



microESR

- 通用型ESR/工业分析/教育

电子自旋共振波谱仪

电子自旋共振 (ESR) 波谱仪能够检测样品中自由基的浓度和成分。

样品可以是液体、固体或气体。自由基是具有未成对电子的原子或分子，它们非常活跃。也有许多稳定的自由基，如毛发里的黑色素或群青色素等。许多过渡金属和稀土金属也有未成对电子，会检测出ESR信号。诸如紫石英、烟晶和萤石等因含有未成对电子而呈现出颜色的矿石，也会有ESR信号。

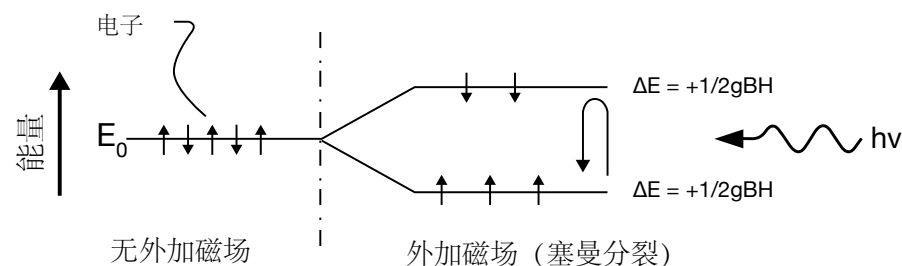
电子自旋共振 (ESR)，亦称电子顺磁共振 (EPR)，它和NMR、MRI都是磁共振波谱技术。NMR和MRI是原子核与电磁辐射 (EMR) 发生交互作用，而ESR/EPR则是一个或多个未成对电子与电磁辐射发生交互作用。尽管NMR无法检测出所有原子核，但绝大多数物质都会产生NMR信号，不过，ESR并非这种情况。在各种形式的磁共振中，EMR是其磁分量与原子核或电子的磁矩发生交互作用。自旋成对电子的净磁矩为零；因此，不会有ESR信号。

典型ESR波谱仪，是将样品放置于可以缓慢变化的均匀磁场辐照范围的高频共振腔中。在微波以固定频率照射下，未成对电子将在符合等式 $E=h\nu=gBH$ 的特征磁场中，在自旋“向上”和自旋“向下”状态之间，发生共振跃迁，如下面的概念图所示：

等式中， h 表示普朗克常数， B 表示电子的玻尔磁子， ν 表示微波频率， H 表示外加磁场， g 表示自由基的特征 (“ g -factor”) 是一个根据实际经验确定的数，有机自由基的 g -factor接近2)。共振磁场是 g -factor的函数，共振峰信号强度取决于样品中的自由基含量。

历史上，自1945年首次采用实验方法对ESR效应进行测量以来，ESR波谱仪的设计一直是使用大型水冷电磁体来产生可变磁场。常规ESR波谱仪采用与老式核磁共振 (NMR) 波谱仪相类似的配置。这种设计对于提高便携性是极大的障碍，因为电磁体装置的重量在200公斤以上，运行功率达数千瓦。布鲁克microESR™波谱仪利用小巧的强力稀土磁体和低功率电磁铁芯，避免了这个问题。样品装在高品质因子 (Q值) 的共振腔内，比之常规ESR，其“填充率”相对较高。因此，在实现高灵敏度和杰出分辨率的同时，可将整台设备的外形尺寸缩小100倍。

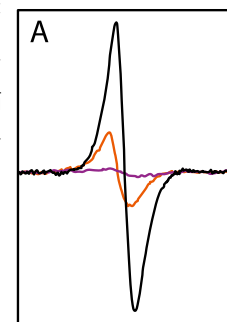
微波桥和接收器的设计也实现了根本性创新，通过采用类似于无线通信设备所使用的现代低成本集成元件，相比于常规ESR波谱仪，它们进一步降低了microESR™波谱仪的成本和尺寸。我们的创新反映出ESR波谱仪领域的根本性转变——从大型集中式波谱仪系统，朝着甚至可以在现场使用的小型便携式多功能设备发展。



ESR波谱仪概述

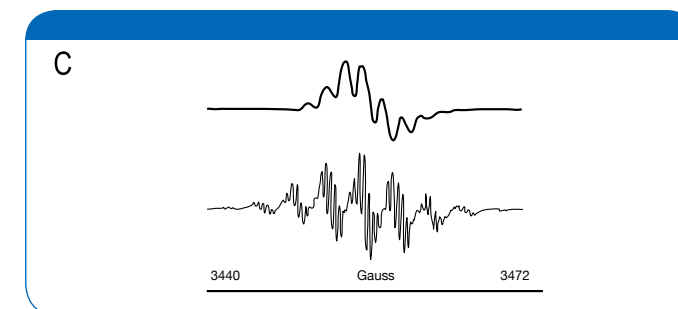
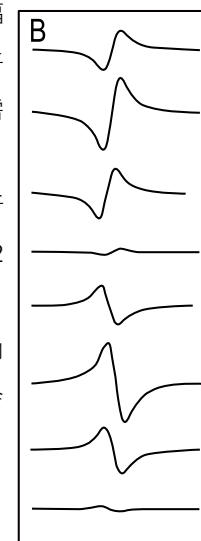
- 向学生介绍microESR波谱仪，让他们亲自操作仪器。
- microESR波谱仪使用非常简便；即便如此，学生仍然能够接触许多重要参数。
- 大多数参数已在出厂前完成设置，无需调节，但参数很容易调取，以便学生对参数进行尝试。
- 任何用户设置都不会损害波谱仪。

1 学生操作波谱仪，对毛发、松针、茶叶和蓝色化妆品等含有自由基的日常物品进行检测。毛发中的黑色素含有自由基。毛发越黑，自由基含量越高。图A所示是黑色、橙色和白色猫毛测得的ESR波谱叠加图。所有样品的毛发质量是相同的。理论上，白色猫毛应当不产生信号；然而，白色猫毛并非取自白化变种的猫，而是取自猫身上的白色斑块，因此仍有少许残余信号。



2 学生还将了解到，调制幅度、调制相位、射频功率、扫描速度、增益和分辨率等采集参数，会对波谱产生什么影响，以及如何优化这些参数。尽管最大扫描范围固定为3480 +/- 250 Gauss，但任何小于该最大值的范围均可选用。点数量和扫描速度也可以调节。调制相位是另一个可以调节的重要参数。图B所示为按45度增量改变调制相位，对测量固体DPPH试样产生的影响。调节调制相位，应使信号达到最大幅度并保持同相位。

对于特定类型的样品，射频功率和调制幅度都需要调节。如果射频功率太高，样品将被饱和，信号的信噪比会降低。同时还需要根据样品的自身的线宽调节调制幅度。调制幅度必须小于样品自身的线宽。图C所示为调制幅度设置为2 Gauss (上)和0.02 Gauss (下)时，测得的二萘嵌苯正离子自由基的波谱。请注意，分辨率随调制幅度的降低而变化。不幸的是，降低调制幅度也会降低信噪比，所以，始终需要进行折中。



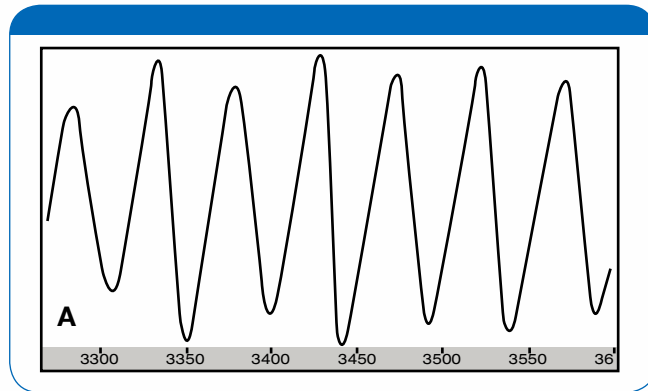
处理和分析软件计算出二重积分值，并绘制出扫描次数函数图。数据文件上的时间戳保存在.csv输出文件中。

3 参数数组：许多采集参数都能轻松编组，因此，只要一次启动，就能获得多组数据。比如，对于某一给定的样品，应当使用多大的射频功率就变得极为重要。microESR处理和分析软件允许用户设定任意数量的射频功率值，波谱仪将逐一按照用户设定的射频功率值，进行调谐、采集并保存谱图。射频功率、调制幅度、数字增益和d1时延等均可使用参数数组特性。参数数组特性允许每次编组最多两个参数。

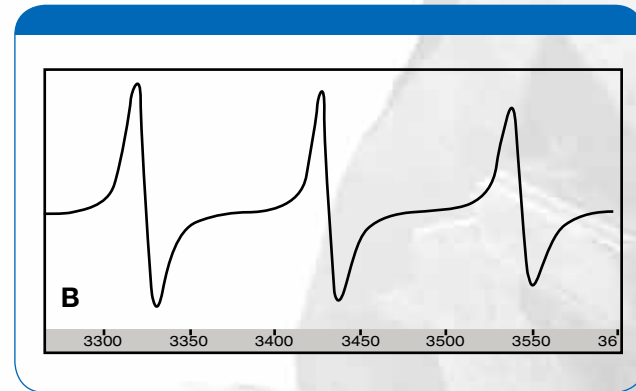
● 过渡金属和超精细分裂

- 向学生介绍原子核造成的超精细分裂
- 在这项实验中,合成了多种配位化合物,并分析了ESR波谱

- 学生了解到,不只是过渡金属原子核会造成这些化合物的超精细分裂,其他原子核也会导致超精细分裂
- 还探讨了自旋量子数为零 ($I=0$) 的原子核

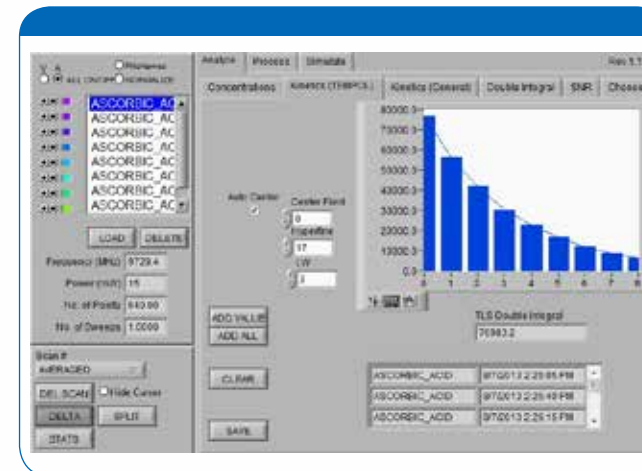


图A 双(O,O'-二乙基二硫代磷酸酯)氧钒(IV)的ESR波谱



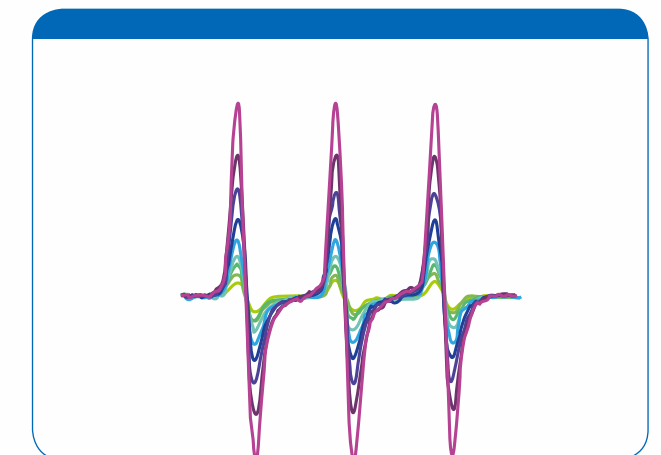
图B. 乙酰丙酮氧钒的ESR波谱

● 动力学



处理和分析软件计算出二重积分值,并绘制出扫描次数函数图。数据文件上的时间戳保存在.csv输出文件中。

- 向学生介绍如何使用ESR来监测反应。
- 这项实验使用了稳定的氮氧自由基——TEMPOL (2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧-4氧基)——来测定果汁的抗氧化性。
- microESR的交互式采集软件,允许学生进行动力学实验。学生可以设定每次测定的扫描次数、测定次数和测定间隔时间。
- 波谱仪将在每次扫描后显示测得的波谱。
- 然后,利用microESR处理和分析软件,进一步分析ESR波谱仪采集到的数据。
- 所有数据均保存为.csv文件,以便载入任何数据表程序,进行数据处理。
- 实验在水中进行的,因此,学生实验可以使用放置在5mm石英管内的熔点毛细管。5mm石英管可以重复使用多次。

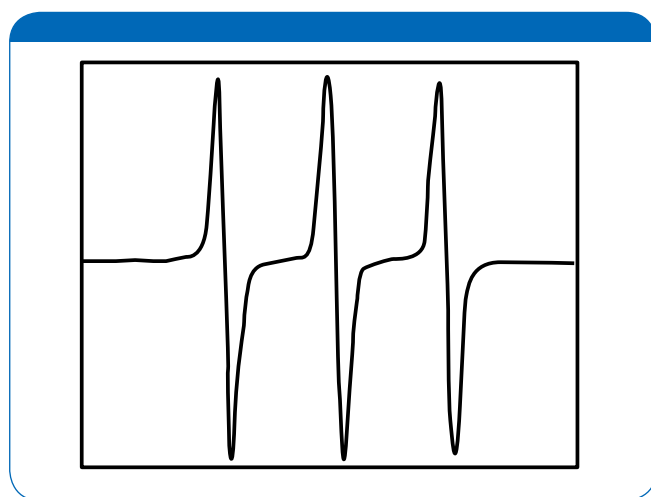


上图显示了TEMPOL信号强度随时间的推移而下降。对于每张谱图,动力学处理软件可以返回一个峰峰信号强度或二重积分值。

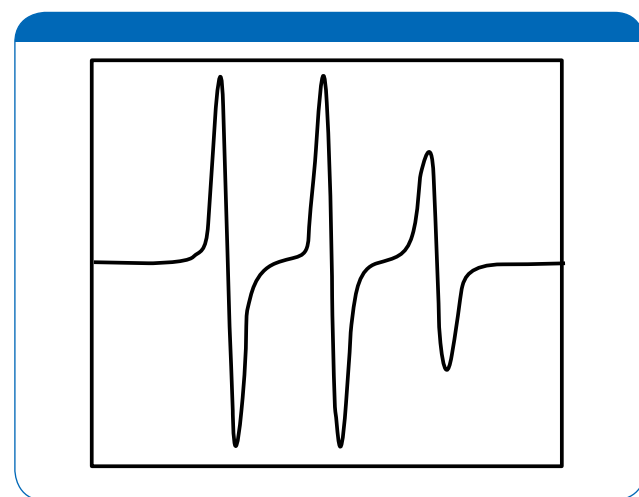


● ESR谱图的线型和线宽

- 本实验旨在分析影响到ESR波谱线型和线宽的多种现象。
- 分析溶剂对线宽的影响，以及分子氧的存在，如何为电子提供有效的弛豫途径。
- 探究黏性对TEMPOL波谱的影响。这是测定旋转相关时间的直接应用。
- 分析浓度对线宽的影响，介绍自旋-自旋交换概念。
- 介绍自旋标记概念。



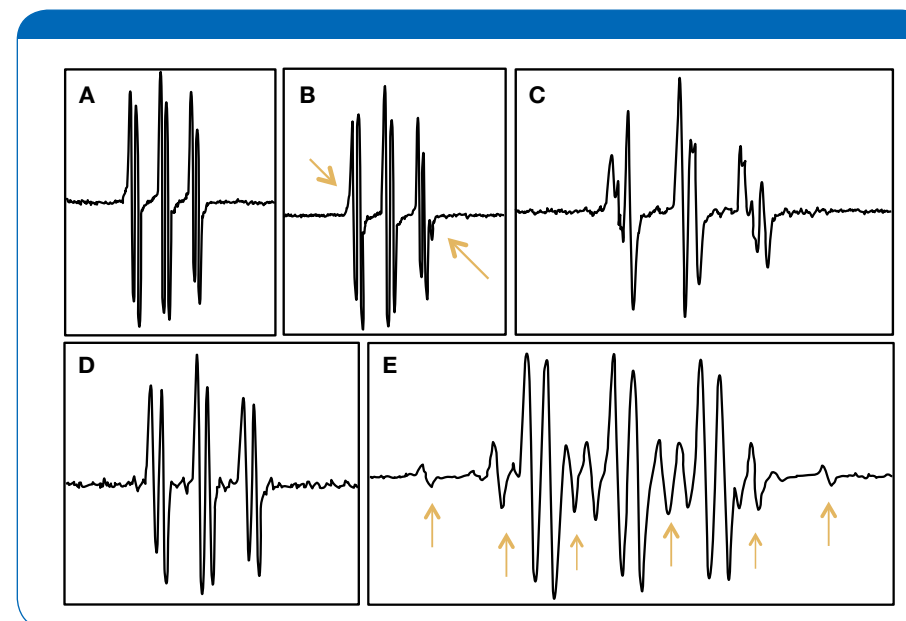
图A. TEMPOL在水中测得的波谱



图B. TEMPOL在25%水和75%丙三醇混合液中测得的波谱

● 自旋捕捉剂和自旋加合物

- 尽管有许多自由基十分稳定，足以直接用ESR进行测定，但一些非常重要的自由基，如羟基和超氧化物，却因寿命极短而无法直接测定。有机反应中许多重要的中间产物也属于此类。
- 利用名为“自旋捕获”的技术，ESR可以检测出寿命极短的自由基。
- 自旋捕获剂通常是硝酮类或亚硝基类，这种化合物很容易与活性自由基发生反应，形成更加稳定的自由基，以便用ESR进行测定。这种产物被称为“自旋加合物”。
- 从自旋加合物测得的ESR波谱特征，仅提供关于所捕集自由基的隐含信息。
- 氮原子超精细分裂、其他磁性杂原子分裂，以及 α 氢原子等，都可提供关于所捕获自由基的结构的信息。
- 选择自旋捕获剂时，必须小心谨慎。理解所涉及的化学现象，包括溶剂所起的作用，非常重要。副反应可能形成意想不到的、稳定的自旋加合物，这是自旋捕获技术的弊端之一。
- 在这项实验中，学生将使用PBN（叔丁基- α -苯基硝酮）来捕获短寿命自由基。学生将能观察到初始自旋加合物变成第二自旋加合物，然后还会出现第三自旋加合物。第三自旋加合物相当长寿，可进行通宵检测。第三自旋加合物会加剧副反应，这凸显出其弊端。这个反应也涉及到溶剂。
- 最适用于羟基或超氧化物的自旋捕获剂是BMPO（5-叔丁氧羰基-5-甲基-1-吡咯啉-N-氧化物）。不幸的是，这种自旋捕获剂成本高昂，用于大学生化学实验是不切实际的。PBN-OH自旋捕捉剂的半衰期仅为7秒钟，因此，也无法利用ESR直接观察到。这项实验中使用的反应略微复杂。然而，其化学现象很容易理解，这项实验有力地展示了自旋捕获技术。



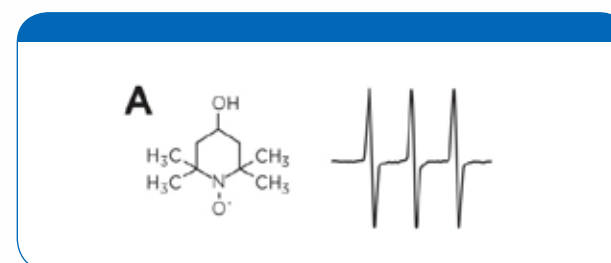
波谱A是形成的第一自旋加合物。
波谱B所示为正在形成第二自旋加合物。
波谱C是第一和第二自旋加合物的组合。
波谱D是第二自旋加合物。第三自旋加合物已经由此形成。
波谱E是第二和第三自旋加合物的重叠。箭头指向属于第三自旋加合物的谱线。

● 利用ESR测定浓度

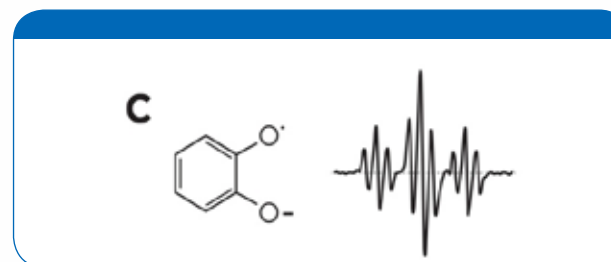
- 学生使用ESR来测定过渡金属配合物的浓度
- 这项实验非常适用于分析化学，特别是较之于诸如UV/VIS、滴定法和重量分析法等其他测定浓度的方法。
- 这项实验要求学生绘制校正曲线。
- 借助microESR的处理和分析软件，学生可以比较测定浓度所采用的峰峰信号强度和二重积分值。哪种方法更为精确？
- 进行定量ESR测定时，样品旋转方向和取向起到了重要作用。尽管这项实验所分析的样品是液体，仍要求学生分别使用放置在5mm石英管内的硼硅酸盐毛细管、和2mm石英管进行测量，并比较测定结果。

● 电子密度

- ESR是用于理解电子密度的优秀工具，电子密度是一个非直观概念。
- 学生将制备多种半醌自由基阴离子，并分析其各自的ESR波谱。学生还将分析稳定的氮氧自由基TEMPOL的ESR波谱。



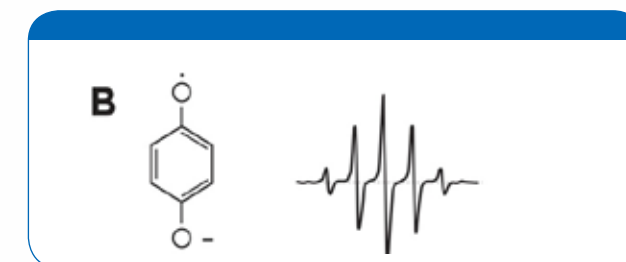
化合物A是TEMPOL及其相应的ESR波谱。请注意，波谱呈三重峰状。唯一的超精细分裂是 ^{14}N 原子 ($I=1$) 产生的。



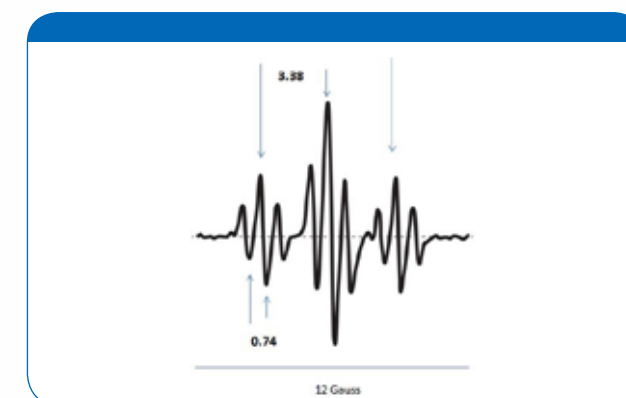
化合物C是邻苯二酚 (1,2-苯二酚) 自由基阴离子，它有两组、每组两个等价质子。其相应的ESR波谱呈三重峰状。对于每组等价质子，未成对电子可以“看到”两个质子均自旋向上 ($\alpha-\alpha$)；或一个自旋向上，一个自旋向下 ($\alpha-\beta$) 或 ($\beta-\alpha$)；或两个均自旋向下 ($\beta-\beta$)。其中每个状态都对应于不同的能量；因此，测得三条谱线。谱线呈1:2:1状分布，因为 (α, β) 能量态的出现几率，是另外两种能量态的两倍。此外，请注意，每组等价质子有两个截然不同的超精细耦合常数。这意味着，一组等价质子的电子密度大于另一组。两个超精细分裂常数分别为3.38和0.74 Gauss。氧原子也有电子密度，但由于 ^{16}O 的自旋量子数为 $I=0$ ，因此，氧原子不会发生超精细分裂。

请注意，尽管TEMPOL环上有2个等价质子，但我们并未观察到它们发生任何超精细分裂。这是因为，这些未成对电子局域在氧原子和氮原子上，而不像芳香族半醌自由基阴离子那样，具备离域电子。

- 尽管所有化合物都是环状化合物，但是，氮氧化物的未成对电子局域在氧原子和氮原子上；而半醌自由基阴离子则具备一个离域 π 电子。在半醌自由基阴离子中观察到的质子超精细分裂，表明了未成对电子所在的位置。虽然TEMPOL环上有2个等价质子，但我们并未观察到它们发生任何超精细分裂。



化合物B是氢醌 (1,4-二羟基苯) 自由基阴离子。它的ESR波谱含有呈1:4:6:4:1状分布的5条等距谱线。这种超精细分裂是芳香环上的4个等价质子产生的。 $1H$ 为 $I=1/2$ 。谱线强度取决于质子自旋“向上” (α) 或“向下” (β) 的概率。所有质子均为 α (1个方向)；一个质子为 α ，三个为 β (4个方向)；两个为 α ，两个为 β (6个方向)；三个为 α ，一个为 β (4个方向)；以及，4个质子均为 β (1个方向)。



邻苯二酚自由基阴离子

● 关于microESR



台式 Micro ESR

microESR配备了一个小巧的0.348特斯拉稀土磁体。这个磁体装置采用低功率电磁铁芯来调节磁场。microESR是一台连续波(CW)波谱仪,扫描范围超过500Gauss。磁场中心位于自由电子自旋g值附近。这台波谱仪采用线性压控振荡器作为微波源,可在9.7GHz频率下产生0.5至70mW射频功率。microESR采用正交锁相检测法,系统内置锁相放大器。

谐振腔是圆柱形介质TM011谐振腔,最大容积为~400 μL(直径5mm,长20mm)。谐振腔内部的磁场为匀强磁场,偏差不超过0.1Gauss。microESR波谱仪外形小巧(30.5 x 30.5 x 30.5 cm³),重量仅为10公斤,可轻松移动。microESR波谱仪无需专门安装和专门维护,因而适用于任何大学生实验室。

● 实验配件包

- 1g 稳定的氮氧自由基 (TEMPOL、TEMPO)
- 1g PBN (N-叔丁基-α-苯基硝酮)
- 10 ea - 5 mm ESR石英管
- 1 ea - 4 mm ESR石英管
- 2 ea - 2 mm ESR石英管
- 1 ea - 2 mm 样品管准直指标器
- 2 ea - 100 pks. 1.7 mm毛细管
- 1 ea - Pkg封泥
- 10 ea - 12 Ga钝性加载针
- 1 ea - Pkg O型密封圈 (杂项)
- 1 ea - 蓝色化妆品试样 (S3-•)

microESR 教学产品组合

- microESR波谱仪
- microESR实验手册
- microESR教师指南
- 实验室配件包
- microESR用户手册
- microESR分析和处理软件 (附手册)





>> 台式扩展范围型
具备扩展范围的电子自旋共振波谱仪



>> 台式microESR
电子自旋共振波谱仪



>> 在线microESR
用于过程测定的电子自旋共振波谱仪

● 布鲁克（北京）科技有限公司
网址: www.bruker.com

布鲁克（北京）科技有限公司
北京市海淀区西小口路66号中关村
东升科技园B区B-6号楼C座8层
邮编: 100192
电话: +86(10) 5833 3000
传真: +86(10) 5833 3299

上海办公室:
上海市闵行区合川路2570号
1号楼9楼
邮编: 200233
电话: +86(21) 5172 0800/0801
传真: +86(21) 5172 0880/0870

广州办公室:
广州市天河区中山大道中439号
天银商贸大厦17楼1711-1716室
电话: +86(20) 2236 5885
传真: +86(20) 2236 5886

<http://www.bruker.com>

E-mail: sales.bbio.cn@bruker.com