

台式核磁共振波谱工业应用

化工行业原材料的质量控制

介绍——台式和高场核磁共振波谱仪

核磁共振波谱是大多数工业和学术界工作的化学家所熟悉的一种分析技术，也是当今化学、生物化学、食品和制药研究的重要组成部分。核磁共振能够通过确定大多数有机物质的化学结构来快速识别它们，并通常可以量化样品中特定物质的含量。台式核磁共振波谱仪使用永磁体代替高场核磁共振中使用的低温冷却超导磁体。因此，它们更小，更容易维护，运行成本更低，可以代替以前使用高场核磁共振仪器或其他补充分析技术（如FTIR，NIR，GC-MS和一些色谱技术）进行的日常工作。仪器可以放置在实验室，也可以用手推车移动到工厂的不同地点。这使得台式核磁共振波谱仪成为一种原材料质量控制、在线过程监控和最终产品质量保证（QA）的理想技术。



台式核磁的快速筛查应用

大多数台式核磁共振波谱仪的分析工作都只使用质子 (^1H) 谱, 但是台式仪器完全能够获得其他磁共振敏感核的谱图信息, 包括碳 (^{13}C)、氟 (^{19}F)、磷 (^{31}P)、锂 (^7Li)、硼 (^{11}B)、硅 (^{29}Si) 和许多其他原子核。牛津仪器X-Pulse仪器提供了一种宽带选择, 可在一台仪器上获取众多核磁共振敏感原子核的谱图。台式核磁共振波谱仪通常最适合鉴别分子量小于或等于600道尔顿的分子或化合物。在这个范围内, 谱峰信号可通过低场台式核磁进行量化。

台式核磁共振的一个常见应用是对样品进行快速筛查, 以确定化学合成分子的结构。X-Pulse提供了一个质量分析工具, 检查进厂原料的质量和一致性。此外, 它们还可以快速检测大量样品, 可在样品进行更详细的高场核磁分析之前, 确认谱图中是否存在预期的峰。这为有机合成化学家节省了大量的时间, 并确保昂贵的高场仪器以最高效的方式使用。

下面我们重点介绍从化学品供应商到 (1) 塑料和建筑、(2) 含氟聚合物和 (3) 锂电池行业的三个QA筛查案例。

原材料检验 (1) — 玻璃纤维涂料

在这一案例中, 一家玻璃纤维制造公司关注用于玻璃纤维涂层的进料化学品的质量。他们使用牛津仪器X-Pulse仪器测试了三种不同的样品, 每个样品由两家供应商提供。谱仪通常最适合鉴别分子量小于或等于600道尔顿的分子或化合物。在这个范围内, 谱峰信号可通过低场台式核磁进行量化。

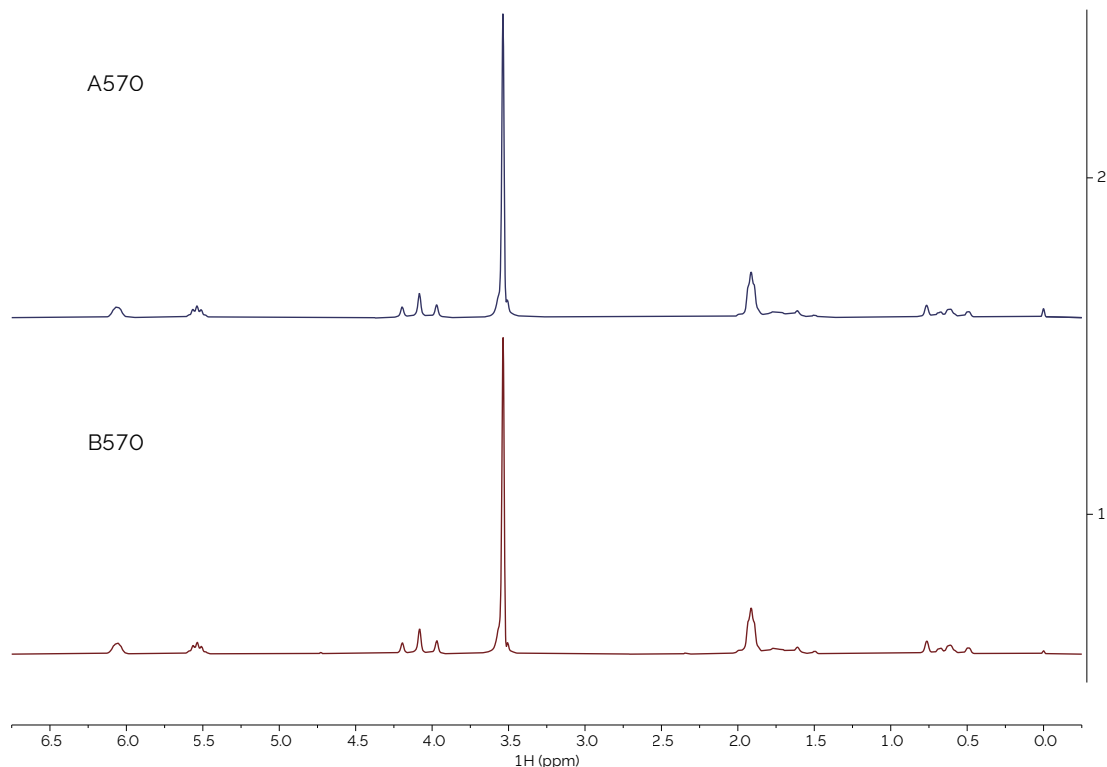


图1 — A和B供应商提供的570型样品的对照谱图

用户比较了两个供应商所提供的相同材料的样品。首先是570型样品。图1显示这两个谱图是相同的, 证明从供应商A和供应商B获得的材料是相同的。

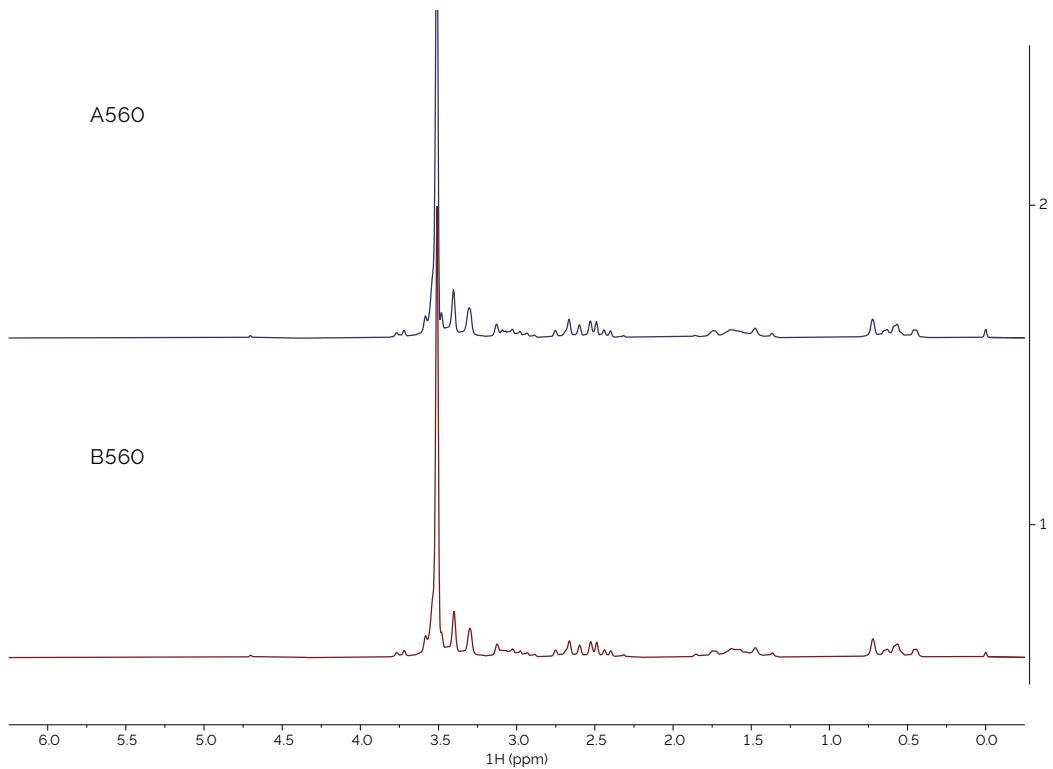


图2 — A和B供应商提供的560型样品的对照谱图

如图2所示，我们看到560型样品的谱图。同样，两个谱图也是相同的，证明供应商A和供应商B的提供的材料是同一化学物质。

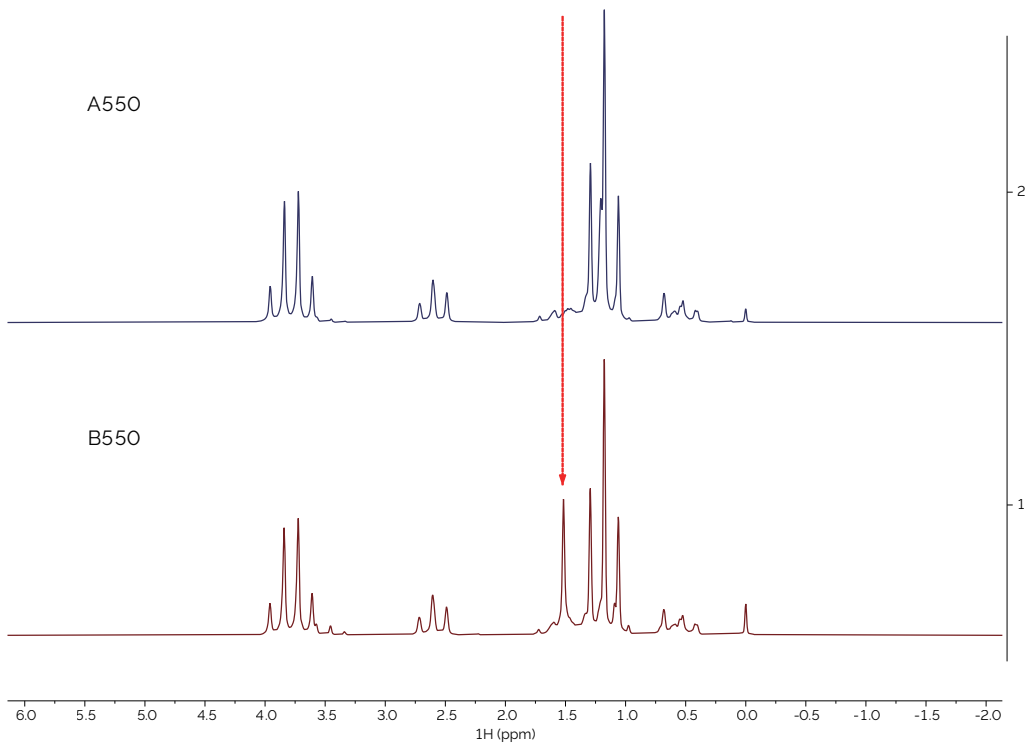


图3 — A和B供应商提供的550型样品的对照谱图

然而，当我们比较550型样品的谱图（图3）时，我们可以立即看出谱图的差异，这证明其中一个供应商提供的样品不是正确的材料。

原材料检验（2）— 氟化工原料

在这个案例中，一家化学制造商从两家不同的供应商获得了同一种原料化学品，发现其中一家产品的反应正常，另一家却没有反应，这给公司造成了巨大的时间和经济损失。他们想知道这是由于降解、污染或其他因素造成的。

原料化学物质是2, 3-二氯-1, 1, 1-三氟丙烷，这是一个相对简单的分子，虽然分子上只有三个氢原子，但却产生了令人惊讶的复杂的核磁共振 ^1H 谱。我们首先看一下标准原料化学品的 ^1H 谱，并将其与“失效”原料的谱图进行比较。图4显示了两个对比谱图。

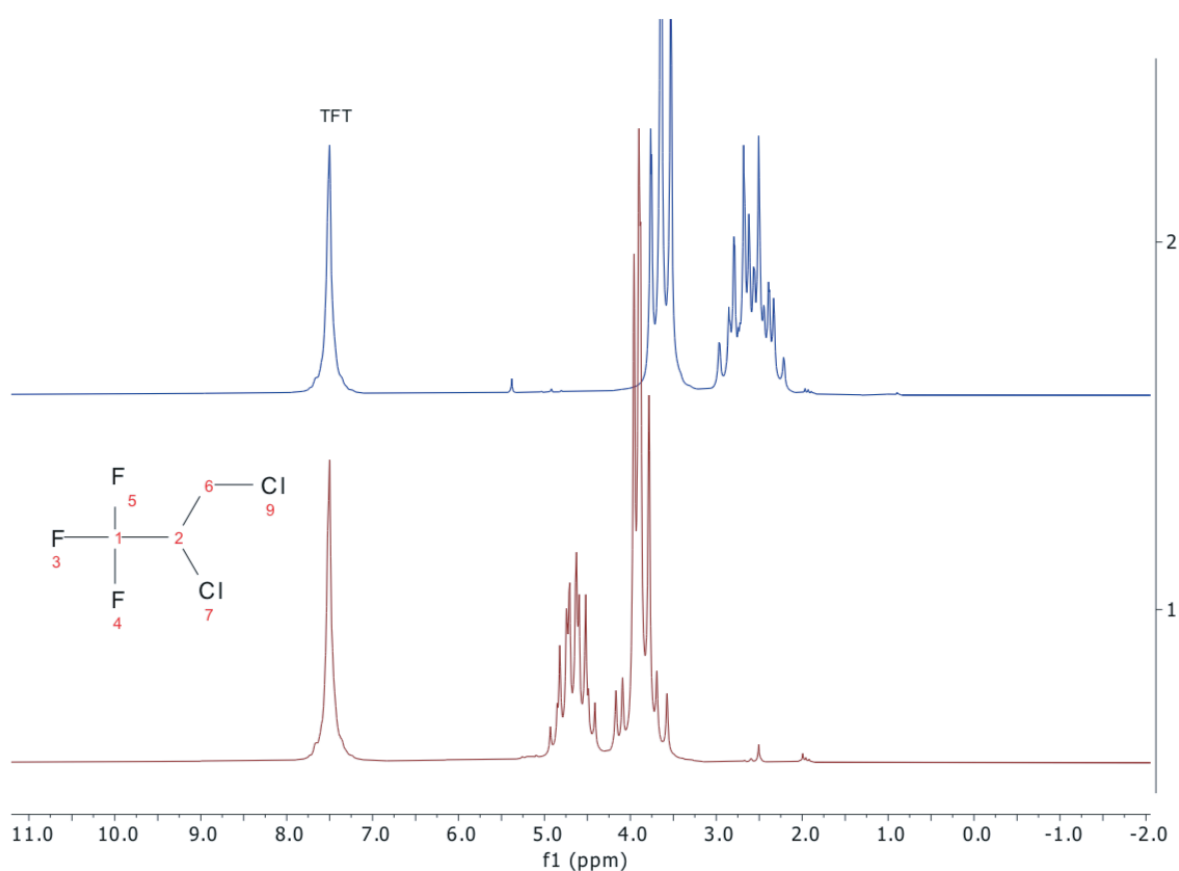


图4 — 2, 3-二氯-1, 1, 1-三氟丙烷（下，红色）和未知样品（上，蓝色）的核磁共振一维 ^1H 谱

显然两个谱图之间有很大的差异，所以我们可以马上断定反应失败的原因，该供应商的原料在化学结构上与声称的不一致。

为了证实这一结论，我们接着研究了样品的 ^{19}F 谱，谱图非常直接的解释了原因，并且再次看到了两个样品间的巨大差异，如图5所示。

通过观察样品的¹³C谱（这里没有显示），我们能够鉴别“失效”的物质实际上是3-氯-1, 1, 1-三氟丙烷，而不是2, 3-二氯-1, 1, 1-三氟丙烷，属于标签有误。因为对化合物进行筛选并不需要进行完整的结构测定，所以单凭¹H或¹⁹F谱就可以给出QA所需的是/否答案。两者都可以在大约1分钟内完成，从而在需要的时候实现快速、高通量的检查。

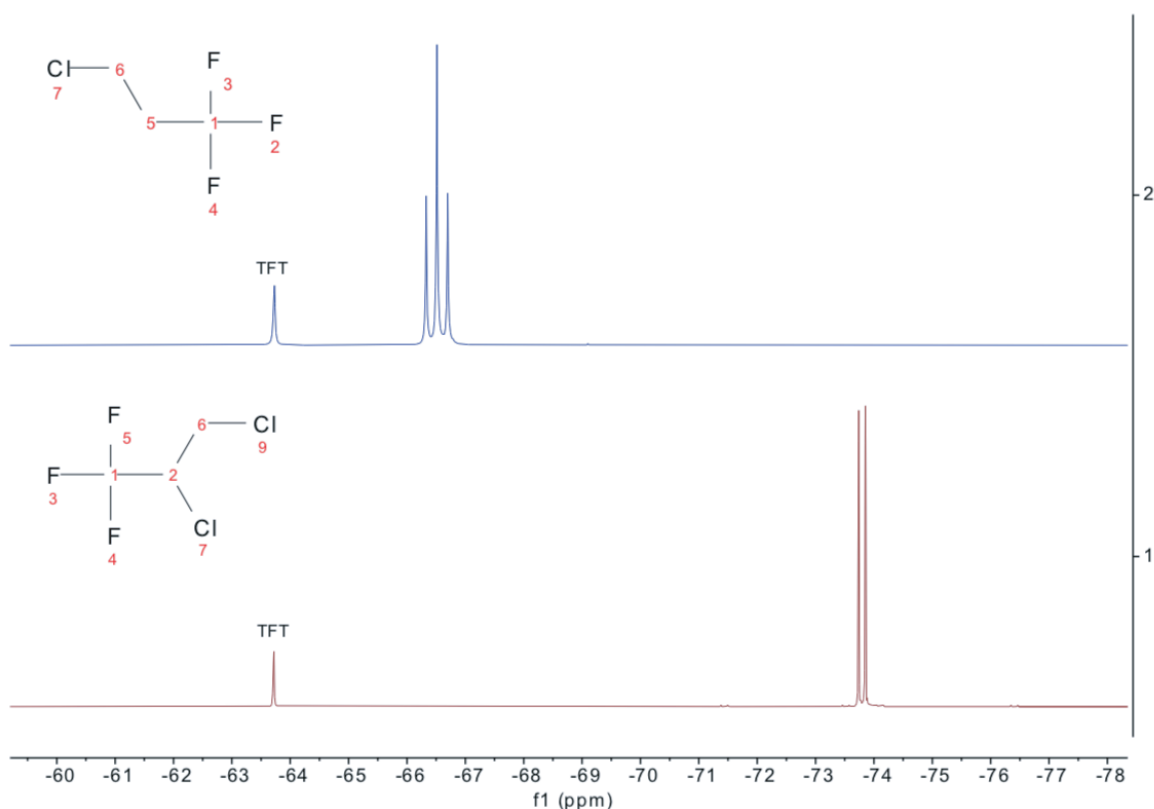


图5 - 2, 3-二氯-1, 1, 1-三氟丙烷（下，红色）和3-氯-1, 1, 1-三氟丙烷（下，蓝色）的核磁共振一维¹⁹F谱

最终产品检验（3）— 锂离子电池电解液

在本研究案例中，一家化学品制造商有两个不同批次的最终产品。产品是一种典型的电池电解液，即六氟磷酸锂（LiPF₆）溶解在碳酸甲乙酯（EMC）和碳酸乙烯酯（EC）的混合溶剂中。尽管从外观上B₁和B₂两批电解液看起来完全相同，但发现B₂批次的电解液性能与预期有较大的差距。同前面的例子一样，首先采集这两个样品的核磁共振¹H谱。如图6所示，谱图上显示了两种溶剂中所有¹H核的预期峰，外观上它们看起来是相同的。下一个测试是¹⁹F谱（图7），在这

些样本中，还将专门检测锂盐，并确定是否可以从这里找到性能差异的原因。当比较谱图7时，这种差异是显而易见的。在样本B₂中，除了出现了预期来自PF₆的双峰，还伴随出现了额外的双峰。这对双峰很可能来自OPF₂(HO)，这是LiPF₆在碳酸溶剂存在的情况下，暴露于水的一种常见的分解产物。这清楚地确定了两个电解液间性能差异的原因。

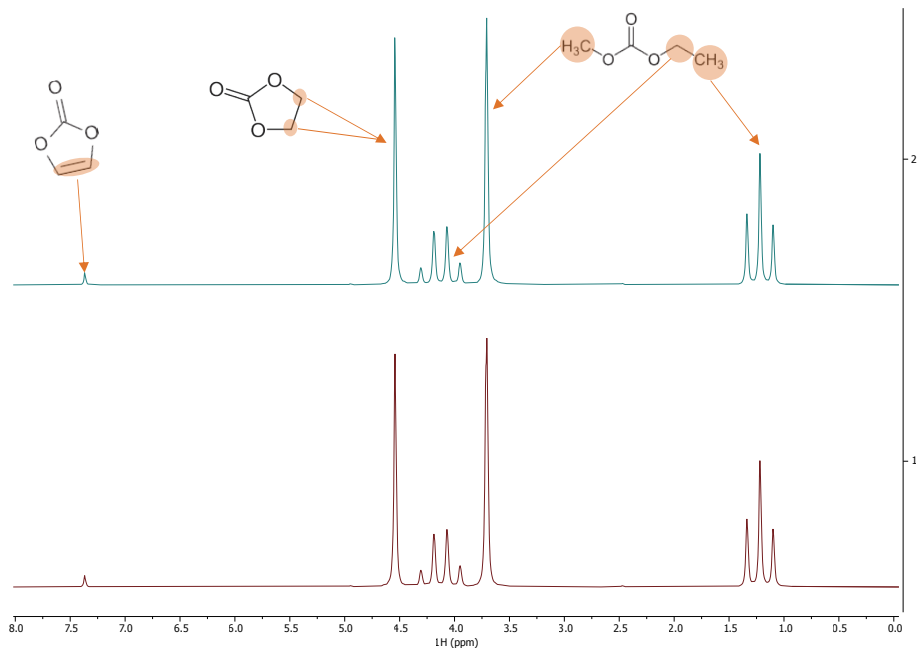


图6 — 两个不同批次LiPF₆溶于EMC/EC样品的¹H谱

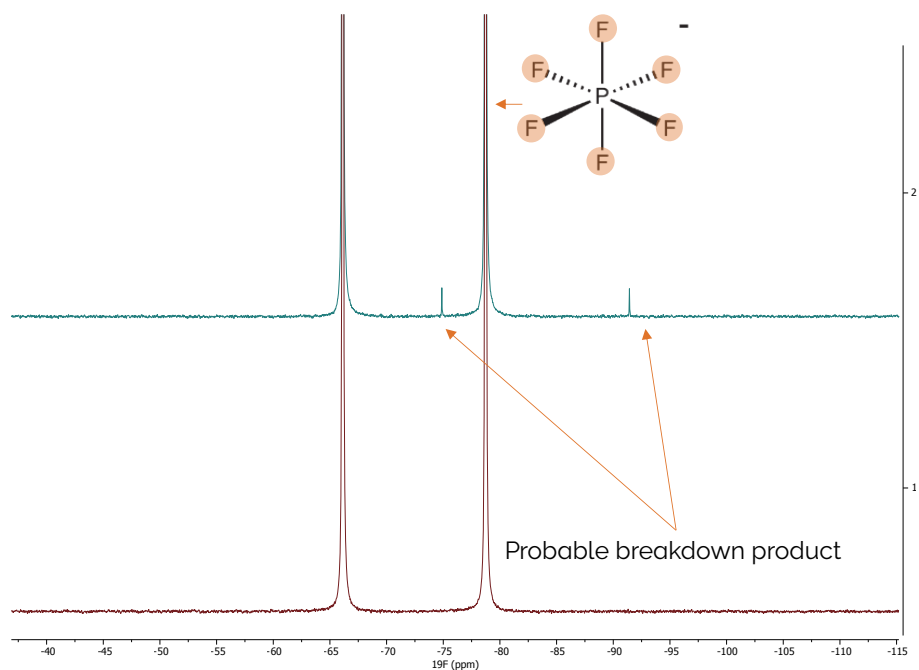


图7 — 两个不同批次LiPF₆溶于EMC/EC样品的¹⁹F谱，B₂样本中的额外峰清楚地显示了失效的样本

结论

在这些例子中，“好”和“坏”谱图的相似性和差异性可以用肉眼辨别，而不需要了解化合物的化学结构。这使得进厂原材料的“过关-不过关”测试方法，可以通过与参考数据库的谱图匹配实现规范化。

对于许多QA/QC和原材料筛选应用，特别是对于低分子量物质，现代台式核磁共振波谱仪能提供了一个更快、更方便和低成本解决方案。它们可以替代或补充气相-质谱、傅里叶变换红外光谱和色谱等分析方法，以及更复杂和昂贵的高场核磁共振仪器。仪器使用的高速性和简单性，为小体积、高通量样品的检测，节省了大量的成本和时间。



X-Pulse是一台高分辨率台式核磁共振波谱仪。使用高稳定性60MHz(1.4T)永磁体。仪器能够使用户在无需液体制冷剂或专门设施条件下获得高质量核磁共振数据。X-Pulse采用了独特的匀场技术进行优化，仪器分辨率优于0.35Hz。同时为了方便使用，X-Pulse使用5mm标准核磁管，仅需300 μ L的样品量。X-Pulse是第一台具有宽带多核通道的台式核磁共振系统，允许用户选择满足自己应用需求的原子核，包括碳、磷、锂、钠、硼和硅等。

X-Pulse采用用户友好的SpinFlow软件控制，该软件允许用户完全控制仪器的各项参数。对于上面描述的质量控制应用，特定的实验方案被存储后，用户仅需点击一下鼠标即可运行测试，从而确保测试间的重复性和一致性。

Visit nmr.oxinst.cn

Hotline: 400 678 0609

© Oxford Instruments Industrial Products Ltd trading as Oxford Instruments Magnetic Resonance, 2020. All rights reserved. Do not reproduce without permission. Part no: MR/228/0221

