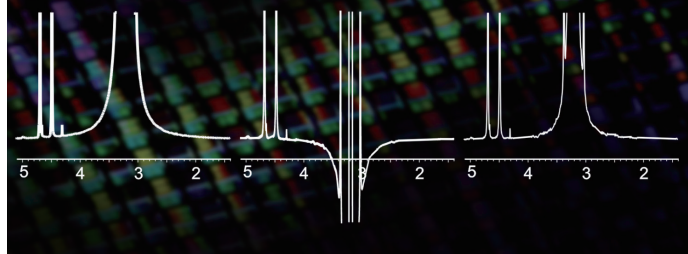


辐射阻尼



辐射阻尼：

它是什么以及做什么

与其他方法相比，采用核磁共振波谱技术的优点之一在于，可相对自由地选择样品量——从亚毫克范围到几克。如果对辐射阻尼给予了恰当考虑，便可非常简便地检测痕量化合物、未稀释产物以及两者的混合物。

辐射阻尼是核磁共振波谱仪（例如，AvanceCore）中可能出现的一种效应。辐射阻尼会使核磁共振波谱中的强信号增宽，并使其强度降低。此外，辐射阻尼会造成相位畸变，而这些相位畸变无法通过零阶或一阶相位校正予以纠正。同一谱图中强度较低的其他信号不受影响。这份应用说明将阐述辐射阻尼的基本原理，并将探讨，即使存在显著的辐射阻尼，也可采取哪些操作来确保获得正确的检测结果。

辐射阻尼是一种可选择性地将强核磁共振信号增宽的效应，在广泛的 B_0 场强度范围内（从80 MHz到GHz的 ^1H 共振频率），均可观察到此效应。在大多数情况下，辐射阻尼可忽略不计，因为核磁共振信号较弱，弛豫是决定谱线宽度的主要因素。然而，对于高样品浓度下的谱图（尤其是 ^1H 和 ^{19}F 波谱），这一点可能有所不同。

含有水及其他溶剂（例如，乙腈）的样品会产生强烈的核磁共振信号，因而容易受到辐射阻尼的影响。图1显示了使用400 MHz AvanceCore谱仪记录的500 mg 乙腈 + 5 mg 甲醇 + 100 μl D_2O 的核磁共振氢谱。该氢谱在 30° 单脉冲下获得，乙腈信号的细节图见图2A所示。在图1的氢谱中，辐射阻尼将乙腈信号增宽至13 Hz半峰宽，而其他信号仍保持尖锐（例如，半峰宽为1.6 Hz的甲醇信号）。

图1

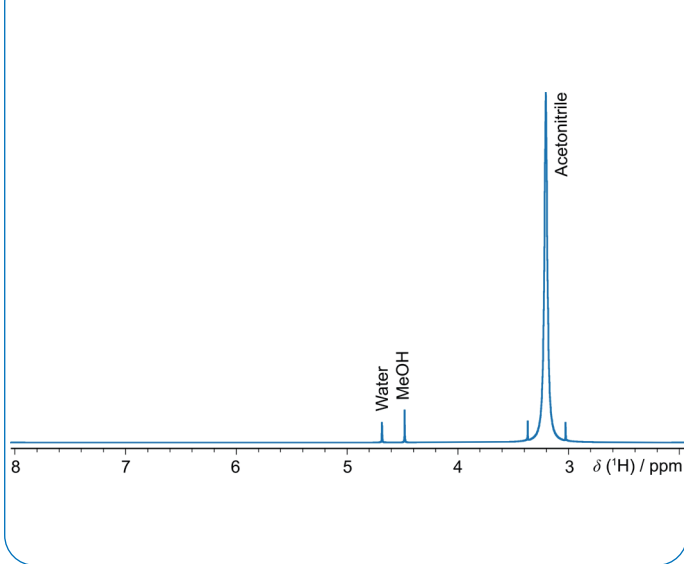


图1: 因辐射阻尼而发生谱线增宽的高浓度乙腈样品的核磁共振氢谱。

哪些因素会造成辐射阻尼?

辐射阻尼是由样品在接受射频脉冲后产生的核磁共振信号在接收器线圈中感应的电流而引起的。该电流反过来作用于样品，并沿着外加磁场使磁化强度返回初始状态。

辐射阻尼的影响与弱射频脉冲对样品的影响类似。脉冲的强度与其选择性成反比。类似地，辐射阻尼通常只影响谱图的一小部分。从图2A可见，辐射阻尼主要作用于乙腈的中心信号（13 Hz 半峰宽），而谱图中的其余部分不受影响。例如，从中心峰位移约70 Hz的乙腈¹³C卫星信号并未增宽，其谱线仍然尖锐（半峰宽1 Hz）。

图2

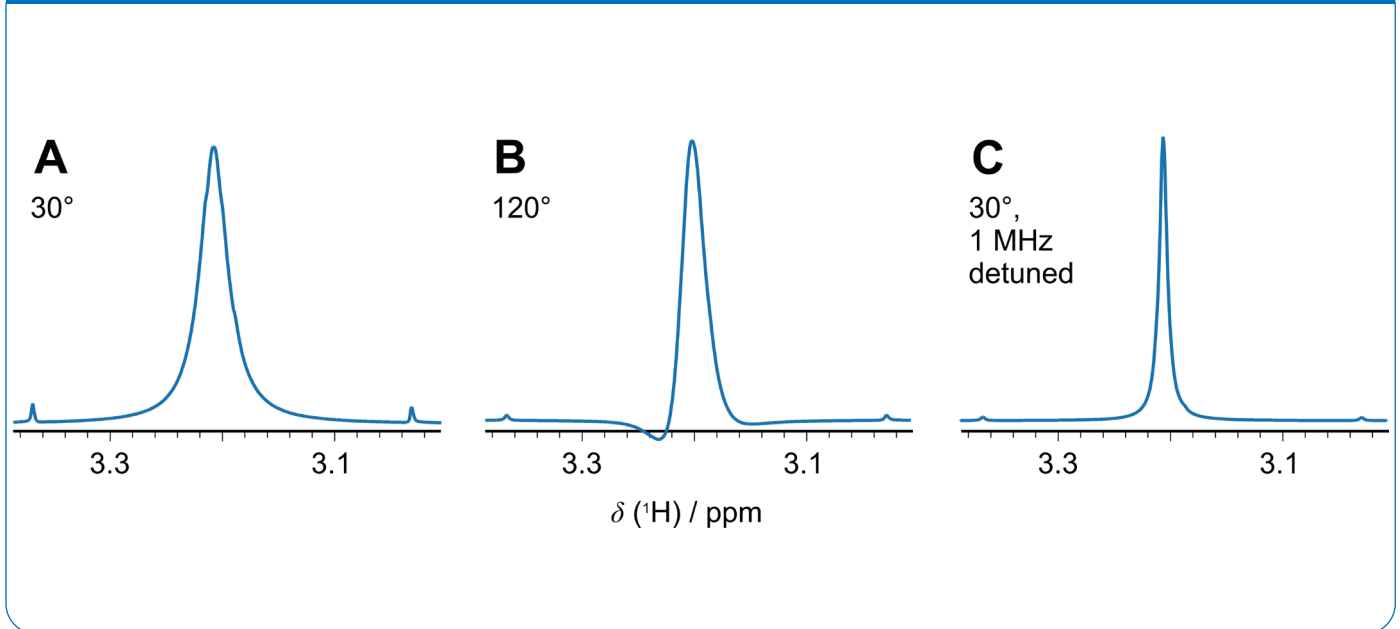


图2: 在三种条件下测得的乙腈信号——A: 30°激发脉冲, B: 120°激发脉冲, C: 30°激发脉冲, 探头解谐1 MHz。

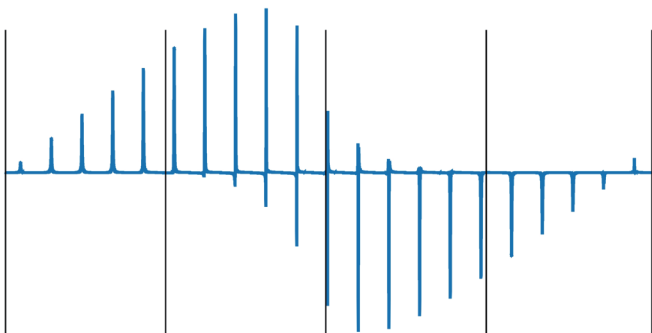
如何在章动曲线中发现辐射阻尼

在谱图中，由辐射阻尼引起的谱线增宽可能与弛豫引起的谱线增宽类似，因为两者均有助于FID的衰减。两者之间的差异则可通过章动曲线来观察发现。

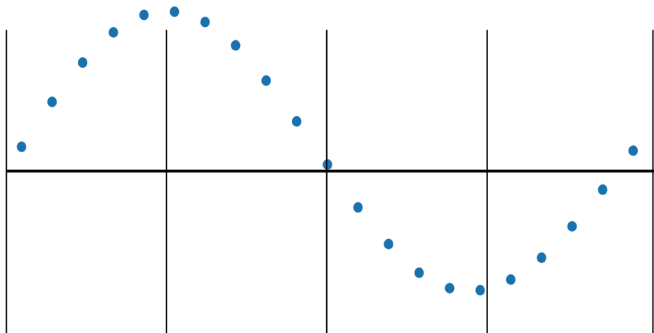
为获得章动曲线，需要逐渐增加激发脉冲长度，并观察所产生的信号强度。图3显示了从含有50 mg乙腈和1% (0.5 mg) 甲醇的样品中获得的章动曲线。

章动曲线

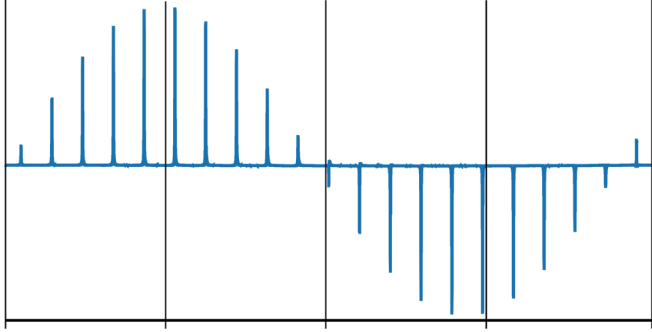
A 乙腈强度



B 乙腈积分



C 甲醇强度



D 甲醇积分

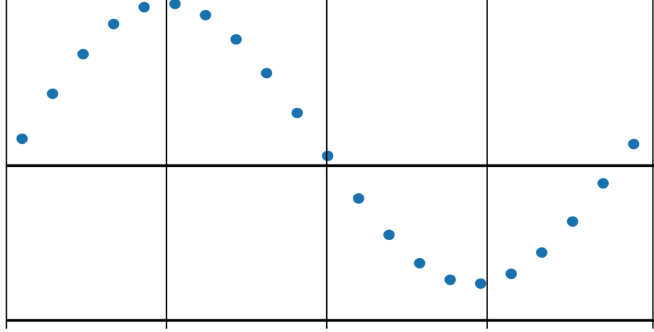


图3: 含有50 mg乙腈和0.5 mg甲醇之样品的章动曲线。对每条章动曲线 (A, C) 的单个信号进行积分, 并绘制其与激励角 (B, D) 的关系图。乙腈的章动曲线因辐射阻尼 (A) 而发生扭曲, 但其积分曲线并未发生扭曲 (B)。

正如人们基于理论而直观得出的预期那样, 甲醇的信号强度与激发角的正弦值成正比 (图3C)。由于存在辐射阻尼, 乙腈的这种关系并不明显 (图3A)。辐射阻尼的影响随激发角的增大而增大。对于 90° 以上的脉冲, 相位畸变开始出现 (120° 脉冲的细节图见图2B和4B所示), 无法通过零阶或一阶相位校正予以纠正。

章动曲线的各个信号的积分如图3B和3D所示。注意, 即使乙腈的章动曲线严重扭曲, 积分也遵循正弦曲线。

基线: 辐射阻尼的不利影响

尽管辐射阻尼是一种选择性的短程效应, 但它可能通过基线畸变而间接影响谱图中的其他区域。基线畸变会使核磁共振信号的积分复杂化——尤其是当信号较小时。例如, 基线可能表现出稳定变化的斜率。然后, 噪音必须足够小, 以便正确拟合基线的形状。通过增加扫描次数可实现所需的降低噪音的效果, 但拟合过程使常规分析复杂化, 并引入了又一个误差源。

此外，辐射阻尼会导致相位畸变，因而也会对基线产生强烈影响。这些相位畸变很难予以补偿。如果存在相位畸变，则可通过将探头解谐或选择 90° 以下激励脉冲来予以减少。

强信号抑制

通过稀释或使用氘化溶剂等方法避免强信号，可减小辐射阻尼。此外，特意将探头解谐（“atmm”）也可降低辐射阻尼（图2C）。然而，与此同时，这两种措施还会使信号强度降低。

如果无法进行稀释和解谐，但可直接将强信号从谱图中去除，适合采用信号压制（例如，预饱和）方法。在预饱和技术中，需要使用与强信号频率相同的选择性低功率射频脉冲，对样品施以照射。这种选择性照射会使产生强信号的自旋“饱和”。因此，这些自旋在低自旋态和高自旋态之间不会出现布居差，故而在激发脉冲后，不会产生核磁共振信号。为记录采用预饱和技术的一维实验，可使用zgpr脉冲程序。将射频偏移设置为强信号的化学位移，并在弛豫延迟期间，施以选择性低功率射频脉冲（射频强度通常在5 Hz至100 Hz之间）。如果存在多个强信号，可采用多溶剂预饱和方法（参见应用说明：《核磁共振混合物分析：因多信号压制技术而获益》）。

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC实验等二维实验采用梯度选择方法，本质上可抑制水信号。

然而，在HSQC实验期间，辐射阻尼会使水信号部分在z方向上磁化，使得z磁场梯度无效，导致水信号在F1维度上累积。要避免这一点，可采用预饱和及其他溶剂抑制技术。

辐射阻尼和定量核磁共振 (qNMR)

在使用辐射阻尼信号进行积分和定量时，务必小心谨慎。要评估谱线增宽对积分曲线的影响，可将两个积分曲线进行相互比较，如图4中的示例所示：

- ^{13}C 卫星信号（图4，绿色）之间的信号在约140 Hz的范围内的积分曲线。
- ^{13}C 卫星信号之外缓慢下降基线的积分曲线（约 2×310 Hz，图4A，红色）。

如图4A所示，强辐射阻尼可能会干扰强信号及其附近其他谱线的正确积分。

此情形可通过将探头解谐来改善（图4C），从而导致谱线收窄。在我们的示例中，通过特意将探头解谐， ^{13}C 卫星范围以外的积分比例从 $2 \times 2.0\%$ 降低至 $2 \times 0.6\%$ 。

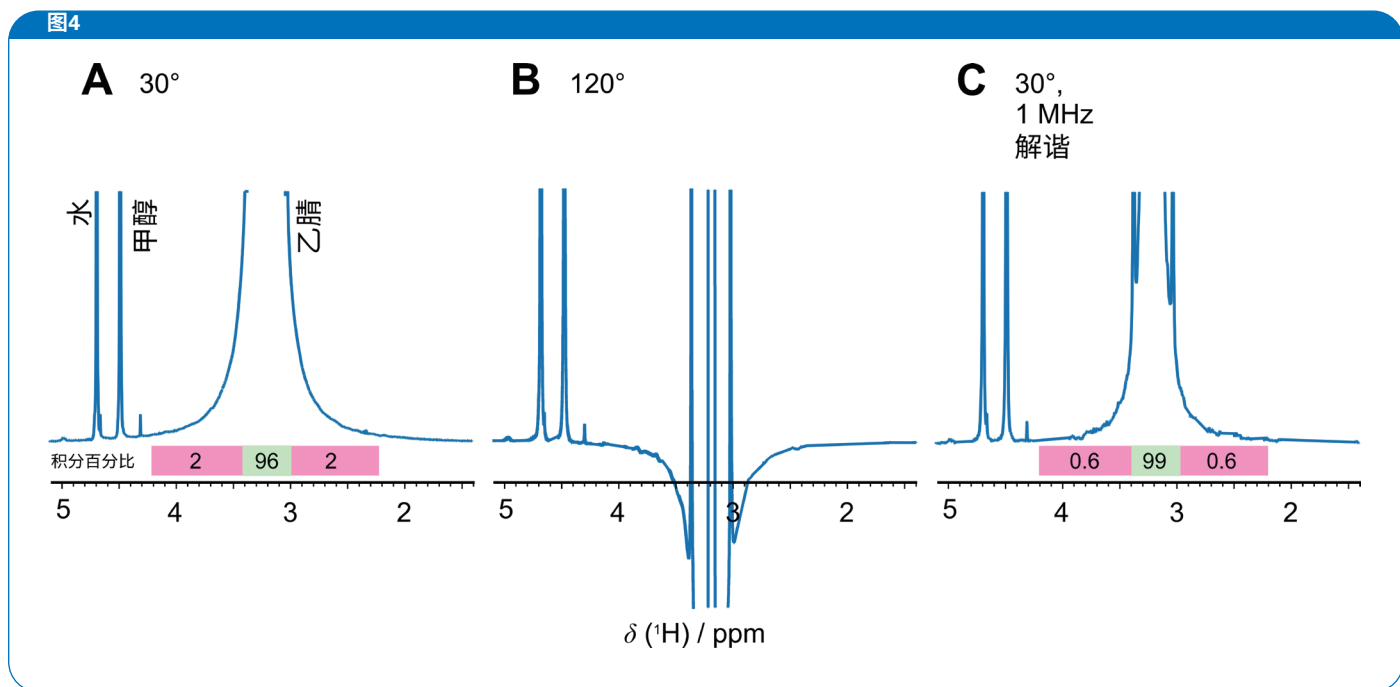


图4: 图2所示的相同谱图，以及基线和相邻信号（水和甲醇）的细节图。



布鲁克磁共振微信公众号

● **布鲁克 (北京) 科技有限公司**

网址: www.bruker.com
E-mail: sales.bbio.cn@bruker.com
布鲁克应用技术咨询:
400-898-5858
布鲁克售后技术支持:
400-898-1088

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-6号楼C座8层
邮编: 100192
电话: (010) 58333000
传真: (010) 58333299

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: (021) 51720800
传真: (021) 51720810

广州办公室
广州市海珠区新港东路
618号南丰汇6楼A12单元
电话: (020) 22365885/
(020) 22365886