

دانش آزمایشگاهی ایران

سال دوازدهم ■ شماره ۲ ■ تابستان ۱۴۰۳ ■ شماره پیاپی ۴۶

ISSN 2538-3450



**اثر افزودنی‌ها بر
خواص اصطکاکی
گریس‌های مختلف**

استمرار توسعه شبکه‌سازی و هم‌افزایی مراکز آزمایشگاهی کشور



آشنایی با طیف‌سنجی رزونانس
مغناطیسی هسته



اندازه‌گیری چگالی، چگالی نسبی یا گراویتی
API نفت‌خام و فرآورده‌های نفتی مایع با
روش هیدرومتر براساس استاندارد ISO 197



اندازه‌گیری مستقیم سلیوم و دیگر عناصر
ناچیز در نمونه‌های سرم با ICP-MS



هیدروکسی آپاتیت به‌عنوان ماده
استحکام بخش جدید در استحکام‌بخشی
استخوان‌های باستانی



آزمون استاندارد اودی: روشی برای ارزیابی
مواد و مصالح بکار رفته در مخازن و
ویتترین‌های نمایش آثار تاریخی و فرهنگی

نویسنده

شیمیا شکوری^{۱*}

۱. دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

*shimashakouriasl@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۰۸

واژه‌های کلیدی

رزونانس مغناطیسی هسته، جابه‌جایی شیمیایی^۲، طیف‌سنجی (NMR).آشنایی با
طیف‌سنجی رزونانس
مغناطیسی هسته

چکیده

آنالیز رزونانس مغناطیسی هسته^۱ پر کاربردترین روش اسپکتروسکوپی برای تشخیص ساختار مولکول‌های آلی و معدنی است. رزونانس مغناطیسی هسته یک پدیده فیزیکی براساس مکانیک کوانتومی است. در حضور یک میدان مغناطیسی قوی، انرژی هسته‌های عناصر مشخص به علت خواص مغناطیسی این ذرات به دو یا چند تراز کوانتیده شکافته می‌شوند. الکترون‌ها نیز مشابه هسته عمل می‌کنند. انتقالات میان ترازهای انرژی القا شده مغناطیسی حاصل می‌تواند با جذب تابش الکترومغناطیسی و با بسامد مناسب انجام شود، درست شبیه به انتقالات الکترونی که با جذب تابش فرابنفش یا مرئی صورت می‌پذیرد. امروزه این روش طیف‌سنجی هم به‌منظور کاربردهای کمی و هم به‌منظور شناسایی کیفی مولکول‌ها و تعیین ساختار انواع ترکیبات آلی، آلی - معدنی - پلیمری و دارویی استفاده می‌شود.

رزونانس مغناطیسی هسته براساس اندازه‌گیری تابش الکترومغناطیسی در ناحیه فرکانس رادیویی تقریباً ۴ تا ۶۰۰ مگاهرتز^۳ بنا شده‌است. برخلاف جذب فرابنفش، مرئی و زیر قرمز، هسته‌ها به جای الکترون‌های بیرونی در فرآیند جذب درگیر هستند. به‌علاوه، برای آن که هسته، حالت‌های انرژی مورد نیاز جذب را پیدا کند، لازم است نمونه در یک میدان مغناطیسی شدید قرار گیرد. هدف عمده از به کار بردن طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، تعیین و تشخیص ساختار مولکول‌ها است؛ در واقع طیف (NMR) همانند اثر انگشت بوده و هر هسته یک طیف مربوط به خود را دارد. آنالیز (NMR) آغازی برای کاربرد در رشته پزشکی و وسیله تشخیص طبی به نام تصویربرداری رزونانس مغناطیسی^۴ است که کاربرد گسترده‌ای در تشخیص جراحات و دیگر اشکال غیرعادی در پزشکی دارد [۱ و ۲].

رزونانس مغناطیسی هسته برای اولین بار در سال ۱۹۴۶ به‌طور مستقل توسط فلیکس بلوخ^۵ از دانشگاه استنفورد^۶ و ادوارد پارسل^۷ از دانشگاه هاروارد^۸ کشف شد. آنها توانستند جذب تابش الکترومغناطیسی را که در نتیجه انتقال تراز انرژی هسته در یک میدان مغناطیسی قوی صورت می‌گیرد، نشان دهند. این دو فیزیکدان در سال ۱۹۵۲ موفق به دریافت جایزه نوبل شدند. در پنج سال اول پس از کشف روش رزونانس مغناطیسی هسته، شیمیدان‌ها دریافته‌اند که محیط مولکولی اجسام بر جذب توسط هسته‌ها در حضور یک میدان مغناطیسی اثرگذار است و این اثر می‌تواند به ساختار مولکول ارتباط داده شود. از آن



شکل (۱): دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته ۳۰۰ مگاهرتز [۴].

پس، رشد طیف‌سنجی مغناطیسی هسته، انفجار آمیز بود و این روش، اثر قابل توجهی در توسعه شیمی آلی، شیمی معدنی و بیوشیمی داشت. در سال ۱۹۹۹ یک تیم فیزیکدان کانادایی موفق به توسعه روش جدیدی با استفاده از روش مغناطیسی هسته‌ای بتا شدند؛ این روش قادر به نشان دادن ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی لایه‌ها و سطوح بسیار نازک است. از روش‌های (Beta NMR) در علوم نانویی استفاده می‌شود. در اولین طیف‌سنج تجارتي (NMR)، از مغناطیس دائمی یا الکترومغناطیس استفاده شد که شدت میدان مغناطیسی در آنها ۱/۴۴، ۱/۸۷ و ۲/۳ و یا ۲/۳۵ تسلا^۱ بود که به ترتیب با ۶۰، ۸۰، ۹۰ و یا ۱۰۰ مگا هرتز نامگذاری شدند و چگونگی نامگذاری دستگاه، مطابق با رزونانس پروتون بود. به مرور زمان، نیاز مبرم به دستگاهی با قدرت تفکیک و حساسیت بیشتر منجر به استفاده از دستگاه‌های ۲۰۰ تا ۸۰۰ مگا هرتز شد. در شکل (۱) دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته با فرکانس ۳۰۰ مگا هرتز، میدان مغناطیسی ۷ تسلا و مگنت ابررسانا مشاهده می‌شود [۱ تا ۳].

تشریح خواص مغناطیسی هسته

هسته‌های اتم بسیاری از عناصر مغناطیسی هستند، زیرا دارای بار بوده و به‌گونه‌ای رفتار می‌کنند که گویی در حال چرخش به دور محور خود هستند. در واقع، هسته اتم دارای یک ممان زاویه‌ای است که با عدد کوانتومی اسپین (I) مشخص می‌شود که می‌تواند به‌صورت صفر، عدد صحیح و کسری باشد و این ویژگی مغناطیسی آنها را می‌توان با مطالعه چگونگی برهم‌کنش این هسته‌ها با میدان مغناطیسی اعمال شده (B₀) بررسی کرد.

در مورد عدد کوانتومی اسپین می‌توانیم به قواعد زیر اشاره نماییم:

(۱): اگر پروتون و نوترون هر دو عددهای زوج باشند، عدد کوانتومی اسپین، صفر است.

(۲): اگر پروتون (+) و نوترون عددی فرد باشد، عدد کوانتومی اسپین، کسری است.

(۳): اگر پروتون و نوترون هر دو عددهای فرد باشند، عدد کوانتومی اسپین، عددی صحیح خواهد بود.

اصولاً هسته‌هایی که جزء موارد (۲) و (۳) و دارای حداقل عدد جرمی یا عدد اتمی فرد باشند، دارای طیف (NMR) هستند و قابلیت جهت‌گیری در میدان مغناطیسی خارجی را دارند. اما هسته‌هایی که جزء مورد (۱) و عدد جرمی زوج داشته باشند، به علت توزیع یکنواخت بار نمی‌توانند حول محور خود چرخش کنند و اگر چرخشی هم داشته باشند دو سطح انرژی مختلف و همچنین قابلیت جهت‌گیری در میدان

مغناطیسی خارجی را نخواهند داشت.

هسته‌های اسپین‌داری که توزیع بار کروی دارند دارای عدد کوانتومی اسپین ۱/۲ هستند؛ نمونه‌هایی از این هسته‌ها شامل (¹H)، (¹³C)، (³¹P)، (¹⁵N)، (¹⁹F) است که از میان این هسته‌ها، بیشترین کاربرد را طیف‌سنجی (H-NMR) و (C-NMR) دارند [۱، ۵].

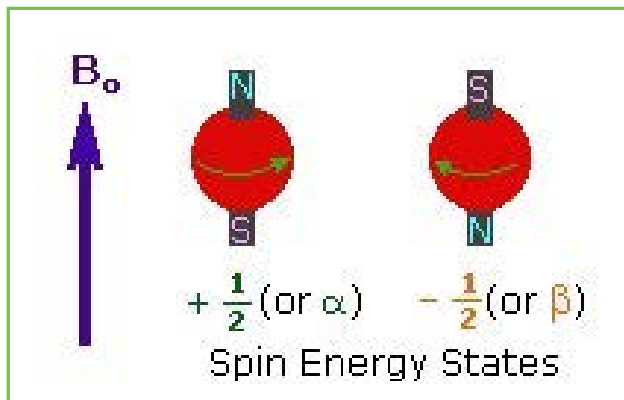
سازوکار رزونانس مغناطیسی هسته

به‌طور کلی طیف‌سنجی (NMR) براساس اندازه‌گیری جذب تابش الکترومغناطیس در ناحیه امواج رادیویی (۴۰۰-۶۰۰) مگا هرتز است؛ در طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته، در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، تمام هسته‌های مغناطیسی دارای انرژی برابر هستند؛ هنگامی که میدان خارجی اعمال می‌شود، جهت‌گیری‌های همسو و ناهمسو با میدان انرژی‌های متفاوتی خواهند داشت. پدیده رزونانس مغناطیسی هسته‌ای هنگامی رخ می‌دهد که هسته‌های هم جهت میدان اعمال شده، انرژی جذب کرده و جهت اسپین خود را نسبت به آن میدان تغییر دهند، یعنی هنگامی که فرکانس میدان الکتریکی نوسانی تابش ورودی که در محدوده امواج رادیویی است کاملاً با فرکانس میدان الکتریکی تولید شده از هسته برابری کند، دو میدان جفت (ادغام) شده و انرژی تابش ورودی به هسته منتقل و موجب تغییر اسپین می‌شود. این عمل به رزونانس موسوم است و در این هنگام گفته می‌شود که آن هسته با موج الکترومغناطیس ورودی در رزونانس است. در واقع،

ناشی می‌شود و به تکانه زاویه‌ای ذاتی هسته اشاره دارد که می‌توان آن را به‌عنوان هسته‌ای در نظر گرفت که حول محور خود می‌چرخد. مقادیر اسپین هسته‌ای کوانتیزه است، به این معنی که یک هسته می‌تواند مقادیر گسسته خاصی را که توسط تعداد پروتون‌ها و نوترون‌های هسته تعیین می‌شود، داشته باشد.

هسته‌هایی با تعداد فرد پروتون یا نوترون، دارای اسپین هسته‌ای غیر صفر هستند؛ در حالی که در هسته‌هایی با تعداد زوج پروتون یا نوترون اسپین هسته‌ای صفر است. اسپین‌های هسته‌ای اتم‌های خاص می‌توانند از طریق طیف‌سنجی رزونانس هسته با یک میدان مغناطیسی خارجی تعامل کنند. همین مساله را در مورد جهت‌گیری هسته پروتون در میدان مغناطیسی در شکل (۳) توضیح می‌دهیم:

یک هسته پروتون، ذره‌ای باردار و متحرک است که میدان مغناطیسی تولید می‌کند؛ بنابراین، یک هسته پروتون دارای گشتاور مغناطیسی است که به‌وسیله بار و اسپین آن تولید می‌شود. یک هسته پروتون می‌تواند اسپینی (چرخشی) موافق جهت عقربه‌های ساعت $+1/2$ و یا مخالف عقربه‌های ساعت $-1/2$ داشته باشد؛ در این دو حالت، گشتاورهای مغناطیسی هسته در دو جهت مخالف هستند [۱ و ۸].



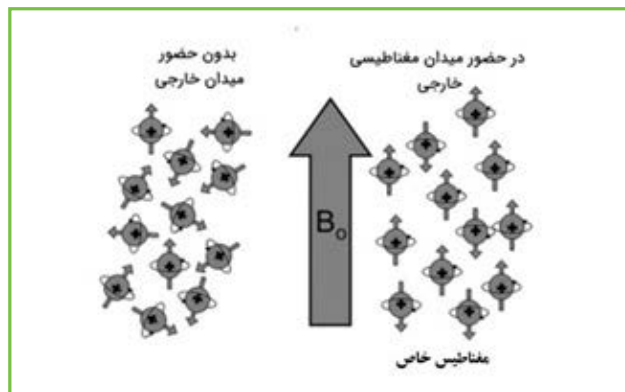
شکل (۳): جهت‌گیری هسته پروتون در میدان مغناطیسی [۱ و ۹].

وقتی پروتون در یک میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرد، علاوه‌بر حرکت اسپینی، شروع به حرکت تقدیمی نموده و انرژی جذب می‌کند. حرکت تقدیمی به معنی جابجایی تدریجی راستای محور چرخش زمین یا هر جسم چرخان که مخروطی فرضی را در فضا ایجاد می‌کند، است؛ این پدیده شبیه آن چیزی است که در یک فرفره مشاهده می‌شود؛ یک فرفره که در حال چرخش حول محورش است را در نظر بگیرید؛ نیروی جاذبه تلاش می‌کند تا قسمت بالای فرفره را به سمت پایین تا جایی که فرفره سقوط کند، بکشد. تاثیر این دو نیرو سبب می‌شود فرفره از محور چرخش خود منحرف شود. همین اتفاق در حرکت تقدیمی هسته‌ای نیز رخ می‌دهد. پروتون‌هایی وجود

جهت‌گیری کردن هسته‌ها نسبت به میدان مغناطیسی اعمال شده و تابیدن فرکانس رادیویی به آنها که سبب برانگیختن آنها به انتقال ترازهای مجاز انرژی می‌شود؛ در این فرآیند، انرژی فرکانس رادیویی جذب شده و حالت رزونانسی ایجاد می‌شود و منحنی تغییرات شدت پیک‌های جذبی بر حسب فرکانس آنها طیف (NMR) را ایجاد می‌کند. به عبارت ساده‌تر، می‌توانیم این طور بیان کنیم که طیف‌سنجی (NMR) هنگامی رخ می‌دهد که هسته‌های هم جهت میدان اعمال شده انرژی جذب کرده و جهت اسپین خود را نسبت به آن میدان تغییر دهند [۱ و ۶].

تئوری دستگاه

هسته‌های مغناطیسی در خارج از میدان مغناطیسی به‌صورت تصادفی جهت‌گیری می‌کنند اما هنگامی که در یک میدان مغناطیسی قرار می‌گیرند مانند مغناطیس‌های میله‌ای رفتار می‌کنند و نظیر سوزن قطب‌نما به همسو شدن با جهت میدان، گرایش دارند؛ اما برخلاف مغناطیس‌های میله‌ای و سوزنی قطب‌نما که همواره به حالت پایدار، با میدان همسو می‌شوند، هسته‌های مغناطیسی محدودیت‌های کوانتومی دارند که به دو جهت‌گیری مختلف مجاز - همسو با میدان یا ناهمسو با میدان منجر می‌شود که این دو جهت‌گیری، انرژی‌های متفاوتی دارند و انرژی موقعیت همسو نسبت به ناهمسو کمتر است. همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، بدون میدان مغناطیسی خارجی، پروتون‌های هیدروژن به‌طور تصادفی جهت‌گیری می‌کنند و هنگامی که پروتون‌ها در یک میدان مغناطیسی قوی قرار می‌گیرند، یک مغناطیس خالص به موازات میدان مغناطیسی تولید می‌شود [۱ و ۷].



شکل (۲): جهت‌گیری هسته‌های مغناطیسی در داخل و خارج میدان مغناطیسی [۱].

اسپین هسته‌ای یک ویژگی کوانتومی هسته‌ای اتمی است که از حرکت جمعی پروتون‌ها و نوترون‌ها در داخل هسته

انواع طیف‌سنج‌های آنالیز رزونانس مغناطیسی هسته

◆ موج پیوسته^{۱۱}

به‌طور کلی، دستگاه‌هایی که در گذشته مورد استفاده قرار می‌گرفت از نوع موج پیوسته بودند که براساس تهییج گونه‌به‌گونه به مطالعه هسته‌های ایزوتوپ پرداخته و مشابه روش‌های جذبی عمل می‌کردند؛ یعنی سیگنال جذب نمونه از یک منبع که در گستره فرکانس رادیویی آنالیز می‌شود، ثبت می‌شد. در بعضی دستگاه‌های موج پیوسته ممکن است فرکانس منبع ثابت داشته باشد ولی قدرت میدان، متغیر باشد. طیف‌های ثبت شده با این نوع طیف‌سنج آنالیز (NMR) از نوع طیف قلمرو فرکانس^{۱۲} و تغییر جابجایی شیمیایی پیک‌ها ناشی از تفاوت فرکانسی کم پروتون‌های هم‌ارز موجود در استاندارد شاهد تترا متیل سیلان^{۱۳} مورد استفاده در طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته نسبت به سایر پروتون‌های موجود در نمونه است.

◆ تبدیل فوریه یا پالسی^{۱۴}

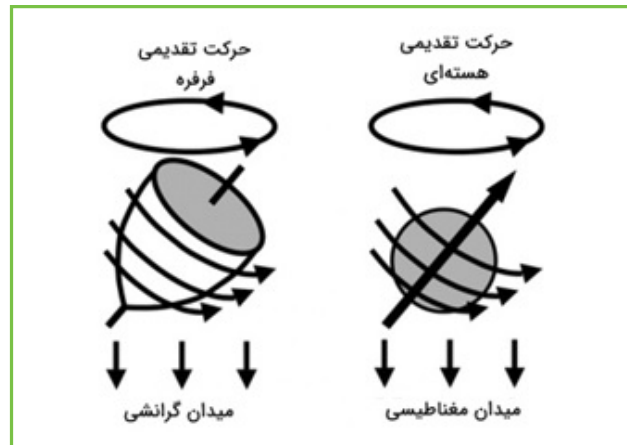
بیشتر دستگاه‌های امروزی با طیف‌سنج‌های تبدیل فوریه پالسی یا تپشی کار می‌کنند. این دستگاه‌های اسپکتروسکوپی مجهز به مگنت‌های ابر رسانا هستند. در این روش، از یک انرژی قدرتمند ولی کوتاه به نام تپ (پالس) استفاده می‌شود (شکل (۶)).

قدرت پالس اعمالی به صورتی است که تمام هسته‌های مغناطیسی در مولکول را به شکل هم‌زمان تهییج می‌کند. برای ایجاد پالس، منبع مولد آنالیز (NMR) با انرژی بالا، به شکل سریع، روشن و خاموش می‌شود و پالس را تولید می‌کند که در بردارنده محدوده فرکانس‌ها بوده و مرکز آن، حدود فرکانس اصلی است [۱۱].

از آنجا که مولکول، حاوی هسته‌های بسیار مختلفی است؛ بنابراین، فرکانس‌های گوناگونی از اشعه الکترومغناطیس به‌طور هم‌زمان تابش می‌شود. این تابش، زوال القای آزاد^{۱۵} نامیده می‌شود. طیف‌های ثبت شده با این نوع طیف‌سنج از نوع طیف قلمرو زمانی^{۱۶} هستند.

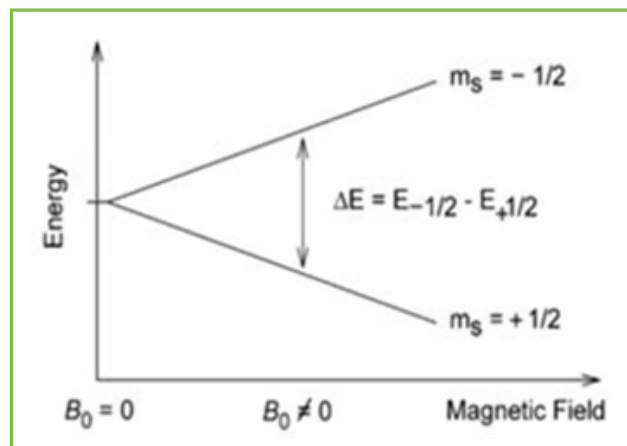
درنهایت، تمامی هسته‌ها انرژی تهییجی خود را از دست می‌دهند و شدت (FID) با گذشت زمان کم می‌شود. در واقع (FID) ترکیبی انطباق یافته از همه فرکانس‌های تابشی است و می‌تواند بسیار پیچیده باشد. برای تبدیل سیگنال پیچیده (FID) و به‌دست آوردن فرکانس‌های مفرد مربوط به هسته‌های گوناگون و درنهایت، ارائه طیف رزونانس مغناطیسی هسته تبدیل فوریه^{۱۷}، به‌طور معمول از روش ریاضی آنالیز تبدیل فوریه (FT) استفاده می‌شود [۱ و ۳].

دارند که در حال چرخش هستند و مانند آهنرباهای کوچک عمل می‌کنند. اگر این پروتون‌های در حال چرخش را در یک میدان مغناطیسی قوی قرار دهیم نیروی حاصل از میدان مغناطیسی با پروتون‌های در حال چرخش برهم‌کنش می‌کنند و منجر به حرکت تقدیمی پروتون‌ها می‌شوند و این موضوع در شکل (۴) نمایش داده شده است. حرکت تقدیمی یک فریره و حرکت تقدیمی هسته‌ای از این نظر مشابه هستند که یک نیروی خارجی در یک جسم چرخان سبب انحراف محور چرخش می‌شود [۶].



شکل (۴): حرکت تقدیمی هسته‌ای و حرکت تقدیمی فرفره [۶].

در طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته در غیاب میدان مغناطیسی خارجی تمام هسته‌های مغناطیسی دارای انرژی برابر هستند، هنگامی که میدان مغناطیسی خارجی اعمال می‌شود، جهت‌گیری‌های همسو و ناهمسو با میدان مغناطیسی خارجی به انرژی‌های متفاوتی مربوط خواهند شد. همان‌طور که در شکل (۵) اشاره شده است، هسته پروتون با اسپین هسته‌ای $1/2$ دارای دو تراز انرژی $1/2$ و $-1/2$ است که در عدم حضور میدان مغناطیسی، تمامی حالات اسپین هسته پروتون سطح انرژی یکسانی دارند اما در حضور میدان مغناطیسی، انرژی حالات اسپین یکسان نخواهد بود.



شکل (۵): شکافتگی ترازهای انرژی [۱۰].

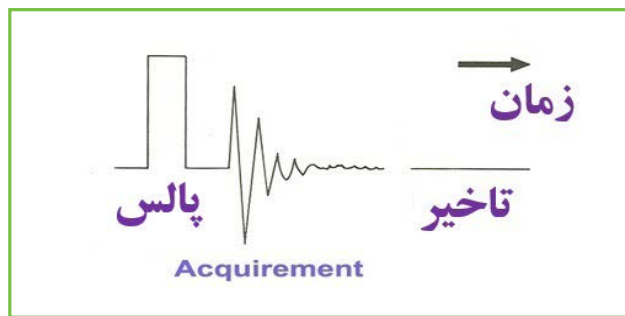
موجود ارزیابی می‌شوند. دانسیته ابر الکترونی اطراف یک هسته خاص تابعی از محیط اطراف هسته است. به‌عنوان مثال، الکترونگاتیویته گروه‌های شیمیایی که به هسته مورد نظر متصل هستند، می‌توانند در تعیین دانسیته ابر الکترونی آن هسته موثر باشند؛ هر چه الکترونگاتیویته بیشتر باشد، الکترون‌ها را بیشتر به سمت خود کشیده و از هسته دور می‌کنند؛ در نتیجه، پوشش هسته کمتر شده و قدرت میدان به کار رفته افزایش می‌یابد و یک جابجایی طیفی در فرکانس بالاتر رخ می‌دهد. تغییرات محل خطوط رزونانسی یک هسته را بر حسب موقعیت شیمیایی آن، جابجایی شیمیایی نامگذاری می‌کنند که نشان‌دهنده محیط شیمیایی اطراف هسته است و طیف‌های حاصل از این طیف‌سنجی بیشتر با توجه به جابجایی شیمیایی بر حسب (ppm) گزارش می‌شوند و عواملی مانند اثر القایی، اثر هیپرید شدن و پیوند هیدروژنی بر جابجایی شیمیایی تاثیرگذار هستند [۱۰ تا ۱۲].

شکافتگی اسپین - اسپین^{۲۲}

در طیف‌های (NMR) پیک‌های جذبی پروتون‌های مجاور با اثر متقابل پروتون‌های مجاور چند شاخه می‌شوند که تعداد این شاخه‌ها برابر با $n+1$ (n تعداد پروتون‌های مجاور) است؛ این عمل را جفت شدن (شکافتگی) اسپین - اسپین می‌نامند که فقط بین پروتون کربن‌های همسایه مانند $(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ صورت می‌گیرد. قدرت تفکیک دستگاه مهم‌ترین عامل در جداسازی پیک‌ها و مشاهده الگوی شکافتگی است. فاصله شاخه‌ها از یکدیگر مقدار ثابتی است که آن را ثابت جفت شدن (J) می‌نامند که این مقدار بین (۰-۱۵) هرتز است و به شدت میدان آهن‌ربایی اعمالی بستگی ندارد؛ در نتیجه، این مقدار برخلاف جابجایی شیمیایی با تغییر میدان اعمالی، همیشه ثابت می‌ماند [۸].

طیف (H-NMR)

طیف‌های (H-NMR) را می‌توان برای شناسایی انواع پروتون‌های موجود در نمونه مورد نظر و همچنین تعیین تعداد پروتون‌های تشکیل دهنده هر پیک از طریق اندازه‌گیری سطح زیر هر پیک به کار برد. جابجایی شیمیایی هر یک از پروتون‌ها همان‌طور که در جدول (۱) اشاره شده‌است با توجه به نوع پروتون متفاوت و در محدوده (۰-۱۶) ppm است.



شکل (۶): توالی تپ (FT-NMR) [۳].

فرآیند آسایش^{۱۸}

به‌طور کلی، در طیف‌سنجی با دو نوع فرآیند آسایش برخورد داریم:

۱. فرآیند آسایش اسپین - شبکه یا طولی^{۱۹}
 ۲. فرآیند آسایش اسپین - اسپین یا عرضی^{۲۰}
- فرآیندهای آسایش اسپین - شبکه، فرآیندهایی هستند که در جهت میدان رخ می‌دهند. اسپین‌ها، انرژی خود را از طریق انتقال به محیط اطراف (یعنی شبکه) به‌صورت انرژی حرارتی از دست می‌دهند. درنهایت، انرژی از دست رفته، محیط اطراف را گرم می‌کند؛ زمان آسایش اسپین - شبکه (T_1) نشانگر سرعت این فرآیند است.

چندین فرآیند درون مولکولی و بین مولکولی در آسایش اسپین - شبکه دخیل هستند. سهم اصلی در این فرآیند را برهم‌کنش دو قطبی - دو قطبی بر عهده دارد. اسپین یک هسته برانگیخته با اسپین‌های دیگر هسته‌های مغناطیسی که در همان مولکول وجود دارند و یا در مولکول‌های مجاور هستند، برهم‌کنش می‌کنند. این برهم‌کنش‌ها می‌توانند موجب انتقالات اسپین هسته‌ای و تبادل‌ها شوند و درنهایت، سیستم به تعادل بولتزمن آسایش می‌کند.

فرآیند آسایش اسپین - اسپین یا عرضی فرآیندهایی هستند که در صفحه عمود بر جهت میدان (همان صفحه‌ای) که سیگنال شناسایی می‌شود، رخ می‌دهد. آسایش اسپین - اسپین، انرژی سیستم اسپینی را تغییر نمی‌دهد. این فرآیند را بیشتر به‌عنوان یک فرآیند آنتروپی تشریح می‌کنند. زمان آسایش اسپین - اسپین (T_2) نشانگر سرعت این فرآیند است [۵ تا ۱۱].

جابجایی شیمیایی

در آزمون (NMR)، هسته‌ها به‌صورت تابعی از فرکانس و شدت سیگنال‌ها با توجه به تعداد هسته‌های

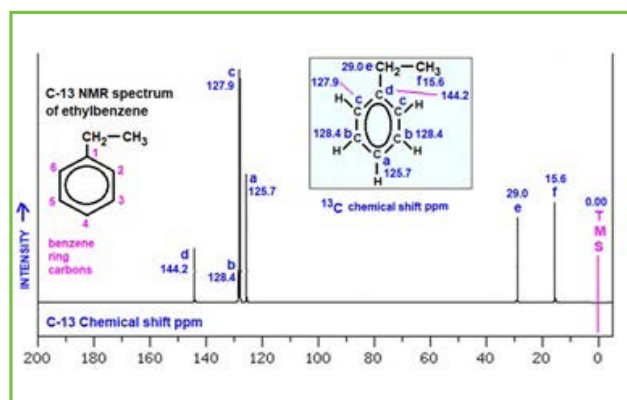
کربنی یک مولکول فراهم می‌سازد. جابجایی شیمیایی هر یک از کربن‌ها همان‌طور که در جدول (۲) اشاره شده‌است با توجه به نوع کربن متفاوت و در محدوده (۰-۲۵۰) ppm است [۱۴].

جدول (۲): جابجایی شیمیایی کربن [۱۵].

نوع کربن	جابه جایی شیمیایی (PPM)	نوع کربن	جابه جایی شیمیایی (PPM)
R-CH ₃	۰-۲۵	R-C=C	۸۰-۱۵۰
R-CH ₂	۱۵-۵۵	C ₆ H ₆	۱۱۰-۱۷۰
R-CH	۲۵-۵۵	R-C(=O)OR	۱۶۵-۱۷۵
R-C-R	۳۰-۴۰	R-C(=O)OH	۱۷۵-۱۸۵
R-C-X (X: Cl, Br or N)	۱۰-۶۵	R-C(=O)H	۱۹۰-۲۰۰
R-C-O	۵۰-۹۰	R-C(=O)R	۲۰۰-۲۴۰
R-C≡	۷۰-۹۰		

در شکل (۸) به طیف C-NMR اتیل بنزن اشاره شده‌است که جابجایی شیمیایی ۱۲۵/۷ ppm مربوط به اتم کربن حلقه بنزن شماره (a) ۴ و جابجایی شیمیایی ۱۲۸/۴ ppm مربوط به اتم‌های کربن حلقه بنزن شماره (b) ۳/۵ که هر دو در یک محیط شیمیایی قرار دارند و جابجایی شیمیایی ۱۲۷/۹ ppm مربوط به اتم‌های کربن حلقه بنزن شماره (c) ۲/۶ و جابجایی شیمیایی ۱۴۴/۲ ppm مربوط به اتم کربن حلقه بنزن شماره (d) ۱ است که با اتصال به گروه آلکیل تغییر شیمیایی قابل توجهی نسبت به اتم‌های کربن حلقه بنزن شماره ۲ تا ۶ نشان می‌دهد.

همچنین جابجایی شیمیایی ۲۹ ppm مربوط به اتم کربن CH₂(e) زنجیر جانبی آلکیل و جابجایی شیمیایی ۱۵/۶ ppm مربوط به اتم کربن CH₃(f) زنجیر جانبی آلکیل است.

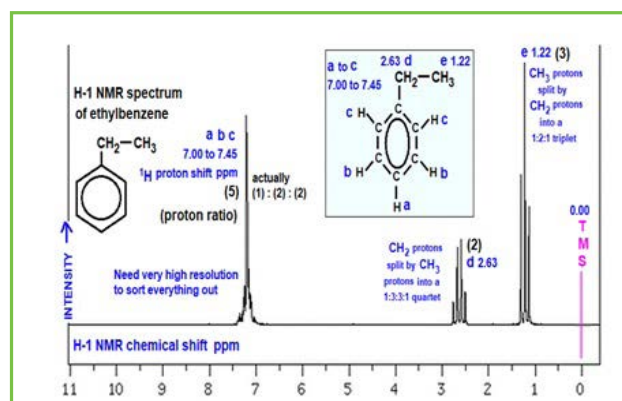


شکل (۸): طیف (C-NMR) اتیل بنزن [۱۴].

جدول (۱): جابجایی شیمیایی پروتون [۱۰].

نوع هیدروژن	جابه جایی شیمیایی (δ)	نوع هیدروژن	جابه جایی شیمیایی (δ)
(CH ₃) ₄ Si	(طبق تعریف) ۰	R-C(=O)CH ₃	۲/۷-۳/۹
CH ₃	۰/۸-۱	R-C(=O)CH ₂ R	۲/۱-۲/۷
CH ₂ R	۱/۲-۱/۴	RCH ₂ I	۲/۱-۳/۳
CH	۱/۲-۱/۷	RCH ₂ Br	۲/۲-۳/۶
C=C=CRCH ₂	۱/۶-۲/۶	RCH ₂ Cl	۲/۶-۳/۸
C≡CH	۲-۳	RCH ₂ F	۲/۲-۲/۵
CH ₃	۲/۲-۲/۵	ArOH	۲/۵-۲/۷
CH ₂ R	۲/۳-۲/۸	R ₂ C=CH ₂	۲/۶-۵
DH	۰/۵-۰/۶	R ₂ C=CHR	۵-۵/۷
CH ₂ OH	۳/۴-۴	ArH	۶/۵-۸/۵
CH ₂ OR	۳/۳-۴	RCH	۱/۵-۱/۱
NH ₂	۰/۵-۵	RCOH	۱-۱۳
CH ₃	۲/۱-۲/۳		
CH ₂ R	۲/۲-۲/۶		

در شکل (۷) به طیف H-NMR اتیل بنزن اشاره شده‌است که جابجایی شیمیایی ۷/۴۵ تا ۷ ppm مربوط به اتم‌های کربن حلقه بنزن شماره‌های (c تا a) ۴ و ۲=۶ و ۳=۵ است و مشابهت‌های جابجایی‌های شیمیایی به دلیل قرار گرفتن پنج پروتون حلقه بنزن اتیل بنزن در یک محیط شیمیایی بسیار مشابه است. همچنین جابجایی شیمیایی ۲/۶۳ ppm مربوط به پروتون‌های گروه CH₂(d) و جابجایی شیمیایی ۱/۲۲ ppm مربوط به گروه CH₃(e) است.

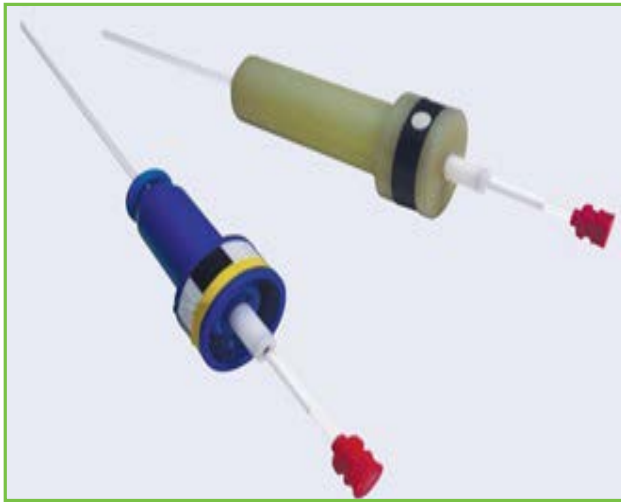


شکل (۷): طیف (H-NMR) اتیل بنزن [۱۳].

طیف (C-NMR)

طیف‌های (C-NMR) را می‌توان برای تعیین تعداد کربن‌های نامعادل و نیز تشخیص انواع کربن (متیل، متیلن، آروماتیک، کربونیل و غیره) موجود در یک ترکیب به کار برد. بنابراین، (C-NMR) به‌طور مستقیم اطلاعاتی در مورد اسکلت

♦ قرار دادن لوله حاوی نمونه و حلال در داخل اسپینر (مطابق شکل (۱۰)) [۱۰ تا ۱۷].



شکل (۱۰): قرار گرفتن لوله (NMR) در داخل اسپینر [۱۰].

اجزای دستگاه طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته

♦ آهن‌ربا یا مگنت

مهم‌ترین بخش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته آهن‌ربا است؛ چرا که حساسیت و قدرت تفکیک طیف‌سنج به کیفیت آن وابسته است و با افزایش قدرت میدان مغناطیسی، حساسیت افزایش می‌یابد. میدان مغناطیسی القایی ایجاد شده باید محیطی همگن، پایدار و تکرارپذیر برای نمونه ایجاد کند. مگنت‌های به کار رفته در این طیف‌سنج به صورت آهن‌ربای دائمی و الکترومغناطیسی و ابررسانا و به شکل سیم‌پیچ هستند (شکل (۱۲)).

امروزه از مگنت‌های ابررسانا^{۲۳} برای تولید میدان مغناطیسی تا (۱۴) تسلا استفاده می‌شود؛ این مگنت‌ها مغناطیس‌های سلونوئیدی واقع در هلیوم مایع در دمای (۲۶۹-) درجه سانتیگراد هستند. همان‌طور که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود به‌منظور کاهش میزان تبخیر هلیوم از یک سیستم سرمایشی کارآمد، شامل ظرف‌های دوئر (دو جداره) نقره در پوشش نیتروژن مایع استفاده شده‌است که به‌صورت هفتگی تزریق نیتروژن مایع و درنهایت، شارژ هلیوم مایع به‌صورت سالانه انجام می‌شود [۱ تا ۱۸].

حلال‌های مورد استفاده در آنالیز (NMR)

حلال‌های مورد استفاده در آنالیز طبیعتاً نباید پروتون داشته باشند زیرا پروتون حلال به‌صورت پیک بلند در طیف ظاهر می‌شود و با پیک نمونه مورد آنالیز تداخل ایجاد می‌کند (نمونه‌ای از حلال دوتره قابل استفاده در آنالیز NMR در شکل (۹) آورده شده‌است).

مشخصات حلال مورد استفاده در آنالیز (NMR) عبارتند از:

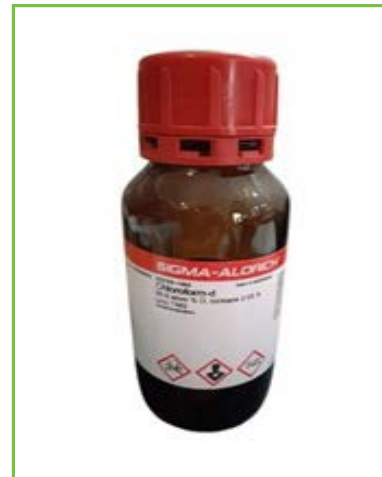
۱. دوتره باشد (CDCl_3 - DMSO-d_6 - Methanol-d_4 - D_2O);

۲. غیر ویسکوز باشد؛

۳. قابلیت حل کردن نمونه را داشته باشد؛

۴. هیچ پیکی در ناحیه طیفی مورد بررسی نداشته باشد

[۱ تا ۵].



شکل (۹): حلال کلروفرم دوتره مورد استفاده در آنالیز (NMR) [۱۶].

نکات مورد نظر در آماده‌سازی نمونه

هنگام آماده‌سازی نمونه به‌منظور آنالیز، نکات ذیل را توجه داشته باشید:

♦ خالص و خشک بودن نمونه مورد سنجش در (NMR)؛

♦ میزان نمونه مورد سنجش در حد صدم گرم در

(H-NMR) و دهم گرم در (C-NMR)؛

♦ مقدار حلال مورد استفاده در حد (۴-۶) ml؛

♦ استفاده از لوله‌های خشک و تمیز با قطر بیرونی ۵ml

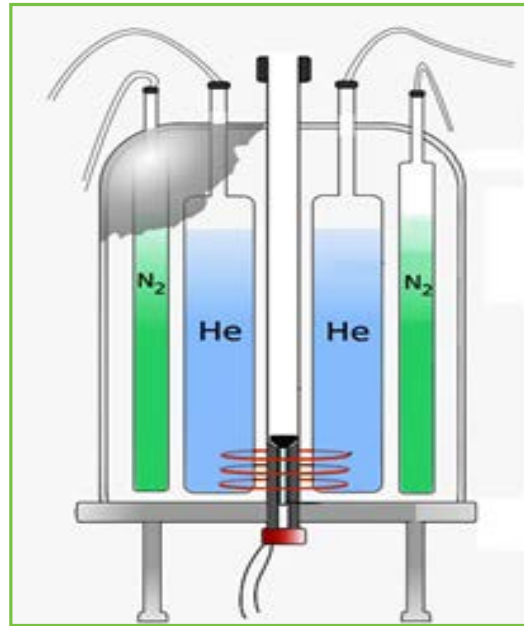
برای جلوگیری از آلوده شدن نمونه؛

♦ انحلال کامل نمونه در حلال و عدم ایجاد رسوب؛

می‌شود. منبع لازم است همواره فرکانس ثابتی منتشر کند و برای آنالیزهای با تفکیک بالا نیز قابل استفاده باشد.

◆ جایگاه نمونه^{۲۴}

جایگاه نمونه، محفظه‌ای بین دو قطب آهن‌ربا است. سیم‌پیچ‌هایی در اطراف این محفظه و دو طرف آن قرار می‌گیرند که به ترتیب به‌عنوان گیرنده^{۲۵} و فرستنده^{۲۶} امواج رادیویی عمل می‌کنند (شکل ۱۲)).
گیرنده امواج رادیویی، فرکانس‌های رادیویی ساطع شده را در هنگام کم شدن انرژی هسته‌ها به سطح پایین‌تر تشخیص می‌دهد و فرستنده امواج رادیویی در راستای محور (X)، وظیفه فرستادن امواج رادیویی را به عهده دارد و امواج رادیویی نشر شده از نمونه به این فرستنده می‌رسد.



شکل (۱۱): قرار گرفتن مغنت در داخل هلیوم مایع و پوشش نیتروژن مایع [۱].

◆ آشکارساز و ثبات

هنگامی که نمونه انرژی جذب کند، جهت‌گیری مجدد اسپین‌ها یک سیگنال فرکانس رادیویی را تولید می‌کند. سیگنال حاصل از هسته‌های در حال رزونانس با سیم‌پیچی که ظرف نمونه را احاطه کرده و عمود بر سیم‌پیچ منبع قرار دارد، آشکار می‌شود (شکل ۱۲)).

قسمت‌های جانبی دستگاه عبارتند از:

◆ کنسول: قسمت الکترونیک دستگاه؛

◆ کمپرسور هوا: تنظیم‌کننده فشار هوا است و بالا و پایین

بردن نمونه را نیز بر عهده دارد؛

◆ یو پی اس: برای تامین برق در مواقعی که برق شهر

قطع است؛

◆ HPPR برای تنظیم بازه فرکانسی هسته مورد آنالیز به

کار می‌رود؛

◆ BSMS برای شیم نمودن^{۲۷} دستگاه و بیشینه مقدار

نمودن هموزنیتهی میدان مغناطیسی به کار می‌رود [۱۹].

نمای کلی از فضای آزمایشگاه شامل اسپکتروفوتومتر رزونانس مغناطیسی هسته (آهن‌ربا و بخش پروب) و بخش الکترونیکی (کنسول) و پردازش اطلاعات (ایستگاه کاری) در شکل (۱۳) مشاهده می‌شود.

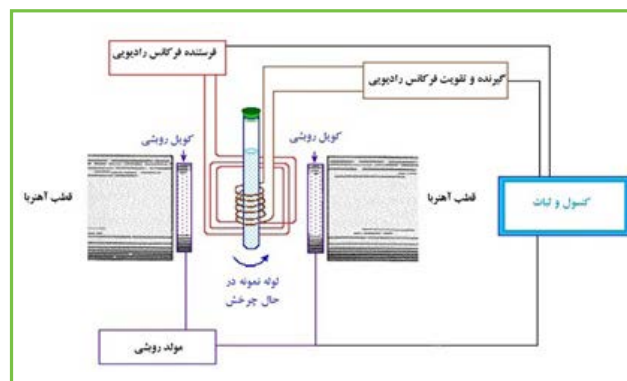
حساسیت و قدرت تفکیک دستگاه طیف‌سنجی NMR

به کیفیت آهن‌ربا وابسته است و با افزایش قدرت میدان مغناطیسی، حساسیت افزایش می‌یابد. میدان مغناطیسی القایی ایجاد شده باید محیطی همگن، پایدار و تکرارپذیر برای نمونه ایجاد کند.

نمونه در داخل لوله NMR با استفاده از اسپینر ثابت شده و توسط فشار هوا به داخل دستگاه و بخش پروب (جایگاه نمونه) فرستاده می‌شود (شکل ۱۰)).

◆ پیمایش گر میدان مغناطیسی

برای ایجاد یک میدان مغناطیسی که در یک محدوده کوچک خاصیت تناوبی داشته باشد، از یک جفت سیم‌پیچ (کویل‌های مغناطیسی) به صورت موازی با سطوح جریان استفاده می‌شود. در شکل (۱۲) تغییر میدان موثر (بدون از دست دادن همگنی) با ایجاد تغییر در جریان مستقیم میان این سیم‌پیچ‌ها که از قابلیت‌های این سیستم است، نشان داده شده است. گستره این تغییرات تا چند صد میلی‌گوس نیز می‌رسد.



شکل (۱۲): نمایی از رزونانس مغناطیسی هسته [۱۰].

◆ منبع رادیویی

تامین انرژی مورد نیاز برای تغییر جهت اسپین پروتون‌ها یا هسته‌های غیر پروتونی، با استفاده از منبع فرکانس رادیویی فراهم می‌شود. این فرکانس حاصل از منبع و انتقال آن به داخل جفت سیم‌پیچ، عمود بر مسیر میدان است که باعث قطبیدگی

جامد؛ (NMR)

- ♦ مطالعه سینتیکی واکنش‌ها و تعادل‌های ساختاری و شیمیایی؛
- ♦ تصویربرداری‌های پزشکی؛
- ♦ مطالعه ترمودینامیکی واکنش‌های مختلف [۲۱ تا ۲۳].

نکات مهم در مورد حفاظت از دستگاه

- ♦ تزریق یکبار در هفته ازت مایع به داخل دستگاه به منظور جلوگیری از تبخیر بیش از حد هلیوم مایع موجود در دستگاه که مگنت دستگاه داخل آن قرار دارد؛
- ♦ شارژ سالیانه هلیوم مایع؛
- ♦ جلوگیری از بالا رفتن درجه حرارت آزمایشگاه از ۲۵ درجه سانتیگراد.

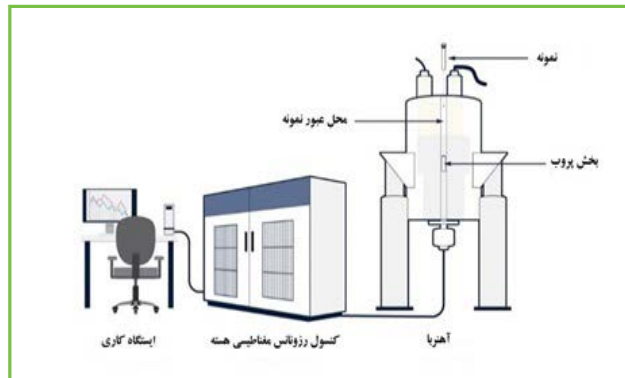
موارد ایمنی

- به دلیل فوق‌العاده مغناطیسی بودن منطقه آزمایشگاه رعایت نکات ایمنی لازم است، این موارد عبارتند از:
- ♦ ورود افرادی که دارای قلب مصنوعی هستند ممنوع است؛
- ♦ ورود افراد با اعضاء بدن مصنوعی ممنوع است؛
- ♦ ساعت و لوازم الکتریکی و الکترومکانیکی در معرض خطر هستند؛
- ♦ کارت اعتباری و تراشه‌های مغناطیسی مثل نوار و فلاپی و دیسک و یا هارد دیسک در معرض خطر هستند.

نتیجه‌گیری

طیف‌سنجی (NMR) برای شناسایی ساختار شیمیایی ترکیبات آلی و معدنی و تازه سنتز شده و همچنین تعیین تعداد و موقعیت اتم‌ها در یک مولکول به کار می‌رود. رزونانس مغناطیسی هسته هنگامی ایجاد می‌شود که یک هسته در حال چرخش در معرض تابش امواج رادیویی قرار گیرد و در حضور یک میدان مغناطیسی از یک جهت‌گیری با انرژی پایین‌تر به یک جهت‌گیری با انرژی بالاتر برانگیخته شود. انرژی مورد نیاز برای برانگیختگی، تحت تاثیر نوع و محیط پیرامون هسته تغییر می‌کند. عوامل مختلفی همچون جابجایی شیمیایی و شکافتگی اسپین - اسپین در طیف نهایی تاثیرگذار است.

بخش‌های الکترونیکی دستگاه در داخل کنسول قرار گرفته است. داده‌های حاصل از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته با کامپیوتر در ایستگاه کاری تجزیه و تحلیل و ثبت می‌شود.



شکل (۱۳): نمای کلی از آزمایشگاه رزونانس مغناطیسی هسته [۱۹].

مزایای آزمون

- از مزایای آزمون می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود:
- ♦ روشی بسیار قوی در آنالیز کیفی مواد است؛
- ♦ این روش آنالیز، تابش‌های مضر ندارد؛
- ♦ انعطاف‌پذیری بالایی برای مطالعه طیف وسیعی از مواد زیستی دارد [۲۰].

معایب آزمون

- معایب آزمون عبارتند از:
- ♦ کم بودن حساسیت، برای مطالعه نمونه‌هایی با غلظت کم کارایی ندارد؛
- ♦ روشی بسیار گران است و کار با آن نیاز به مهارت ویژه دارد؛
- ♦ تعمیر و نگهداری آن هزینه‌بر بوده و نیاز به زیرساخت‌های ویژه دارد [۱۷ و ۱۸].

کاربردهای آزمون

- ♦ آنالیزهای کیفی و شناسایی ساختار ترکیبات آلی و مواد شیمیایی با استفاده از (NMR) یک بُعدی؛
- ♦ مطالعه ساختار مولکول‌های پیچیده با استفاده از (NMR) دو بُعدی مانند (HMBC-HMQC-COSY)؛
- ♦ تعیین ساختار مولکولی ترکیبات جامد با استفاده از روش

پی‌نوشت

- | | | |
|-------------------------------------|---|-----------------------------|
| 1. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) | 9. Beta Nuclear Magnetic | 18. Relaxation |
| 2. Chemical Shift | 10. Tesla | 19. Spin-lattice Relaxation |
| 3. MHz | 11. Continuous Wave (CW) | 20. Spin-Spin Relaxation |
| 4. Magnetic Resonance Imaging (MRI) | 12. Frequency Domain | 21. Parts Per Million |
| 5. Felix Bloch | 13. Tetra methyl silane (TMS) | 22. Spin-Spin Coupling |
| 6. Stanford University | 14. Pulsed or Fourier transform | 23. Superconducting |
| 7. Edward Mills Purcell | 15. Free Induction Decay (FID) | 24. Probe |
| 8. Harvard University | 16. Time Domain | 25. Receiver Coil |
| | 17. Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance (FT-NMR) | 26. Transmitter Coil |
| | | 27. Shim Operation |

مراجع

- [1] Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JR. Introduction to Spectroscopy: Brooks/Cole; 2009.
- [2] Jonas E, Kuhn S, Schlörer N. Prediction of chemical shift in NMR: A review. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2022;60(11):1021-31.
- [3] Jacobsen NE. *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*: Wiley; 2007.
- [4] Yao L. Bruker 300 MHz NMR Spectrometer wikimedia; 19 May 2011 [Available from: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bruker_300_MHz_NMR_Spectrometer.jpg#/media/File:Bruker_300_MHz_NMR_Spectrometer.jpg].
- [5] Kemp W. *NMR in Chemistry: A Multinuclear Introduction*: MacMillan; 1988.
- [6] Keypoor.H, Zebarjadiyan.MH, *NMR Principles and Techniques*, first edition, Boalisina University, Hamedan, 1394.
- [7] Valori A, Nicot B. A review of 60 years of NMR wettability. *Petrophysics*. 2019;60(02):255-63.
- [8] Edrisi. M, *classical and instrumental methods of chemical Analysis*, first edition, Amirkabir university, Tehran, 1387.
- [9] Hore PJ. *Nuclear magnetic resonance*: Oxford University Press, USA; 2015.
- [10] Günther H. *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*: Wiley; 1995.
- [11] Wong KC. *Review of NMR spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry*. ACS Publications; 2014.
- [12] de Graaf RA. *In Vivo NMR Spectroscopy: Principles and Techniques*: Wiley; 2013.
- [13] brown P. *Advanced Level Organic Chemistry 2020* [Available from: <https://www.docbrown.info/page06/spectra/ethylbenzene-nmr1h.htm>].
- [14] Claridge TDW. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*: Elsevier Science; 2009.
- [15] Walker M, Potsdam S. *Organic Chemistry 1: An Open Textbook*: SUNY OER Services, A Division of SUNY Press; 2018.
- [16] Deuteriochloroform [Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/GB/en/search/chloroform-d?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=Chloroform-d&type=product>].
- [17] Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Principles of Instrumental Analysis*: Cengage Learning; 2017.
- [18] Blümich B. Introduction to compact NMR: A review of methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2016;83:2-11.
- [19] Rahman A, Choudhary MI. *Applications of NMR Spectroscopy: Volume 1*: Elsevier Science; 2015.
- [20] Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Principles of Instrumental Analysis*: Cengage Learning Asia Pte Limited; 2018.
- [21] Friebolin H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*: Wiley; 2010.
- [22] Reif B, Ashbrook SE, Emsley L, Hong M. *Solid-state NMR spectroscopy*. *Nature Reviews Methods Primers*. 2021;1(1):2.
- [23] Marion D. An introduction to biological NMR spectroscopy. *Molecular & Cellular Proteomics*. 2013;12(11):3006-25.

Author

Shima Shakouri^{1*}

*shimashakouriasl@yahoo.com

1. Science and Research Islamic Azad University

Introduction to Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Abstract

Nuclear magnetic resonance analysis is the most widely used spectroscopic method to detect the structure of organic and inorganic molecules. Nuclear magnetic resonance is a physical phenomenon based on quantum mechanics. In the presence of a strong magnetic field, the energy of the nuclei of certain elements is split into two or more quantized levels due to the magnetic properties of these particles. Electrons act similarly to the nucleus. The transitions between the resulting magnetically induced energy levels can be done by absorbing electromagnetic radiation with the appropriate frequency, just like the electron transitions that are done by absorbing ultraviolet or visible radiation. Nowadays, this spectroscopic method is used both for quantitative applications and for the qualitative identification of molecules and determining the structure of various organic, organic-inorganic-polymeric and pharmaceutical compounds.

Keywords

Nuclear magnetic resonance, Chemical shift, Spectroscopy NMR.



Effect of Additives on the Tribological Properties of Various Greases



Introduction to nuclear magnetic resonance spectroscopy



Determination of density, relative density, or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method.



Direct Determination of Selenium and other Trace Elements in Serum Samples by ICP-MS



Hydroxyapatite as a new strengthening material in the strengthening of ancient bones



Audi standard test: a technique for evaluating the materials and materials used in the reservoirs and display cases of historical and cultural