

# 固体核磁样品制备工具的自主研制

陈阳, 周萌, 李勇, 杨海军\*

(清华大学化学系分析中心, 北京 100084)

**摘要:** 近年来, 国内多个科研单位引进了固体核磁共振波谱仪。由于目前固体核磁共振波谱仪还没有国产化, 完全依赖进口, 因此仪器及配套的样品制备系统价格昂贵。转子是魔角旋转核磁实验的关键耗材, 其尺寸精密度要求极高, 加工难度大。通过分析进口成品 3.2 mm 固体核磁转子及其配套样品制备工具的特性和实际应用需求, 改进转子各零部件之间的连接方式, 优化转子的密封性, 成功实现了固体核磁转子和配套样品制备工具箱的自主研制。测试结果表明, 自主研制的转子能在 12 kHz 转速下正常运行, 满足常规固体核磁实验需求, 且配套的样品制备工具箱已成功实现国产化研制。

**关键词:** 固体核磁; 转子; 样品制备工具; 自主研制

**中图分类号:** O482.53

**文献标识码:** A

近年来, 我国多个科研单位引进了固体核磁共振波谱仪, 经统计目前国内约有 200 台固体核磁共振波谱仪。尽管目前国内固体核磁共振波谱仪的总数量远低于液体核磁共振波谱仪 (约 3000 台), 但该类谱仪当前的增长量已超过液体核磁共振波谱仪。仪器数量增长的背后是其应用需求, 固体核磁共振技术的快速发展使得科研人员对其的应用需求显著增多<sup>[1-5]</sup>。

固体核磁共振技术 (SSNMR, Solid State Nuclear Magnetic Resonance) 是以固态样品为研究对象的分析技术, 目前已广泛应用于化学合成、高分子材料、无机孔材料和生物大分子等多个领域<sup>[6-8]</sup>。固体核磁共振波谱主要针对如下研究对象: (1) 样品不溶解或难溶, 如一些聚合物较难确定合适的溶剂; (2) 样品溶解后, 结构发生变化; (3) 表征样品的特殊性质, 如固体聚合物中的氢键相互作用或特殊的分子运动。

与液体核磁谱图相比, 固体核磁谱图的谱线较宽, 分辨率较低。这是由于液体分子的快速布朗运动将各向异性作用平均为零, 而固体分子缺少快速运动, 所以化学位移各向异性、偶极偶极相互作用、四极相互作用等内部相互作用使得固体核磁谱线增宽严重<sup>[9, 10]</sup>。为了有效地提高固体核磁谱图的分辨率, 目前固体核磁共振波谱仪常采用魔角旋转技术 (MAS, Magic Angle Spinning), 即将装有固体样品的容器 (统称为“转子”) 围绕与静磁场方向呈  $54.7^\circ$  的方向轴做快速的机械转动<sup>[7, 11, 12]</sup>。为了实现该技术, 需要将固体样品研磨成粉末后装入转

子管内，再放置于探头内部。测试时，在驱动气流的作用下，通过转子顶部的叶轮结构驱动整个转子进行高速旋转。理论上，测试时转子的转速越高，谱图分辨率越好。为了提高转子转速，满足不同的测试需求，转子的规格也随之不同。转子尺寸越小，则装样量越小，其测试灵敏度就越低；但转子尺寸越小，可达最高转速越大，因而谱图分辨率越高。目前国内探头匹配的装样量最大的转子直径为 8 mm，最高转速可达 8 kHz；探头匹配的转速最高的转子直径为 0.7 mm，其最高转速可达 110 kHz；较为常用的转子规格为直径 3.2 mm（JEOL 公司）和 4.0 mm（Bruker 公司），由于其兼顾了分辨率和灵敏度，是目前性价比较高的转子规格，其转速最高分别可达 24 kHz 和 15 kHz<sup>[13,14]</sup>。转子有使用寿命，并且超高转速对转子的损耗较大，不能无限使用。若在高速旋转时，使用老旧的转子，容易造成转子失速，从而毁坏探头，维修费高达数十万。因此转子属于固体核磁测试的关键耗材。

固体核磁共振波谱仪的制造技术复杂，目前谱仪完全依赖于进口，这导致不仅谱仪售价昂贵，而且样品制备系统的价格昂贵且数量稀缺。完整的样品制备系统包括转子（关键耗材）和与转子型号匹配的制样工具箱。目前各地科研院所对固体核磁测试的需求量大，并且时常有特殊性样品的测试需求，如对水、氧敏感样品需要在手套箱内制样。数量稀缺的样品制备系统无法满足庞大的固体核磁测试需求。此外，国内各大院校正在全力推广大型仪器全天候开放共享<sup>[15-18]</sup>，由于固体核磁测试样品需要前处理，且复杂实验参数需优化，使得固体核磁处于上机操作培训相对困难的状态，样品制备工具稀缺的现状进一步限制了学生上机实操学习，从而使得固体核磁实现 24h 开放困难重重。因此，自主研发固体核磁样品制备系统的需求是极为迫切的。

目前国内对固体核磁探头和转子的加工虽有研发，如中国科学院武汉物理与数学研究所刘朝阳课题组对固体核磁共振探头中的魔角旋转单元和 4 mm MAS 转子进行了研制<sup>[19, 20]</sup>，中国科学院合肥物质科学研究院强磁场科学中心研制出了高效率三共振/双共振固体核磁共振魔角旋转探头<sup>[21]</sup>，但仍未实现国产化生产。固体核磁样品制样工具箱目前国内尚未见研制报道。样品制样工具箱包含五个组件，分别是装样底座、拆取转子底帽的夹具（后续简称为“夹子”）、装取样棒、顶针、定位小棒和药匙。每个组件均需要与转子的各零部件相匹配，加工精度要求高。转子包含三个组件，分别是叶轮顶部、管身和底部。超高速魔角旋转对转子零部件的精确度要求极高，无论是各零部件之间的匹配度，还是形貌的微小差异，都会对转子旋转的整体效果产生影响。上述种种问题使得固体核磁的样品制备工具和转子国产化成为卡脖子问题，严重制约了国内固体核磁共振技术的研究和发展。

针对上述问题，本文以较为常用的、性价比较高的 3.2 mm 转子及其配套的样品制备工