

固体核磁样品制备经验分享

武宁宁¹, 管爱娇¹, 向俊锋^{1,2}

(1.中国科学院化学研究所, 北京 100190; 2.中国科学院大学, 北京 10049)

摘要: 固体核磁技术因其无损检测、更能反映材料本身结构性特征等优势, 应用范围覆盖涉及众多种类材料。因待表征材料种类繁多, 样品有粉末类、薄膜类、橡胶类、凝胶类等形式, 而多数固体核磁测试是在高速魔角旋转技术下完成的, 这就对测试样品制备的同轴性、均一性提出了更高的要求。文中将与大家分享交流不同种类固体核磁样品制备的经验。

关键词: 固体核磁共振; 魔角旋转技术; 样品制备; 转子; 同轴性; 均一性

中图分类号: O657.61

文献标识码: B

Experience Sharing in the Sample Preparation of Solid-State Nuclear Magnetic Resonance

Wu Ningning¹, Guan Aijiao¹, Xiang Junfeng^{1,2}

(1. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Solid-state nuclear magnetic technology has the advantages of non-destructive testing and better reflecting the structural properties of the material. It covers a wide range of applications and involves many kinds of materials. Due to the wide variety of materials, the sample exists in powder, film, rubber, gel and so on. However, most solid-state NMR experiments are completed under the fast Magic Angle Spinning (MAS) technology, which puts forward higher requirements for the coaxiality and uniformity of the test sample preparation. This paper will share some experiences in the preparation of different types of solid-state nuclear magnetic samples.

Keywords : solid-state nuclear magnetic resonance; sample preparation; fast Magic Angle Spinning technology; rotor; coaxiality; uniformity

前言

由固体核磁材料本身性质决定, 固体核磁共振测试需要借助魔角旋转技术达到窄化化学

位移各向异性、一阶四极非均匀增宽和偶极-偶极增宽的线宽，从而得到高分辨的固体核磁共振谱图。其中谱仪能承受的最高转速要受探头及转子直径的限制。转子直径越小，可实现的转速越高，消除化学位移各向异性的能力越强^[1]。布鲁克核磁共振谱仪可提供 0.4 mm（最高转速 160 kHz）、0.7 mm（最高转速 111 kHz）、1.3 mm、1.9 mm、2.5 mm、3.2 mm、4 mm、7 mm 等不同尺寸的探头；日本电子核磁共振谱仪可提供 0.4 mm（最高转速 180 kHz）、0.75 mm（最高转速 100 kHz）、1 mm、2.5 mm、3.2 mm、6 mm、8 mm，如图 1 所示，为不同尺寸转子示意图。面对固体核磁测试材料种类的多样性，且实现稳定的超高速魔角旋转测试，固体核磁测试样品制备尤为重要。



图 1 不同尺寸转子（左：布鲁克；右：日本电子）

1 固体样品分类及样品制备注意事项

我们根据待测固体材料的存在形貌、性质等因素将固体核磁样品分为粉末类、薄膜类、橡胶类、凝胶类、纤维类几大类。每次测试之前需检查转子、转子帽子、转子底端的完整程度，禁止使用有破损的转子、转子帽子。每次盖转子帽子，需要保证转子顶部和转子帽子之间不能留有任何空隙，保证转子顶部和转子帽子之间不能有任何样品、粉末等杂物残留。转子帽子不能太松，否则在旋转时会造成帽子脱落，污染探头中定子和线圈，严重时有可能在探头中炸裂，破坏定子和线圈，造成巨大损失。

2 样品制备方法

2.1 粉末类

1) 常规粉末样品^[2]

对于直径 ≥ 7 mm 转子：研磨必须尽可能均匀，以实现魔角旋转的转速平稳。如针对静电不大且量多的样品，可直接过筛 80 目（0.18 mm 以下）。为了保证 7 mm 转子的平衡，它需要完全填充，如果遇到样品量不够可以用不含待测核种类的惰性材料混合或填充，亦可以使用聚四氟、氮化硼等垫片来上、下填充，将样品填充在转子上下中心位置附近。

对于直径 ≤ 4 mm 转子，样品填充容易很多，将没有颗粒感的粉末直接分次均匀倒入转子中松散填充，依靠魔角旋转时的离心力可将样品重新分布实现平稳旋转进行测试，缺点是测试完成转子取开帽子时，转子中空，样品填充量少，信号强度需要更多时间累加达到良好的信噪比。有经验的操作人员，可以通过少量多次添加，每次轻轻按压的方式以提高同

等转子体积样品的填充量，从而减少测试时间。当遇到样品少的情况，可以进行如下操作：

(1) 如上段所述，用惰性材料填充或加垫片的方式完成制样；(2) 经济条件允许，可以购置仪器厂家商业化的 Cramps 转子进行制样测试。

2)导电粉末样品

针对导电无法在磁体中旋转的粉末样品，建议用无机填料稀释，降低导电性，然后再填充测试。

3)强静电粉末样品

对于有静电的样品，建议放在玻璃瓶、自封袋、塑料离心管中，待制样时，用酒精擦拭管壁，即可大大降低静电，便于取样、制样。

4)类沙子的粉末样品

针对类沙子的粉末样品，建议用聚四氟乙烯膜或其他材质的垫片进行最后填充，即将垫片按压再转子与转子帽子中间，降低此类样品因反复进出磁体时或用自动进样器样品倒方向时导致样品的松散程度，从而保证样品旋转稳定。

2.2 薄膜类

薄膜分类分为非粘性整块薄膜和非粘性小块薄膜、特殊薄膜（硬性、粘性、又粘又硬）。

1)整块密度薄厚均一薄膜

厚度 20-100 微米之间，弹性模量大于 4 Gpa，宽度 2 厘米的此类薄膜可以直接卷成中空小于转子内径圆筒塞进转子里，裁剪合适的高度，能盖住转子帽子即可。

2)其他薄膜

对于非粘性小块薄膜，我们可以用剪刀剪的尽可能碎(<200 微米)，然后填充转子中，进行测试；粘性薄膜，需在惰性填充物氛围下完成小于 200 微米颗粒切割。此类样品建议用上下填充垫片办法或使用 Cramps 转子，尽可能将待测样品填充至转子上下的中间位置进行测试。

2.3 橡胶类

我们遇到橡胶类的样品，是将橡胶直接用刮胡刀片切碎，切割尺寸尽可能小，小至约 100-200 微米左右，然后少量多次添加至转子中即可测试。当遇到薄厚、密度均一的橡胶时，以上切碎的方法仍然适用；北京化工大学郭灿雄老师选择的方法是：将橡胶片切割至与转子内径匹配的圆片，然后累加至转子中进行测试，待测试完成用专用电动小电钻将橡胶圆片钻出，这对制样品人员操作的稳定性和细心程度要求极高。

2.4 凝胶类

遇到弹性凝胶样品，可用刮胡刀片切割至 100-200 微米进行制样测试，如样品粘性比较

大的样品可选择在氧化铝、溴化钾、二氧化硅等无机填料中切割；脆性凝胶我们可以研磨粉碎成粉末进行测试即可。

2.5 纤维类

1)类硬玻璃纤维材料

针对此类材料，建议用实验室球磨机进行粉碎，然后再过 80 目筛进行测试。

2)软纤维

针对软纤维类的材料，建议用剪刀剪碎或刮胡刀刀片切碎，随后直接制样测试即可。

2.6 其他

当遇到类沥青类的粘性样品时，可尝试微量直接填充，依靠魔角旋转的离心力实现样品的均匀分布，从而完成测试。

3 结论

综上所述，固体核磁制样应满足：少量多次添加，保证样品高同轴性和高均一性。其中探头转子尺寸越大，对装样是样品的均一性和同轴性要求越高。对于固体核磁样品的处理来说，可概括为研、剪、切、卷四个字，旨在将各种类型的固体材料在高速魔角旋转条件下完成固体核磁测试。

参考文献：

- [1] Nishiyama Y., Fast magic-angle sample spinning solid-state NMR at 60-100 kHz for natural abundance samples[J]. Solid State Nucl. Magn. Reson., 2016, 78: 24-36.
- [2]关美玉. 固体核磁测试技术方法与应用[J].科技视界, 2018, (10): 87-88.