 更好的选择是保持频谱宽度不变，但是向 01 赋予一个值来移动窗口的中心。

在我们的例子中，所探测到的信号都出现在 600.138 MHz 的区域，我们希望将频谱的中心定在这个频率。

$$\Rightarrow SF01 = 600.138 = BF1 + 01$$

$$\Rightarrow 600.138 = 600.13 + 01$$

$$\Rightarrow 01 = 0.008 \text{ MHz} = 8 \text{ kHz}$$

因此，如果频率偏移量 01 设定为 8 kHz，窗口将移动为像下图那样。

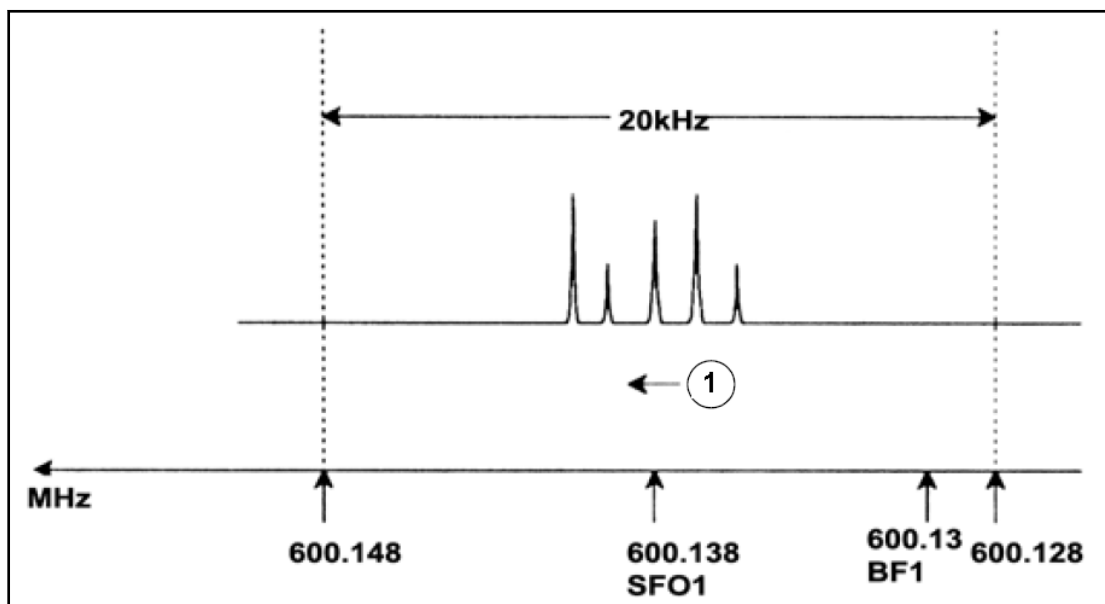


图 6.2: BF1 =600.13 MHz、01= 8 kHz 的频谱

1.	频率		
----	----	--	--

最后，从上图中可以清楚看到，我们假设的样品中的质子发出的 NMR 信号只占频谱宽度的一部分。因此，可以减小频谱宽度而不会丢失任何相关数据。减小 SW 的一个优点是频谱分辨率提高了。缺点是采集数据所需的时间会相应增加。

在[导论和术语 \[9 \]](#)中指出，质子的化学位移很少会超过 14 ppm。这在 600 MHz 频谱仪上对应于 8.4 kHz。下图显示了假设的重新绘制的频谱，其中指定给 SWH 的值从 20 kHz 减小到了 8.4 kHz。

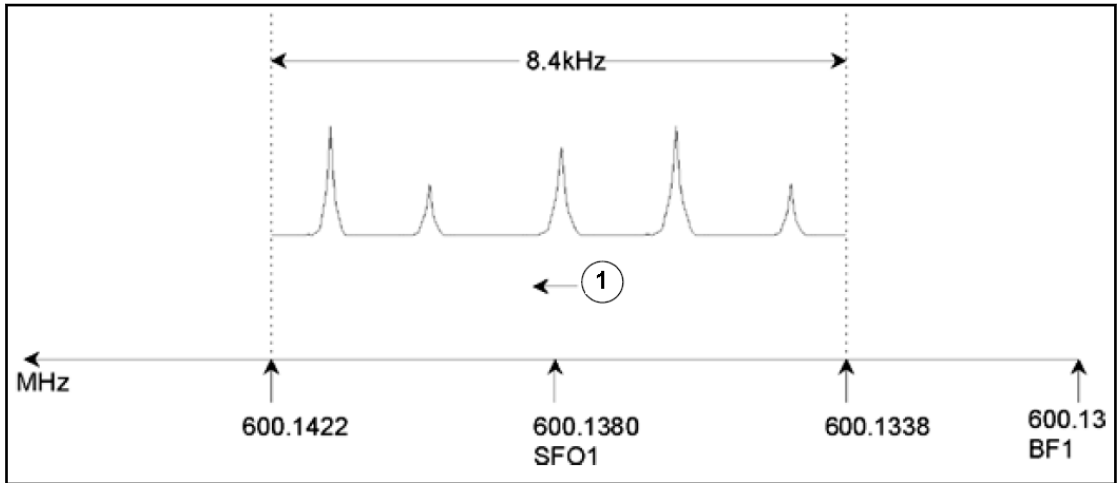


图 6.3: BF1 = 600.13 MHz、O1 = 8 kHz、SWH = 8.4 kHz 的频谱

1.	频率		
----	----	--	--

应该指出, 任何给定的实验中所使用的 SWH 值只取决于所分析的样品及所需的频谱分辨率。对氢谱而言, 14 ppm 的值将确保检测到大多数质子信号。但如果要对特定信号进行详细研究, 则会使用更小的 SWH 值。

下图说明了 SF01、BF1 和 O1 相互关系的一般原则 (此处所示的是新样品)。

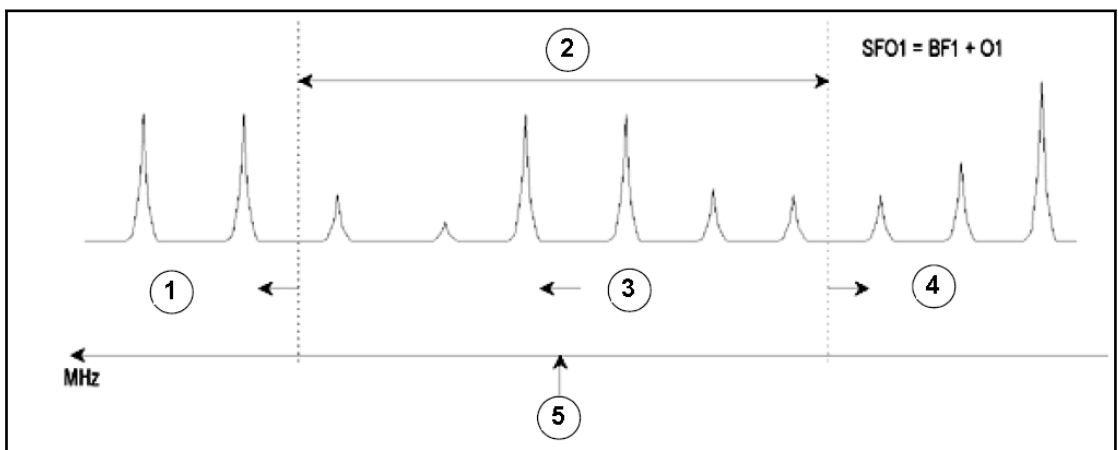


图 6.4: SF01、BF1 和 O1 的相互关系

1.	将 O1 设置为正值将使窗口向较高的频率移动。
2.	SW 决定窗口的宽度。
3.	频率。
4.	将 O1 设置为负值将使窗口向较低的频率移动。
5.	SF01 是频谱的中心。

7 NMR 样品

运用 NMR 技术对**固体**进行研究时，信号往往较宽，而科学家最感兴趣的精细结构则无法解析。因此，通常会将固体样品溶于适当的溶剂，然后再进行采集。**液体样品**也是如此。在有机溶剂中，可能会添加少量参照化合物。不过，为了获得最佳结果，样品纯度应该尽可能高。**杂质**发出的信号轻者会使频谱过于复杂，重者则会掩盖真正的信号。应该特别小心，以确保样品不含**磁性杂质**，否则这类杂质会扭曲磁场，并因此降低频谱分辨率。去除固体杂质最简单的方法就是过滤。对于有机溶剂中的样品，溶解的水可通过在溶解样品之前充分干燥样品尽可能除去。

7.1 溶剂选择

在对样品进行充分纯化和干燥后，下一步是选择适当的溶剂。由于氕是迄今为止最常用的锁场核，因此通常会将样品溶于氕代溶剂（氕代溶剂是指其中很大比例（通常为 99% 以上）的氢原子已被氕原子取代的溶剂）。常用的**氕代溶剂**包括氕代苯、氕代丙酮和氕代氯仿，但还有许多其他溶剂可供使用。选择溶剂时需要考虑的因素包括：

1. **溶解度**：显然，样品在溶剂中的溶解度越大越好。这样可以最大限度地增加灵敏体积内的样品量，从而提高实验的灵敏度。在只有少量样品可供使用的情况下，高溶解度尤为重要。
2. **溶剂信号对样品频谱的干扰**：溶剂本身不可避免会产生 NMR 信号，这些信号会使频谱的部分区域模糊不清。这些“残留溶剂峰”不应与样品信号重叠。
3. **温度依赖性**：对于在高于或低于室温环境下进行的实验，溶剂的熔点和沸点也是重要的因素。此外，样品的溶解度也可能会随温度变化。
4. **粘度**：溶剂的粘度越低，实验的分辨率越好。
5. **成本**：对于需要测量大量样品的常规 NMR，溶剂的成本显然是一项重要考虑因素。作为一项经验法则，氕代原子越多，价格也越高。
6. **含水量**：几乎所有的 NMR 溶剂都含有痕量的水。而且许多溶剂具有吸湿性（它们吸收大气中的水分），因此溶剂的存放时间越长，含水量也越高。水（H₂O）峰的存在只会降低 NMR 谱图的质量。通过两种方法可以大大降低溶剂的水含量：使用干燥剂进行过滤，存放溶剂时添加分子筛。

特定样品的溶剂是通过每种溶剂的不同优缺点进行权衡选择出来的。有关特定溶剂的具体细节，请在网上搜索。

7.2 样品管

根据探头或实验类型的不同，分析样品时可以旋转样品。**旋转**样品可以抵消 X 和 Y 方向上的磁场不均匀性，从而提高频谱分辨率。旋转的缺点是可能产生**旋转边带**。这些伪信号（即峰）是磁场在旋转频率下发生变化而产生的。这些峰始终出现在较大的真信号峰任一侧，间隔等于旋转频率。这些边带的强度与真信号峰的强度成正比。因此，如果旋转频率为 20 转/秒（= 20 Hz），则在高于和低于真信号共振频率 20 Hz 的频率下，您会找到旋转边带。

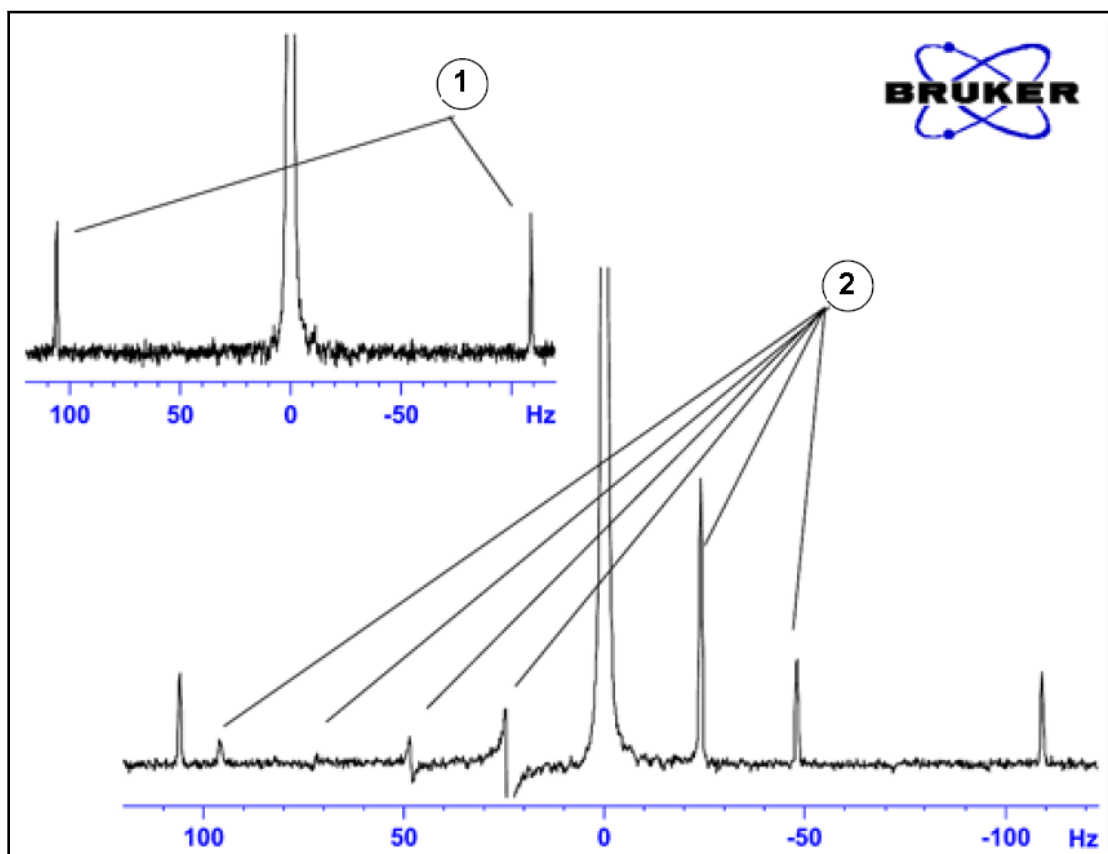


图 7.1: 显示旋转边带的图谱

1.	^{13}C 卫星峰	2.	旋转边带
----	---------------------	----	------

旋转边带的存在可能不可避免，但它们的大小通常取决于样品管的质量。理想情况下，样品管应该呈完美的圆柱形对称。异常大的边带可能表明管对称性不够，可能需要使用更高规格的样品管（当然成本也会更高）。

样品管必须始终保持清洁，无灰尘和划痕。不要用试管刷用力刷样品管。请注意，不能假定新的 NMR 样品管是干净的。样品管可以使用丙酮或蒸馏水来清洗。也可以使用液体洗涤剂，但必须在几分钟内冲洗干净，以防腐蚀样品管。还可以在适当的溶液中用超声波清洗样品管。如果上述方法都不行，应将样品管在王水中浸泡两天，然后彻底冲洗干净，再进行干燥。NMR 样品管可在烘箱中干燥，但不应加热至 100°C 以上，否则样品管会变形，并因此无法根据需要旋转。干燥最好的方法是将经过滤的氮气通入样品管。

7.3 样品处理

将 NMR 溶液直接过滤到样品管中是个很好的做法，可以避免溶液沾染灰尘及其他污染物。



注意：样品管应始终从上部握持！

制备样品的典型步骤如下：

1. 对于使用 5 mm 样品管的固体样品，最多将 20 mg 样品溶于约 0.6 cm^3 所选溶剂（对于 10 mm 样品管，将 80 mg 样品溶于 2.5 cm^3 溶剂）。通常对于液体样品，观察质子时，应将 20% 的样品溶于 80% 的氘代溶剂。

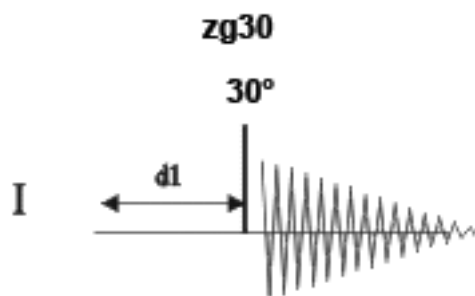
2. 添加少量（约 0.1%）参照化合物四甲基硅烷（TMS）。确保 TMS 信号强度小于最强的样品或溶剂信号（否则会因接收器增益较低而浪费了信噪比）。
3. 将溶液通过管口塞有少量 Kimwipe 擦拭纸的巴斯德吸管过滤到样品管中。
4. 将 0.2 cm³ 溶剂通过过滤器过滤到样品管中。得到的溶液深度应为三到四厘米。
5. 盖上管帽，用封口膜封住样品管顶端以减少蒸发，并在样品管顶端附近贴上标签。应注意确保管帽、封口膜和标签同轴，以免对样品旋转产生不良影响。



注意：使用玻璃纤维过滤样品时（尤其是要测量 T_1 时），可能会出现一些问题。

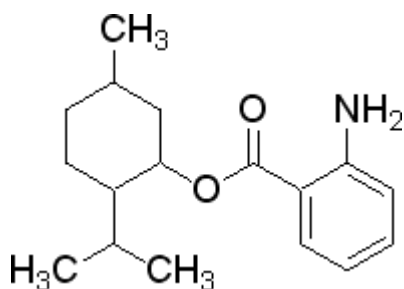
8 质子频谱

本章介绍如何使用标准 Bruker 参数集 **PROTON** 来采集和处理一维 ^1H NMR 谱。脉冲序列 **zg30** (参见下图) 包括循环延迟、射频 (RF) 脉冲及采集时间 (信号在此期间记录)。图中所示的脉冲角为 30° 。**d1** 和 **p1** 这两个参数分别对应于循环延迟的长度和 90° RF 脉冲的长度。



脉冲序列图中所示的时间间隔没有按比例绘制。例如，**d1** 的长度通常是几秒，而 **p1** 的长度通常是几微秒。

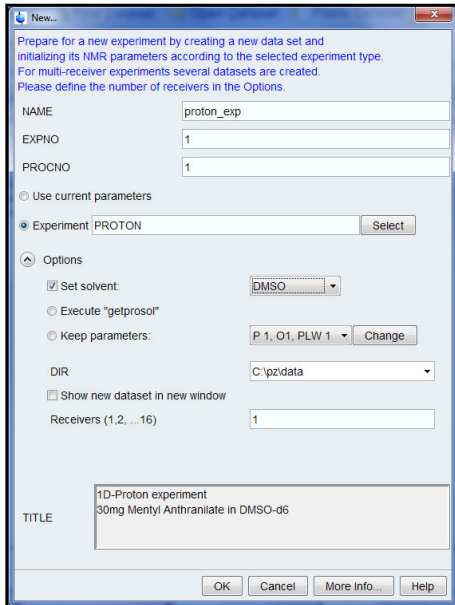
要使用的样品是 30 mg 溶于氘代二甲基亚砜的邻氨基苯甲酸甲酯。



8.1 获取质子频谱

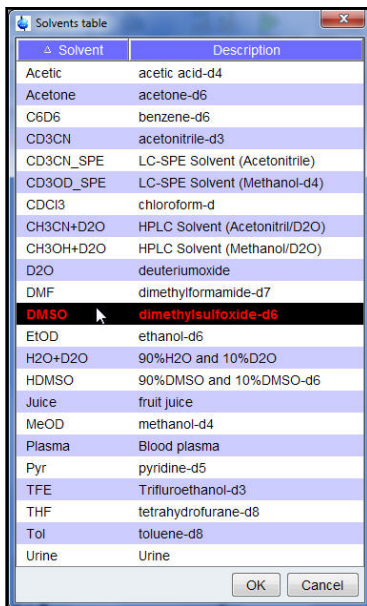
主要步骤 (将在**基本程序**一章中介绍) 如下:

1. 创建新的数据组。



注意： 目录（DIR）因数据存储方式的不同而异，因此显示的条目可能不同于上图。单击向下箭头按钮可浏览特定的目录。

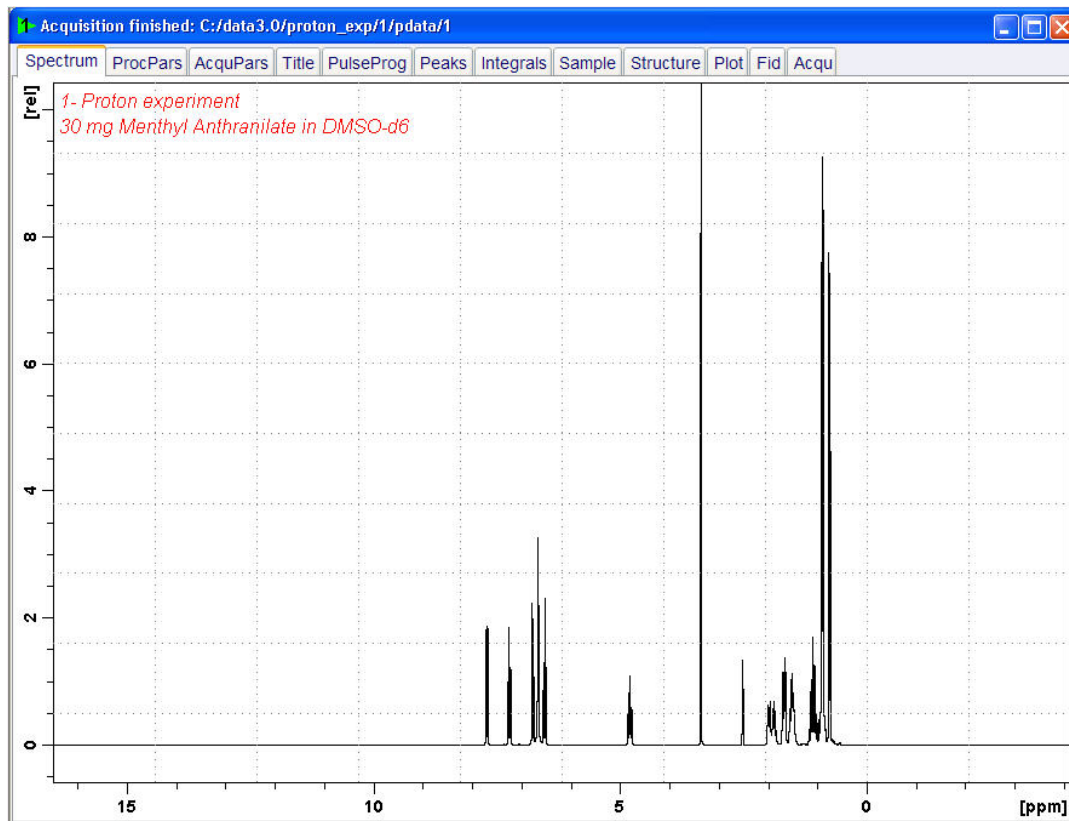
2. 样品制备。
3. 将样品和转子插入磁体。
4. 对样品进行锁场。



注意： 在溶剂表中通过单击选择 **DMSO**（二甲基亚砷）。

5. 调谐和匹配探头。
6. 旋转样品。
7. 匀场。

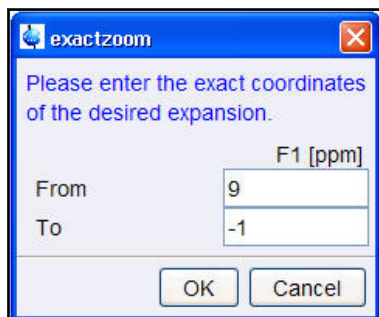
8. 设置探头/溶剂相关参数。
9. 调节接收器增益。
10. 开始采集。
11. 处理数据。



8.1.1 优化扫描宽度

优化扫描宽度将获得更好的分辨率，改善质子频谱中的峰分离效果。

1. 单击工具栏中的 ppm（精确缩放）图标。

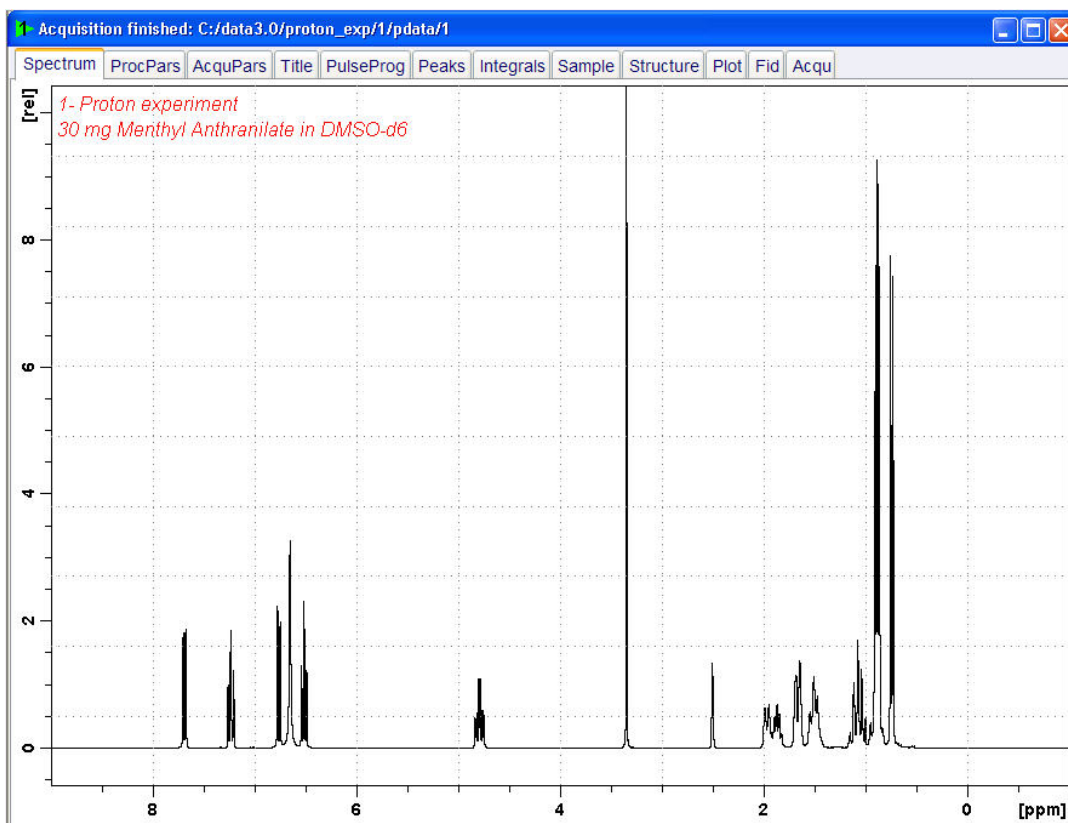


2. 输入以下 F1 [ppm] 值：

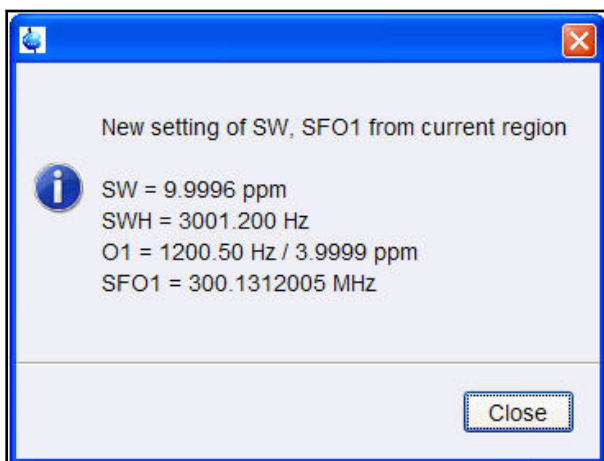
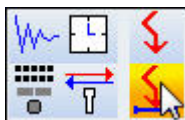
从 = 9

到 = -1

3. 单击“Exactzoom”（精确缩放）窗口中的 **OK**（确定）按钮。



4. 单击工具栏中的 **Set SW to current region, and SF01 to center of region**（将 SW 设置为当前区域，将 SF01 设置为区域中心）图标。

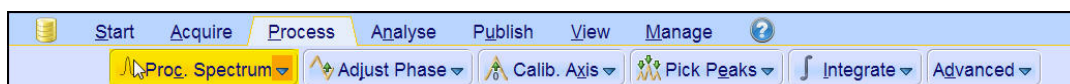


5. 单击“New setting of SW”（SW 的新设置）窗口中的 **Close**（关闭）按钮。

6. 单击工具栏中的 **Start acquisition**（开始采集）图标。



7. 单击工作流程选项卡栏中的 **Process**（处理）选项卡。



8. 通过单击，选择工作流程按钮栏中的 **Proc. Spectrum**（处理频谱）按钮。

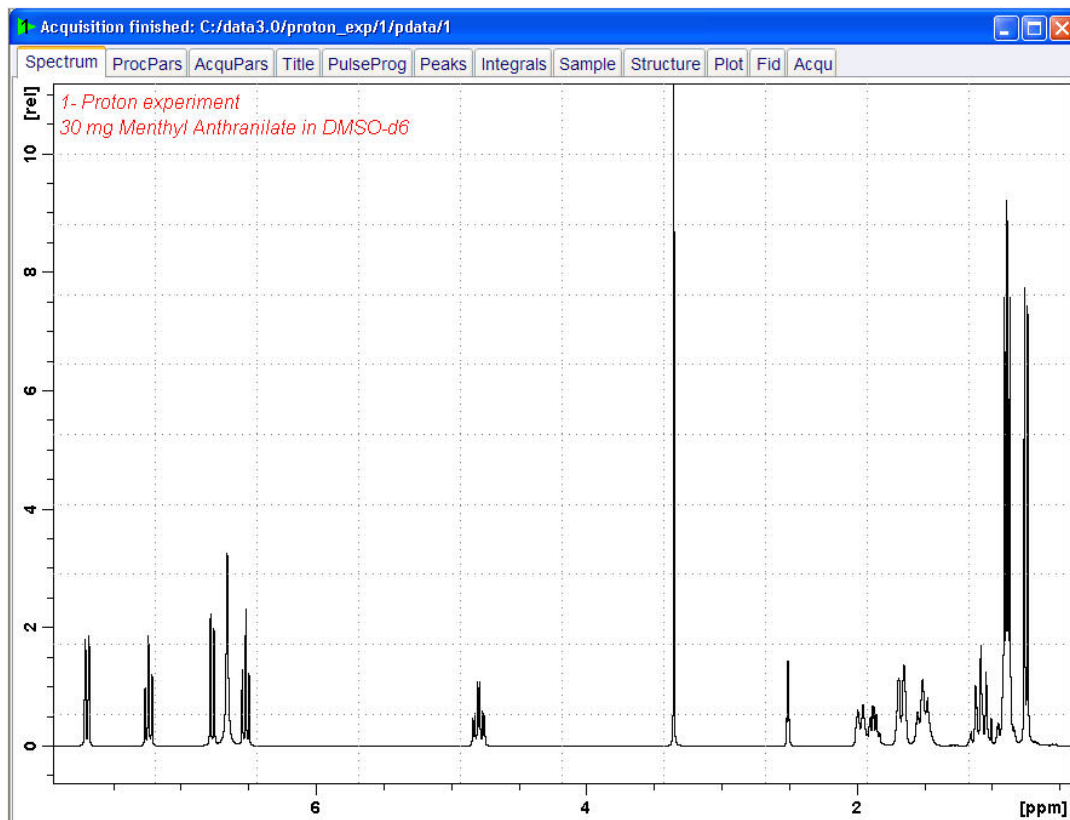


注意： 此时将执行“procl1d”窗口中已保存的处理参数。

8.2 积分

为了对所观察的质子信号进行定量分析，将对峰的积分强度进行相互比较。通常会对质子频谱进行积分，以解释被分析分子中的质子数目。

1. 展开频谱以包括所有的峰。



2. 单击工作流程按钮栏中的 **Integrate**（积分）按钮。

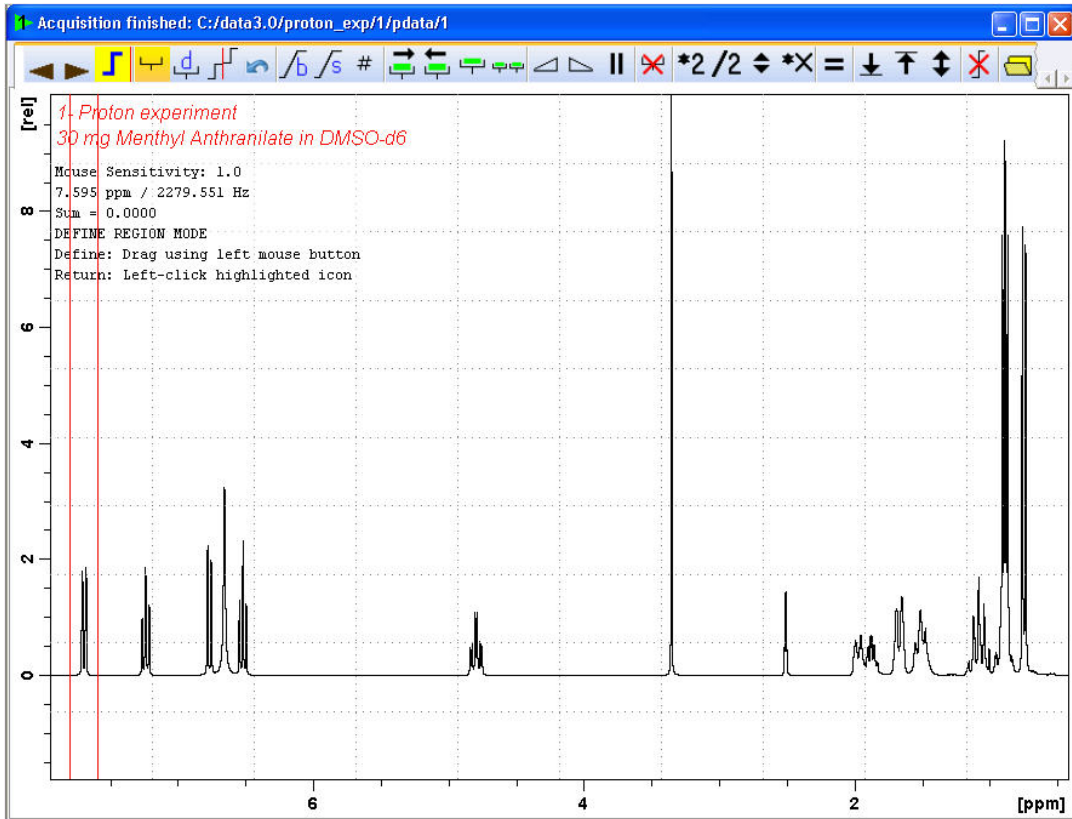


注意： 此时将进入手动积分模式。单击“Integrate”（积分）按钮内的向下箭头可选择其他选项。

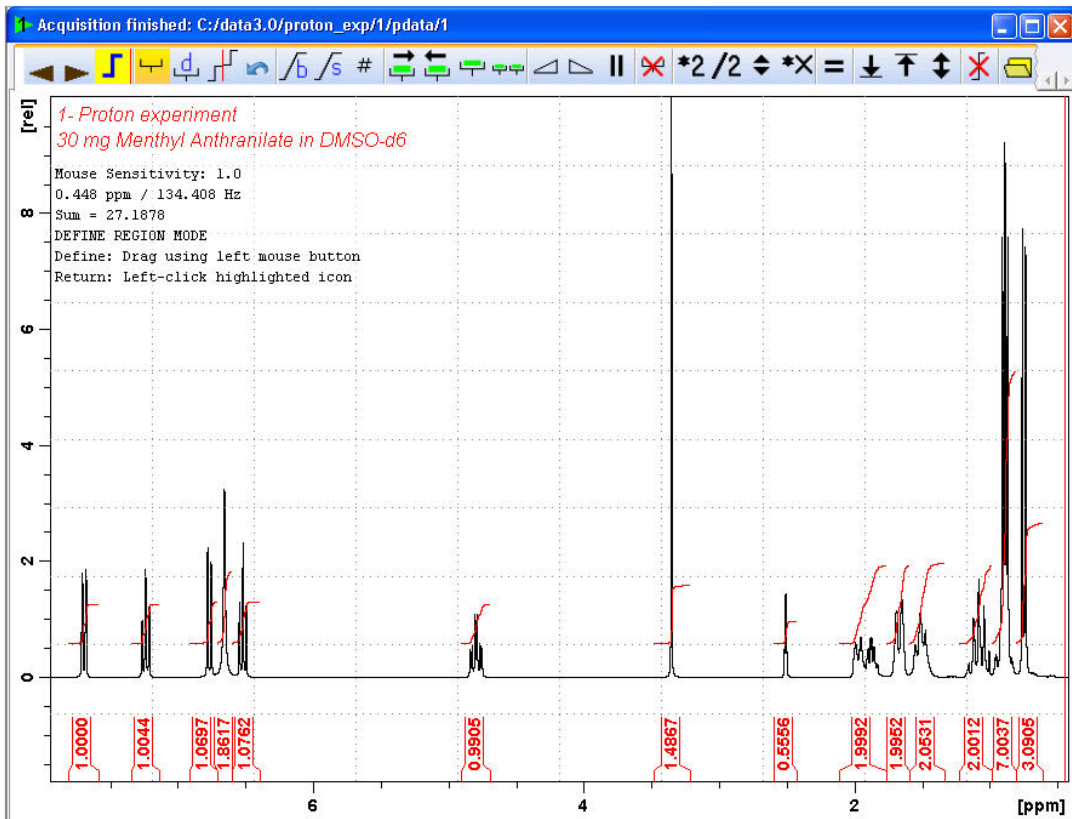
数据集选项卡将由积分工具栏取代：



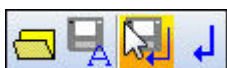
3. 设置光标线（从频谱左侧开始到要积分的第一个峰左侧），单击鼠标左键，并将光标线拖动到峰右侧，然后松开鼠标键。



4. 对其它的峰重复执行步骤 3。



5. 单击积分工具栏中的 **Return, save region** (返回、保存区域) 图标。



8.3 绘制质子频谱

1. 展开频谱以包括所有的峰。

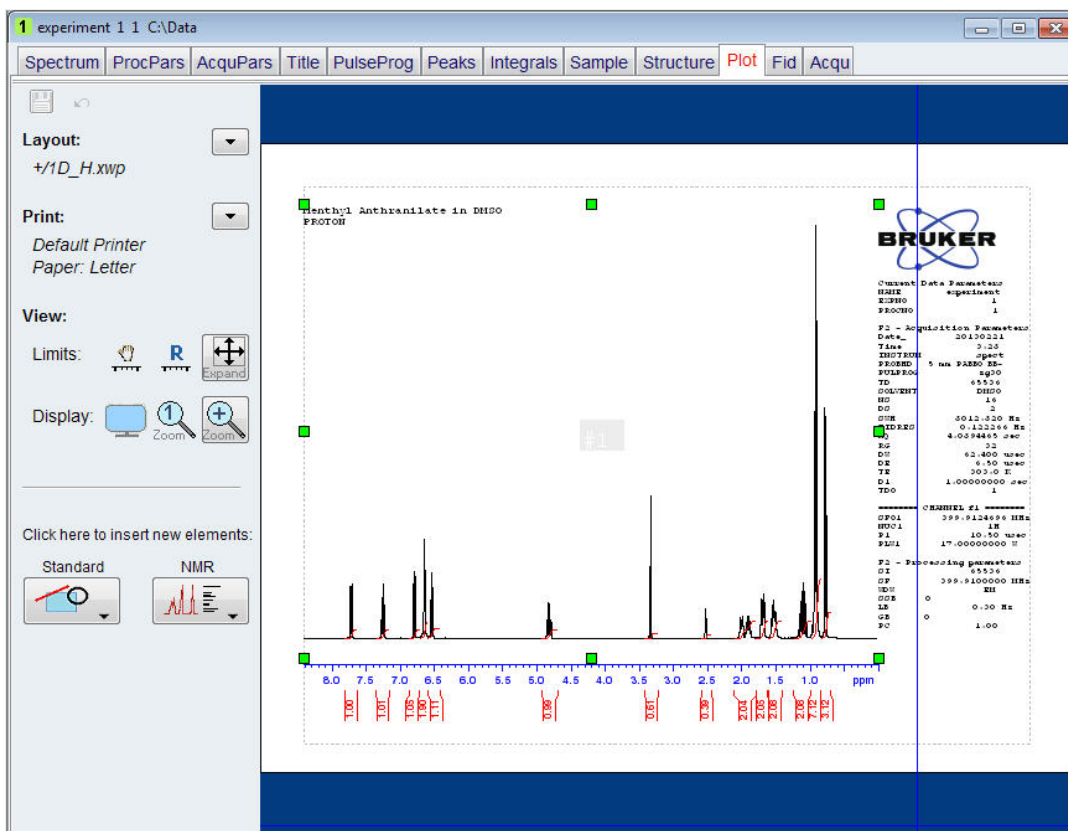
2. 单击工具栏中的 **Retain expansion and scale** (保留扩展和标度) 图标。



3. 单击工作流程选项卡栏中的 **Publish** (发布) 选项卡。

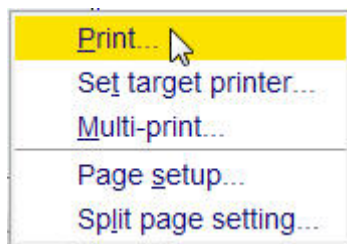


4. 通过单击，选择工作流程按钮栏中的 **Plot Layout** (绘图布局) 按钮。



注意： 如果需要，可以通过使用屏幕左侧的工具来进行更改。

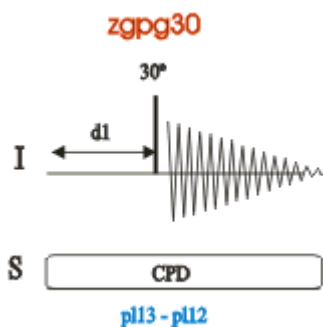
5. 在“Plot Layout” (绘图布局) 窗口的 **Print** (打印) 部分单击**向下箭头**。



6. 通过单击选择 **Print**（打印）。

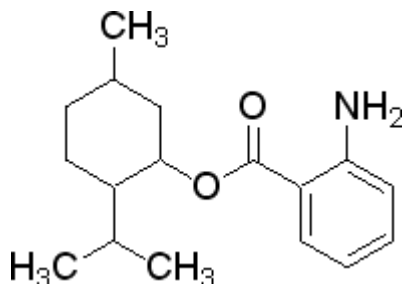
9 质子去耦的 ^{13}C 频谱

本章介绍如何采集和处理一维 ^{13}C NMR 谱。标准 Bruker 参数集 **C13CPD** 包括脉冲序列 **zgpg30**，如下图所示。 ^{13}C 通道包括循环延迟、RF 脉冲及采集时间（信号在此期间记录）。图中所示的脉冲角为 30° 。**d1** 和 **p1** 这两个参数分别对应于循环延迟的长度和 90° RF 脉冲的长度。 ^1H 通道包含两个去耦脉冲，可进行功率门控。第一个脉冲是循环延迟期间建立的 NOE 脉冲，功率可能低于采集期间的第二个脉冲，也就是真正的去耦脉冲。这可能有助于避免对高盐样品或探头进行 RF 加热，在这类样品或探头上，较高的去耦功率可能会出现问题。



脉冲序列图中所示的时间间隔没有按比例绘制。例如，**d1** 的长度通常是几秒，而 **p1** 的长度通常是几微秒。

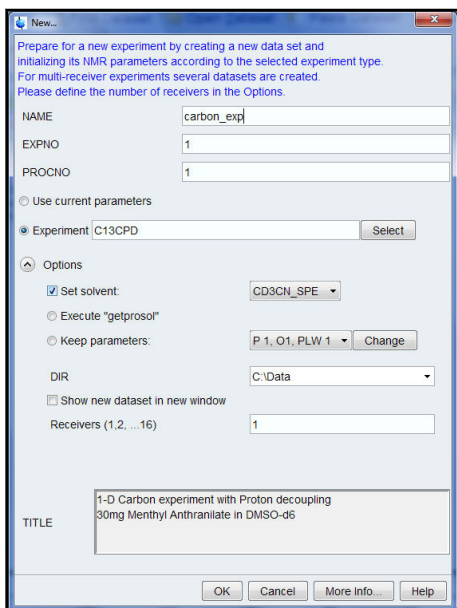
要使用的样品是 30 mg 溶于氘代二甲基亚砜的邻氨基苯甲酸甲酯。



9.1 获取 ^{13}C 频谱

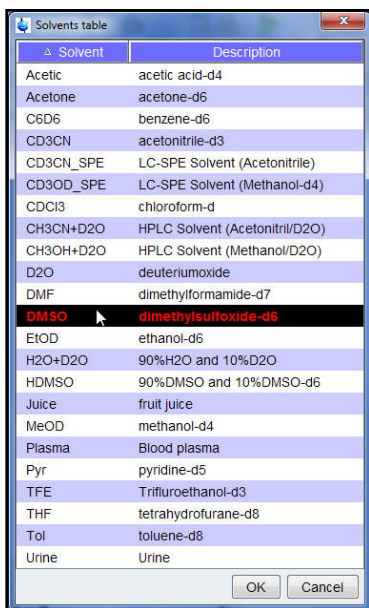
主要步骤（将在**基本程序**一章中介绍）如下：

1. 创建新的数据组。



注意： 目录（DIR）因数据存储方式的不同而异，因此显示的条目可能不同于上图。单击向下箭头按钮可浏览特定的目录。

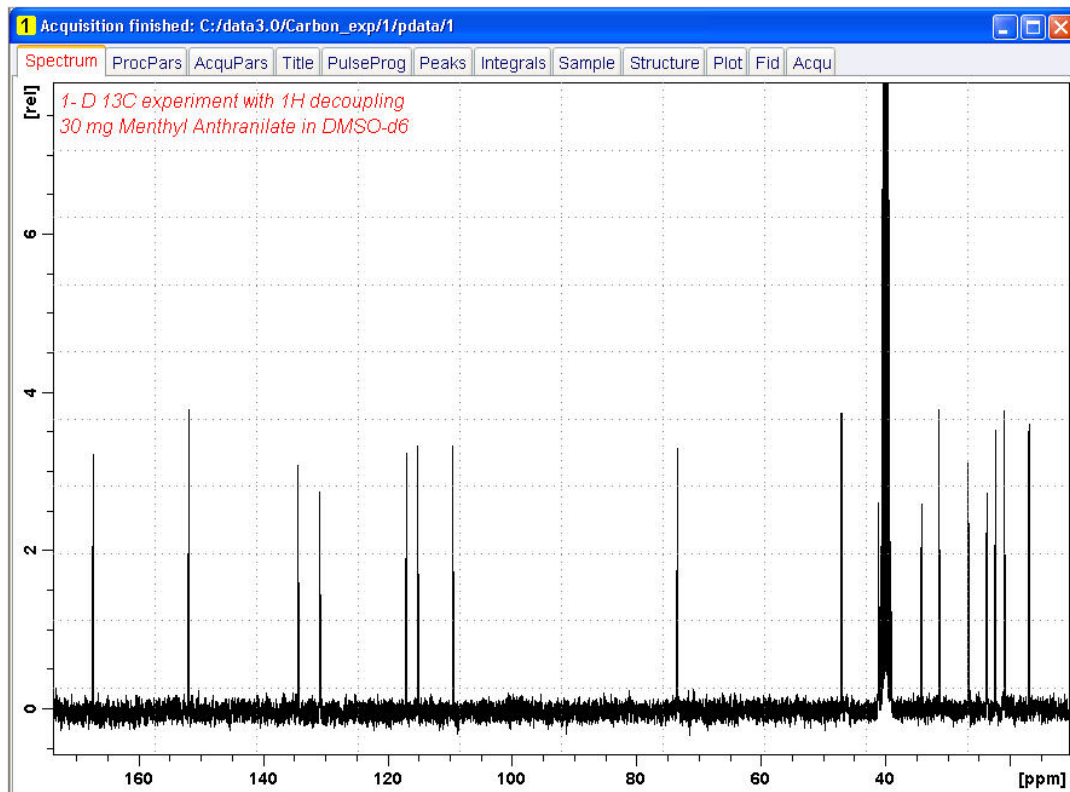
2. 样品制备。
3. 将样品和转子插入磁体。
4. 对样品进行锁场。



注意： 在溶剂表中通过单击选择 **DMSO**（二甲基亚砷）。

5. 调谐和匹配探头。
6. 旋转样品。
7. 匀场。

8. 设置探头/溶剂相关参数。
9. 调节接收器增益。
10. 开始采集。
11. 处理数据。



See also

📖 基本程序 [► 31]

9.2 标峰

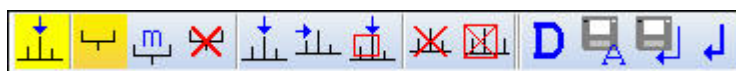
为了对所观察的碳谱进行分析，将对峰的化学位移值进行相互比较。通常会在质子去耦碳谱上进行标峰，以解释被分析分子中的各种碳原子。

1. 展开频谱以包括所有的峰。
2. 单击工作流程按钮栏中的 **Pick Peaks**（标峰）按钮。

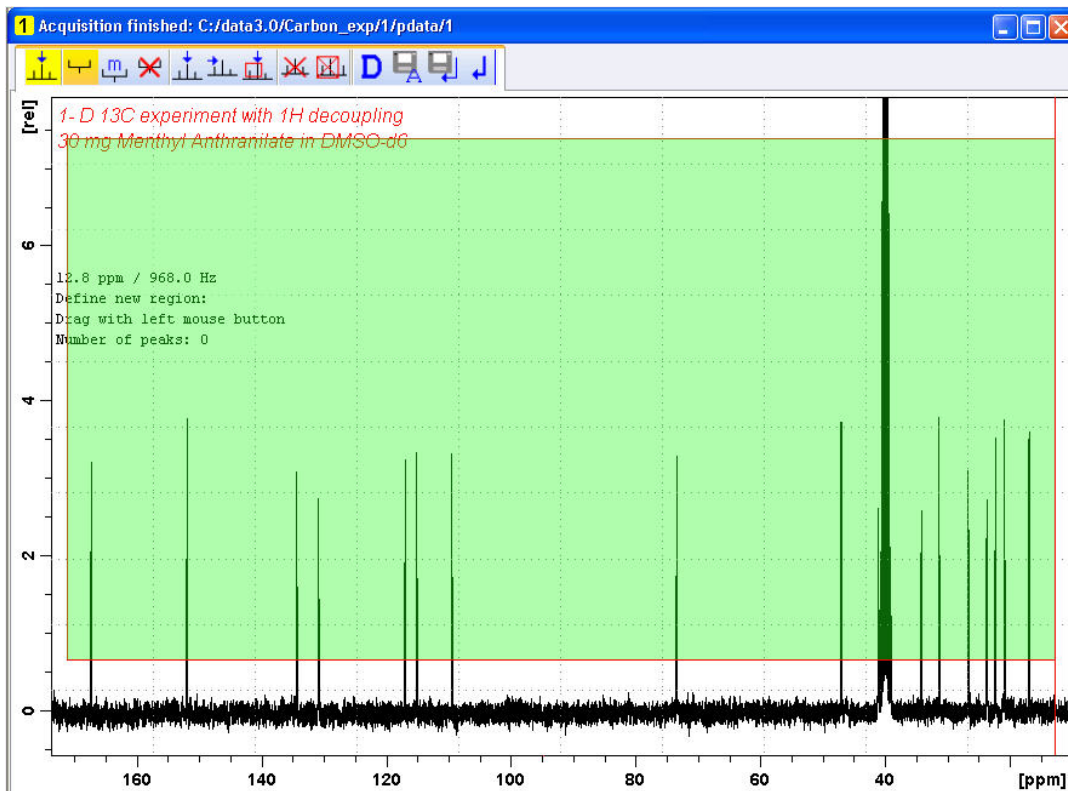


注意： 此时将进入手动标峰模式。单击 **Pick Peaks**（标峰）按钮内的向下箭头可选择其他选项。

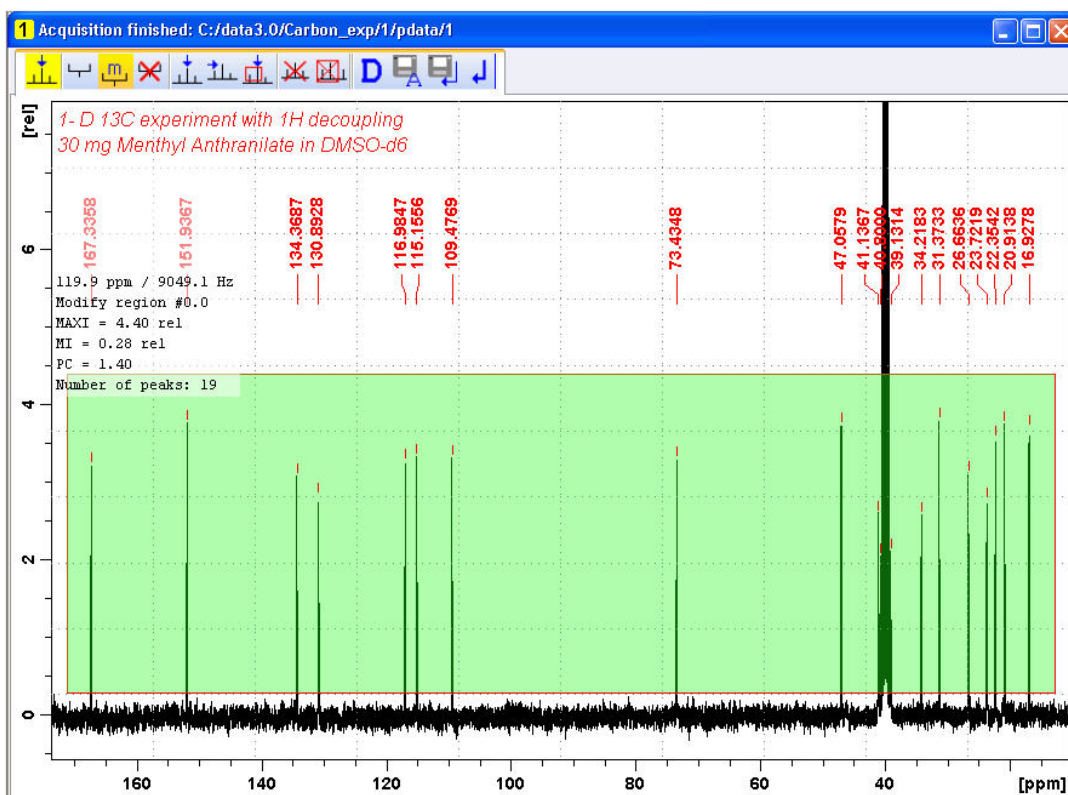
数据集选项卡将由**标峰**工具栏取代：



3. 从图谱窗口中的左上角开始，然后单击鼠标左键。将光标线从左侧拖动到图谱右侧以绘制一个框，将所有的峰包含在内。

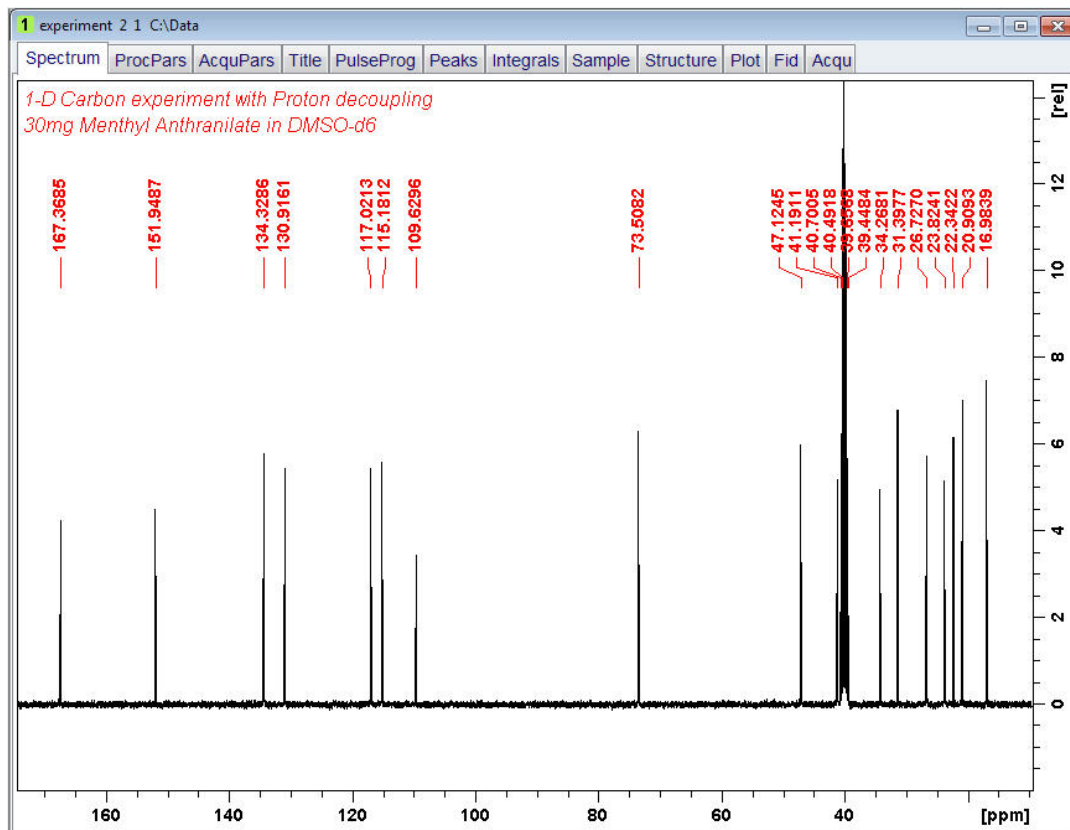


4. 单击标峰工具栏上的 **Modify existing peak picking range** (修改现有标峰范围) 图标。



5. 用鼠标左键单击区域框的底部线条，然后将这条线拖动到噪声级以上，以设置最小标峰级别。

- 用鼠标左键单击区域框的顶部线条，然后将这条线拖动到不需要的峰（例如，溶剂峰）以下，以设置最大标峰级别。
- 单击标峰工具栏中的 **Return, save region**（返回、保存区域）图标。

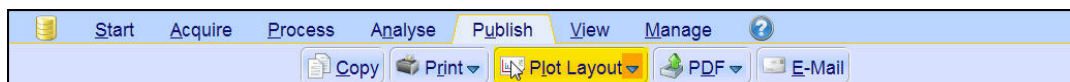


9.3 绘制 ¹³C 频谱

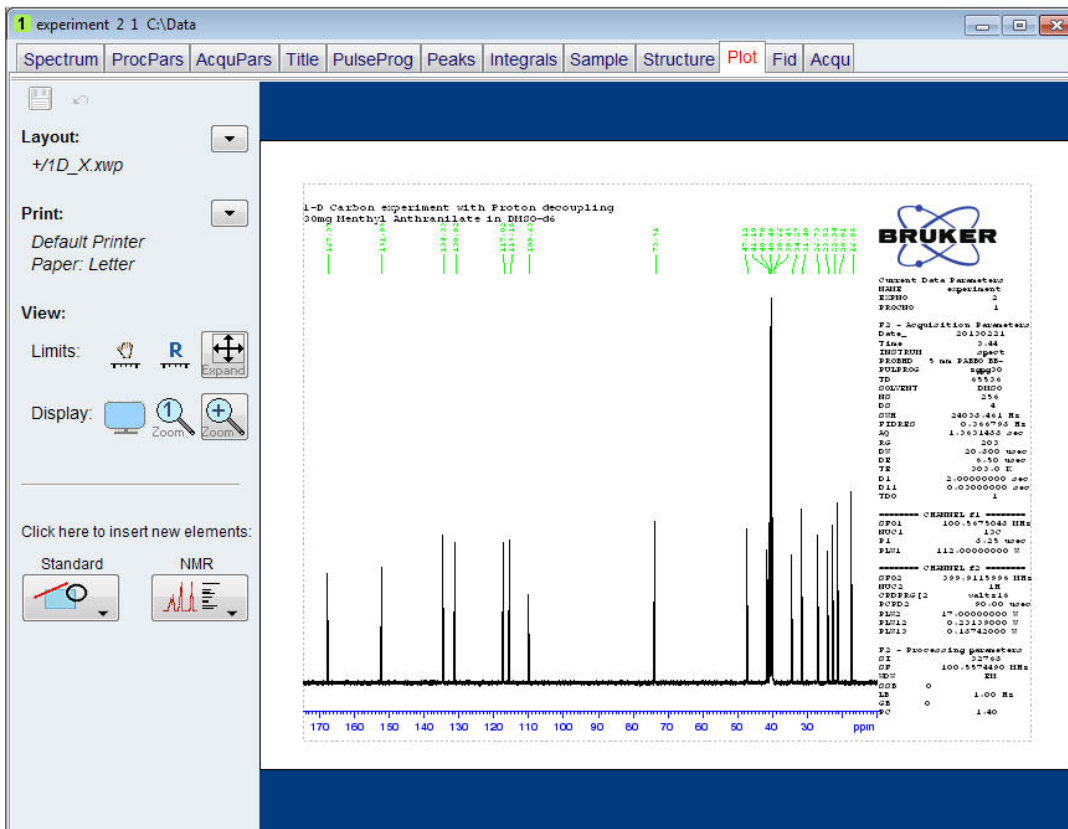
- 展开频谱以包括所有的峰。
- 单击工具栏中的 **Retain expansion and scale**（保留扩展和标度）图标。



- 单击工作流程选项卡栏中的 **Publish**（发布）选项卡。

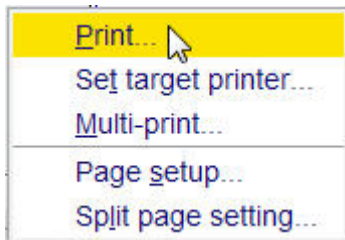


- 通过单击，选择工作流程按钮栏中的 **Plot Layout**（绘图布局）按钮。



注意：如果需要，可以通过使用屏幕左侧的工具来进行更改。

5. 在“Plot Layout”（绘图布局）窗口的 Print（打印）部分单击向下箭头。



6. 通过单击选择“Print”（打印）。

10 基本故障排除

本手册属于初学者指南，不适合介绍任何高级故障排除方法。不过，所有用户至少应该能够执行完整的系统开关机操作。

如果计算机出现问题，用户也应该知道，因为 PC 控制 DHCP 服务器（该服务器负责网络地址和大部分板卡）和 IPSO 的无盘操作系统。



注意： 系统管理员应向所有仪器用户介绍如何执行完整的系统开关机操作。

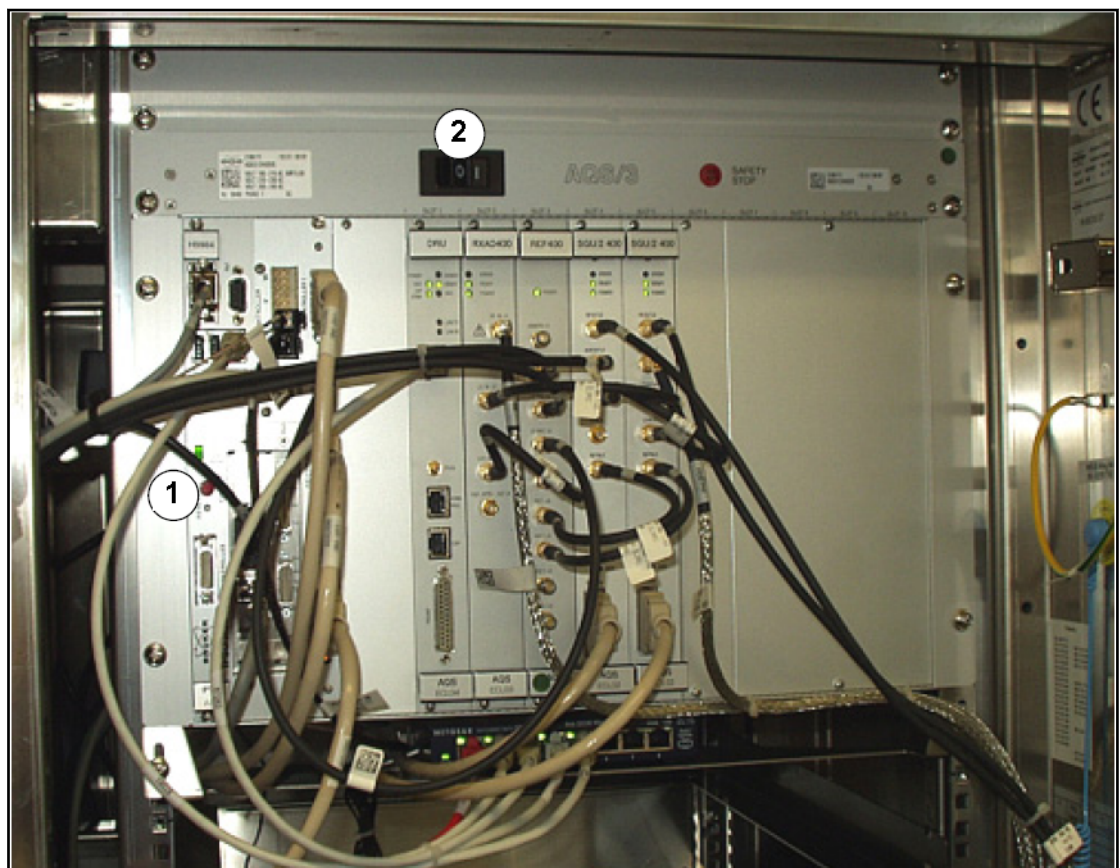


图 10.1: AQS 和 IPSO 的主开关位置

1.	IPSO 主开关	2.	AQS 主开关
----	----------	----	---------

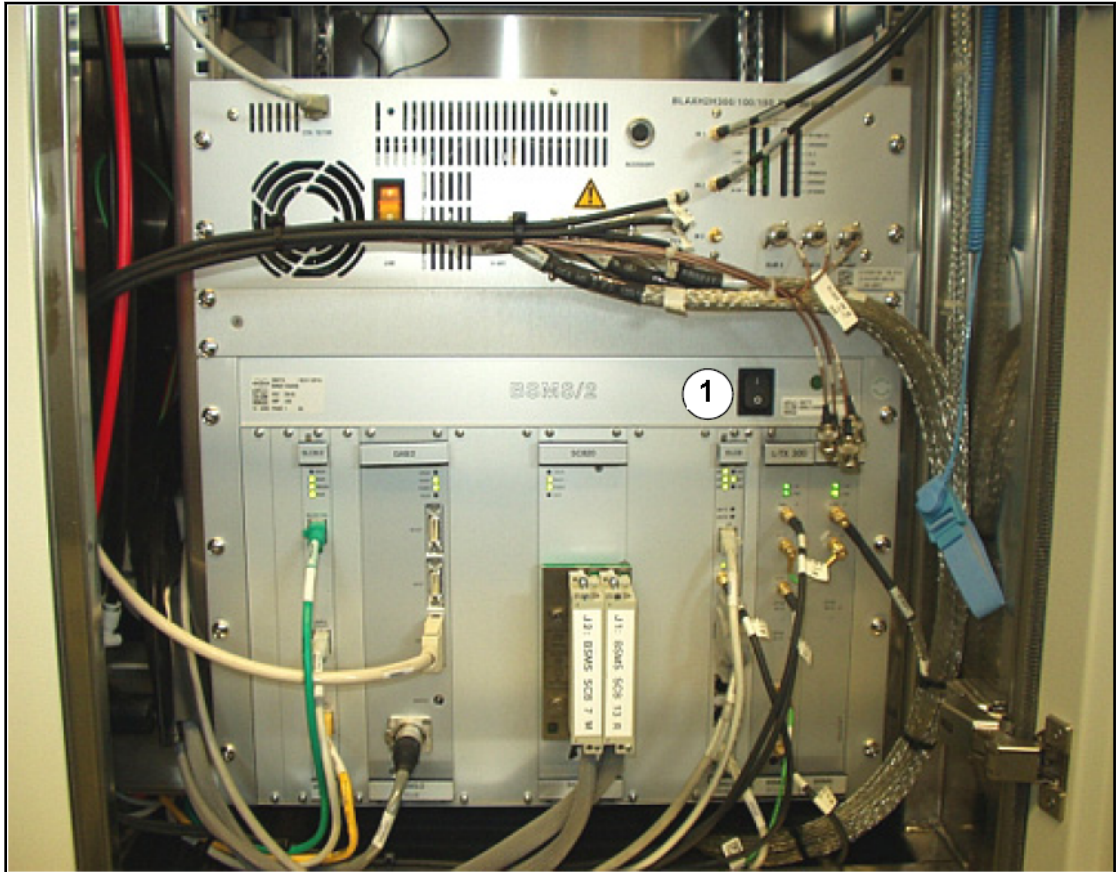


图 10.2: BSMS 主开关位置

1.	BSMS 主开关		
----	----------	--	--

11 联系信息

制造商:

Bruker BioSpin NMR
am Silberstreifen
D-76287 Rheinstetten
德国
电话: +49 721-5161-0
<http://www.bruker-biospin.com>

NMR 热线

请与我们的 NMR 服务中心联系。Bruker BioSpin NMR 提供专门的热线和服务中心,以便我们的专家可以尽快回应您的各种服务请求、应用问题、软件或技术需求。请从以下网站提供的列表中选择您希望与之联系的 NMR 服务中心或热线:

http://www.bruker-biospin.com/hotlines_nmr.html

图

图 3.1	激发和响应	9
图 3.2	NMR 谱	10
图 3.3	对 CHCl ₃ 的 NMR 分析	11
图 3.4	CHCl ₃ 发射的 NMR 信号	11
图 3.5	赫兹和 ppm 的换算	12
图 3.6	¹ H 在有机化合物中的化学位移	14
图 3.7	苯环	14
图 3.8	苯的频谱	15
图 3.9	乙酸苄酯	15
图 3.10	乙酸苄酯的质子频谱	16
图 3.11	乙基苯	17
图 3.12	乙基苯频谱	18
图 3.13	去耦实验	19
图 3.14	同核去耦的乙基苯频谱	19
图 3.15	傅里叶变换	20
图 4.1	磁体、操作员控制台和控制台	21
图 4.2	AVANCE 结构概图	22
图 4.3	磁体、匀场系统、探头和 HPPR 的图片	23
图 4.4	超导磁体	25
图 4.5	探头中的样品	27
图 4.6	典型的 HPPR 电缆连接	27
图 4.7	宽带探头示例	28
图 5.1	TopSpin 窗口	31
图 5.2	对样品进行锁场以后的锁场显示	36
图 5.3	“ATMM Probe Tuning/Matching” (ATMM 探头调谐/匹配) 窗口	37
图 5.4	经过不同调谐和匹配的调谐曲线的示例	38
图 6.1	BF1 = 600.13 MHz、O1 = 0 Hz 的频谱	43
图 6.2	BF1 = 600.13 MHz、O1 = 8 kHz 的频谱	44
图 6.3	BF1 = 600.13 MHz、O1 = 8 kHz、SWH = 8.4 kHz 的频谱	45
图 6.4	SF01、BF1 和 O1 的相互关系	45
图 7.1	显示旋转边带的图谱	48
图 10.1	AQS 和 IPSO 的主开关位置	65
图 10.2	BSMS 主开关位置	66

表

表 3.1	各同位素数据表（频率针对 11.7 T 磁体）	9
表 3.2	频率变化（针对 11.7 T 磁体）	10

词汇表

BSMS

Bruker 智能磁体控制系统 (BSMS) 提供对与磁体、磁场和样品相关的各种功能的计算机控制。

HPPR

高性能前置放大器

IPSO

智能脉冲序列管理器

ppm

百万分之一

VTU

变温单元

化学位移

精确共振频率的差异。

氘代溶剂

氘代溶剂是指其中很大比例的氢原子已被氘原子取代的溶剂。常用的氘代溶剂包括氘代丙酮、氘代苯、氘代氯仿和氘代二甲基亚砜，但还有许多其他溶剂可供使用。

指数

A

绝对频率	12
放大器	22
宽带.....	23
选择性.....	22

B

BF	43
宽带	
线圈.....	27
Bruker 智能磁体系统	22
BSMS	22, 23

C

心脏起搏器	7
载波频率	10
CE	
符合性声明.....	7
化学安全	7
化学位移	13
化学等价	15
控制台	21

D

数据组	32
符合性声明	7
去耦脉冲	19
氘代溶剂	47
氘代溶剂	26
DHCP 服务器	65
DIR	32
漂移	26

E

edlock	35
电气安全	7
电磁体	24
以太网连接	22
EXPNO	32

F

FID	
定义.....	20
磁场均匀度	39
氟锁	26
傅里叶转换	40
频率	10

H

氦液位传感器	26
氦	
液氦.....	7
赫兹	
换算.....	12
异核去耦	19
高性能前置放大器	22
频谱的水平分辨率	12
主机计算机	22
HPPR	22, 24, 26
HPPR/2	24

I

杂质	47
积分强度	10
智能脉冲序列管理器	22
强度	10
信号的.....	10
IPSO	22, 65
同位素	10
同位素	
基础共振频率.....	9

L

液体样品	47
锁场系统	
目的.....	26
接收器.....	26
对样品进行锁场	26

M

磁芯	24
超导磁体失超	7
磁体系统	21
磁性杂质	47
磁屏蔽	10
磁等价	15
磁体	23
安全	7
系统介绍	24
匹配	38
金属植入物	7
多重峰	16

N

氮气输送管	28
NAME	32
自然丰度	11
氮	
液氮	7
NMR 活性	10

O

观察线圈	
1	27
观察原子核	10
操作员控制台	21, 22

P

封口膜	49
参数: SF01	10
ppm	12
前置放大器	26
探头	
宽带线圈	27
加热器	28
观察线圈	27
选择性	27
探头	26
更换探头	28
PROCNO	32
质子频谱	13

Q

QNP 探头	28
四重峰	16

R

共振频率	9
共振频率	28
RF 线圈	26

S

安全	7
化学	7
磁场	7
样品温度	28
样品管	48
选择性	
探头	27
敏感度	12
SF01	43
匀场系统	23
匀场	23, 39
SI 数据点	40
边带	
边带强度	47
信号强度	
计量	10
单峰	11
单峰	19
固体	47
溶剂	
溶解度	47
温度依赖性	47
粘度	47
含水量	47
溶剂	
选择时的因素	47
频谱分辨率	39
旋转边带	47
旋转	47
效应	
自旋-自旋耦合	18
杂散场	7
超导磁体	24

T

TD	40
热电偶	28
TopShim	39
发射器	22
三重峰	16
管对称性	48
调谐	38

U

USER 32

V

变温单元 22, 28
 VTU 22, 28





Bruker Corporation

info@bruker.com
www.bruker.com

Order No: h31633en