

核磁共振谱仪升级改造实践与成效

邓小娟, 朱孔营, 丁国生

(天津大学分析测试中心, 天津, 300072)

摘要: 核磁共振谱仪是有机化合物结构鉴定的常用表征设备。核磁共振谱仪的特点在于磁体稳定, 机柜和 workstation 等随着时间推移, 逐步老化, 存在故障频发, 并且随着仪器软件和探头硬件的不断更新, 仪器存在功能不全等问题。在教育部改善基本办学条件专项资金以及学校各部门的大力支持下, 天津大学分析测试中心顺利完成谱仪升级改造, 优化了配置, 增加了功能, 极大的促进了仪器的功能开发利用, 提升了开放共享水平。

关键词: 核磁共振, 升级改造, 维护维修

中图分类号: O657.2

文献标识码:

核磁共振谱仪 (NMR) 主要用于有机化合物结构鉴定, 广泛用于化学、材料、药学、生物学等各个学科, 是高校科研测试平台不可或缺的大型仪器之一。大型仪器的开放共享是促进创新人才培养, 支撑高水平科学研究的重要举措, 而仪器的运行维护管理是保证开放共享的前提基础^[1-5]。以我校为例, 2004 年分析测试中心购置了我校第一台超导液体核磁共振谱仪, 安装使用后供校内各学院和科研单位开放共享使用, 使用率很高。截至 2023 年仪器运行时间近 19 年, 厂家维修服务终止, 机柜部件故障频发, 测试效率降低功能也大受限制, 但校内外单位的检测需求有增无减, 且我校仅此一台 500M 核磁共振波谱仪。购买新的核磁共振波谱仪价格较高, 预算不足, 因此通过在旧核磁共振波谱仪的基础上进行升级改造, 保留磁体, 升级主机和探头等, 通过升级改造后仪器重新利用, 并且弥补了谱仪功能, 提高了运行效率, 进一步提升了开放共享程度。

1 NMR 谱仪升级改造前基本情况

1.1 仪器使用效益情况

仪器原型号为 VARIAN INOVA 500 MHz 超导傅里叶变换液体核磁共振谱仪, 原生产厂家为美国 VARIAN 公司, 安装时间为 2004 年, 是天津大学第一台超导高分辨率液体核磁, 首批加入大型仪器管理平台, 对校内外开放共享。该 500 MHz 液体核磁主要为全校各个学院、科研单位提供开放测试服务, 包括化工学院、材料学院、药学院、理学院、环境学院、生命科学学院、精仪学院等各个学院及校外科研院所及企业, 服务课题组超过 200 个, 支撑

了五百篇以上高水平论文的发表以及近二十余项省部级以上科研获奖。

1.2 仪器维护维修情况

核磁谱仪在运行超过十年后部件陆续老化，仪器故障频发，测试效益明显降低。对于一些硬件，我们积极进行自主维护和维修，例如多次自主维修功率放大器电源、二极管等，对故障产生的机理逐步清晰，在此经验基础上，开发了功率放大器的过压保护装置（图 1），用于防止由于电源调整管击穿造成过电压、从而造成功率放大器损坏。设计出实验电路构造图，制作加工实物并在模拟负载上使用效果良好。进而安装到仪器机柜中，该保护装置可以自动切断初级电源，并给出光报警信号，避免造成每次数十万元的换装费和数月的维修时间的损失，安装后仪器功率放大器运行稳定没有再出现故障，由此可见过压保护装置的开放具有创新性和实用性。

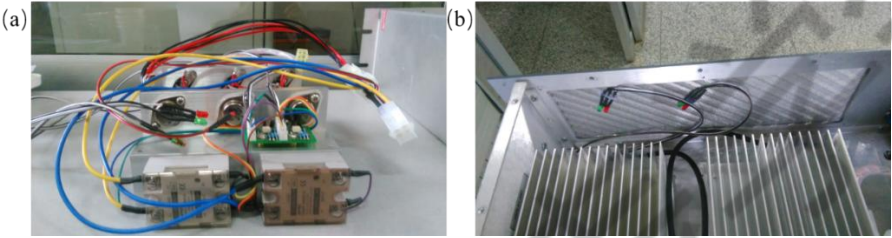


图 1 自主开发功率放大器的过压保护装置

此外，机组人员还多次自主维护维修风机、电源继电器、电源连接器和探头法兰盘等（图 2）。通过积极主动的维修维护，直至升级改造前仪器始终服务在测试一线，为师生提供高质量的测试服务。

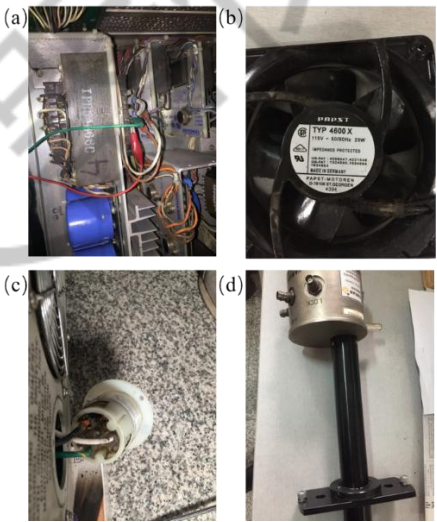


图 2 自主维护维修 (a) 电源继电器，(b) 机柜风机，(c) 电源连接器，(d) 探头法兰盘

1.3 仪器升级改造的必要性

原有的核磁共振谱仪可以测试一维 ^1H 、 ^{13}C 、DEPT、1DNOE 谱图以及二维 COSY、HMQC、

HMBC 谱图。但是维修维护和使用效益问题越来越突出，原因在于：1）仪器部件老化：仪器已经负载运行了 18 年多（2004-2023），仪器机柜、工作站等部件老化，故障频发。2）厂家维修服务终止：2009 年，瓦里安公司核磁部被安捷伦公司收购；2014 年，安捷伦公司关闭了核磁业务。所有备件不再生产，因此仪器部件老化后维修越来越困难，更换备件均是同类旧仪器拆卸下来的二手板，货源有限，目前同类型仪器的二手电路板也很难再找到。3）仪器功能受限：由于部分备件问题，导致仪器功能受限，如：调谐器故障，不能测试 F、P 等杂核；SW 探头温控故障，不能测试变温核磁实验；仪器工作站软件不能升级，无法兼容新技术不能测试 DOSY 等谱图；无法安装自动进样器，难以对学生开放使用预约。

2 NMR 谱仪升级改造实践

2.1 仪器升级改造可行性

核磁共振谱仪通常由超导磁体、机柜、工作站组成，还需配备空压机等辅助设备，其中超导磁体是谱仪成本最高且技术难度最高的部分，因而价格占整机的一半以上。和其他仪器不同的是核磁共振谱仪的磁体稳定，可重复利用，但是机柜、工作站和空压机等部件容易老化，通常寿命约十年。因而核磁共振谱仪可通过升级改造后再利用。

2.2 仪器硬件改造与功能升级

通过保留磁体，更换主机（包括机柜、探头、工作站等），将仪器升级改造为新的核磁共振谱仪，谱仪焕然一新（图 3），预计可继续使用十年以上。



图 3 核磁共振谱仪磁体和机柜（a）升级改造前（b）升级改造后

表 1 仪器升级前后新增功能对比

名称	原谱仪	新谱仪
自动进样器	无	增加
氮氧分离装置	无	新增高精度变温实验功能（高温实验配

		件)
非液氮制冷单元		新增高精度变温实验功能(低温实验配
(BCUI)	无	件)
工作站	Unix 系统, 定性, 常用一维 二维图谱	1) Windows 系统, 定性, 更多种类一维 二维图谱;
		2) 新增定量软件、非一致性采样许可证、 扩散谱和弛豫时间等采样功能及处理 软件
探头	1) 可测 ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , 2) 灵敏度较低, 正相探头: ^1H 灵敏度 $\geq 330:1$, ^{13}C 灵 敏度 $\geq 250:1$; ^{15}N 灵敏度 $\geq 35:1$; ^{31}P 灵敏度 $\geq 180:1$; ^{19}F 灵敏度 $\geq 330:1$, 3) 需手动换电容杆手动调 谐	1) 检测原子核范围增加, 可测试 ^{19}F - ^{199}Hg , ^{17}O - ^{109}Ag , 2) 灵敏度增加, iProbe 宽带探头: ^1H 灵敏度 $\geq 850:1(0.1\% \text{ EB})$; ^{13}C 灵敏度 $\geq 300:1(\text{ASTM})$; ^{31}P 灵敏度 $\geq$ $250:1(\text{TPP})$; ^{15}N 灵敏度 $\geq 40:1(90\%$ $\text{formamide})$; ^{19}F 灵敏度 $\geq 700:1(0.05\%$ $\text{TFT})$, 3) 配备能调所有观测核的全自动调谐和 匹配附件
机柜	1) 外置滤波器, 2) 无自动进样器工作模式 和多溶剂锁场	1) 高度选择性模块, 无需外置滤波器; 2) 支持自动进样器工作模式、多溶剂锁场

2.3 升级改造中存在的问题与完善

由于该核磁共振谱仪原厂家停产, 此次升级改造由其他厂家实施完成, 其中存在一些兼容性问题需要进一步完善。比如液氮液面测量计不能通用, 通过制作电阻校正液位, 成功将液氮液面测量加入到软件监控中。磁体上方装有自动进样器支架, 进样口长期敞开, 灰尘等容易落入样品腔污染探头和匀场线圈, 为此, 自主设计并加工制作了无磁遮尘板(图 4), 避免灰尘等落入样品腔污染探头和匀场线圈。

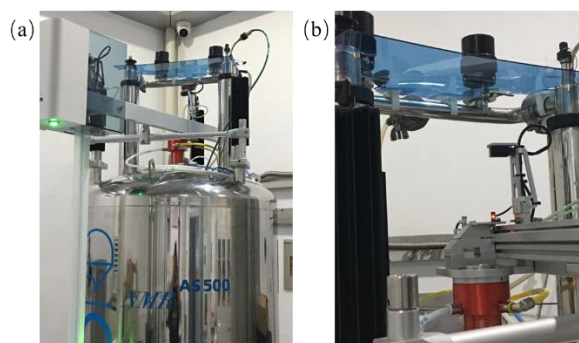


图4 磁体上方进样口遮尘板

空气压缩机更新换代后需要每日排水，空气压缩机如存水较多容易缩短仪器寿命。而核磁共振谱仪需要全时开放，环境湿度又随季节变化较大，因而配置了自动排水器及定时器(图5)，连接了定时器能实现在秋冬干燥季节定时定期排水，避免自动排水器频繁启动，也能进一步延迟压缩机寿命。

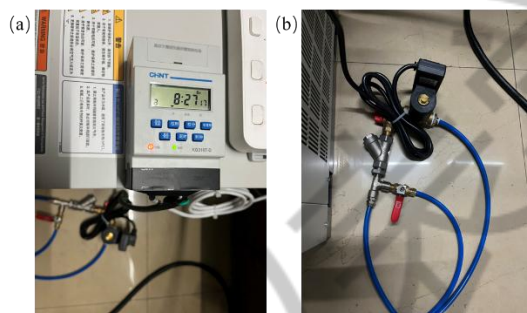


图5 空气压缩机的定时器和自动排水器

磁体气垫腿由于升降频繁或者补充液氮液氦时受到一定作用力，会导致磁体按照某一方向缓慢移动，长期积累后会导致器件管路等扭曲受损。升级改造前将磁体转至合适位置，同时为了避免磁体再次移动自主设计并加工制作了核磁气垫腿的防滑套件(图6)。

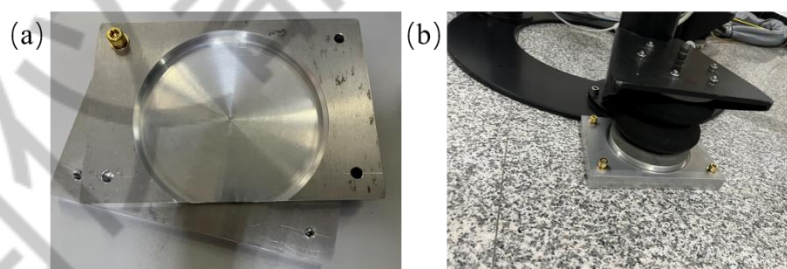


图6 核磁气垫腿的防滑套件

3 实际应用与共享成效

3.1 应用成效

该谱仪目前是我校唯一的一台 500 MHz 核磁谱仪，分辨率灵敏度较高，可满足低浓度、

生物或高分子样品测试需求。仪器升级后不仅仪器灵敏度和自动化程度提高，增加了自动进样器使得操作更加便捷，便于培训学生自主操作，相比同期的机时利用、样品数、培训人数和测试费方面有了全面提升（图 7），尤其是测试样品数量明显增加，进一步说明仪器测试效率大大提高。

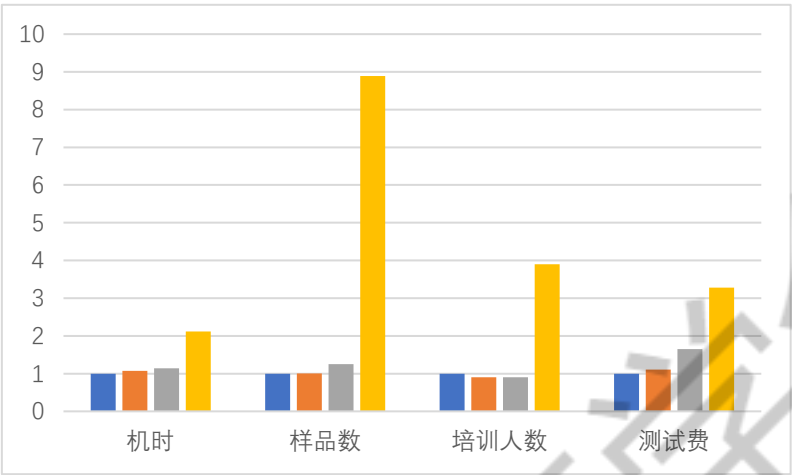


图 7 仪器升级改造后相关效益对比增幅

3.2 仪器升级改造意义

1) 促进了功能开发及利用，基础设施条件显著改善：秉承专管共用理念，仪器一直以来由专人操作，并及时对接科研用户需求开发不同实验，不仅可以测试简单一维谱，也可测试二维，NOE 差谱，溶剂峰压制，定量分析等实验。升级改造后，便于利于 F、P、和进一步开发 B、D 等杂核实验，以及变温实验，DOSY 和 TOCSY 谱等二维实验，为高水平科研提供技术保障。

2) 拓宽了服务范围，工作效率大幅提高：服务于全校各个学院和科研单位，也可满足校外科研院校和企业的送样测试需求。仪器灵敏度和自动化程度大大提高，便于提高工作效率。

3) 支持人才培养，提高动手能力：升级改造后，增加自动进样器，对学生开放使用，提高仪器开放共享水平，并提高学生动手能力，更好的服务于创新型人才培养。仪器升级改造后以培训四十余名学生可以独立操作仪器。

4) 优化了资源配置，共享成效明显，树立良好典范：升级改造后，即能升级谱仪原有配置上的不足，进一步提高使用效率和开放共享水平；同时可持续延长谱仪使用寿命，避免大型仪器资源浪费，实现谱仪使用良性循环。并且作为学校购置和升级改造的第一台超导液体核磁，此次升级改造能为同类谱仪的升级改造持续利用提供参考和借鉴。

4 结语

核磁共振谱仪运行 18 年多，机柜部件老化、磁体稳定，通过升级改造并且自主完善硬件，优化资源配置，仪器性能保持稳定且功能得以扩展，大大提高了工作效率和开放共享程度，促进了仪器的功能开发和利用，同时支撑高水平科研创新和人才培养。此次核磁共振谱仪升级改造后实际应用成效明显，可为同类仪器的升级改造提供一定借鉴和参考。

参考文献：

- [1]高红梅,董艳云,王世海.高校大型仪器设备开放共享研究与思考[J].实验室研究与探索, 2020, 39(6):289-292.
- [2]闻星火,李明,黄乐,等.高等学校仪器设备和优质资源共享系统的建设与成效[J].实验技术与管理, 2006(10):6-11.
- [3]齐奉明,贺小军,刘松清.浅谈核磁(NMR)实验室升级改造实践[J].实验室科学, 2020, 23(1):142-144
- [4]王文君,胡美琴,付庆玖,等.高校大型仪器设备开放共享的探索与实践[J]. 实验技术与管理, 2021, 38 (1): 231-234,238.
- [5]梁勇, 张磊, 林梓. 基于“互联网+”的双一流高校大型仪器设备创新管理模式[J]. 实验室研究与探索. 2023,42(07):284-287,304.