

НАУЧНО - ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

19/xii-79

ISSN 0371-957X

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИХ
ИЗМЕРЕНИЙ**

ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

Выпуск 234 (294)





111

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
"ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА"



**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИХ
ИЗМЕРЕНИЙ**

ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

Выпуск 234 (294)

Под редакцией Б. В. Семакова



ЛЕНИНГРАД
"ЭНЕРГИЯ"
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1979

Б
627.9
м

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Ю.В. Тарбеев (председатель), Н.В. Студенцов (зам. председа-
теля), Г.А. Митурчук (секретарь), Н.Н. Александрова,
И.И. Куренков, Е.Д. Колтик, Н.В. Кондратьев, К.А. Краснов,
О.А. Мяздриков, Б.Н. Олейник, В.С. Пеллинец,
Т.Б. Рождественская, Л.А. Семенов, В.А. Славев, К.П. Широков,
И.Ф. Шишкин, М.Ф. Юдин

В связи с задачами улучшения качества топливной, химиче-
ской и других массовых видов продукции, повышения эффек-
тивности научных исследований и контроля окружающей среды
все большее значение приобретают спектральные методы физико-
химических измерений. Они необходимы для установления
состава и строения новых, синтезированных соединений, комп-
лексного определения большого числа различных примесей,
состава многокомпонентных смесей, анализа химических про-
цессов.

В сборнике рассматриваются вопросы повышения точности
измерений за счет градуировки спектрометров стандартными
образцами, аттестованными по составу, применения спектраль-
ных методов анализа для точных измерений изотопного состава
веществ, в частности, воды, кремния, криптона и других ве-
ществ, используемых при эталонных работах.

30104-141
И 051 (01)-79 без объявл. 2103000000

© Научно-производственное объединение
"Всесоюзный ордена Трудового Красного
Знамени научно-исследовательский ин-
ститут метрологии им. Д.И.Менделеева",
1979.

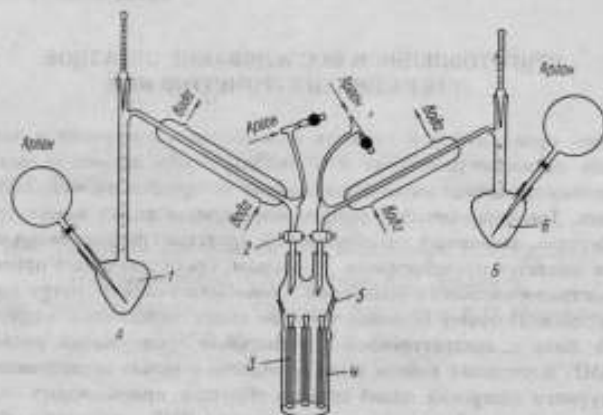
ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ РАДИОСПЕКТРОМЕТРОВ ЯМР

Единство, правильность и точность спектральных измерений и получаемых с помощью радиоспектрометров ЯМР аналитических данных о молекулах и молекулярных процессах во многом зависят от средств их метрологического обеспечения. Так, при самых высоких разрешениях вклад в регистрируемую ширину сигнала, зависящий от образца как средства градуировки и проверки, обычно не является пренебрежимо малым. Он ограничивает применимость средства метрологического обеспечения, приписывает спектрометру заниженные характеристики. Поэтому большое значение имеет определение ширины линии, связанной лишь с аппаратными искажениями проверяемых радиоспектрометров ЯМР. Настоящая работа была проведена с целью исследования причин неаппаратурного уширения линий спектра образцов, применяемых для проверки разрешающей способности радиоспектрометра ЯМР — наличия в образцовых веществах небольших количеств парамагнитных примесей и влияния их вязкости.

Исследовалась ширина спектра 30-процентного раствора ортодихлорбензола. В качестве растворителя использовались четыреххлористый углерод, хлороформ, циклогексан и гексан. Молекулярный кислород удалялся из образца тремя способами: пропусканием инертного газа, многократной дегазацией и методом химической добавки [1, 2]. Спектры снимались на приборе "Варниш" 100 МГц и РЯ 2305 60 МГц. При использовании первого метода для удаления кислорода в ампулы с образцовой смесью опускали до дна капилляр внутренним диаметром 1 мм, через который в течение 10 мин барбанировали спектрально чистый аргон. Смесей приготавливали по методике [3], однако в процессе очистки смеси от кислорода изменялась концентрация образца. Ширина спектра образцов, приготовленных таким методом, колебалась от 0,2 до 0,7 Гц. При дегазации смесь заливали в предварительно подготовленную ампулу [3], как и в первом случае, и последнюю припаивали к вакуумной системе. Данные, полученные путем многократной дегазации, показали, что основное количество растворенного кислорода выделяется при первой дегазации. Однако для полного удаления газов необходимо провести 15–20 циклов дегазации по схеме замораживание–размораживание. В качестве охлаждающего агента использовался жидкий азот. Этим методом был получен образец (в случае применения в качестве растворителя четыреххлористого углерода и циклогексана) с шириной линии 0,2 Гц и временем релаксации 70 с. Тот же результат был получен при применении простого и надежного химического метода удаления кислорода в запаянной ампуле. При этом количество реактива (фенилдиолхлорфосфина), связывающего кислород, берется с некоторым избытком (0,1 г), чтобы удалить не

только растворенный кислород, но и кислород, постепенно выделяющийся из стенок ампулы. Количество добавляемого вещества может не превышать 0,3–0,4%, т.е. находится за порогом чувствительности ЯМР-спектрометра.

Был разработан также микробоксовый метод получения образцов. Время релаксации образцов ацетальдегида при этом составляло 90 с, что свидетельствует о высокой степени очистки от парамагнитных примесей. На рисунке приводится установка, применяемая для получения образцов. Собранный установку прокачивали под вакуумом, затем стравляли аргоном. Операцию повторяли трижды. В предварительно охлажденную колбу 1 помещали ацетальдегид и медленно перегоняли его, используя для подогрева емкость с горячей водой (60°C). Перегонянный ацетальдегид собирали поочередно в ампулы 3. Затем



Установка для получения образцов

установку 4 отключали при помощи крана 2 и в колбу 6 заливали тетраметилсилан. Тетраметилсилан также медленно перегонили, добавляя в каждую ампулу по три капли. Во время всего опыта в установку подавался аргон для предупреждения попадания кислорода из воздуха. Последовательное заполнение ампул осуществлялось путем поворота шлифа 5 микробокса 4. Установка отличается высокой производительностью и простотой эксплуатации.

Таким образом, при приготовлении двухкомпонентных образцов рекомендуется пользоваться четвертым методом, а трехкомпонентных — вторым и третьим методами.

Была также получена зависимость ширины линии спектра ортодихлорбензола, растворенного в четыреххлористом углероде, от его концентрации. Образцы готовились по методике, используемой для стандартных образцов [3]. Проводилось 20 циклов дегазации. Была исследована ширина линии спектров 100-процентного дихлорбензола, а также 70- и 30-процентного раствора ортодихлорбензола в четыреххлористом углероде. Ширина линии спектра соответственно составила 0,3; 0,25 и 0,2 Гц. Из приведенных данных видно, что зависимость ширины линии от концентрации растворенного вещества имеет плавный характер. Это обусловлено тем, что с изменением концентрации изменяется время корреляции при сохранении ядерного диполь-дипольного механизма релаксации. Релаксация же, вызванная электронно-ядерным взаимодействием, как и при наличии парамагнитов, протекает значительно интенсивнее. Однако использовать чрезмерно разбавленные растворы нельзя, так как это требует увеличения

радиочастотного поля, что приводит к уширению линии за счет насыщения.

При исследовании зависимости ширины линии спектра 30-процентного раствора ортодихлорбензола от растворителя (четыреххлористый углерод, пентан) было отмечено, что при применении в качестве растворителя пентана и первого метода удаления кислорода получается образец с разрешающей способностью $2,5 \cdot 10^{-9}$, а в случае применения добавки фенилдихлорфосфина эта величина составляет $1,8 \cdot 10^{-9}$. При использовании в качестве растворителя четыреххлористого углерода образец, приготовленный вытеснением кислорода аргоном, имел разрешающую способность $5 \cdot 10^{-9}$. Полученные данные подтверждают вывод о том, что время спин-спиновой релаксации, определяющее ширину линии спектра, зависит от вязкости раствора. Так, повышение качества образца при применении пентана можно объяснить малой вязкостью раствора и легким удалением кислорода. Вторым методом были приготовлены образцы ортодихлорбензола со следующими константами спин-спиновой связи: $J_{AA'} = 7,449$; $J_{AB} = 8,018$; $J_{AB}' = 1,537$; $J_{BB}' = 0,330$ Гц; $1/2(\delta_A + \delta_B) = 7,207$; $(\delta_A - \delta_B) = 0,251$. Проводились также сравнения приготовленных во ВНИИМ образцов 1-го разряда с аналогичными зарубежными. При этом сравнивались значения констант молекул, полученных при обработке спектров, записанных на спектрометрах различных моделей от одинаковых образцов. Как показали результаты обработки спектров на ЭВМ, расхождения не превышают 0,01 Гц, что соответствует погрешности измерения, поддерживаемой на установке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandhu H.S., Lees J., Bloom M. Removal of Oxygen from methane and the use of Nuclear spin Relaxation to Measure Oxygen Concentration. — *Canad. J. Chem.* 1960, v 38.
2. Homes J., Dudley A.R., McWhinnie W.R., Removal of Oxygen from Samples used in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Spin-Lattice Relaxation Times. — *J. Chem. Soc. Chem. Comm. (D)*. 1973, v 23.
3. Малеева А.И., Семаков Б.В. Методика приготовления образцов для проверки ЯМР-спектрометров высокого разрешения. М., Изд-во стандартов, 1977.

Поступила в редакцию 23.06.1978 г.

УДК 681.785.554.089:(535.772:62-982)

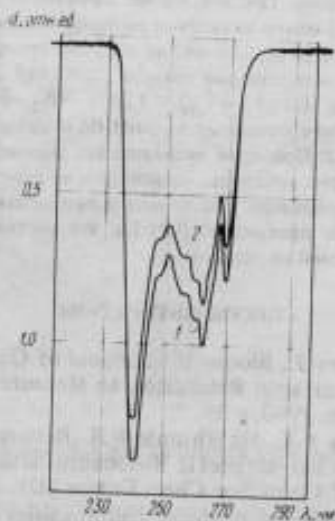
Б.В. Семаков, Т.В. Сирота

АНАЛИЗ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ С ВАКУУМНОЙ ОТКАЧКОЙ ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ РАДИОСПЕКТРОМЕТРОВ ЯМР ПО ИНТЕНСИВНОСТИ СИГНАЛОВ

Для оценки отношения сигнал-шум в ЯМР-спектрометрии используется 1-процентный раствор этилбензола в четыреххлористом углероде. По отношению интенсивности максимального сигнала в квартете СН-группы к шуму находят одну из основных характеристик ЯМР-спектрометра. Она определяет способность прибора регистрировать минимально обнаружимую концентрацию протонов и формирует масштаб шкалы интенсивности в единицах концентрации ядер.

В соответствии с требованиями методики приготовления образцов для проверки ЯМР-спектрометров высокого разрешения [1], концентрация этилбензола в четыреххлористом углероде должна составлять $1,00 \pm 0,05\%$. Однако принятые

в лабораторной практике вакуумирование (ряд циклов замораживание-размораживание) и продувка аргоном неизбежно приводят к изменению концентрации раствора вследствие различной упругости парарастворенного вещества и растворителя. Исследования показали, что интегральные интенсивности неоткачаных и дегазированных образцов отличаются друг от друга, что свидетельствует об изменении концентрации в процессе дегазации. В связи с этим было исследовано влияние процесса вакуумирования на приготовление образцов ЯМР-спектрометра и разработан способ определения концентрации веществ, содержащихся в образце. На аналитических весах марки АДВ-200 методом вакуумирования готовились 0,9; 1; 1,1 и 1,2-процентные растворы этилбензола



Зависимость концентрации 1-процентного этилбензола от оптической плотности в спектрах поглощения: 1 — до вакуумирования; 2 — после вакуумирования

в четыреххлористом углероде (по несколько образцов каждой концентрации). ЯМР-спектры указанных концентраций отличались разбросом интенсивности наибольшего пика в квартете СН-группы в пределах 3–5%. Все образцы имели время релаксации $\tau = 45 \pm 50$ с, что свидетельствует о достаточной очистке их от кислорода и других парамагнитных примесей. Концентрация этилбензола в образцах определялась по спектрам поглощения в области 230–290 нм, где расположена характерная полоса поглощения этилбензола [2] и в то же время отсутствует поглощение растворителя (четырёххлористого углерода) [3]. Спектры поглощения регистрировались спектрометром марки Perkin-Elmer M-402. Изменение концентрации этилбензола в образце в результате вакуумирования определяли по изменению оптической плотности в спектрах поглощения (см. рисунок). Относительная погрешность определения концентрации, обусловленная погрешностью измерения оптической плотности на спектрометре марки Perkin-Elmer M-402, составила $\Delta c/c = 1\%$. В зависимости от степени вакуумирования концентрации этилбензола в исследуемых образцах (см. таблицу) по сравнению

с первоначальной уменьшилась в среднем на 10%, т.е. стали значительно ниже концентрации, допускаемой методикой приготовления образца [1]. Таким образом, для получения раствора требуемой концентрации (1%) необходимо, чтобы в приготовленном для вакуумирования растворе концентрация этилбензола составляла 1,1%.

Поскольку условия вакуумирования трудно воспроизводимы, следует уточнить состав образца следующим образом. Вакуумируют две ампулы с 1,1-процентным раствором этилбензола, одна из них служит впоследствии для проверки ЯМР-спектрометра, другая делается съемной (соединяется с вакуумной установкой посредством шлифа). Определяя изменение концентрации вещества с помощью спектрофотометрического метода в процессе вакуумирования, его прекращают по достижении требуемой концентрации и достаточной дегазации.

Концентрация этилбензола в образце, %		Изменение концентрации в процессе вакуумирования c_2 , %
до вакуумирования c_1	после вакуумирования c_2	
$0,9 \pm 0,0002$	$0,81 \pm 0,01$	9
$1 \pm 0,0002$	$0,89 \pm 0,01$	11
$1,1 \pm 0,0002$	$1,01 \pm 0,01$	9,9
$1,2 \pm 0,0002$	$1,09 \pm 0,01$	11

Одновременное вакуумирование двух ампул дает возможность получить образец для проверки ЯМР-спектрометра со спектральной характеристикой и количественной оценкой содержащегося в нем вещества. Изложенный метод определения концентрации вещества используется для аттестации калибровочных образцов ЯМР-спектрометров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методика приготовления образцов для проверки ЯМР-спектрометров высокого разрешения. МИ 90-76. М., Изд-во стандартов, 1977.
2. Braude C. Dibenzyl and Stiloe Derivatives. Interaction between Unconjugated Chromophores. — J. Chem. Soc., 1949, v. 28, No. 6.
3. Штери Э., Тиммонс К. Электронная абсорбиционная спектроскопия в органической химии. М., Мир, 1971.

Поступила в редакцию 23.06.1978 г.

УДК 621.384.8.089.68

*Е.М. Зубарева, А.И. Малеева, Ю.С. Саркисов,
Ю.И. Трубяков, С.Я. Чуйкова*

ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ ХИМИЧЕСКИХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ

Масс-спектрометры необходимо градуировать и, вследствие их нестабильности, изменения чувствительности во времени и других причин, периодически проверять градуировку для оценки погрешности результатов измерения.

В табл. 1 приведены образцы, которые рекомендуется применять в качестве средств градуировки и проверки.

Создание образцов состава для химических масс-спектрометров связано с выбором ряда органических соединений определенной молекулярной композиции. Вещества, служащие для градуировки и метрологической проверки масс-спектрометров, должны удовлетворять следующим обязательным требованиям:

Таблица 1

Параметр	Вещество известного состава
Разрешающая способность	Смесь азот-окись углерода-н-бутан
Сходимость результатов измерения	Н-гексадиен
Чувствительность	Холестерин
Погрешность количественного анализа	Смеси углеводородов в заданных процентных отношениях
Порог чувствительности	Атмосферный аргон
Погрешности измерения относительной разности масс	Ксенон

они должны служить для градуировки шкалы интенсивности в диапазоне масс 28-120 а.е.м.; так как погрешность определения концентрации на химическом масс-спектрометре составляет 3%, то содержание примесей в исходных соединениях, используемых для приготовления градуировочных смесей, должно быть менее 0,2%; содержание соединений должно быть неизменным в течение срока, указанного в свидетельстве; образцы должны быть однородными по составу.

Таблица 2

Компоненты смеси, %	Номер смеси				
	1	2	3	4	5
Гексан	60	35	10	45	20
Октан	30	30	30	30	30
Нонан	10	35	60	25	50

Анализ показал, что смеси предельных углеводородов (гексан, октан, нонан) позволяют произвести все необходимые операции по градуировке приборов. Рекомендуемый диапазон концентраций таких смесей приведен в табл. 2.

В настоящее время ВНИИМ совместно с институтом химической физики АН СССР подготовлена рекомендация для JURAS по веществам, используемым для градуировки химических масс-спектрометров в интервале 28-120 а.е.м. Погрешность приготовления смесей складывается из погрешности, вызванной наличием примесей в исходных веществах, и погрешности весового метода. Чистота исходных продуктов проверялась методом ЯМР- и хромато-масс-спектро-

метрии. Для этих целей использовался хромато-масс-спектрометр MX 1323 и ЯМР-спектрометр РЯ-2305.

Суммарное содержание примесей в исходных веществах регистрировалось как отношение суммы интенсивностей пиков масс-спектра, принадлежащих примесям, к интенсивности основного компонента.

Если количество примесей в исходных веществах более 0,1% абс., то применяются стандартные методы химической очистки и фракционной перегонки. Так, например, гексан несколько раз нагревают с концентрированной серной кислотой, промывают водным раствором едкого натра, сушат хлористым кальцием и перегоняют. Октан и нонан очищают путем двойной перегонки. Во избежание загрязнений при перегонке стеклянные элементы собираются на шлифах. Перегонка ведется в токе аргона. Гексан перегоняют при атмосферном давлении, октан и толуол – под вакуумом. Установка для перегонки углеводородов состоит из колбы объемом 1 л, дефлегматора ($l=300-350$ мм), насадки Клийзена, холодильника, алонжа с "пауком" и приемников. Собранную установку проверяют на герметичность и заполняют аргоном. Затем в колбу на 2/3 объема заливают углеводород и включают масляную баню. Температура бани не должна превышать температуру кипения вещества более чем на 20–30°C. Вещество

Таблица 3

Компоненты смеси	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}
Гексан	68,5	1,3750	0,6593
Октан	124,5	1,3976	0,7025
Нонан	151,60; 40 ¹²	1,4053	0,7175

необходимо перегонять медленно, со скоростью 1 капля в секунду. Первая фракция содержит легколетучие примеси и собирается в отдельный приемник. При установлении постоянной температуры кипения в приемник собирают вторую фракцию, кипящую в узком интервале температур (1°C). После окончания перегонки в кубе остается приблизительно 50 мл вещества, обогащенного высококипящими примесями. Вторую фракцию перегоняют еще раз. Контроль за очисткой исходных веществ проводят масс-спектральным методом с предварительным разделением в хроматографической колонке. Порог чувствительности метода для всех примесей составляет $10^{-3}\%$ отн.

Процесс очистки контролируется также по изменению показателя преломления. Очистка считается законченной, когда суммарное содержание примесей составляет не более $0,1 \pm 0,01\%$. Физико-химические свойства очищенных веществ приведены в табл. 3. Данные табл. 3 хорошо согласуются с литературными [1, 2].

Далее из очищенных соединений методом последовательного взвешивания готовят градуировочные смеси (см. табл. 2). На аналитических весах с погрешностью 0,0002 г взвешивают плоскодонную колбу с притертой пробкой и в нее с помощью пипетки вносят рассчитанную навеску нонана. Величина навески определяется по разности весов пустой колбы и колбы с нонаном. В эту же колбу помещают рассчитанную навеску октана, а затем гексана. Навеска меньшего по содержанию компонента должна быть не менее 1 г. Приготовленную смесь перемешивают с помощью магнитной мешалки в течение 15 мин и разливают в ампулы из стекла "пирекс" по 1 мл в каждую. Ампулы предварительно промывают концентрированной хромовой смесью, затем водопроводной

водой до нейтральной реакции, несколько раз дистиллированной водой и высушивают в сушильных шкафах при температуре 100–120°C. Обычно применяют ампулы длиной 55–70 мм и диаметром 9–11 мм. Подготовленные ампулы со смесью закрывают ватным тампоном и помещают на 15 мин в стакан с мелко-раздробленным сухим льдом на 2/3 длины. Затем охлажденную ампулу, не вынимая из стакана, запаивают. Хранят образцы в темном месте при температуре 10–15°C.

Образцы состава для градуировки и периодической проверки химических масс-спектрометров 2-го и 3-го классов в настоящее время вводятся в Государственный реестр мер и измерительных приборов (раздел "Стандартные образцы").

С целью обеспечения широкого выпуска образцов химического состава для метрологического обеспечения масс-спектрометрических измерений разработана специальная установка. Введение ее в эксплуатацию обеспечит метрологический контроль химических масс-спектрометров не только при их выпуске, но и при эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М., Мир, 1976.
2. *Справочник химика*. Под ред. Б.П.Никольского, т. I. П.М.–Л., Химия, 1965.

Поступила в редакцию 23.06.1978 г.

УДК 533.74:543.42

Н.Ф. Волков, Ю.И. Трубицкий

О РЕШЕНИИ НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМ, СВЯЗАННЫХ С УТОЧНЕНИЕМ ЧИСЛА АВОГАДРО

Уточнение числа Авогадро связано с рядом проблем, решение которых требует предельных точностей измерений и самой совершенной технологии.

Существует несколько способов определения числа Авогадро. Один из них связан с предельно точным измерением магнитного момента протона в ядерных магнетонах и сводится к измерению отношения частоты ядерно-магнитного резонанса протона и его циклотронной частоты в одном и том же магнитном поле. При этом точность получаемого значения числа Авогадро зависит от точности определения гиромагнитного отношения протона и других констант, входящих в фундаментальные уравнения.

Рассмотрим некоторые этапы нахождения числа Авогадро. Согласно уравнению Брэгга

$$N_A = \frac{nA}{\rho a_0^3},$$

где n — число атомов со средней атомной массой A , г/моль, занимающих объем элементарной ячейки a_0^3 (см³); ρ — макроскопическая плотность кристалла (г/см³). Наиболее точное значение числа Авогадро, полученное в NBS (США), составляет $6,0220943 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, что свидетельствует о более чем 30-кратном уменьшении погрешности предыдущих прямых измерений.

В качестве объекта, на котором уточнялось число Авогадро, был выбран кремний высокой чистоты с высококачественной кристаллической решеткой.

Кремний является элементом 4-й группы таблицы Менделеева; удельная масса кристалла 25 г/см^3 , точка плавления $1415-1423^\circ\text{C}$. Он содержит три стабильных изотопа с атомными массами 28, 29 и 30. Энергия ионизации равна ($\text{Si}^{0+}\text{Si}^+$) 8,15; ($\text{Si}^++\text{Si}^{2+}$) 16,34; ($\text{Si}^{2++}\text{Si}^{3+}$) 45,13 эВ. Давление пара составляет $1 \cdot 10^{-1}$ ($7,6 \cdot 10^{-4}$) (1207°C); 1 ($7,6 \cdot 10^{-3}$) (1327°C); 10 ($7,6 \cdot 10^{-2}$) (1467°C); 100 ($7,6 \cdot 10^{-1}$) (1647°C); $1 \cdot 10^{-5}$ ($7,6 \cdot 10^2$) (2477°C) Па (мм рт. ст.). Теплота плавления 11,1 ккал/г-атом, теплота парообразования 71 ккал/г-атом. Кремний имеет трансцентрированную решетку типа алмаза с постоянной $5,43 \text{ \AA}$. Для проведения измерений требуется четыре-шесть совершенных кристаллов кремния массой не менее 150 г.

Хотя получение кристаллического кремния является освоенной задачей, получение кристаллов высокой химической чистоты и совершенной решетки (без дислокаций) представляет значительную сложность. Технология образования таких кристаллов заключается в следующем [1]. Кремний расплавляют в печах, затравочный материал размещают на стержне, который вращается в расплаве. Для создания условий непрерывного роста кристаллов подъем стержня осуществляют с определенной скоростью, регламентирующей диаметр получаемого кристалла. При этом используют ультразвуковую чистку, шлифовку и т.д. Для предотвращения попадания примесей применяют различные кислоты. Созданы установки [1] для контроля фронта кристаллизации, позволяющие устранять дефекты решетки уже в процессе выращивания кристалла. Получение бездефектных кристаллов возможно в среде инертных газов.

Для определения дефектности кристаллов пользуются микроскопией с интерференционными контрастами, покрывают кристаллы пленкой лития и измеряют удельное сопротивление кристалла. Дефектность кремния можно установить с помощью спектральных методов, в частности, по интенсивности ИК- и КР-спектров.

Особое внимание следует уделять химической чистоте "эталонного" кристалла кремния. Для этих целей чаще всего пользуются методом нейтронной активации, как наиболее чувствительным [2]. Примеси измеряются на сингилационном спектрометре после радиохимического отделения определяемых компонентов. Этим же методом определяют суммарное содержание углерода. Для измерения количества изолированных атомов углерода использовался метод ИК-спектрии. При этом оказалось, что содержание примесного углерода в два-три раза превышает содержание изолированного.

Как показали измерения, проведенные масс-спектрометрическим методом с лазерным сканирующим лучом, углерод распределяется неравномерно. На поверхности кристалла кремния могут находиться следы калия, кальция, магния, хлора, натрия и железа [18].

Для определения атомной массы кремния необходимо точно измерить его изотопный состав. Большинство работ проведено на масс-спектрометрах с ионизирующей электронной ударом. Основные закономерности распада металлоорганических соединений кремния под действием электронного удара рассмотрены в работе [3]. При этом происходят разрывы молекулярных связей, перегруппировочные процессы, сопровождающиеся как миграцией групп, так и реорганизацией скелета структуры. В ионизационной камере масс-спектрометра могут протекать ионно-молекулярные реакции с образованием ионов, имеющих большую массу, чем молекулярный ион. Влияние энергии ионизирующих электронов на фрагментацию и выход ионов $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ исследовано в работе [4]. В ней энергия электронов изменялась в пределах 15-100 эВ. Масс-спектральный изотопный анализ кремния в газообразных фторидах описан в работе [5].

Остановимся на масс-спектральном анализе кремния с использованием искрового источника ионов. В зоне высококачественного искрового разряда были

получены и зарегистрированы [6] ионы с массами: 42,5; 56,5; 57,5; 84,5. При этом атомные массы адресованы ионам: $28+28+29$; $28+28+28+29$ Si_4^{2+} ; $28+28+28+30$ Si_4^{2+} ; $28+28+28+28+28+29$ Si_6^{2+} , что необходимо учитывать при расшифровке спектров. Следует отметить, что кроме указанных изотопов кремния, могут существовать ^{31}Si и ^{32}Si , возникающие при ядерных реакциях. При анализе кремния в целях уточнения числа Авогадро вероятность появления таких изотопов практически отсутствует.

При уточнении числа Авогадро в NBS (США) были получены следующие отношения содержания стабильных изотопов: ^{28}Si (^{30}Si) = $29,74320 \pm 0,00747$; ^{29}Si ^{30}Si = $1,50598 \pm 0,00086$. Этому соответствует изотопный состав эталонной пробы кремния: ^{28}Si = $92,22933 \pm 0,00155$; ^{29}Si = $4,66982 \pm 0,00124$; ^{30}Si = $3,10085 \pm 0,00074$. Атомная масса кремния составила $28,005526 \pm 0,000056$ при доверительной вероятности 95%. С целью проведения масс-спектрального анализа с газовым источником ионов кремний переводится в газообразное состояние. Для этого BaSiF_6 нагревался по определенной методике до разложения на SiF_4 и остальные продукты. В масс-спектрометр вводился SiF_4 . Для исключения фракционирования в источнике ионов газ подавался в зону электронного удара через короткую трубку, изготовленную из специального материала [7]. Калибровка производилась по синтетическим образцам, приготовленным из моноизотопов высокой чистоты. Поправка на фракционирование определялась как отношение изотопов в пробе к отношению изотопов, полученному из масс-спектра.

Как показывает анализ теоретических и экспериментальных данных, существуют два основных направления в масс-спектральном измерении атомной массы кремния с необходимой точностью. В первом случае применение дифференциального метода позволяет даже на "грубом" приборе получать результаты высокой точности. Проведение таких измерений возможно при наличии определенного набора образцов, приготовленных с максимально достижимой точностью, содержание изотопов в которых незначительно отличается от измеряемого. Так, для наших целей необходимо иметь набор образцов, приготовленных из моноизотопов кремния с точностью на порядок выше точности ожидаемых результатов. Концентрации изотопов должны различаться очень незначительно и быть близкими по значению к естественной распространенности изотопов в кремнии. Для измерений целесообразно использовать изотопный масс-спектрометр МИ 1201. Для улучшения технических и метрологических характеристик МИ 1201 необходимо осветить системой подготовки пробы, системой напуска, обеспечивающей воспроизводимость по давлению лучше 0,0001%, модернизированной системой регистрации, согласованной со спектроаналитическим вычислителем, модернизированной системой приемника ионов для обеспечения двухлучевого режима измерения масс, отличающихся на 3,5%, и умножителем ионов для повышения чувствительности.

Измерения второго направления могут осуществляться на специально сконструированном масс-спектрометре, метрологические характеристики которого соответствуют решаемой задаче.

В принципе создание такого уникального масс-спектрометра возможно. Однако для градуировки его потребуются образцы такой же точности, как и в первом случае. Кроме того, такой масс-спектрометр должен быть оснащен "эталонными" источниками, защитами от электрических и магнитных полей, для его эксплуатации потребуются специальное помещение. Прецизионные измерения, проводимые с необходимой для данной задачи точностью, как в первом, так и во втором случае должны сопровождаться стабилизацией и определением оптимальных режимов всех электроизмерительных и питающих систем. Таким образом, задача масс-спектрального измерения изотопных отношений в кремнии

с необходимой точностью решается на пределе технических, метрологических и технологических возможностей приборов и методик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блецкая Н.И., Березенко Л.Е. Установка для исследования роста бездислокационных монокристаллов кремния из расплава. — Приборы и техника эксперимента, 1973, № 5.
2. Zmijewska Wanda. Oznazanie zanieczyszczen W. polprzewodnikowym krzemie metoda aktywacji neutronowej. — "Chem. anal." (PRL), 1973, 18, № 4.
3. Орлов В.Ю. Масс-спектры металлоорганических соединений IV группы. — Успехи химии, 1973, т. 42, № 7.
4. Fragmentbildung und Ionenaubente der Tetramethylverbindungen von Si, Ge und Pb in Abhangigkeit von der Elektronenstopenergie in Massen Spectrometer / Heumann K.G., Bächmann K., Kubassek E., Lieser K.H. — Z. Naturforsch., 1973, Nr. 3-4.
5. Устинов В.И., Петропавлов М.В. Масс-спектральный изотопный анализ углерода и кремния в газообразных фторидах. — В сб. "Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии". Л., Наука, 1974.
6. Vidal Georges. Ions polyatomiques bicharges dans le spectre de masse du silicium par etincelles hautefrequence. — "Int. J. Mass. Spectrom. and Ion Phys.", 1972, 10, No. 1.
7. Reynolds J.H., Vezhoogen J. Natural variations in the isotopic constitution of silicon. — Geochim Cosmochim. Acta, 1953, v. 3, No. 5.

Поступила в редакцию 23.06.1978 г.

УДК 541.11

Ю.И. Трубицкий, В.Б. Бахменко, Ю.С. Саркисов

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ СЕТЧАТОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Полимерные мембраны обладают способностью к газопроницаемости, что позволяет создавать образцы газовых смесей, отличающихся по концентрации. Такие образцы позволяют градуировать масс-спектрометры при проведении точных измерений состава веществ.

Известно, что характеристика газопроницаемости зависит от параметров молекулярной структуры полимерной мембраны, а стабильность коэффициентов газопроницаемости в известном законе Фика зависит от механизма релаксации сетчатой молекулярной структуры.

В настоящей работе ставилась задача расчета энергии активации сетчатой молекулярной структуры как одного из основных параметров, определяющих релаксацию мембран.

Механизм деформирования сложных полимолекулярных структур является аддитивным, включающим в себя изменение межмолекулярных расстояний, ориентационные процессы, разрушение наиболее нагруженных связей и т.д. Количественная оценка этих процессов необходима для прогнозирования изменения материала во времени.

Целью настоящей работы было определение энергии разрывов связей в полимерной сетке, находящейся под нагрузкой. При этом деформирование рас-

считалось как процесс разрушения связей, при котором каждой степени деформирования соответствует разрушение определенного вида связей.

Полимерные цепи вследствие больших размеров обладают малой подвижностью и время их релаксации очень велико. Для линейных аморфных полимеров число цепочек, или приближенное число узлов молекулярной сетки в единице объема, зависит от температуры и времени, в течение которого образец находится в условиях вытяжки [1]

$$N_c = \frac{N_c(T_g)}{\left(\frac{t}{t_0}\right)^b} \quad (1)$$

где $N_c(T_g)$ — число цепочек (узлов) сетки при температуре стеклования; N_c — число узлов сетки при температуре T ; t_0 — время снятия первого отсчета от начала процесса нагружения; t — продолжительность исследуемого процесса; b — коэффициент, зависящий от молекулярной массы; a — отношение времен релаксации при температурах T и T_g . Время снятия первого отсчета практически служит началом отсчета исследуемого процесса. Предысторией в данном случае является процесс нагружения образца, закон изменения которого обычно неизвестен.

Температурную зависимость коэффициента a находим из уравнения Аррениуса

$$a = \exp \frac{U_i}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

где U_i — энергия активации (в данном случае — энергия разрывов молекулярных связей); R — газовая постоянная.

Преобразуя уравнение (1), запишем выражение для a

$$a = \left[\frac{N_c(T_g)}{N_c} \right]^{t/t_0}$$

Заменяя значение a уравнением (2), а затем логарифмируя, получим выражение для энергии активации

$$U_i = R \frac{t_0}{t} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{T_g T}{T T_g} \ln \frac{N_c(T_g)}{N_c} \quad (3)$$

Для нахождения значения b продифференцируем уравнение (1) по времени

$$\frac{dN_c}{dt} = - \frac{b}{t} \frac{t_0}{t_0} N_c \quad (4)$$

Изменение числа узлов в единице объема можно определить при помощи оптико-механического метода исследования полимеров [2], а конкретнее, методом разделения суммарной деформации на составляющие [3]. Этот метод позволяет количественно оценить долю деформации, обусловленную ориентационным процессом, а также процессами деструкции элементов молекулярной структуры. Есть основание полагать, что скорость развития деформации, обусловленной актами деструкции ϵ_g , равна скорости падения числа цепей в единице объема

$$\frac{d\epsilon_g}{dt} = \frac{dN_c}{dt}$$

Тогда значение коэффициента b составит

$$b = - \frac{t}{N_c} \cdot \frac{d\epsilon_g}{dt}$$

Значение N_c определяется из кинетической теории. Таким образом, имеются все необходимые параметры для расчета значений U_T . Корректность предлагаемой методики была проверена на полиуретановых эластомерах, полученных на основе простого полиэфира. Исследовался процесс ползучести при напряжении 0,015 м/Па и температуре 20°C. Результаты измерений и расчетов сведены в таблицу.

Как видно из таблицы, ползучесть в течение первой минуты реализована за счет межмолекулярного взаимодействия (по литературным данным, эта энергия равна 0,5 ккал/моль), к двум минутам — за счет разрушения водородных связей (5 ккал/моль), а к восьми минутам происходит разрушение

Время ползучести, мин	Деформация, %	Число узлов молекулярной сетки в единице объема N_c	Энергия U_T , ккал/моль
0,5	7,2	$16 \cdot 10^{19}$	—
1	7,8	$8 \cdot 10^{19}$	1,76
2	8,3	$7,2 \cdot 10^{19}$	4,52
8	9,8	$6,5 \cdot 10^{19}$	8,70

связей N—H...OC (8,40 ккал/моль). Для разрушения и перестройки аллофанатных, уретановых и мочевинных групп требуются более высокие энергии, т.е. большие нагрузки или большие температуры. Это дополнительно было проверено методом инфракрасной спектроскопии по методике, изложенной в работе [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шишкин Н.И., Милагин М.Ф. Релаксационные процессы в ориентированных аморфных полимерах. — Механика полимеров, 1966, № 3.
2. Оптико-механический метод исследования изменения молекулярной структуры полимеров под влиянием внешних воздействий / Трубицкий Ю.И., Бахмидо В.Б., Кроль В.А., Динер Е.З. — Механика полимеров, 1972, № 2.
3. Трубицкий Ю.И. Установление механических характеристик целлюлозы на основании физического процесса ползучести. — Депон. № 3611, ВИНТИ, 1971.
4. Трубицкий Ю.И., Бахмидо В.Б., Дамина С.Л. Исследование температурной релаксации деформации уретановых эластомеров оптико-механическим методом и методом инфракрасной спектроскопии. — Механика полимеров, 1975, № 3.

Поступила в редакцию 23.06.1978 г.

ПОДГОТОВКА И ЗАПОЛНЕНИЕ СОСУДОВ ДЛЯ ПРИБОРОВ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ ВОДЫ

В исследованиях, связанных с передачей размера единицы международной практической температурной шкалы — кельвина, особое значение приобретает усовершенствование одной из основных постоянных точек МПТШ — тройной точки воды.

Авторами разработана методика подготовки сосудов для приборов тройной точки воды, методы очистки воды, необходимой для их обработки и заполнения. Исследовались сосуды, изготовленные из стекла-29, пирекса и кварца.

Технология изготовления сосудов тройной точки воды состоит из следующих операций: подготовка сосудов, получение очищенной воды, заполнение, откачка и запайка сосудов.

В целях воспроизводимости условий заполнения сосудов тройной точки воды прежде всего была разработана методика их подготовки. Стеклообразные сосуды отмывали от налета механических, органических и неорганических загрязнений. Для этого их промывали горячей щелочной водой, затем заливали свежеприготовленной хромовой смесью и оставляли наполненными в течение 24 ч. Далее хромовую смесь сливали в эксикатор, а сосуд тщательно промывали водой. Затем его заполняли азотной кислотой, после чего промывали водой до нейтральной реакции. Сосуд шесть раз промывали дистиллированной водой, причем каждый раз полностью заполняли его водой. Затем его в течение 6 ч кипятили в бидистилляте, меняя каждые 2 ч воду в сосуде и реакторе. При кипячении на верхний отвод сосуда при помощи полиэтиленовой трубки надевали тройник и через него пропускали аргон высокой чистоты для предотвращения загрязнения из воздуха. Затем сосуд пропаривали в течение 1 ч и несколько раз промывали водой, подготовленной для его заполнения.

Для приготовления приборов тройной точки воды требуется вода с определенным изотопным составом, очищенная от неорганических и органических примесей. Так, исходя из криоскопической константы воды, суммарное содержание неорганических примесей в очищенной воде не должно превышать 5×10^{-6} мол/л. Это количество примесей вызывает изменение температуры замерзания воды приблизительно на 10^{-5} К. Так как наиболее надежной характеристикой суммарного солеобразования разбавленных водных растворов является удельное сопротивление [1], то удельное сопротивление воды, идущей на заполнение сосудов тройной точки, должно составлять 2000 000 ом·см. Вода должна быть очищена от органических примесей путем перманганатного окисления. Желательно, чтобы содержание дейтерия в ней находилось в пределах 0,0135–0,0145 мол.%, так как изменение его содержания на 0,001 мол.% вызывает изменение температуры замерзания воды на 0,00004 К. Природная вода содержит органические и неорганические примеси [1–3]. Применение существующих методов очистки воды путем ионного обмена или многократной перегонки позволяют удалить минеральные примеси почти до пределов, допускаемых теорией, но содержание органических примесей в такой глубокообессоленной воде остается еще значительным и может превышать содержание неорганических в десятки и сотни раз. В табл. 1 приведены данные о содержании органических соединений в водах некоторых рек и озер СССР.

Основной структурной единицей макромолекулы гумусовых веществ является плотная сетка различной степени конденсированных ароматических соединений фенольного типа с боковыми цепями и функциональными группами при

ядре и боковых цепях. Функциональные группы, преимущественно карбоксильные и фенольные радикалы, обуславливают кислотные свойства гумусовых веществ. Очистку воды от органических примесей можно проводить путем их окисления. Так, для получения воды первой перегонки использовали дистиллятор Д-4. Затем дистиллированную воду заливали в колбу объемом 1 л, добавляли несколько кристалликов перманганата калия и раствор подщелачивали едким натром. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч, после чего медленно перегоняли при атмосферном давлении на установке с дофлегматором. Дистиллят перегоняли еще раз. Все перегонки проводили медленно для предотвращения уноса жидкости с паром в токе аргона. Полученную таким путем воду использовали для промывания сосудов и их заполнения. Абсолютное содержание дейтерия в пробе было $0,0136 \pm 0,0002$ ат.%. Дейтерий определяли

Таблица 1

Вещество	Единица измерения	Количество органических соединений	
		в реках	в озерах
Органический углерод	мг/л	2-14,9	2,5-23
Свободные аминокислоты	мкг/л	4-50	2-25
Белковые вещества	то же	50-160	25-340
Амины	" "	35-120	8-20
Жирные кислоты	мкг/экв/л	34-340	56-280
Сложные эфиры	то же	85-20	60-120
Сложные углеводороды	мг/л	0,14-0,3	0,14-0,6
Гуминовые кислоты	то же	11-900	0,1
Фульвокислоты	" "	до 15	0,12-1,6

Примечание. Гуминовые ($C_{19}H_{26}O_8N$) и фульвокислоты ($C_{15}H_{18}O_{11}N$) — не индивидуальные вещества, а смеси соединений с широким набором молекулярных весов — от нескольких сот до 100000 и выше.

путем масс-спектрального анализа. Сосуд тройной точки воды, подготовленный к откату, помещали в нагревательную печь и присоединили к вакуумной системе. Процесс дегазации протекал приблизительно 2,5 ч. Затем вакуумную систему отключали и сосуд запаивали. На запаянную часть трубки сосуда надевали толстостенную резиновую трубку. После этого на сосуд намораживали ледяную рубашку.

Наилучшими оказались сосуды, приготовленные вышеуказанным способом из стекла пирекс и кварца. Они отличаются высокой воспроизводимостью результатов, полученных при градуировках термометров, и очень удобны в эксплуатации, так как долго сохраняют в хорошем состоянии ледяную рубашку. Сосуды из стекла-29 и молибденового стекла не рекомендуется употреблять из-за их значительного выщелачивания, ухудшающего качество воды и приводящего к заниженным результатам. Так, в результате десятилетней непрерывной эксплуатации сосуда из стекла-29 удельное сопротивление воды изменилось от $3 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^4$ Ом-см. Были проведены исследования выщелачивания стекла при кипячении воды с удельным сопротивлением 500 000 Ом-см в колбах из стекла-29, молибденового стекла, пирекса и кварца. Полученные результаты приведены в табл. 2. Кипячение проводили с обратным холодильником, через который при помощи тройника пропускали аргон для предотвращения попадания воздуха в систему. Следует отметить, что при кипячении в открытых сосудах

без аргонового затвора уменьшение удельного сопротивления воды происходило гораздо быстрее и равномерно для различных марок стекла, что объясняется загрязнением воды из атмосферы. Следовательно, для получения хороших результатов сосуды для приборов тройной точки воды необходимо готовить из кварца и заполнять водой, очищенной в токе аргона. Таким способом был изготовлен прибор для воспроизведения основной постоянной МПТШ – тройной точки воды. Значение температуры тройной точки воды 273,16 К. Погрешность воспроизведения температуры тройной точки воды не превышает 0,0002 К.

Таблица 2

Марка стекла	Удельное сопротивление воды, Ом·см, при кипячении в течение		
	1 ч	2 ч	3 ч
Стекло-29	250 000	200 000	100 000
Молибденовое	350 000	250 000	100 000
Пирекс	500 000	350 000	250 000
Кварц	500 000	500 000	500 000

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луфт Б.Д., Шустина А.Л. Очистка деталей электронных приборов. М., Энергия, 1968.
2. Грановский Г.Л., Мазо А.А., Мелешко В.П. Проблема получения особо чистой воды. Изд. Воронежского университета, 1971.
3. Кульский Л.А. Очистка воды на основе классификации ее примесей. Киев, Наукова думка, 1967.

Поступила в редакцию 25.08.1978 г.

УДК 539.143.43

В.А. Михалев, Б.В. Семаков

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФОРМУ ЛИНИИ СИГНАЛА ЯМР

В спектроскопии ЯМР высокого разрешения информацию о физических процессах, происходящих в веществе, получают путем измерения положения линии сигнала ЯМР, ее интенсивности и ширины. Существенную роль среди этих параметров играет ширина линии, которая определяется не только процессами, происходящими в веществе, но и неоднородностью внешнего магнитного поля, т.е. часто аппаратурными причинами. Обычно при изучении влияния неоднородного магнитного поля на сигнал поглощения ЯМР рассматривают только эффекты уширения линии, а влияние на форму линии не учитывают [1, 2]. В работе [3] получено точное аналитическое выражение для формы линии сигнала поглощения ЯМР в неоднородном магнитном поле, имеющем постоянный линейный градиент вдоль оси абсцисс u , и рассмотрено влияние на форму линии магнитного поля, распределенного в пространстве по закону $x^2 + y^2 - 2z^2$. В настоящей

работе исследуется влияние на форму линии сигнала поглощения ЯМР в жидкостях неоднородных магнитных полей, имеющих постоянные градиенты 1-го, 2-го, 3-го и 4-го порядков, не усредняемые вращением образца.

При медленном прохождении сигнал поглощения ЯМР в однородном поле описывается стационарным решением уравнений Блоха и является функцией Лоренца от расстройки $\Delta\omega = \gamma H_z \omega$.

$$V(\Delta\omega) = - \frac{\gamma H_1 M_0 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 + \Delta\omega^2 T_2^2} \quad (1)$$

где γ – гиромагнитное отношение; H_1 – напряженность РЧ поля; M_0 – статическая ядерная намагниченность; T_1 и T_2 – время спин-решеточной и спин-спиновой релаксации соответственно.

Как видно из (1), на форму линии оказывают влияние три фактора: процессы, происходящие в веществе, которые описываются характерными временами T_1 и T_2 ; насыщение, обусловленное наличием РЧ поля H_1 ; неоднородное постоянное магнитное поле H_z , которое приводит к зависимости величин M_0 и $\Delta\omega$ от координат. Представляет интерес рассмотрение малых неоднородностей магнитного поля H_z , когда статическую ядерную намагниченность в объеме образца можно считать однородной, а искажение формы линии обусловлено малой добавкой $\delta H_z(x, y, z)$ к величине однородного поля H_{0z} . Следует отметить, что основное влияние на форму линии оказывает неоднородность постоянного поля H_z , а искажения, обусловленные неоднородностью РЧ поля H_1 , малы.

Принтегрируем (1) по цилиндрическому объему образца с вертикальной осью u (ось вращения) от $-L$ до $+L$ и радиусом R

$$V(\Delta\omega) = - \frac{\gamma H_1 M_0}{\sigma} \int_{V_0} \frac{\Delta\omega \frac{1}{2}}{\Delta\omega^2 + (\Delta\omega + \delta\omega(x, y, z))^2} \frac{dV}{V_0} \quad (2)$$

где $\sigma = (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{\frac{1}{2}}$ – параметр насыщения; $\Delta\omega_{1/2} = \sigma/T_2$ – собственная полуширина линии, обусловленная релаксационными процессами и насыщением; $\delta\omega(x, y, z) = \gamma \delta H_z$ – разброс ларморовских частот в объеме образца, обусловленный неоднородностью поля. При вращении образца на форму линии влияют только неоднородности магнитного поля, распределенные по оси вращения u , поэтому

$$V_n = - \frac{\gamma H_1 M_0}{\sigma} \int_{-L}^{+L} \frac{\Delta\omega \frac{1}{2}}{\Delta\omega^2 + (\Delta\omega + \gamma a_n y^n)^2} dy \quad (3)$$

где $a_n = \left. \frac{\partial^n H_z}{\partial y^n} \right|_{y=0}$ и каждая степень n дает характерное искажение формы и изменение параметров линии. Выражение (3) позволяет провести качественное исследование формы линии. Случай $n=0$ соответствует постоянному магнитному полю, которое не искажает форму линии, но приводит к сдвигу максимума. Нечетные n оставляют линию симметричной и не сдвигают максимум, а четные приводят к асимметричному искажению формы линии и сдвигу максимума. Это позволяет различать неоднородности магнитного поля по их влиянию на сигнал ЯМР.

Рассмотрим форму линии сигнала поглощения ЯМР в поле, имеющем постоянный градиент 1-го порядка по оси u при $H_z = H_{0z} + a_1 u$.

В этом случае

$$V_1(\Delta\omega) = -\frac{\gamma H_1 M_0}{2\sigma\delta\omega_{\max}} \left(\operatorname{arctg} \frac{\Delta\omega + \gamma\omega_{\max}}{\Delta\omega \frac{1}{2}} - \operatorname{arctg} \frac{\Delta\omega - \delta\omega_{\max}}{\Delta\omega \frac{1}{2}} \right), \quad (4)$$

где $\delta\omega_{\max} = \gamma a_1 L$.

Функция $V_1(\Delta\omega)$ имеет следующие характерные особенности:

- 1) она симметрична: $V_1(-\Delta\omega) = V_1(\Delta\omega)$;
- 2) имеет максимум в точке $\Delta\omega = 0$;
- 3) спадает на крыльях, как $\Delta\omega^{-2}$;
- 4) полуширина линии на половине высоты $\Delta\omega_{1/2}$ составляет

$$\Delta\omega_{1/2}^2 = \Delta\omega_{1/2}^2 + \delta\omega_{\max}^2, \quad (5)$$

5) точки перегиба

$$\Delta\omega_{1,2} = \pm \frac{1}{3^{1/2}} \left[2(\delta\omega_{\max}^4 + \delta\omega_{\max}^2 \Delta\omega_{1/2}^2 + \Delta\omega_{1/2}^4)^{1/2} + \delta\omega_{\max}^2 - \Delta\omega_{1/2}^2 \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Таким образом, поведение функции $V_1(\Delta\omega)$ идентично поведению лоренцовой кривой: обе кривые симметричны, имеют единственный максимум при $\Delta\omega = 0$, одинаково спадают на крыльях. Однако функция $V_1(\Delta\omega)$ имеет более плоскую вершину и быстрее спадает вблизи точек перегиба.

Площадь под кривой поглощения определяет суммарную мощность РЧ поля, поглощаемую системой спинов при резонансе. На рис. 1 приведена форма линии сигнала поглощения $V_1(\Delta\omega)$ и лоренцова кривая при условии равенства площадей под ними. Как видно из рис. 1, неоднородное магнитное поле приводит к уширению линии и уменьшению интенсивности сигнала поглощения ЯМР тем больше, чем больше разброс ларморовских частот $\delta\omega_{\max}$, вызванный неоднородностью магнитного поля. Зависимость интенсивности сигнала поглощения от разброса ларморовских частот в объеме образца $\delta\omega_{\max}$ определяется выражением

$$I(\delta\omega_{\max}) = \frac{\gamma H_1 M_0}{\sigma\delta\omega_{\max}} \operatorname{arctg} \frac{\delta\omega_{\max}}{\Delta\omega \frac{1}{2}}. \quad (7)$$

Как видно из (7), при малых неоднородностях магнитного поля интенсивность сигнала более чувствительна к изменению $\delta\omega_{\max}$, чем ширина линии, поэтому индикатором настройки ЯМР-спектрометра в режиме высокого разрешения следует считать интенсивность, а не ширину линии. При $\delta\omega_{\max} \rightarrow 0$ функция $V_1(\Delta\omega)$ превращается в лоренцову.

Сигнал поглощения ЯМР в неоднородном магнитном поле, имеющем постоянный градиент 2-го порядка, не усредняемый вращением образца ($H_z = H_{0z} + a_2 y^2$), определяется выражением

$$V_2(x) = -\frac{\gamma H_1 M_0}{\sigma\delta^{1/2}} \left\{ \frac{[(1+x^2)^{1/2} + x]^{1/2}}{(1+x^2)^{1/2}} \operatorname{arctg} \frac{\delta + (1+x^2)^{1/2}}{2^{1/2} \delta^{1/2} [(1+x^2)^{1/2} - x]^{1/2}} + \frac{[(1+x^2)^{1/2} - x]^{1/2}}{(1+x^2)^{1/2}} \operatorname{arctg} \frac{\delta - (1+x^2)^{1/2}}{2^{1/2} \delta^{1/2} [(1+x^2)^{1/2} - x]^{1/2}} \right\}, \quad (8)$$

$V(\Delta\omega)$, а. е. ед.

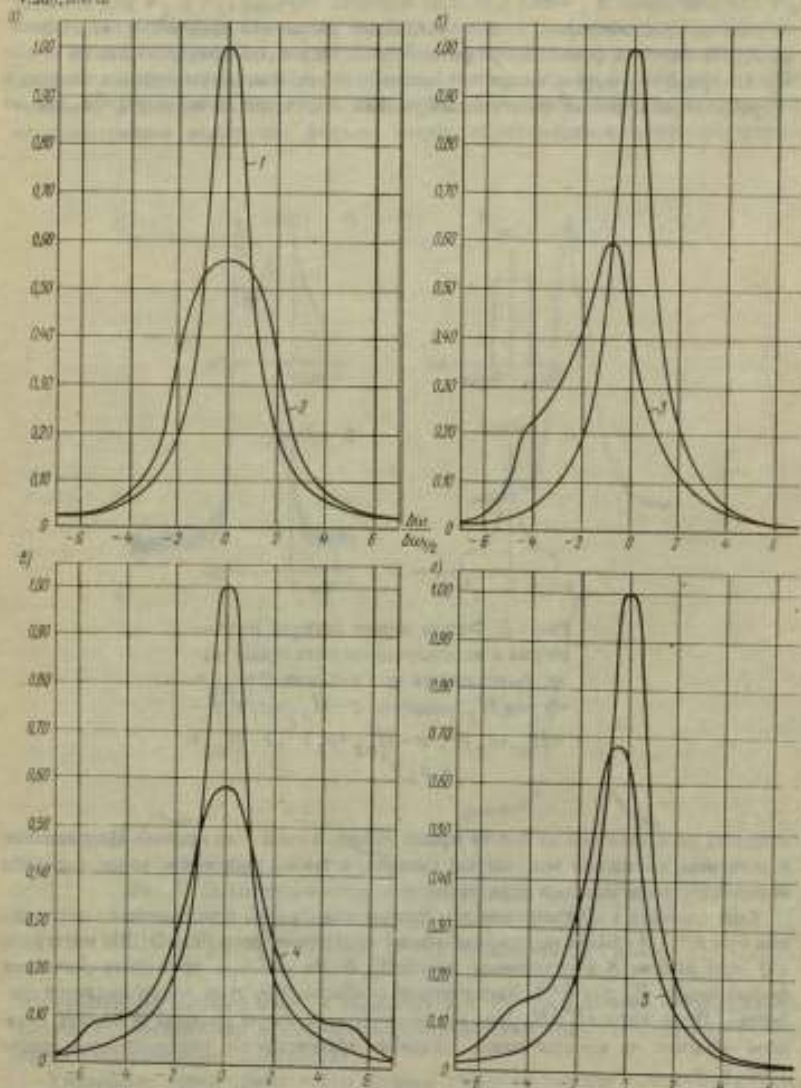


Рис. 1. Расчетная форма линии сигнала поглощения в магнитном поле: $a - H_z = H_{0z} + a_1 y$; $б - H_z = H_{0z} + a_2 y^2$; $в - H_z = H_{0z} + a_3 y^3$; $г - H_z = H_{0z} + a_4 y^4$.

$$\text{где } x = \frac{\Delta\omega}{\Delta\omega^{1/2}}; \delta = \frac{\gamma a_1 L^2}{\Delta\omega^{1/2}}$$

Для построения формы линии $V_2(x)$ была составлена программа вычисления на ЭЦВМ значений функции при различных δ . На рис. 1, б приведена форма линии $V_2(x)$ при $\delta=5$. Форма линии (8) асимметрична, максимум сигнала смещен в сторону отрицательных расстройок. Функция имеет три точки перегиба, две из

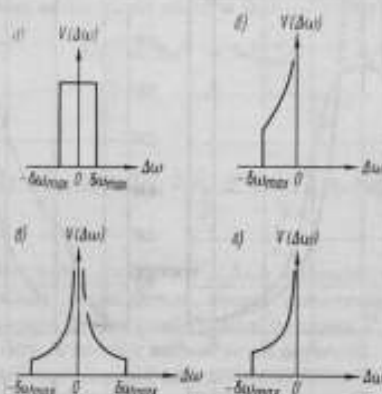


Рис. 2. Форма линии сигнала поглощения в неоднородном магнитном поле, вычисленная при условии $\Delta\omega_{1/2} \rightarrow 0$ для H_z , равного: а — $H_{0z} + a_1 y^2$; б — $-H_{0z} + a_2 y^2$; в — $-H_{0z} + a_3 y^3$; г — $-H_{0z} + a_4 y^4$.

которых расположены на левом крыле линии, а одна — на правом. Направление и величина смещения максимума сигнала, а также положение точек перегиба определяется значением и знаком δ .

Еще сложнее аналитические выражения для формы линии сигнала поглощения при $n=3, 4$. Была составлена общая программа расчета на ЭЦВМ интеграла (3) при любом n и различных значениях δ . На рис. 1, в приведена расчетная форма линии V_3 для $\delta=5$. Характерной особенностью этой линии является пьедестал. Поле вида $H_z = H_{0z} + a_4 y^4$ сдвигает максимум сигнала и влияет главным образом на крылья линии, создавая асимметрично расположенное плечо (рис. 1, в).

Как правило, функция формы линии сигнала поглощения в неоднородном поле имеет сложное аналитическое выражение, поэтому целесообразно применить приближенные методы вычисления интеграла (3). Рассмотрим образец с бесконечно малой шириной линии (с большим временем релаксации), находящийся в сильно неоднородном поле. Это означает, что интеграл (3) нужно вычислять при условии $\Delta\omega_{1/2} \rightarrow 0$, тогда под интегралом останется δ -функция, и выражения легко вычисляются. На рис. 2. приведены формы линии сигнала поглощения для различных распределений неоднородного магнитного поля

в пространстве, определенные в предположении $\Delta\omega_{1/2} \gg 0$. Приближенный метод позволяет получить характерные особенности формы линии: односторонняя затжка для V_2 и V_4 , наличие плоской вершины для V_1 и пьедестала для V_3 .

Экспериментальная проверка изложенных выше рассуждений была проведена на ЯМР-спектрометре HA-100 D Varian, имеющем компенсаторы градиентов магнитного поля 1-го, 2-го, 3-го и 4-го порядков по y . Результаты теоретических расчетов согласуются с экспериментальными. Хорошо наблюдается несимметричное искажение формы линии, обусловленное наличием четных

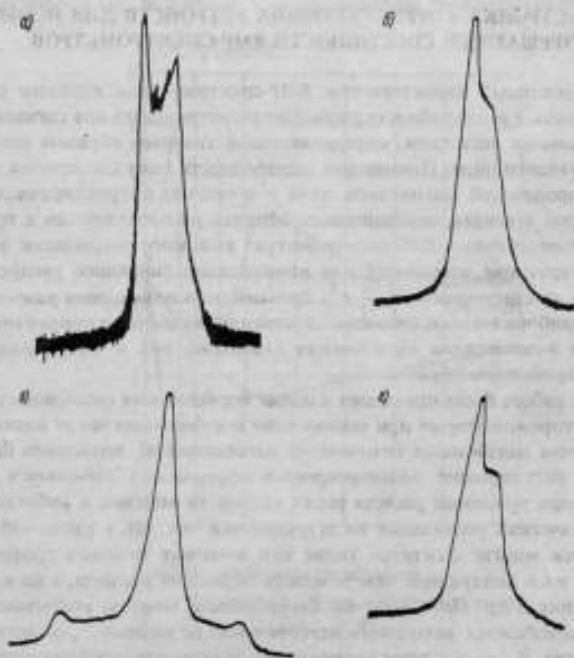


Рис. 3. Экспериментальная форма линии сигнала поглощения для H_z , равного: $a - H_{0z} + a_1 y$; $b - H_{0z} + a_2 y^2$; $c - H_{0z} + a_3 y^3$; $d - H_{0z} + a_4 y^4$. Масштаб 0,1 Гц/мм

градиентов магнитного поля, и пьедестала для V_3 . Расщепление сигнала поглощения V_1 объясняется отклонением распределения поля от линейного вблизи точек с координатами $\pm L$ (рис. 3).

Указанные характерные черты формы линии позволяют обнаружить очень малые неоднородности магнитного поля и установить, какое распределение поля в пространстве нужно компенсировать корректирующим устройством для приведения ЯМР-спектрометра в режим работы с высоким разрешением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пеше А. Ядерная индукция. М., Изд. иностр. лит., 1963.
2. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., Изд. иностр. лит., 1963.

3. Dolega V. Über den Einfluß einer Feldinhomogenität beim magnetischen Kernresonanzeffekt. — Ann. der Phys., 1955, B. 16, Nr. 1–2.

Поступила в редакцию 23.06. 1978 г.

УДК 539.143.43.088

Б.В.Семаков, В.А.Михалев

РАСЧЕТ И НАСТРОЙКА КОРРЕКТИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЯМР-СПЕКТРОМЕТРОВ

Одной из основных характеристик ЯМР-спектрометров является разрешающая способность, т.е. способность разделять регистрировать два сигнала с близкими резонансными частотами, определяющаяся главным образом однородностью поляризуемого поля. Повышение однородности поля достигается компенсацией неоднородностей магнитного поля с помощью корректирующих катушек — контуров с током, определенным образом распределенным в пространстве [1]. В отечественных ЯМР-спектрометрах высокого разрешения применяются корректирующие устройства для компенсации линейного распределения поля x , y , z и квадратичного $y^2 - z^2$. Дальнейшего повышения разрешающей способности прибора можно, очевидно, достигнуть введением корректирующих устройств для компенсации сферических гармоник 3-го и 4-го порядков, не усредняемых вращением образца.

Настоящая работа была проведена с целью исследования возможности создания компенсаторов, которые при малом токе и небольшом числе витков в катушке (с учетом неизбежных неточностей изготовления) позволяли бы путем независимых регулировок компенсировать сферические гармоники высших порядков. Общие принципы расчета таких устройств описаны в работах [1–3]. Однако практическая реализация их затрудняется тем, что в расчетной модели не учитываются многие факторы, такие как конечная толщина проводников, расположение их в воздушном зазоре между полюсами магнита, а не на полюсном наконечнике и др. Даже если бы была создана модель, учитывающая все факторы, то неизбежная неточность изготовления не позволит реализовать все ее преимущества. В связи с этим возникла необходимость создания схемы компенсации неоднородностей магнитного поля, позволяющая при нежестких требованиях к точности изготовления и неполном учете приведенных выше факторов получить ортогональную систему корректирующих устройств для эффективной компенсации градиентов магнитного поля 3-го и 4-го порядков.

Рассмотрим расчет корректирующих устройств на примере компенсатора сферической гармоники 4-го порядка $y^4 - 6y^2z^2 + z^4$. Конструктивно прибор представляет собой систему проводников с токами $I_k(\pm y_k, \pm z_0)$ удовлетворяющую условиям симметрии

$$I_k(y_k, z_0) = I_k(y_k, -z_0) = -I_k(-y_k, z_0) = -I_k(-y_k, -z_0). \quad (1)$$

Бесконечно длинный и тонкий проводник с током $I_k(y_k, z_0)$ создает магнитное поле H_z , для которого [1]

$$\nabla y^0 = H_z \Big|_{z=0}^{z=0} = \frac{I_k}{z_0} \cdot \frac{-z_k}{1 + \sigma_k^2}. \quad (2)$$

$$\nabla y^2 = \frac{\partial^2 H_z}{\partial y^2} \Big|_{y=0, z=0} = \frac{2I_k}{z_0^3} \cdot \frac{21 a_k (3 - a_k^2)}{(1 + a_k^2)^3}, \quad (3)$$

$$\nabla y^4 = \frac{\partial^4 H_z}{\partial y^4} \Big|_{y=0, z=0} = \frac{2I_k}{z_0^5} \cdot \frac{-4! a_k (5 - 10 a_k^2 + a_k^4)}{(1 + a_k^2)^5}, \quad (4)$$

где $a_k = \frac{y_k}{z_0}$

Ранее эти формулы не исследовались с точки зрения эффективности создания большой по величине гармоники малым током. На рисунке приведены графики зависимостей $\nabla y^0(a)$, $\nabla y^2(a)$ и $\nabla y^4(a)$, которые позволяют судить о величине

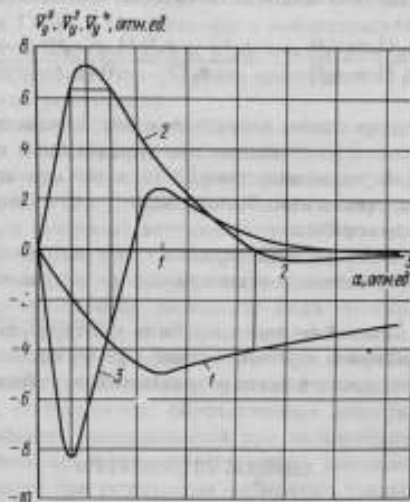


График зависимости величин $\nabla y^0, \nabla y^2, \nabla y^4$ от параметра a (соответственно кривые 1, 2, 3)

соответствующей гармоники, создаваемой контуром с током I_1 , расположенным в точке с координатами $(y = a z_0, z = \pm z_0)$. Таким образом, система токов (1) создает максимальную величину ∇y^4 при $a_1 = \sqrt{7-4\sqrt{3}} \approx 0,26$, однако при этом она создает также большой градиент магнитного поля 2-го порядка, который можно компенсировать контуром с током I_2 , равным по силе I_1 и противоположным по направлению, расположенным в точке $a_2 \approx 0,59$.

$$\frac{a_1 (3 - a_1^2)}{(1 + a_1^2)^3} = \frac{a_2 (3 - a_2^2)}{(1 + a_2^2)^3}. \quad (5)$$

В этом случае контур с током I_2 будет частично (~30%) компенсировать градиент 4-го порядка, создаваемый контуром с током I_1 . Этого можно избежать, выбрав a_2 вблизи решения уравнения $\nabla y^2(a) = 0$, т.е. $a_2 = \sqrt{5-2\sqrt{5}} \approx 0,74$, а компенсации нежелательного квадратичного градиента, создаваемого током I_1 , добиться подбором тока I_2 . Условие отсутствия ∇y^2 дает отношение токов

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{a_1 (3 - a_1^2)}{a_2 (3 - a_2^2)} \cdot \frac{(1 + a_2^2)^3}{(1 + a_1^2)^3}. \quad (6)$$

Следует отметить, что a_2 следует выбирать несколько большим 0,74, так как погрешность изготовления может привести к значению $a_2 < 0,74$ и появлению градиента 4-го порядка, который будет противоположен по знаку градиенту 3-го порядка, создаваемого контуром с током I_1 . При $a_2 > 0,74$ градиент 4-го порядка поля, создаваемого контуром с током I_2 , имеет тот же знак, что и градиент поля, создаваемого контуром с током I_1 , и суммируется с ним.

Оба контура создают постоянную составляющую, которую можно компенсировать контуром с током I_3 , расположенным в точке $a_3 = \sqrt{3}$, где $\nabla_y^2 = 0$, при этом градиент 4-го порядка, создаваемый этим током, мал. Вблизи $a_3 = \sqrt{3}$ величина ∇_y^2 меняется медленно и погрешность изготовления приводит к появлению малого квадратичного градиента. Сила и направление тока I_3 выбираются из условия отсутствия постоянной составляющей магнитного поля.

$$\frac{I_3}{I_1} = \frac{a_1(1+a_2^2)}{a_2(1+a_1^2)} - \frac{a_1(3-a_1^2)(1+a_2^2)^2(1+a_2^2)}{a_2(3-a_2^2)(1+a_1^2)^2} \quad (7)$$

Расчет компенсатора сделан в предположении бесконечно длинных проводников, т.е. $a_k \ll \beta$, где β — отношение длины проводника к расстоянию между полосами магнита. В реальном случае $\beta \approx 10$, и все изложенные выше рассуждения справедливы. Аналогично был проведен расчет компенсатора градиента магнитного поля 3-го порядка.

Настройка компенсатора заключалась в подборе отношений токов в контурах, которые бы обеспечивали независимость регулировок величин ∇_y^2, ∇_y^4 и ∇_y^3, ∇_y^5 .

Компенсаторы 3-го и 4-го порядков были испытаны на радиоспектрометре РЯ-2305 (60 МГц). Ширина отдельных линий спектра ортодихлорбензола не превышала 0,09 Гц, что соответствует разрешающей способности прибора, равной $1,5 \cdot 10^{-2}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anderson W.A. Electrical Current Shims for Correcting magnetic Fields. — Rev. Sci. Instr., 1961, v. 32, No. 3.
2. Golay M.J.E. Field Homogenizing Coils for Nuclear spin Resonance Instrumentation. — Rev. Sci. Instr., 1958, v. 29, No. 4.
3. Морковин Н.В., Семаков Б.В. Пути повышения точности измерения констант экранирования и спин-спиновой связи ядер в молекулах. — Труды метрологических институтов СССР, вып. 151 (211). М.—Л., Энергия, 1974.

Поступила в редакцию 23.06.1978 г.

УДК 543.42

А.И. Малеева, Б.В. Семаков, И.И. Чепурных

ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЯДЕР ПО ИНТЕГРАЛЬНЫМ ИНТЕНСИВНОСТЯМ СИГНАЛОВ ЯМР

Достаточно точные измерения количества ядер и их отношений по интегральным интенсивностям сигналов ЯМР высокого разрешения необходимы при исследованиях структуры молекул и молекулярных процессов, а также при количественном анализе смесей. Однако повышение точности таких измерений

для большого круга веществ и большого диапазона концентраций является одной из трудных задач как в аппаратном, так и в методическом плане.

Проверка радиоспектрометров обычно ограничивается измерением отношения суммарных интегральных интенсивностей CH_3 и CH_2 групп в 10-процентном растворе этилбензола и не гарантирует такой же точности измерений для других веществ, концентраций и режимов.

Настоящая работа была проведена с целью исследования основных источников погрешностей при различных режимах измерений интегральных интенсивностей на радиоспектрометрах РЯ 2305 и РЯ 2310 и уменьшения их вклада с помощью ряда методических приемов.

Исследование проводилось с помощью тщательно приготовленных и проконтролированных независимыми методами образцов этилбензола, ортодихлорбензола и растворов ГМДС в циклогексане с концентрациями 1, 5, 10, 15, 20, 50%. Ошибки приготовления растворов и расчета на ЭВМ распределения ядер по линиям сложного ЯМР-спектра [1] были пренебрежимо малыми по сравнению с исследуемыми погрешностями.

С помощью указанных образцов предполагалось определить в достаточно широком диапазоне концентраций отклонения интегральных интенсивностей от линейного закона при нескольких фиксированных режимах измерения и вносить их как поправки для повышения точности измерения. Однако измерения, проведенные при различных напряженностях ВЧ поля, скоростях прохождения через линию, разрешениях и коэффициентах усиления показали, что систематические отклонения от линейности не носили характера достаточно плавной зависимости. Исключение составляло лишь уменьшение интегральной интенсивности в $\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$ раз в случае заметного насыщения, разного для разных линий, небольшой дрейф нуля интегратора и небольшая нелинейность, связанная, по-видимому, с усилительным трактом и системой регистрации.

Для исключения погрешностей, обусловленных интегратором и системой регистрации интегральных интенсивностей при определении площади использовался прием взвешивания тщательно вырезанных площадей. Величины сигналов и размеры площадей при регистрации выбирались такими, чтобы названная операция не вызывала заметных погрешностей. За результат измерения во всех случаях принималось среднее из пяти или даже десяти измерений, что позволяло повысить точность.

Систематические погрешности оказались сравнимыми со случайными погрешностями измерений интегральных интенсивностей, составлявшими $1 \cdot 10^{-2}$ для больших концентраций и возраставшими до $5 \cdot 10^{-2}$ в отдельных измерениях для слабых линий. Только в пределах такой погрешности, по-видимому, можно говорить о единой для всех веществ шкале концентраций ЯМР спектрометров и ее градуировке. При этом для конкретных образцов благодаря учету их характеристик точность может быть существенно выше.

Случайная погрешность для слабых и широких линий была обусловлена в основном шумами и небольшими нестабильностями, остающимися даже при внутренней стабилизации. Она уменьшалась пропорционально росту интенсивности сигнала за счет сужения линии спектра, а при улучшении отношения сигнал/шум — за счет увеличения напряженности высокочастотного поля H_1 и скорости прохождения через резонанс. Поэтому один из методических приемов повышения точности измерений при одновременной регистрации узких интенсивных и слабых широких сигналов заключается в увеличении H_1 и введении поправок на некоторое насыщение узкой линии путем экстраполяции к ненасыщающему полю или путем расчета ее фактора насыщения.

Было замечено, что достаточное увеличение скорости прохождения через линию и появление интенсивных виллей, не перекрывающихся с сигналом

Положение линий (расчетное)	Ортодихлорбензол		Этилбензол		
	Нормированная интенсивность		Нормированная интенсивность		
	расчетная	экспериментальная	расчетная	экспериментальная	
627,736	0,118	0,110±0,003	1058,31	2,42	
628,597	0,135	0,140±0,003	1059,13*	4,98	
631,558	1,220	1,225±0,0005	1059,81	2,55	
631,974	1,264	1,270±0,0005	1066,03	2,89	
635,413	1,421	2,875±0,0003	1066,33*	5,85	
635,433	1,454		1066,54	2,95	
637,272	1,644		1067,00	12,00	
638,236	1,865	3,510±0,0003	1073,60	3,51	
641,168	2,780	2,780±0,0003	1074,18*	7,17	
641,635	3,018	3,020±0,0003	1074,84	3,68	
644,969	0,502	0,510±0,00007	1138,3*	5,26	
645,052	0,579	0,570±0,00007	1145,8*	12,92	
-	-	-	1153,3*	10,77	
-	-	-	1161,1*	3,04	
					10,0±0,007
					23,7±0,05
					14,4±0,007
					5,3±0,009
					12,9±0,009
					10,7±0,009
					8,0±0,009

*Среднее положение неразрешенных линий

соседней линии, не вносит вклада в погрешность измерения интегральной интенсивности. Проведенный расчет интеграла от формы линии в условиях произвольно быстрого прохождения через резонанс [2] путем почленного интегрирования разложения в ряд по скорости прохождения показал, что площадь сигнала с вогнутыми краями равна площади, ограниченной лоренцевой формой линии в условиях медленного прохождения. Все это позволило, одновременно увеличивая H_1 и скорость записи сложных спектров, не создавая насыщения, заметно повысить точность измерения интегральных интенсивностей.

Полученные таким образом результаты измерения интенсивностей линий этилбензола и ортодихлорбензола по точности в несколько раз превышают данные, полученные ранее при испытаниях спектрометров, и приближаются к точностям, с которыми известны константы экранирования и спин-спинового взаимодействия этих молекул, и могут использоваться для уточнения последних.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семаков Б.В. Программа для обработки, расшифровки и расчета ЯМР-спектров ЭВМ. — В сб.: Тезисы докладов на Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу. Казань, 1970.

2. Леше А. Ядерная индукция. М., Изд. иностр. литер., 1963.

Поступила в редакцию 14.11.1978 г.

УДК 539.143.43:543.8

А.И. Малцева, Б.В. Семаков, И.И. Чепурных

СДВИГИ СИГНАЛА ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения в настоящее время является одним из самых точных методов определения строения органических соединений. Для идентификации веществ, установления строения молекул и исследования различных химических процессов ежегодно снимаются спектры не менее 100 000 веществ и смесей. Как правило, справочники и каталоги, содержащие ЯМР-спектральные данные, не дают точных и согласованных значений констант и спектральных характеристик молекул, которые можно было бы использовать для градуировки, поверки и сопоставления точности спектральных приборов. В них приводятся лишь основные данные о регистрации спектра, а информация о второстепенных деталях спектра и условиях его регистрации отсутствует. В связи с этим во ВНИИМ были проведены работы по получению, анализу и оценке достоверности данных о ЯМР-константах молекул веществ, рекомендуемых для градуировки, поверки и сравнения точности ЯМР-спектрометров.

Наиболее сложным в метрологическом обеспечении ЯМР-спектроскопии высокого разрешения является единое, сопоставимое, выражаемое в абсолютной мере начало отсчета положений спектральных линий. В настоящее время из-за невозможности измерить до 10^{-9} – 10^{-10} напряженность внешнего магнитного поля и суммарную резонансную напряженность внешнего и внутреннего поля (созданного электронной оболочкой молекулы в месте расположения исследуемого ядра) спектрометры не обеспечивают аппаратными средствами для измерения положения сигнала от гарантированного единого начала отсчета. Это предоставляется делать самому потребителю путем сдвига спектра исследуемого

вещества вместе с внешним или внутренним спектроскопическим стандартом.

Известно, что сигнал ядерного резонанса молекулы под влиянием окружающих молекул может смещаться в сторону как высоких, так и низких полей, а положение резонансного сигнала в растворах, как правило, зависит от концентрации вещества. На сдвиг сигнала влияет различие объемной диамагнитной восприимчивости растворенного соединения и растворителя и межмолекулярные взаимодействия [1, 2]. Влияние растворителя часто используют для расширения—сужения спектра вещества с целью выявления его деталей. Для подтверждения влияния растворителя снимали смесь, состоящую из 5% ГМДС или ТМС, 5% циклогексана и 90% растворителя. Разность положений сигналов ГМДС или ТМС и циклогексана в трехкомпонентной системе сравнивалась с разностью положений сигналов ГМДС или ТМС и циклогексана в двухкомпонентной системе (95% гексаметилдисилоксана или тетраметилсилана и 5% циклогексана). Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворитель	Разность положений сигналов, Гц	
	ТМС и циклогексана	ГМДС и циклогексана
—	84,0	79,7
Диметилформамид	—	76,5
Диметилсульфоксид	—	79,2
Четыреххлористый углерод	79,5	80,7
Толуол	86,2	77,3
Бензол	—	79,0
Диметиланилин	85,6	80,6
Ортодихлорбензол	83,4	74,7
Этилбензол	84,6	76,9
Пентан	87,5	80,8
Пиридин	82,6	—

Следует отметить, что смещение сигналов жидких веществ обусловлено взаимодействием молекул между собой и с растворителем [1, 2]. Различные вклады в магнитное экранирование даны в уравнении

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_d + \sigma_{ан} + \sigma_z + \sigma_B + \sigma_k,$$

где σ_c — химический сдвиг для изолированных молекул в газообразном состоянии; σ_d , $\sigma_{ан}$, σ_z , σ_B — вклады, обусловленные объемной диамагнитной восприимчивостью образца, магнитной изотропией растворителя, электрическим полем соседних молекул, вызывающим искажение электронного облака данной молекулы, и Ван-дер-Ваальсовыми силами соответственно; σ_k — сдвиг, обусловленный межмолекулярным взаимодействием или комплексобразованием.

Из приведенной формулы видно, что с изменением растворителя в смесях ГМДС—растворитель будут меняться величины $\sigma_{ан}$, σ_z , σ_k . Если молекулы растворенного спектроскопического стандарта находятся в том же окружении, что и молекулы растворенного вещества (табл. 1), то они испытывают действия фактически одинакового магнитного поля, независимо от объемной

восприимчивости. Хотя это поле и отличается от внешнего магнитного поля, но, поскольку оно действует равно и на стандарт и на растворенное вещество (циклогексан), химические сдвиги, измеренные относительно внутреннего стандарта, не требуют внесения поправки на объемную магнитную восприимчивость. При использовании внутренних эталонов член σ_d в приведенной формуле исчезает. При исследовании влияния растворителя на величину химического сдвига ГМДС и ТМС — как начала отсчета, ЯМР-спектры снимались при следующих условиях: через образец в течение 10 мин пропускали аргон или образец откачивали на

Таблица 2

Растворитель	Смещение сигнала, Гц			
	из-за растворителя и разностей диамагнитных восприимчивостей [3]		из-за растворителя	
	ТМС	ГМДС	ТМС	ГМДС
Эфир	2,0	-8,0	0,9	-6,7
Пентан	-1,0	-8,3	0,5	-8,8
Циклогексан	-8,0	1,6	2,6	-9,7
Четыреххлористый углерод	-21,7	15,5	3,2	-2,2
Пиридин	21,0	20,2	12,4	10,3
Ацетон	8,7	-17,2	2,2	-7,1
Дихлорэтан	—	22,3	—	7,8
Бензол	15,0	-18,3	23,5	-26,8
Этилбензол	6,0	-12,0	17,4	-22,5
Толуол	10,2	-17,4	19,6	-26,0
Тетрагидрофуран	10,8	-1,9	—	—
Диметиламин	4,5	-3,3	—	—
Хлороформ	25,3	19,9	1,0	-5,8
Диоксан	11,1	3,8	3,2	-4,2
Ортодихлорбензол	-13	6,1	12,7	19,0

водоструйном насосе и стравливали аргонем. В каждом конкретном случае снимался химический сдвиг чистого ГМДС или ТМС и 5-процентного раствора ГМДС или ТМС в соответствующем растворителе. Спектры снимали на ЯМР-спектрометре РЯ 2305. Для подтверждения стабильности поля спектр чистого ГМДС или ТМС снимался дважды — до и после съемки двухкомпонентной системы. За начало отсчета линии стандарты брали фиксированное показание на шкале прибора. При этом постоянно контролировалась рабочая частота радиоспектрометра частотомером 43-34А. Разность смещения сигналов приведена в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нолин Б.И., Ершов Б.А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. М.—Л., Химия, 1967.
2. Жулке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. М., Мир, 1974.
3. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М., Мир, 1968.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>А.И. Малеева, Б.В. Семаков.</i> Приготовление и исследование образцов для радиоспектрометров ЯМР	3
<i>Б.В. Семаков, Т.В. Сирота.</i> Анализ приготовления образцов с вакуумной откачкой для градуировки радиоспектрометров ЯМР по интенсивности сигналов	5
<i>Е.М. Зубарева, А.И. Малеева, Ю.С. Саркисов, Ю.И. Трубиляков, С.Я. Чуйкова.</i> Образцы для градуировки химических масс-спектрометров	7
<i>Н.Ф. Волков, Ю.И. Трубиляков.</i> О решении некоторых проблем, связанных с уточнением числа Авогадро	10
<i>Ю.И. Трубиляков, В.Б. Бахменко, Ю.С. Саркисов.</i> Релаксационные процессы сетчатой молекулярной структуры	13
<i>А.И. Малеева, Е.М. Зубарева, М.И. Кузнецова.</i> Подготовка и заполнение сосудов для приборов тройной точки воды	16
<i>В.А. Михалева, Б.В. Семаков.</i> Влияние неоднородного магнитного поля на форму линии сигнала ЯМР.	18
<i>Б.В. Семаков, В.А. Михалева.</i> Расчет и настройка корректирующих устройств для повышения разрешающей способности ЯМР-спектрометров	24
<i>А.И. Малеева, Б.В. Семаков, И.И. Чепурных.</i> Погрешности измерения концентрации ядер по интегральным интенсивностям сигналов ЯМР	26
<i>А.И. Малеева, Б.В. Семаков, И.И. Чепурных.</i> Сдвиги сигнала внутреннего стандарта	29
Рефераты публикуемых статей	33

РЕФЕРАТЫ ПУБЛИКУЕМЫХ СТАТЕЙ

УДК 621.384.8.089

Приготовление и исследование образцов для радиоспектрометров ЯМР. Малеева А.И., Семаков Б.В. — "Исследования в области физико-химических измерений". Труды метрологических институтов СССР, вып. 234 (294), 1979, с. 3–5.

Исследовано влияние концентрации раствора и влияние растворителя на ширину линии спектра ортодихлорбензола. В качестве растворителя использовались четыреххлористый углерод, хлороформ, циклогексан и пентан. Одновременно изучалось влияние растворенного кислорода на ширину линии спектра. Молекулярный кислород удалялся из образца путем пропускания инертного газа, многократной дегазации и методом химической добавки. Ил. 1. Библ. 3.

УДК 681.785.554.089: (532.772:62–982)

Анализ приготовления образцов с вакуумной откачкой для градуировки интенсивностей сигналов радиоспектрометров ЯМР. Семаков Б.В., Сирина Т.В. — "Исследования в области физико-химических измерений". Труды метрологических институтов СССР, вып. 234 (294), 1979, с. 5–7.

Исследовано влияние процесса вакуумирования на приготовление образцов для проверки ЯМР-спектрометров. Показано, что изменение концентрации вещества в ампуле происходит в процессе дегазации. Разработан способ определения концентрации вещества, дающий возможность получить образец для проверки ЯМР-спектрометра со спектральной характеристикой и количественной оценкой содержащегося в нем вещества. Табл. 1. Ил. 1. Библ. 3.

УДК 621.384.8.089.68

Образцы для градуировки химических масс-спектрометров. Зубарева Е.М., Малеева А.И., Саркисов Ю.С., Трубкин Ю.И., Чуйкова С.Я. — "Исследования в области физико-химических измерений". Труды метрологических институтов СССР, вып. 234 (294), 1979, с. 7–10.

Приведен химический состав образцов, рекомендованных для градуировки масс-спектрометров. Описана методика очистки исходных веществ, контроль качества ее и технология приготовления смесей заданного состава.

Справедливость предлагаемой методики подтверждена сходимостью определенных опытным способом физико-химических свойств вещества с их литературными данными. Табл. 3. Библ. 2.

УДК 533.74:543.42

О решении некоторых проблем, связанных с уточнением числа Авогадро. Волков Н.Ф., Трубиных Ю.И. — "Исследования в области физико-химических измерений". Труды метрологических институтов СССР, вып. 234 (294), 1979, с. 10—13.

Рассматриваются некоторые этапы работ по уточнению числа Авогадро, определяемого из уравнения Брэгга. В качестве объекта выбран кремний высокой чистоты с высококачественной кристаллической решеткой. Приводится анализ теоретических и экспериментальных данных. Для точного нахождения изотопных отношений в кремнии предлагается использовать дифференциальную методику масс-спектральных измерений, в основе которых лежат измерения разностей содержания моноизотопов в исследуемом образце и образце с известным их содержанием. Библи. 7.

УДК 541.11

Релаксационные процессы сетчатой молекулярной структуры. Трубиных Ю.И., Бахменко В.Б., Саркисов Ю.С. — "Исследования в области физико-химических измерений". Труды метрологических институтов СССР, вып. 234 (294), 1979, с. 13—15.

Излагается методика определения энергии разрывов молекулярных связей в полимерных структурах, подвергаемых растяжению.

Правильность предлагаемой методики подтверждена экспериментальными исследованиями. Табл. 1. Библи. 4.

УДК 620.165:66.067

Подготовка и заполнение сосудов для приборов тройной точки воды. Малеева А.И., Зубарева Е.М., Кузнецова М.И. — "Исследования в области физико-химических измерений". Труды метрологических институтов СССР, вып. 234 (294), 1979, с. 16—18.

Описывается методика приготовления сосудов тройной точки воды и методы очистки воды, необходимой для их обработки и заполнения. Приводятся результаты исследования сосудов, изготовленных из различных марок стекла. Табл. 2. Библи. 3.

УДК 539.143.43

Влияние неоднородного магнитного поля на форму линии сигнала ЯМР. Михалев В.А., Семаков Б.В. — "Исследования в области физико-химических измерений". Труды метрологических институтов СССР, вып. 234 (294), 1979, с. 18—24.

Исследовано влияние градиентов магнитного поля 1-го, 2-го, 3-го и 4-го порядков, не усредняемых вращением образца, на форму линии сигнала поглощения ЯМР в магнитных полях с различным распределением в пространстве. Выявлено влияние различных распределений поля на точность измерения констант молекул методом ЯМР. Ил. 3. Библи. 3.

УДК 539.143.43.088

Расчет и настройка корректирующих устройств для повышения разрешающей способности ЯМР-спектрометров. Семаков Б.В., Михалев В.А. — "Исследования в области физико-химических измерений". Труды метрологических институтов СССР, вып. 234 (294), 1979, с. 24—26.

Приведены расчет и методика настройки корректирующих устройств для повышения точности измерения констант молекул методом ЯМР. Дан анализ их эффективности. Ил. 1. Библи. 3.

УДК 543.42

Погрешности измерения концентрации ядер по интегральным интенсивностям сигналов ЯМР. Малеева А.И., Семаков Б.В., Чепуриных И.И. — "Исследования в области физико-химических измерений". Труды метрологических институтов СССР, вып. 234 (294), 1979, с. 26–29.

Приводятся результаты исследования основных источников погрешностей при различных режимах измерения интегральных интенсивностей на радиоспектрометрах РЯ 2305 и РЯ 2310, указываются пути уменьшения этих погрешностей с помощью ряда методических приемов. Табл. 1. Библи. 2.

УДК 539.143.43:543.8

Сдвиги сигнала внутреннего стандарта. Малеева А.И., Семаков Б.В., Чепуриных И.И. — "Исследования в области физико-химических измерений". Труды метрологических институтов СССР, вып. 234 (294), 1979, с. 29–31.

Исследовано влияние растворителей на величину химического сдвига гексаметилдисулфоната. В качестве растворителей использовались четыреххлористый углерод, циклогексан, пентан, хлороформ, бензол и др. Полученные результаты позволяют количественно оценить смещение сигнала ядерного магнетного резонанса ГМДС в разных средах. Табл. 2. Библи. 2.

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

Труды метрологических институтов СССР

Выпуск 234 (294)

Редактор *Л.Ф.Садовская*
Художественный редактор *Д.Р.Степанович*
Технический редактор *С.П.Левкович*
Корректор *С.С.Полигнотова*

Подписано в печать 1.08.79 (набор выполнен в издательстве).
М-29202, Формат 60x90¹/₁₆. Бумага офсетная № 2. Усл. печ. л.
2,25. Уч.-изд. л. 2,5. Тираж 1000 экз. Заказ 456. Цена 25 к.

Ленинградское отделение издательства "Энергия",
191041, Ленинград, Марсово поле, 1.

Типография ВНИИГ имени Б.Е.Веденеева.
195220, Ленинград, Гжатская ул., 21.

