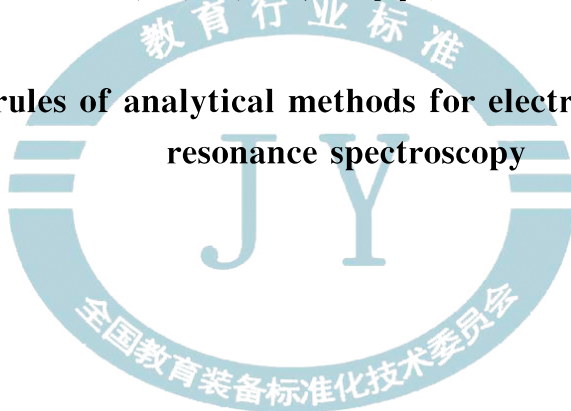


中华人民共和国教育行业标准

JY/T 0579—2020
代替 JY/T 005—1996

电子顺磁共振波谱分析方法通则

General rules of analytical methods for electron paramagnetic
resonance spectroscopy



2020-09-29 发布

2020-12-01 实施

中华人民共和国教育部 发布



目 次

前言 Ⅲ

1 范围 1

2 术语和定义 1

3 分析方法原理 2

4 测试环境要求 2

5 试剂或材料 2

6 仪器 3

7 样品 3

8 分析测试 4

9 结果报告 7

10 安全注意事项 8

附录 A（规范性附录） 电子顺磁共振波谱测试报告 9





前 言

本标准依照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 JY/T 005—1996《电子顺磁共振谱方法通则》。与 JY/T 005—1996 相比,除了编辑性修改外主要技术变化如下:

- 修改了标准的适用范围(见第 1 章,标准 JY/T 005—1996 的第 1 章);
- 修改并增加了术语和定义(见第 2 章,标准 JY/T 005—1996 的第 2 章);
- 修改了标准样品的内容(见第 5.1,标准 JY/T 005—1996 的 4.1);
- 简化了样品管的内容(见 5.2,标准 JY/T 005—1996 的 4.2);
- 增加了仪器类型(见 6.1);
- 修改了图 1(见图 1,标准 JY/T 005—1996 的图 2);
- 简化了样品的内容(见第 7 章,标准 JY/T 005—1996 的第 6 章);
- 修改了比较法测试 g 因子的内容(见 8.4.1.2,标准 JY/T 005—1996 的 7.4.1.2);
- 修改了图 2(见图 2,标准 JY/T 005—1996 的图 3);
- 修改了自旋浓度的测试内容(见 8.4.3,标准 JY/T 005—1996 的 7.4.3);
- 增加了含水样品的测试、样品的变温测试、样品的光辐照测试、自旋捕获测试、单晶样品的测试、特殊气氛中的样品测试和脉冲 EPR 测试(见 8.4.4~8.4.10);
- 补充了安全注意事项内容(见第 10 章,标准 JY/T 005—1996 的第 9 章)。

本标准由中华人民共和国教育部提出。

本标准由全国教育装备标准化技术委员会化学分技术委员会(SAC/TC 125/SC 5)归口。

本标准起草单位:南京大学、中南大学、清华大学、中国科学技术大学、华东理工大学。

本标准主要起草人:睦云霞、刘国根、杨海军、苏吉虎、周丽芳。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- JY/T 005—1996。



电子顺磁共振波谱分析方法通则

1 范围

本标准规定了电子顺磁共振波谱分析方法的原理、测试环境要求、试剂或材料、仪器、样品、分析测试、结果报告和安全注意事项。

本标准适用于 X-波段连续波和脉冲电子顺磁共振波谱仪对主要检测项目进行常规测试。测试对象是含有未成对电子的磁性物质。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

电子顺磁共振 **electron paramagnetic resonance**

在静磁场中电子自旋磁矩在微波作用下,塞曼能级间发生的共振。

2.2

灵敏度 **sensitivity**

能检测到最少电子自旋数的能力。

2.3

分辨率 **resolution**

能检测出最窄线宽的能力。

2.4

标准样品 **standard sample**

用来检测谱仪性能或标定某些波谱参数的样品。

2.5

g 因子 **g factor**

与电子、原子核或其他粒子的磁距相关的变量(参数)。

2.6

超精细相互作用 **hyperfine interaction**

未成对电子与邻近磁性核的相互作用。

2.7

超精细结构 **hyperfine structure**

由超精细相互作用产生的谱线。

2.8

自旋浓度 **spin concentration**

单位重量或单位体积中所含未成对电子的数目。

2.9

线宽 **line width**

一次微分谱线的峰—谷之间的宽度。

2.10

弛豫时间 **relaxation time**

未成对电子和环境(晶格或自旋)相互作用达到热平衡所需的时间。

2.11

电子—核双共振 electron-nuclear double resonance

同时激发电子自旋和核自旋的共振。

3 分析方法原理

电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)波谱或称电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)波谱是一种研究含有未成对电子的磁性物质结构的分析方法。未成对电子在静磁场作用下产生塞曼能级分裂,在静磁场垂直方向施加微波,当满足以下条件

$$v = g \beta B / h \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

h ——普朗克常数,单位为焦耳·秒(J·s);

v ——微波频率,单位为赫兹(Hz);

β ——波尔磁子,单位为焦耳/特斯拉(J/T);

B ——磁感应强度,单位为特斯拉(T);

g —— g 因子。

则低能级的电子吸收微波能量而跃迁到高能级,即电子顺磁共振现象。

4 测试环境要求

使用电子顺磁共振波谱仪时,环境温度控制在 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$,湿度 $\leq 75\%$ 。

5 试剂或材料

5.1 标准样品

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

DPPH 是一种稳定的自由基,其 EPR 谱是一条较窄的单峰, g 因子为 2.0037 ± 0.0002 ,常用它作为检测 g 因子的标准样品。定量配制的 DPPH 也可用于自旋浓度的测定。

5.1.2 锰标

锰标是将二价锰离子(Mn^{2+})掺杂到 MgO 或 CaO 等晶格中的一种样品。其 EPR 谱主要是由 ^{55}Mn ($I=5/2$)的超精细耦合产生的,是一组具有线宽较窄的六重峰组成。可用于标定磁感应强度或 g 因子。

5.1.3 沥青(pitch)

沥青含有稳定的碳自由基。常用有两种:强沥青样品(KCl 中含质量为 0.11% 沥青)和弱沥青样品(KCl 中含质量为 0.0003% 沥青)。其典型样品峰-谷线宽为 $1.7 \times 10^{-4}\text{ T}$, g 因子为 2.0028 ± 0.0002 。可用于检测谱仪的灵敏度。

5.2 样品管

采用内径为 2 mm~5 mm 的高纯石英或优质玻璃制成的薄壁圆柱形样品管,也可选择符合被测样品要求的塑料等材料作样品管、样品支架或微型反应装置等。对于介电损耗较大的样品要用特殊的样品管(毛细管或扁平样品池)。

6 仪器

6.1 仪器类型

X-波段连续波电子顺磁共振波谱仪和脉冲电子顺磁共振波谱仪。

6.2 仪器组成

电子顺磁共振波谱仪主要由磁铁系统、微波桥、谐振腔和信号处理系统等构成。仪器的主要结构框图如图 1 所示。

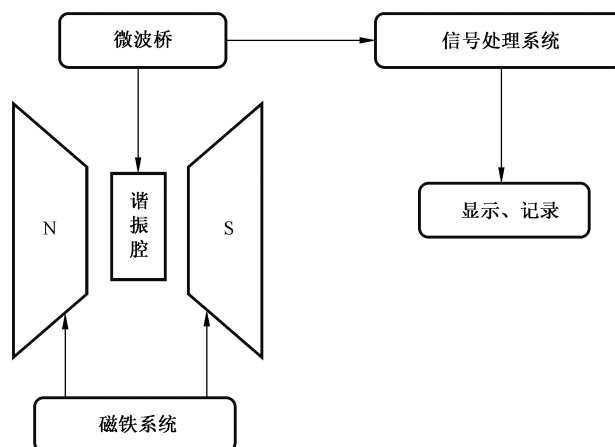


图 1 仪器的主要结构框图

6.2.1 磁铁系统

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

6.2.2 微波桥

微波桥是由产生、控制和检测微波辐射等器件组成。用速调管或耿氏二极管振荡器等做微波源。

6.2.3 谐振腔

谐振腔是放置测试样品的元器件，通常有矩形腔和圆柱形腔。

6.2.4 信号处理系统

将共振吸收的信号经调制、放大等电子学方法进行处理。

6.3 检定或校准

电子顺磁共振谱仪在投入使用前，应采用检定或校准等方式，对测试分析结果的准确性或有效性有显著影响的设备，包括用于测量环境条件等辅助测量设备有计划地实施检定或校准，以确认其是否满足测试分析的要求。检定或校准应按照相应仪器检定规程进行检定或校准，并符合相应测试要求。

7 样品

测试的样品状态分固体、液体和气体。应根据测试要求选用合适的样品。定量测试的样品，根据测

试要求进行称量、配制、定量转移至样品管内。有些样品在测试前要进行特殊处理或在特定的装置中进行测量。

8 分析测试

8.1 前期准备工作

依照仪器操作程序开启仪器。待仪器状态稳定后,可以开始实验。在样品测试前或正在测试运行中,如果发现仪器的灵敏度等性能有异常,则应按本标准的 6.3 条进行校准。如果校准结果不符合规定,应查明原因,采取相应措施后,重新校准,直至校准合格后才可以进行正式的样品测试。

8.2 样品置入

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

8.3 仪器参数选择

选择恰当的微波功率、磁场扫描范围、调制频率和幅度、时间常数、扫描时间和信号放大倍数等参数。

8.4 样品测试

8.4.1 g 因子测试

8.4.1.1 绝对法

根据式(1)可得

$$g = h\nu / \beta B \quad \dots\dots\dots (2)$$

式(2)中 ν 是微波频率, B 是共振吸收峰所对应的磁感应强度,计算可得 g 因子。 g 因子精度取决于 B 和 ν 的测量精度,取值精确到小数点后 4 位有效数字。

8.4.1.2 比较法

利用已知 g 因子的标准样品(DPPH、锰标等)与待测样品同时测试,通过下式计算可求出未知样品的 g 值。

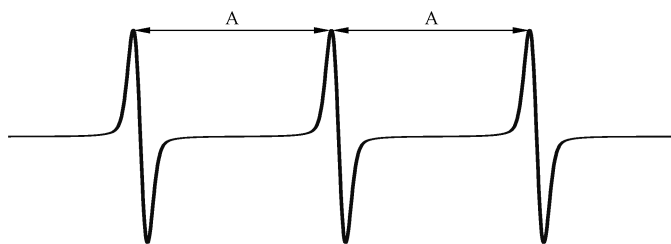
$$\begin{aligned} \nu &= g_s \beta B_s / h \\ &= g_x \beta B_x / h \\ g_x &= g_s B_s / B_x \quad \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

式中下标 s 、 x 分别表示标准样品和未知样品。

8.4.2 超精细结构的测试

顺磁物质中,未成对电子不仅与外磁场有相互作用,而且还与该电子附近的磁性核之间有磁相互作用,使原来 EPR 谱线分裂成多重谱线。通过分析谱线数目,谱线间距及其相对强度,可以判断与电子相互作用的核自旋的类型、数量及相互作用的强弱,有助于确定自由基等顺磁物质的分子结构。

对于含单核的自由基,EPR 谱因核自旋量子数 I 而发生 $(2I+1)$ 分裂,在低粘度溶液体系中 EPR 测量得到的相邻分裂峰间距往往是相等的,由此所得 A 值可称为各向同性超精细耦合常数。例如,当 $I=1$ 时,产生的 EPR 谱线如图 2 所示。

图2 $S=1/2, I=1$ 的超精细结构谱线

当电子与 n 个等性核相互作用,由于各个核与电子的作用大小相等,所以产生的能级分裂也相同,其结果能产生 $(2nI+1)$ 条谱线。

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

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

8.4.3 自旋浓度的测试

测试自旋浓度通常采用比较法,将一已知自旋数的标准样品与未知样品进行比较。实验中,测试条件应一致,根据下式可计算自旋浓度:

$$N_x = (A_x G_s / A_s G_x) N_s \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

N ——样品的自旋数;

A ——谱线积分面积;

G ——测试放大倍数;

下标 s 、 x 分别表示标准样品和未知样品。

在进行自旋浓度测试时,还须注意以下几点:

- 标准样品与未知样品性质须相似;
- 必须确保在微波功率未饱和状态下进行测量;
- 为消除双样品腔两个腔的差异带来的误差,标准样品和未知样品测量一次后,两者交换位置再测一次,取两次测量的平均值代入计算。

8.4.4 含水样品的测试

水的介电常数比较大($\epsilon=80$),能吸收微波引起非磁共振吸收,从而降低仪器的灵敏度,甚至无法测试到有效信号。

针对水溶液样品(含生物样品),通常采用以下测试方法:

- 室温下使用特殊形状和尺寸的样品管(毛细管或扁平池);
- 在低温冷冻状态下进行测试。

8.4.5 样品的变温测试

室温下,一些自由基和过渡金属离子由于弛豫时间短,检测比较困难,经常需要进行低温测试。低温测试一般以液氮或者液氦为制冷剂,通过氮气或氦气间接或者直接对样品进行冷却,达到控制样品温度的目的。顺磁共振波谱仪一般配备专门的变温附件,不但能进行低温控制,还能进行程序升温的控制。

8.4.6 样品的光辐照测试

作为自由基的光引发剂或者光催化反应的光源,选择合适的光照条件非常重要。以氙灯或高压汞灯

为光源,采用不同波长滤光片进行选择波长的方法,对样品进行辐照。也可以选择其他光源,如激光等。光辐照过程主要针对原位测试过程中光的不同时间和强度的作用,研究反应机理。尤其适合研究光化学、光生物化学诱导动态电子极化的动力学过程。

8.4.7 自旋捕获测试

活性自由基的寿命很短,一般在毫秒到微秒之间,且浓度低,难于甚至无法直接进行测试。因此,对于这些活泼的自由基,可使用自旋捕捉剂和自由基进行加成反应,生成较稳定的自由基,再进行测试。常见的活性自由基有羟基自由基、超氧阴离子自由基、氨基自由基等,常用的捕捉剂有 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、苯基-N-叔丁基硝酮(PBN)等。这类自旋捕获的样品须现配现测,对无法现配现测的样品,可事先制备好样品并放入液氮中保存,最好在 3~5 天内完成测试。该方法的关键是捕捉剂种类的选择,捕捉效率和浓度也是需要考虑的因素。

8.4.8 单晶样品的测试

单晶样品由于具有各向异性,需要使用转角器附件进行测试。单晶测试对样品的维度及样品所含顺磁离子的浓度都有特殊要求,需仔细选择。根据样品的外形或特定的晶轴,在显微镜下确定正交的实验坐标系,将样品固定在转角器的支架上,采用不同的步长,分别在 3 个互相垂直的平面上采集样品相对磁场角度变化的 EPR 谱。针对一些晶系的晶胞中含多个分子的情况,尽管分子结构完全相同,当磁场施加在实验坐标系的某个方向,会同时出现几套磁性不等价晶位的 EPR 谱,分析谱图时需将磁场相对实验坐标系的各个取向中所属同一晶位的谱分别指认、归类。测试数据进行软件分析拟合可得到晶体的结构信息。

8.4.9 特殊气氛中的样品测试

许多化学反应需要在无水无氧条件进行测试,因此,需要采用真空泵抽真空,一般还需要用氮气或者氩气进行保护。有时为了证明气氛对反应的影响,需要对气氛进行控制。通常采用接两个三通的方法,交替开关控制气源,达到气氛控制的目的。由于这些装置一般仪器公司不提供,需要进行玻璃加工得到。

8.4.10 脉冲 EPR 测试

8.4.10.1 脉冲 EPR 的主要特点

连续波 EPR 测试的过程,微波是不间断地辐照在样品上。而在脉冲 EPR 中,微波是间断的辐照在样品上,然后通过谐振腔的自由感应衰减(FID)信号或回波信号来测试样品的响应情况。二者的测试方式是有所区别的。

在连续波 EPR 中,所获得的谱图主要是源自顺磁性中心的、相对静态的结构信息,比如 g 因子的各向异性反映了配位场的强弱等。在磁性核与电子的超精细耦合相互作用中,如果磁性核的数目比较少,或 A 值比较大,可以在连续波谱图直接读出。但是,当磁性核数目比较多且 A 值比较小时,此时谱图的来源是较难以指认和归属的。当结合使用脉冲技术后,可以得到连续波 EPR 无法获得的一些信息。

8.4.10.2 自旋—晶体弛豫时间测试

顺磁中心与晶格的能量交换速率,称为自旋-晶体弛豫时间,用 T_1 表示。当很短时,即能量交换速率较快时,这意味着自旋激发态的寿命较短。此时如用连续波测试则需要较低温度,且需要较高的微波输出功率。使用三脉冲的反转恢复脉冲序列可测试 T_1 。

8.4.10.3 自旋—自旋弛豫时间测试

电子自旋间的能量交换速率,称为自旋-自旋弛豫时间,用 T_2 表示。用两脉冲或者三脉冲的测试序

列可检测 T_2 。

8.4.10.4 电子—核双共振

当超精细耦合常数(A)较小或者存在复杂的重叠时,连续波 EPR 谱将无法获得具体值,须使用电子—核双共振(ENDOR)技术。当 A 为 $0\sim 10$ MHz 时,使用 Mims 脉冲序列可以得到较好的分辨率;当 A 为 8 MHz 以上,可使用 Davies 脉冲序列。

8.4.10.5 电子—原子—原子三共振

电子—原子—原子三共振(TRIPLE)是在 ENDOR 基础发展起来的,可用于确定 A 值的正负。

8.4.10.6 电子自旋回波包络调制

当自旋浓度较低时,使用电子自旋回波包络调制(electron spin echo envelop modulation, ESEEM)先获得时域谱,然后作傅里叶变换得到频域谱,可用于分析 A 值和核的信息。这种情况适用于测试值 $A < 10$ MHz 的样品。当使用四脉冲的超精细亚能级相关脉冲序列,获得二维谱,减少了信号的重叠,从而可获得较高清晰的谱。在三脉冲以上的 ESEEM 测试中,需要避开盲点现象,即 90 度脉冲间隔时间的倒数与 A 相当当时所产生的效果。

8.4.10.7 相邻自旋间距的测试

电子自旋间的相互作用与它们间距的三次方成反比。使用脉冲电子-电子双共振技术(pulsed electron electron double resonance, PELDOR),可对这种间距进行测试。

8.4.10.8 三重态自由基的测试

在光化学反应中,三重态寿命非常短,造成测试困难。将脉冲光辐照与脉冲 EPR 结合,就可以对三重态自由基进行测试。

8.5 关机

测试完成后,小心地把样品从谐振腔中取出,使仪器处于待机状态或者关机,并对仪器和环境条件等作必要的记录。

9 结果报告

9.1 基本信息

结果报告中可包括:委托单位信息、样品信息、仪器设备信息、环境条件、制样方法、测试方法(依据标准)、测试结果、测试人、校核人、批准人、测试日期等。必要和可行时可给出定量分析方法和结果的评价信息。

9.2 实验的原始数据

在整个实验过程中,凡影响分析结果的因素,测试的重要环节或与测试结果有关的内容和数据等都应真实地记录下来。如测试前后样品的性能及状态、不稳定样品发生变化的条件和保存方法、样品处理、测试项目等。

9.3 数据处理和结果

9.3.1 在电子顺磁共振波谱测试报告中,简述对 g 因子、超精细结构、自旋浓度等有关测试项目进行解

析的基本方法。给出所用的公式、符号的含义和单位,列出数据处理方法的主要步骤及处理所得的相关波谱参数,附上实验中记录的 EPR 谱图。

9.3.2 上述关于测试结果表述部分的说明并不表示已规定了需要描述的全部内容,可以根据具体测试的样品性质和要求加以增减。在填写附录中的内容时,若表格的空间不够,可添加续页。

9.3.3 电子顺磁共振波谱测试报告的格式见附录 A(规范性附录)。

10 安全注意事项

10.1 在测试过程中,使用提供的水、电、气等条件和相关设备时,应严格执行有关的安全规则,防止各种事故发生。

10.2 当微波电源接通时,不要使波导处于打开状态。当需要移开或更换 EPR 谐振腔时,须将微波桥置待机状态。

10.3 被测试的样品以及样品处理过程中使用的化学药品,如有易燃、易爆、有毒或有腐蚀性的材料,要按有关规定小心操作,时刻注意安全。



附 录 A
(规范性附录)
电子顺磁共振波谱测试报告

表 A.1 给出了电子顺磁共振波谱测试报告的格式。

表 A.1 电子顺磁共振波谱测试报告

样品名称：		编号：	
送检单位：			
测试项目：			
测试条件			
微波频率/GHz	中心磁场/mT	测试温度/K	
微波功率/mW	扫描宽度/mT	接收增益	
调制频率/kHz	时间常数/ms	谐振腔型号	
调制幅度/mT	扫描时间/s	仪器型号	
测试方法及结果： JY 全国教育装备标准化技术委员会			
备注：		测试人： 年 月 日	