

# NMR測定與數據處理

---



Solution & Marketing Division  
Application Support Team  
Yueqi YE



---

---

---

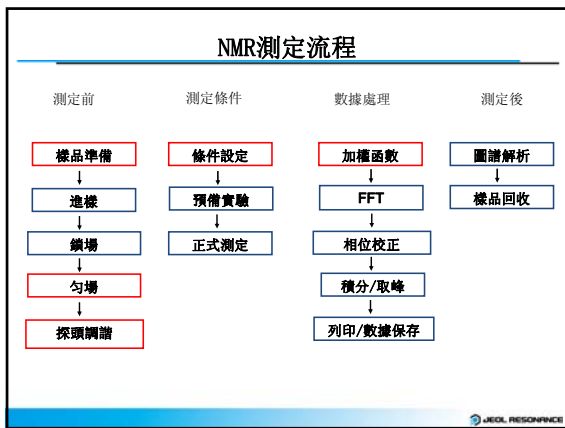
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

## NMR樣品準備的注意點

- **樣品濃度均一**  
樣品管中各個位置的濃度要均一  
樣品濃度要適當
- **不溶物**  
樣品中有不溶物會降低圖譜的質量
- **樣品純度**  
自由基，金屬離子會使峰變寬  
溶劑中含有的水分和酸也會影響圖譜
- **選擇合適的探頭與樣品管**

---

---

---

---

---

---

---

---

### 樣品濃度均一

濃度均一

磁化率均一

濃度不均一

磁化率局部扭曲

濃度不均勻的造成局部磁化率的扭曲會影響勻場效果

↓

峰寬增大  
訊號異常分裂

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 測量高分子樣品時的注意事項

由於高分子樣品普遍粘性較高，所以樣品濃度不容易均一。  
為了取得高分辨率的圖譜，需要長時間製備樣品。

長時間的超音波和加熱處理能夠提高濃度均一性。但是需要注意樣品的穩定性，必要時可使用氮氣保護。

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 除去不溶物

不溶物會影響圖譜分辨率

過濾不溶物

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## 不純物

- 順磁性物質
- 順磁性的金屬離子，有機自由基的存在會使峰寬異常增大，甚至無法鎖場。
- 溶劑中不純物
- 氯仿長時間保存會有鹽酸產生。  
在陰涼處保存，測定酸不穩定樣品時需要除酸（有時可用 $CD_2Cl_2$ 代替）。
- 在製樣時注意吸水，特別是DMSO。  
盡量保持樣品管/滴管的乾燥

---

---

---

---

---

---

---

---

## 探頭/樣品管的選擇

- 探頭種類
- 樣品狀態  
溶液，固態，流動樣品，樣品成像。
- 口徑  
大口徑（10mm）一次測定的樣品量大，樣品多時靈敏度高。  
小口徑（3mm）一次測定量少，樣品少時靈敏度高。
- 射頻通道
- 2ch 正相探頭  
內側線圈 LF ( $^31P$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$ 等)  
外側線圈 HF ( $^1H$ ,  $^{19}F$ ) 與鎖場訊號  
反向探頭  
內側線圈 HF ( $^1H$ ,  $^{19}F$ ) 與鎖場訊號  
外側線圈 LF ( $^31P$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$ 等)  
 $^1H$ - $^{13}C$  ( $^{15}N$ )、 $^{13}C$ - $^{19}F$  ( $^1H$ ) 等使用
- 3ch
- 特殊探頭  
流動，高溫，擴散，成像等

---

---

---

---

---

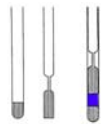
---

---

---

## 樣品管

- 特殊樣品管
- Teflon樣品管  
樣品管中沒有 $^{29}Si$ 和 $^{11}B$ 的訊號
- 磁化率校正樣品管 微量管  
測定微量樣品/溶劑時可以減少對分辨率的影響
- 特殊用途  
石英管等



磁化率校正微量管

---

---

---

---

---

---

---

---

### 勻場

- NMR訊號的共振頻率與磁場成正比
- $\omega = \gamma H$
- 樣品空間中磁場均一度的好壞直接反應在峰的分辨率上。

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

### 調節勻場

- 勻場的目的是使磁場均勻化

$$F(z) = aZ + bZ^2 + cZ^3 + dZ^4$$

↓

Z1 勻場值 = -a、Z2 勻場值 = -b  
Z3 勻場值 = -c、Z4 勻場值 = -d

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

### 勻場起作用與不起作用的情況

低次的扭曲

- 磁體原因
- 溶劑量的多少
- 溶劑的種類

F(z) 可以通過計算Z<sup>2</sup>獲得近似值後，勻場 (Z1-Z6) 可以校正磁場

高次的扭曲

- 濃度不均一
- 氣泡/懸浮物
- 樣品管的痕跡

計算到Z<sup>100</sup>左右才有可能得到近似值，所以無論如何調節 (Z1-Z6) 都不可能很好的校正磁場。除去原因是最快的方法。

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

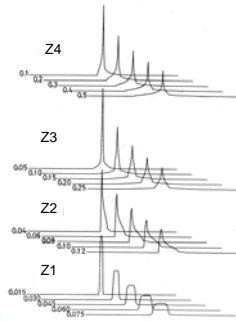
---

---

---

---

### Z軸勻場與峰形的关系



在沒有鎖場訊號時，可以通過峰形來調整勻場

- 基本
- Z軸次數越高越能影響峰訊號底部變寬
  - 偶數 (Z2, Z4, ...) 校正非對稱的扭曲峰
  - 奇數 (Z1, Z3, ...) 校正對稱的扭曲峰

---

---

---

---

---

---

---

---

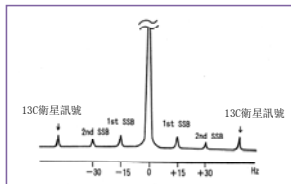
---

---

### X, Y軸的調整

X, Y軸方向的磁場不均一性會產生旋轉峰

- 1st SSB的位置等於樣品旋轉速度調整X, Y, XZ, YZ等一次相
  - 2nd SSB出現在樣品旋轉速度的2倍的地方。
- 調整X2, Y2等2次和2次以上的相



其它原因引起的過峰

- 相位無法調整的過峰可能由于樣品旋轉不良造成。
- 多核測定時，去耦功率不夠時會有去耦過峰出現。

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 探頭調諧

探頭的阻抗和共振頻率會隨著樣品的種類和測定溫度等發生變化。



探頭調諧失敗時

- 測定靈敏度變低或無法測定
- 探頭會產生RF反射，嚴重時甚至燒壞線圈

---

---

---

---

---

---

---

---

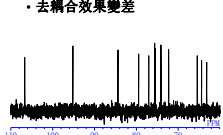
---

---

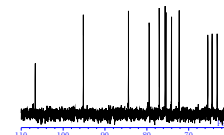
### 調諧

Tune和match沒調好時

- 靈敏度變低
- 脈衝寬度誤差變大，90度脈衝時間變長。
- 去耦合效果變差



樣品溶劑：丙酮 → 水  
無調諧



樣品溶劑：丙酮 → 水  
有調諧

特別需要調諧的情況

- 需要長時間測定，對訊雜比要求高的樣品。
- 變溫測定
- 多脈衝測定
- 測定介電損耗高的樣品

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 溶劑與介電損耗

溶劑	水	丙酮	苯	甲苯	乙醇	甲醇
介電損耗	3.19	0.31	0.00	0.00	9.59	6.63

- 甲醇和乙醇的介電損耗特別大
- 測定介電損耗大的溶劑時，即使調諧後脈衝寬度也有誤差。
- 純水本身的介電損耗不是很大，但溶有離子樣品時介電損耗會增大。

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### NMR測定流程

測定前	測定條件	數據處理	測定後
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">樣品準備</div> ↓	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px; color: red;">條件設定</div> ↓	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">加權函數</div> ↓	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">圖譜解析</div> ↓
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">進樣</div> ↓	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">預備實驗</div> ↓	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">FFT</div> ↓	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">樣品回收</div> ↓
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">鎖場</div> ↓	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">正式測定</div> ↓	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">相位校正</div> ↓	
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">勻場</div> ↓		<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">積分/取峰</div> ↓	
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">探頭調諧</div> ↓		<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 5px;">列印/數據保存</div> ↓	

JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## 測定條件設定

NMR的訊號強度與自旋個數（原子個數）成正比，原理上是一種非常好的定量分析方法。但是，有很多要素會影響定量的精確度。

- ☆ 弛豫時間和脈衝重複時間
- ☆ 濾波
- ☆ RF脈衝激發範圍
- ☆ NOE
- ☆ 介電損耗
- ☆ 訊雜比

---

---

---

---

---

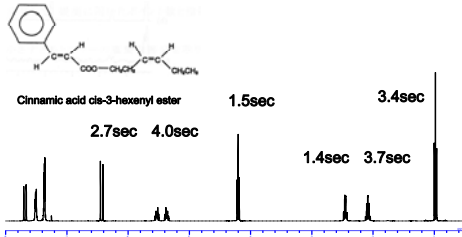
---

---

---

## 弛豫時間和脈衝重複時間

各個原子在磁場中的空間位子不同造成弛豫時間也不同。脈衝重複時間不夠時，積分比會產生誤差。




---

---

---

---

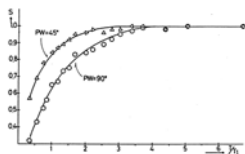
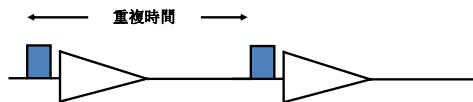
---

---

---

---

## 重複時間與訊號強度




---

---

---

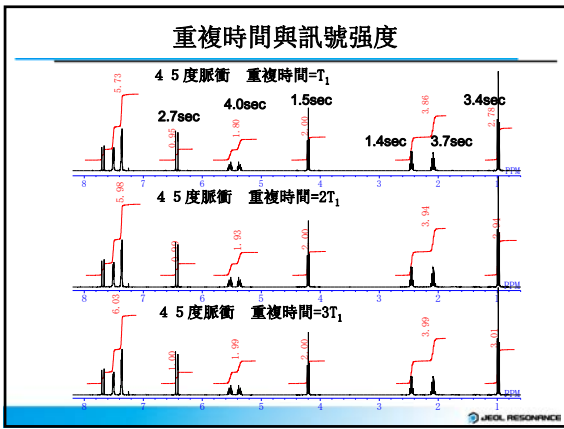
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

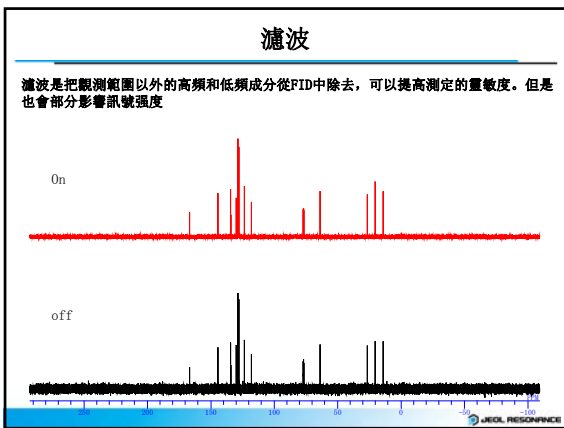
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

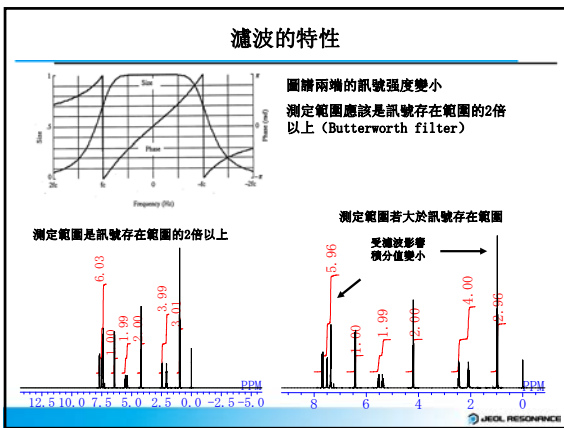
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

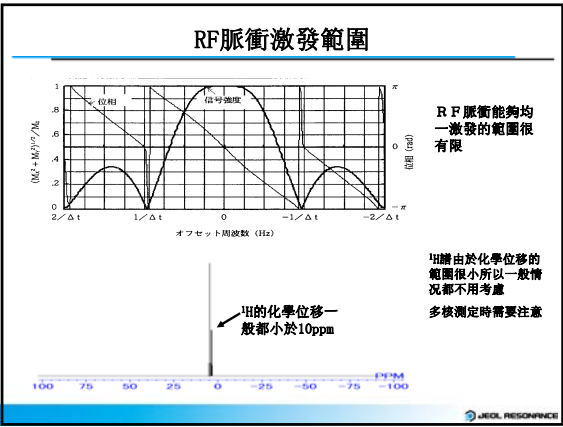
---

---

---

---






---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

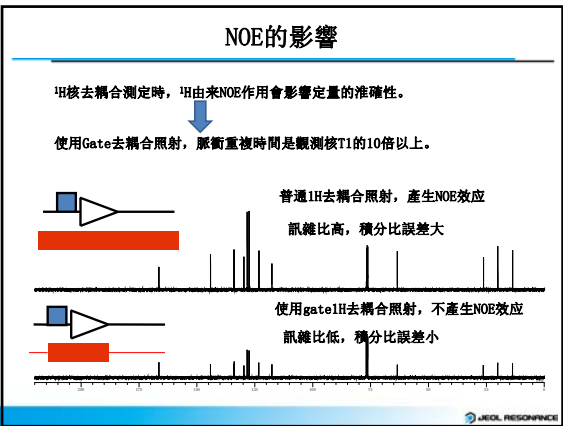
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 弛豫試劑的利用

加入適當的弛豫試劑會降低 $T_1$ 時間, 也會減少NOE效應。  
特別在定量測定高分子化合物時非常有效。

	有機溶劑	水
弛豫時間	DTBN Cr(AcAc) <sub>3</sub> Co(AcAc) <sub>2</sub> Ni(AcAc) <sub>2</sub> Fe(AcAc) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Mn (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Cu	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Mn (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Cu Cr(en)3Cl Cr(thd) <sub>3</sub> Gd(ttha) CrCl <sub>3</sub> Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

DTBN = di-tert-butyl nitroxide  
AcAc = acetylacetonate  
en = ethylene diamine  
thd = 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dinato  
ttha = triethylenetetraamine hexaacetate

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

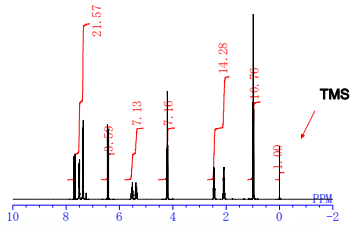
---

---

---

## 介电损耗的影響

- 內標定量時介電損耗不會直接影響
- 外標定量時介電損耗的影響不可忽略



JEOL RESONANCE

---

---

---

---

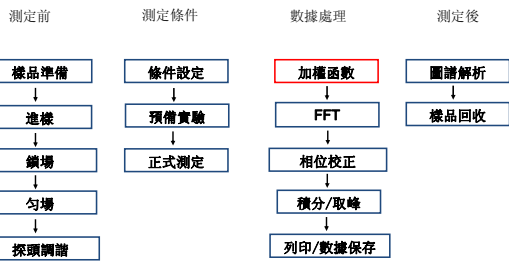
---

---

---

---

## NMR測定流程



JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

---

---

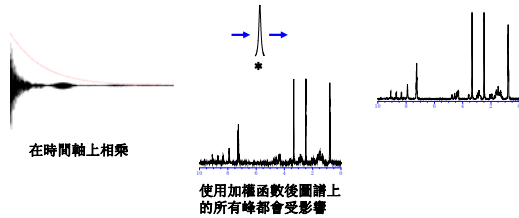
---

## 加權函數

為了提高訊雜比或分辨率，在傅立葉轉換前與FID相乘的函數

$$f(t) \cdot w(t) \rightarrow F(\omega) * W(\omega)$$

$$F(\omega) * W(\omega) = \int F(\tau) \cdot W(\omega - \tau) d\tau$$



JEOL RESONANCE

---

---

---

---

---

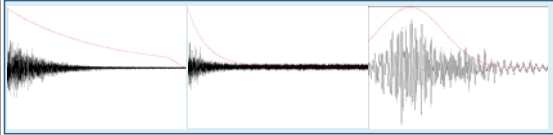
---

---

---

### 提高訊雜比的加權函數

- matched window function
- 利用與FID時間軸的波形相同的加權函數時訊雜比最高。



---

---

---

---

---

---

---

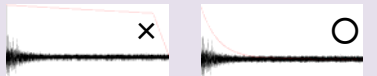
---

### 提高訊雜比的加權函數

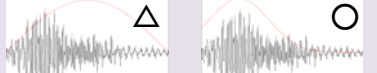
與FID的衰減相比  
加權函數太強



與FID的衰減相比  
加權函數太弱



加權函數與FID的  
衰減波形不匹配



---

---

---

---

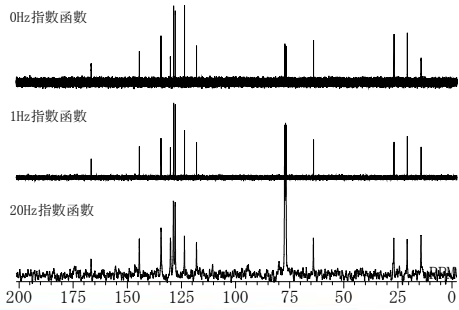
---

---

---

---

### 例：利用指數函數 Single Exponential



---

---

---

---

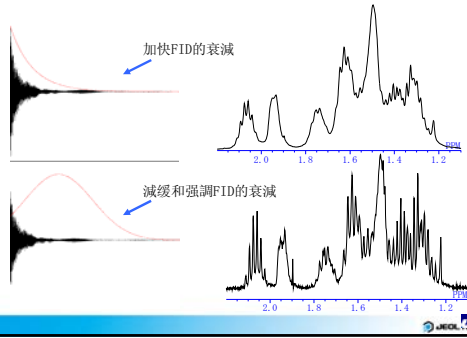
---

---

---

---

訊號分離為目的加權函數



---

---

---

---

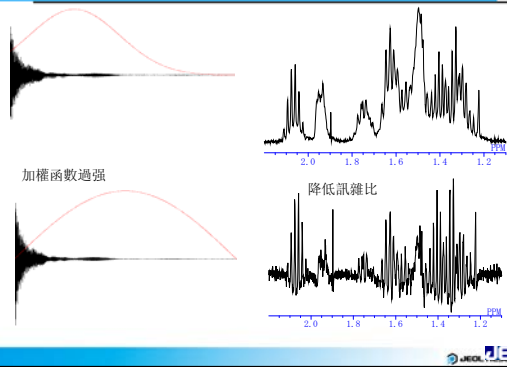
---

---

---

---

訊號分離為目的加權函數



---

---

---

---

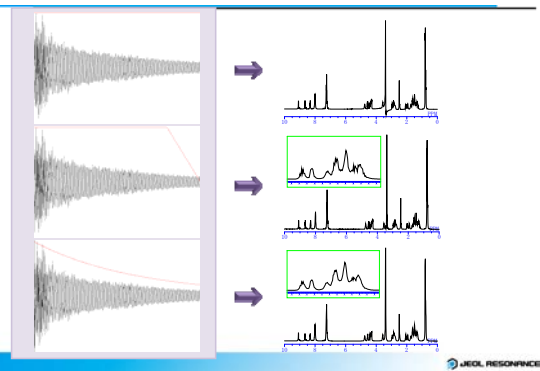
---

---

---

---

梯形函數 Trapezoid



---

---

---

---

---

---

---

---