

现代分析仪器分析方法通则

电子顺磁共振谱方法通则

JY/T 005—1996

General rules for electron paramagnetic resonance spectrometry

1997-01-23 发布

1997-04-01 实施

前 言

本标准的编写格式和方法符合 GB/T1.1—1993《标准化工作导则 第1单元：标准的起草与表述规则 第1部分：标准编写的基本规定》，GB/T1.4—88《标准化工作导则 化学分析方法 标准编写规定》的要求。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准起草单位：国家教育委员会

本标准主要起草人：陈士明 郑莹光

本标准参加起草人：冯家岷 陈 涛

目 次

1	范围.....	(93)
2	定义.....	(93)
3	方法原理.....	(93)
4	试剂和材料.....	(94)
5	仪器.....	(95)
6	样品.....	(95)
7	分析步骤.....	(96)
8	分析结果表述.....	(99)
9	安全注意事项.....	(99)
附录 A(标准的附录) 电子顺磁共振谱分析报告		(101)

电子顺磁共振谱方法通则

JY/T 005—1996

General rules for electron paramagnetic resonance spectrometry

1 范围

本标准规定了电子顺磁共振谱分析方法的一般要求和主要检测项目的分析方法,适用于X波段高频小调场式电子顺磁共振谱仪的常规测定。

2 定义

本标准采用下列定义。

2.1 灵敏度 sensitivity

谱仪能够检测的最小自旋数的本领。

2.2 分辨率 resolution

谱仪能测定的谱线最小分裂或最窄线宽的本领。

2.3 标准样品 standard sample

能够用来检测谱仪性能或标定某些波谱参数的样品。

2.4 g 因子 g factor

g 因子反映了分子内局部磁场的特征,是提供物质结构信息的重要参数。

2.5 超精细相互作用 hyperfine interaction

分子中未成对电子与邻近磁性核之间的磁相互作用称为超精细相互作用或称超精细耦合。

2.6 超精细结构 hyperfine structure

由超精细相互作用产生的谱线称为超精细结构或超精细线。

2.7 自旋浓度 spin concentration

顺磁物质中单位重量或单位体积中所含未成对电子的数目(自旋数)称为自旋浓度。

2.8 线宽 line width

谱线的宽度通常用两种方法来描述:一种是指吸收曲线的半峰高处的半宽度;另一种是指一次微分线的峰—峰之间的宽度。单位:特斯拉(T)。

3 方法原理

电子顺磁共振(或称电子自旋共振)是一种研究含有未成对电子物质结构的分析方法,简称EPR(或ESR)。分子中的未成对电子在直流磁场作用下产生能级分裂,同时在垂直于直流磁场的方向上施加一电磁波,当满足下一条件

$$h\nu = g\beta B \quad (1)$$

式中 h ——普朗克常数, $J \cdot s$

ν ——微波频率, GHz

β ——波耳磁子, J/T

B ——磁感应强度, T

g —— g 因子

则处于上下能级的电子产生受激跃迁,其净结果是有一部分低能级中的电子吸收了电磁波能量跃迁到高能级中,这就是电子顺磁共振现象。受激跃迁产生的吸收信号经电子学系统处理,得到吸收信号的一次微分线型,即通常记录的一次微分谱图。

4 试剂和材料

4.1 标准样品

4.1.1 α, α' -二苯基- β -苦基肼基 (α, α' -diphenyl- β -picryl hydrazyl, 简称为 DPPH)

DPPH 是一种稳定的自由基,其分子结构式如图 1 所示。固体 DPPH 的 EPR 谱是一条较窄的单线,其线宽随结晶时所用的溶剂不同而变化。常用它作为测定 g 因子的标准样品, g 因子为 2.0037 ± 0.0002 ;经定量配制的样品也用于自旋浓度的测定。但应注意其自旋浓度会随存放时间等条件而衰减,所以,在经过一段时间后要自旋浓度的标定,或者重新制备。

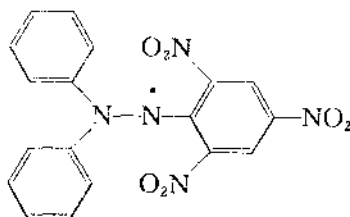


图 1 DPPH 的分子结构式

4.1.2 沥青样品 (pitch sample)

煤或沥青等碳素物质中含有稳定的自由基,经适当的挑选,用 KCl 稀释后可作为 EPR 的标准样品。在真空中制备并封装的沥青样品具备寿命长和性能稳定的特点。样品的自旋数和谱线宽度取决于制备方法。用沥青制作的标准样品有两种:强沥青样品(KCl 中含 0.11% 沥青)和弱沥青样品(KCl 中含 0.0003% 沥青),其典型样品峰-峰线宽为 $1.7 \times 10^{-4} T$, g 因子为 2.0028。

4.1.3 锰标

锰标是正二价锰离子(Mn^{2+})存在于 MgO 或 CaO 晶格中的一种样品。通常这种标准样品用天然的镁橄榄石制得。它的 EPR 谱主要是由 $^{55}Mn(I=5/2)$ 的超精细耦合产生的,是一组具有线宽很窄的六重峰组成。经标定的锰标可用于刻标磁场或测定 g 因子的标准样品。

4.2 样品管

电子顺磁共振分析中所用样品管的材料和尺寸,必须根据被测样品的性质和检测项目要求进行选择;要求样品管不含顺磁性杂质或存在的杂质信号不影响样品信号的测定;样品管的微波损耗要小,尽量减少对腔 Q 值的影响。一般采用内径为 2mm~5mm 的高纯石英或优质玻璃制成的薄壁圆柱形样品管,也可选择符合被测样品要求的塑料等材料作样品管、样品支架或微型反应装置等。对于介电损耗较大的样品要用特殊的样品管,例如,水溶液样品需用内径小

于 1mm 的毛细管或扁平样品池。

5 仪器

5.1 仪器的组成

电子顺磁共振谱仪主要由磁铁系统、微波桥、谐振腔和信号处理系统等构成。仪器的主要结构框图如图 2 所示。

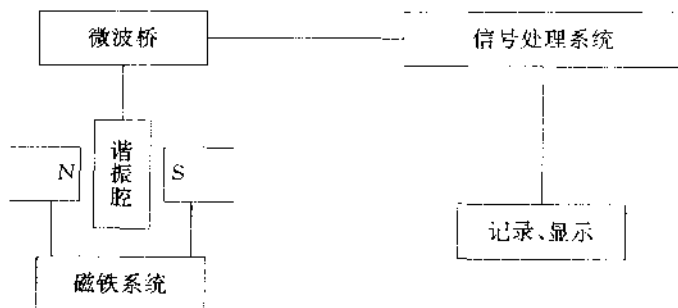


图2 仪器的主要结构框图

5.1.1 磁铁系统

磁铁系统包括电磁铁、磁铁电源和磁场控制器等。它为样品提供均匀、稳定和连续可调的直流磁场。

5.1.2 微波桥

微波桥是由产生、控制和检测微波辐射的器件组成。用速调管或耿氏二极管振荡器作微波源。

5.1.3 谐振腔

谐振腔是谱仪的核心部件。样品置于谐振腔内的微波场最强而电场最弱处，谐振腔能使微波磁能集中于腔内的样品处，使其在外磁场作用下产生共振吸收。谐振腔通常有矩形腔和圆柱形腔两种。为了满足各种条件的实验要求，设计了不同用途的谐振腔，主要有通用腔(TE_{102})、双样品腔(TE_{104})、光辐照腔(TE_{103})、水溶液样品腔(TM_{110})和高温腔(TE_{011})等。

5.1.4 信号处理系统

信号处理系统主要是将顺磁共振的吸收信号经电子学方法进行放大和处理，最后在显示器或记录仪上得到吸收信号的一次微分谱线，即 EPR 谱。

5.2 仪器性能和环境条件

仪器的主要性能和环境条件应符合 JJG(教委)005—1996 电子顺磁共振谱仪检定规程 5.5 的要求。

5.3 仪器的校验

为了保证分析数据的准确性和可比性，每隔二年或怀疑所测数据时，应对仪器的灵敏度和分辨率，依照 JJG(教委)005—1996 电子顺磁共振谱仪检定规程 5.5.3 和 5.5.4 条进行校验。

6 样品

供电子顺磁共振分析用的样品主要是固体或液体。一般应根据样品的性质和分析要求选用材料和尺寸都合适的样品管，有的样品可不经任何处理直接装入样品管进行测量。需要作定

量分析的样品,应根据分析要求进行称量、配制、定量转移至样品管内,有些样品在测定前要进行特殊处理或在特定的装置中进行测量。例如,氧气等物质的存在,如果会影响 EPR 信号的测定,则要用真空除氧法或其它方法把影响测定的因素除去后再作检测。如果极性比较大的样品,则选用小直径的样品管,如毛细管等,或在低温下测量,减少样品介电损耗的影响,保证分析实验的正常进行。

7 分析步骤

7.1 开机

依照仪器操作程序开启仪器。在开机 1h 后,谱仪性能达到最佳状态。

7.2 检测前准备

7.2.1 校正试验

在样品测定前或正在分析运行中,如果发现仪器的灵敏度等性能有变化,则应按本标准的 6.3.5 条进行校验。如果检验结果不符合规定,就应查清原因,采取相应措施后,重新校验,直至校验合格后才可进行正式的样品检测。

7.2.2 样品准备

根据样品的检测要求,把样品装入合适的样品管,仔细地清洁样品管外壁,以免污染谐振腔,小心地把样品管插入谐振腔内,使样品处于腔的中心部位。

7.3 仪器工作参数的选择

调谐微波桥和谐振腔,使其处于临界耦合状态。选择恰当的微波功率、中心磁场、扫场范围、调制幅度、时间常数、扫场时间和信号放大倍数等参数,记录 EPR 谱。

EPR 谱仪有许多工作参数需调整,只有正确选择好这些参数,才能使样品的特性在谱图上真实地反映出来。例如,选择不同的微波功率和调制幅度都会对谱图产生很大影响。两者都有一个最佳的值,在达到最佳之前,参数值的增加,将使信号强度增加。在达到最佳以后,继续增加参数的数值,就会使信号强度降低或发生畸变。为了兼顾信号强度和谱线形状的真实性,一般把微波功率置于样品信号将进入饱和区的边缘,采用的调制幅度约为谱线峰-峰宽度的 1/5。又如,时间常数、扫场时间和扫场宽度几个参数之间是相互影响的。通常要求时间常数应小于扫过 EPR 信号峰-峰间所需时间的十分之一。总之,在分析实验中,对于各种工作参数,既要根据它们之间相互关系进行合理地选择,又要兼顾实际样品和具体测量要求进行灵活选用实验条件。这样才能获得符合要求的 EPR 谱图。

7.4 分析项目

在实验中获得的谱图是反映被测物质 EPR 特性的记录。据此,经波谱解析和测量,可得到样品的结构信息。通常,主要分析测定的项目有 g 因子、超精细结构和自旋浓度。

7.4.1 g 因子测定

g 因子是 EPR 谱中能提供分子结构信息的一个重要参数。它能反映出磁性分子中电子自旋角动量和轨道角动量的贡献。通过测量样品的 g 因子,有助于了解信号来源和磁性粒子的性质。

通常,用绝对法或比较法来测量 g 因子。

7.4.1.1 绝对法

根据共振条件式(1)可得

$$g = \frac{h\nu}{\beta B} \quad (2)$$

式中的微波频率 ν 用微波数字频率计测出, 共振磁感应强度 B 用核磁共振高斯计测量, 由式 (2) 可算得 g 因子。 g 因子测量的精度取决于微波频率和磁场的稳定度、磁场的均匀性, 以及 B 和 ν 的测量精度。一般要求测得的 g 值精确到小数点后 4 位有效数字。

7.4.1.2 比较法

在没有微波频率计或核磁共振高斯计的情况下, 可用比较法测定 g 因子。一般利用 DPPH 和锰标等已知 g 因子的标准样品与待测未知样品同时测量, 通过计算求出未知样品的 g 值。

在无微波频率计时, 将一个已知 g 值的标准样品和未知样品分别置于双样品谐振腔的前后腔中, 分别记录两样品的谱图。由于两样品在同一微波频率 ν 下产生共振, 所以, 可由式 (1) 得

$$\begin{aligned} h\nu &= g_s \beta B_s \\ &= g_x \beta B_x \\ g_x &= g_s \frac{B_s}{B_x} \end{aligned} \quad (3)$$

式中下标 s, x 分别表示标准样品和未知样品, 共振磁感应强度 B_s 和 B_x 可用核磁共振高斯计测得, 则 g_x 可由式 (3) 求得。

在既无微波频率计, 又无核磁共振高斯计的情况下, 可用双标样比较法测定 g 值。用两个已知 g 值的标准样品分别与未知样品一起记谱 (注意: 用于比较测量的样品的 g 值应都不相同), 然后进行比较计算。由 (3) 式可推导

$$\begin{aligned} g_x &= \frac{g_s B_s}{B_x} \\ &= g_s \left(1 + \frac{B_s - B_x}{B_x} \right) \end{aligned}$$

$$g_x - g_s = g_s \frac{B_s - B_x}{B_x}$$

设两个标准样品的 g 值为 g_1 和 g_2 , 它们的共振磁感应强度分别为 B_1 和 B_2 , 代入上式

$$g_x - g_1 = g_1 \frac{B_1 - B_x}{B_x} \quad (4)$$

$$g_x - g_2 = g_2 \frac{B_2 - B_x}{B_x} \quad (5)$$

(4)/(5)

$$\frac{g_x - g_1}{g_x - g_2} = \frac{g_1 B_1 - B_x}{g_2 B_2 - B_x}$$

令 $\frac{B_1 - B_x}{B_2 - B_x} = k$, 并整理上式得

$$g_x = g_1 \frac{1 - k}{1 - k \cdot g_1 / g_2} \quad (6)$$

由式 (6) 可算出 g_x 的值。式中 k 值的大小和正负取决于标准样品和未知样品共振磁场的相对位置。测量两谱线间距离时, 不用测定磁场的具体数值, 只要量出相对长度, 可取任意单位。测量的精度取决于 k 的精度。

7.4.2 超精细结构的测定

顺磁物质的分子中, 未成对电子不仅与外磁场有相互作用, 而且还与该电子附近的磁性核

之间有磁相互作用,即超精细相互作用。由超精细相互作用使原来单一的 EPR 谱线分裂成多重谱线。通过分析谱线数目,谱线间隔及其相对强度,可以判断与电子相互作用的核自旋的类型、数量及相互作用的强弱,有助于确定自由基等顺磁物质的分子结构。

7.4.2.1 一个未成对电子与一个磁性核的相互作用

一个未成对电子在外磁场作用下发生能级分裂,该电子在邻近磁性核作用下将会进一步发生能级分裂。如果核的自旋量子数 $I = \frac{1}{2}$,则原来已分裂的两个塞曼能级在该核的作用下分裂为四个能级。根据能级间允许跃迁的选择规则 $\Delta M_s = \pm 1, \Delta M_I = 0$,则 EPR 谱线由原来的一条分裂成两条。一个核自旋数为 I 的磁性核与一个未成对电子相互作用体系,能产生 $(2I+1)$ 条等强度的谱线。例如,当 $I = 5/2$,则产生如图 3 所示的 6 条谱线的超精细结构。相邻两谱线间的距离 a (即两谱线共振磁场值之差)称为超精细耦合常数,常用特斯拉 (T) 为单位。

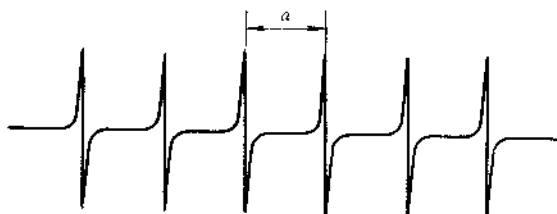


图3 $I=5/2$ 的超精细结构谱线

例如,当 $I = 5/2$,则产生如图 3 所示的 6 条谱线的超精细结构。相邻两谱线间的距离 a (即两谱线共振磁场值之差)称为超精细耦合常数,常用特斯拉 (T) 为单位。

7.4.2.2 一个未成对电子与多个磁性核的相互作用

分子中的一个未成对电子与 n 个等性核相互作用,由于各个核与电子的作用大小相等,所以产生的能级分裂也相同,其结果能产生 $(2nI+1)$ 条谱线。一般情况下,谱线的中心线最强,并以等间距向两侧分布。

如果 n 个等性核的 $I=1/2$,则产生 $(n+1)$ 条谱线,各谱线强度正比于 $(1+X)^n$ 的二项式展开的系数。

当未成对电子与多种核作用,其中有 n_1 个核的核自旋为 I_1, n_2 个核的核自旋为 $I_2, \dots, n_k$ 个核的核自旋为 I_k ,则能产生的最多谱线为 $(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)\dots(2n_kI_k+1)$ 。

7.4.3 自旋浓度的测定

在产生电子顺磁共振过程中,波谱仪能检测到被吸收的总能量大小依赖于样品中的自旋数,即未成对电子数的多少。实验中得到的 EPR 信号强度代表了在共振条件下样品所吸收的总能量。该强度用吸收曲线包含的面积来表征。通过对吸收曲线进行积分,或对实验得到的一次微分线进行二次积分可求得面积。由此可测得顺磁物质的自旋浓度,即每克或每毫升样品中不成对电子的数目。

测量自旋浓度通常都采用比较法,将一已知自旋数的标准样品与未知样品进行比较。实验中,许多检测条件,如微波功率、调制幅度、时间常数、测量温度都将影响信号强度,所以,在测量时,要求两样品处于相同的条件,如果采用 TE_{104} 型双样品腔进行实验,就能较容易地满足上述要求。若设 N 为样品的自旋数, A 为谱线的面积, G 为放大倍数,下标 s, x 分别表示标准样品和未知样品,则未知样品的自旋数 N_x 可用下式表示:

$$N_x = \frac{A_x G_s}{A_s G_x} \cdot N_s \quad (7)$$

式中放大倍数 G 由实验条件可知, A_x/A_s 的值可用计算机分别对已知样品和未知样品的一次微分谱进行二重积分求得。如果 EPR 谱具有超精细结构,则 A 值的计算要把所有的谱线的积分面积求和。最后,可由式(7)算出未知样品的自旋数 N_x 的值。

如果样品的线型相同,则存在下述关系:

$$A \propto Y(\Delta B_{pp})^2 \quad (8)$$

其中 Y 是一次微分谱的峰-峰幅度, ΔB_{pp} 是一次微分谱的峰-峰宽度。如果选择的标准样品与未知样品的线宽都一致,即 $(\Delta B_{pp})_s = (\Delta B_{pp})_x$, 则 A_s/A_x 可用 Y_s/Y_x 表示,将此关系代入(8)式:

$$N_x = \frac{Y_s \cdot G_s}{Y_x G_x} \cdot N_s \quad (9)$$

由(9)式知,当被测样品谱线的线型和线宽都相同时,求自旋数 N_x 就不再需要测谱线面积,只要算谱线相对高度即可。

在进行自旋浓度测定实验时,还要注意以下几点:

a) 比较法测量是假定标准样品和未知样品的信号强度与微波功率的平方根成正比,此条件只在无饱和现象时才能成立。因此,必须确保标准样品和未知样品在非饱和状态下进行测量。

b) 样品管放置在腔中的位置正确与否,对结果影响极大,必须使样品管位于腔体中心轴上,使样品全部处于腔体中部有效区域内。

c) 为消除双样品腔两个腔的差异带来的误差,在标准样品和未知样品经一次测量后,两者交换位置再测一次,取两次测量的平均值作为结果。

7.5 测定后的检查

检测样品的工作完成后,小心地把样品从谐振腔中取出,并作妥善处理。

为了保证检测数据的可靠性,必要时需要对仪器再按本标准的 5.3 条进行校验。如果发现校验结果不符合要求,则应按 7.2.1 规定重新校验,直至校验合格后再对检测样品进行重新测定。

检测实验全部完成后,应使仪器处于待机状态或者关机,并对仪器和环境条件等作必要的检查。

8 分析结果表述

电子顺磁共振谱分析报告的格式见附录 A(标准的附录),附录的表中包含下述内容。

8.1 实验的原始数据

在分析实验整个过程中,凡影响分析结果的事实,检测的重要环节或与核查分析结果有关的内容和数据等要点都应真实的记录下来。如检测前后的样品性能及状态,不稳定样品容易变化的条件和保存方法,样品处理和装入样品管等情况,检测项目和要求以及仪器的型号和工作参数等。

8.2 数据处理和结果

简述对 g 因子,超精细结构和自旋浓度等有关分析项目进行解析的基本方法,给出所用的公式、符号的含义和单位,写明数据处理方法的主要步骤,正确列出处理所得的如 g 、 a 、 N 等波谱参数的数据和分析结果,附上实验中记录的 EPR 谱图。

上述关于分析结果表述部分的说明并不表示已规定了需要描述的全部内容,可以根据具体检测对象的性质和要求加以增减;在填写附录中的内容时,若表格的空间不够,可添加续页。

9 安全注意事项

在检测过程中,使用提供的水、电、气等条件和设备时,应严格执行有关的安全规则,防止

各种事故发生。

被测的样品以及样品处理过程中使用的化学药品,如有易燃、易爆、有毒或有腐蚀性的材料,检测者要按有关规定小心地操作,时刻提醒自己:注意安全!并事先制定和落实防止危险,以及危险发生时的具体安全措施。

附录 A(标准的附录)

电子顺磁共振谱分析报告

样品名称:		编号:	
检测项目:			
检测条件			
微波频率	GHz	中心磁场	mT
微波功率	mW	扫场宽度	mT
调制频率	Hz	时间常数	ms
调制幅度	mT	扫场时间	s
数据和结果:		检测温度	K
		接收机增益	
		谐振腔型号	
		仪器型号	

备注:	检测人:
	年 月 日

参阅 GB/T1.1—1993 的 6.14,关于终结线的规定。

