

固体核磁样品制备工具的自主研制

陈阳, 周萌, 李勇, 杨海军*

(清华大学化学系分析中心, 北京 100084)

摘要: 近年来, 国内多个科研单位引进了固体核磁共振波谱仪。由于目前固体核磁共振波谱仪还没有国产化, 完全依赖进口, 因此仪器及配套的样品制备系统价格昂贵。转子是魔角旋转核磁实验的关键耗材, 其尺寸精密度要求极高, 加工难度大。通过分析进口成品 3.2 mm 固体核磁转子及其配套样品制备工具的特性和实际应用需求, 改进转子各零部件之间的连接方式, 优化转子的密封性, 成功实现了固体核磁转子和配套样品制备工具箱的自主研制。测试结果表明, 自主研制的转子能在 12 kHz 转速下正常运行, 满足常规固体核磁实验需求, 且配套的样品制备工具箱已成功实现国产化研制。

关键词: 固体核磁; 转子; 样品制备工具; 自主研制

中图分类号: O482.53

文献标识码: A

近年来, 我国多个科研单位引进了固体核磁共振波谱仪, 经统计目前国内约有 200 台固体核磁共振波谱仪。尽管目前国内固体核磁共振波谱仪的总数量远低于液体核磁共振波谱仪 (约 3000 台), 但该类谱仪当前的增长量已超过液体核磁共振波谱仪。仪器数量增长的背后是其应用需求, 固体核磁共振技术的快速发展使得科研人员对其的应用需求显著增多^[1-5]。

固体核磁共振技术 (SSNMR, Solid State Nuclear Magnetic Resonance) 是以固态样品为研究对象的分析技术, 目前已广泛应用于化学合成、高分子材料、无机孔材料和生物大分子等多个领域^[6-8]。固体核磁共振波谱主要针对如下研究对象: (1) 样品不溶解或难溶, 如一些聚合物较难确定合适的溶剂; (2) 样品溶解后, 结构发生变化; (3) 表征样品的特殊性质, 如固体聚合物中的氢键相互作用或特殊的分子运动。

与液体核磁谱图相比, 固体核磁谱图的谱线较宽, 分辨率较低。这是由于液体分子的快速布朗运动将各向异性作用平均为零, 而固体分子缺少快速运动, 所以化学位移各向异性、偶极偶极相互作用、四极相互作用等内部相互作用使得固体核磁谱线增宽严重^[9, 10]。为了有效地提高固体核磁谱图的分辨率, 目前固体核磁共振波谱仪常采用魔角旋转技术 (MAS, Magic Angle Spinning), 即将装有固体样品的容器 (统称为“转子”) 围绕与静磁场方向呈 54.7° 的方向轴做快速的机械转动^[7, 11, 12]。为了实现该技术, 需要将固体样品研磨成粉末后装入转

子管内,再放置于探头内部.测试时,在驱动气流的作用下,通过转子顶部的叶轮结构驱动整个转子进行高速旋转.理论上,测试时转子的转速越高,谱图分辨率越好.为了提高转子转速,满足不同的测试需求,转子的规格也随之不同.转子尺寸越小,则装样量越小,其测试灵敏度就越低;但转子尺寸越小,可达最高转速越大,因而谱图分辨率越高.目前国内探头匹配的装样量最大的转子直径为 8 mm,最高转速可达 8 kHz;探头匹配的转速最高的转子直径为 0.7 mm,其最高转速可达 110 kHz;较为常用的转子规格为直径 3.2 mm (JEOL 公司)和 4.0 mm (Bruker 公司),由于其兼顾了分辨率和灵敏度,是目前性价比较高的转子规格,其转速最高分别可达 24 kHz 和 15 kHz^[13,14].转子有使用寿命,并且超高转速对转子的损耗较大,不能无限使用.若在高速旋转时,使用老旧的转子,容易造成转子失速,从而毁坏探头,维修费高达数十万.因此转子属于固体核磁测试的关键耗材.

固体核磁共振波谱仪的制造技术复杂,目前谱仪完全依赖于进口,这导致不仅谱仪售价昂贵,而且样品制备系统的价格昂贵且数量稀缺.完整的样品制备系统包括转子(关键耗材)和与转子型号匹配的制样工具箱.目前各地科研院所对固体核磁测试的需求量大,并且时常有特殊性样品的测试需求,如对水、氧敏感的样品需要在手套箱内制样.数量稀缺的样品制备系统无法满足庞大的固体核磁测试需求.此外,国内各大院校正在全力推广大型仪器全天候开放共享^[15-18],由于固体核磁测试样品需要前处理,且复杂实验参数需优化,使得固体核磁处于上机操作培训相对困难的状态,样品制备工具稀缺的现状进一步限制了学生上机实操学习,从而使得固体核磁实现 24h 开放困难重重.因此,自主研发固体核磁样品制备系统的需求是极为迫切的.

目前国内对固体核磁探头和转子的加工虽有研发,如中国科学院武汉物理与数学研究所刘朝阳课题组对固体核磁共振探头中的魔角旋转单元和 4 mm MAS 转子进行了研制^[19,20],中国科学院合肥物质科学研究院强磁场科学中心研制出了高效率三共振/双共振固体核磁共振魔角旋转探头^[21],但仍未实现国产化生产.固体核磁样品制样工具箱目前国内尚未见研制报道.样品制样工具箱包含五个组件,分别是装样底座、拆取转子底帽的夹具(后续简称为“夹子”)、装取样棒、顶针、定位小棒和药匙.每个组件均需要与转子的各零部件相匹配,加工精度要求高.转子包含三个组件,分别是叶轮顶部、管身和底部.超高速魔角旋转对转子零部件的精确度要求极高,无论是各零部件之间的匹配度,还是形貌的微小差异,都会对转子旋转的整体效果产生影响.上述种种问题使得固体核磁的样品制备工具和转子国产化成为卡脖子问题,严重制约了国内固体核磁共振技术的研究和发展.

针对上述问题,本文以较为常用的、性价比较高的 3.2 mm 转子及其配套的样品制备工

具系统为研究对象，并结合固体核磁共振谱仪探头的测试要求和制样工具自身的特征，自主研发、加工制作固体核磁制样工具和关键耗材，开启国产化替代道路，以解决国内固体核磁样品制备工具、关键耗材加工的卡脖子问题^[22]。

1 样品制备工具箱的研制

为解决国内固体核磁样品制备工具、关键耗材转子处于研制空白期的卡脖子问题，结合固体核磁共振谱仪探头的测试要求和制样工具自身的特征，本工作设计了固体核磁共振波谱仪的样品制备系统，并对制样工具箱中的各个工具和转子的各零部件结构以及其具体应用方式进行研究和设计。该套样品制备工具具有很多设计细节，如夹子的铜头要求光滑且超薄、使用极速制冷剂辅助装配转子等。为了实现难度较高的细节性加工，本工作与清华大学科研加工中心合作，充分发挥其高水平的加工优势，成功实现了样品制备工具的研制。并且相比与进口的样品制备工具箱，自制的样品制备工具箱具有明显的成本优势。

样品制备工具箱中装样底座的作用是在进行装样时固定转子，将底部封端的转子管插入到装样底座的通孔中固定，将粉末状样品放置于漏斗槽中，进而加入至转子管内部。图 1 所示为装样底座的设计图，其顶端设计为漏斗状，目的是便于将粉末状的固体样品加入至转子管内部。漏斗外延设有 2 mm 的平台，目的是防止装样过程中粉末样品掉落。装样底座通孔的高度与底部封端的转子管高度一致，通孔内直径与转子管壁外直径相匹配，要使转子能轻松、无磨损的放入其中，又要尽可能的贴近，从而减少样品的损失。装样底座的底部设有小孔，便于装样完毕后取出转子。装样底座的外表面设有两道凹槽，便于制样人操作。在加工材质的选择上，进口装样底座主要是工程塑料材质，本工作从无磁性干扰的角度出发，候选材质有金属铜、铝、塑料和木材这四种材质。后续结合车床加工对金属材质加工的精度相对更高，以及耐磨性的考虑，最终定为无磁且耐磨性更强的金属铜。

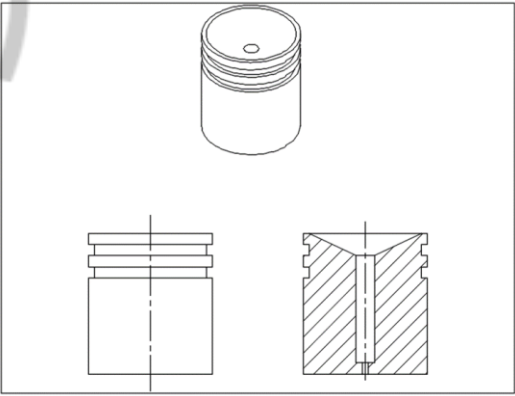


图 1 装样底座的设计效果图

夹子的作用是用于拆卸转子叶轮顶部零件和底部零件的工具。夹子为组装件，其结构相对复杂，设计效果图如图 2 所示，整体包括四个部分，分别为夹子上配件、夹子下配件、槽板和铜头以及其他组装零件，其加工重点在于铜头。夹子的铜头要求光滑、超薄，并且具有与转子相匹配的卡口，该卡口与转子顶部或底部和转子管身的相接处的尺寸精准匹配。铜头的卡口要求超薄（ $\leq 1\text{ mm}$ ），目的是能够卡进转子顶部/底部和转子管身的缝隙间；卡口要求光滑，是为了避免磨伤管壁。从加工角度讲，这两个要求是相违背的，超薄就会锋利，想要光滑就会厚实，因此铜头的尺寸把握是关键点。

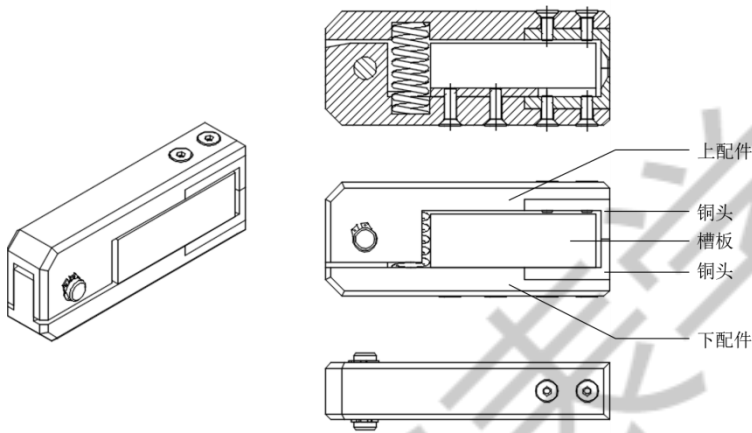


图 2 夹子的设计效果图

装取样棒的作用是对样品进行填装和拆取。装取样棒的外径应略小于转子管内径，便于伸入转子管内部，要求在不划伤管壁的前提下，充分接触样品。装取样棒的设计效果图如图 3 所示，分为装样端和取样端，装样端具有光滑表面，可伸入至转子管内装填并压实粉末状样品，取样端为螺旋钻头结构，可伸入到转子管中，依靠旋转将样品带出转子管。限位小棒的作用是评判样品的添加量是否合适。限位小棒的外观与装取样棒基本保持一致，区别在于限位小棒尺寸相对较短，且在光滑平面端处增加了一圈限位弹簧，该限位弹簧的末端距离光滑平面的距离等于样品至转子管端口的距离。

顶针的作用是将转子从装样底座中取出，并且可以伸入至转子顶部和底部进行精细的清理。顶针的设计效果图如图 4 所示，主要由两个部分组成，分别是可拆卸的长针和手持器。长针可以插入到手持器中，手持器的插入部分设有螺纹旋钮可以调节松紧以便固定长针。顶针可以插入到装样底座底部的小孔中，轻松将转子从装样底座中顶出。

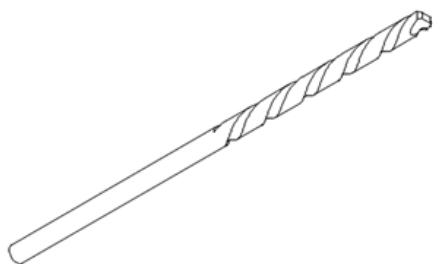


图3 装取样棒的设计效果图

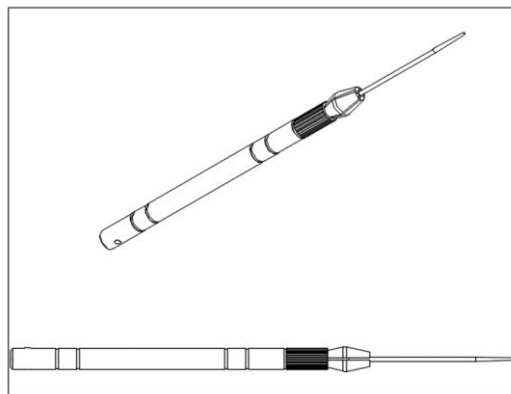


图4 顶针的设计效果图

图5所示为上述的固体核磁3.2 mm转子配套的样品制备工具的加工成品图，由装样底座、拆转子的夹子、取样棒、顶针、限位小棒和药匙组成，可以搭配3.2 mm转子完成样品制备任务，操作简单，安全可靠。并且自制的样品制备工具可以实现量产，降低使用成本，可根据样品的特性灵活使用，其应用场景更多样化，如可将样品制备工具放置于手套箱内对水、氧敏感的样品进行前处理工作，并可以在多个实验室内进行同时样品前处理操作，促进对学生进行规模化的制样实操培训，突破了因制样工具稀缺而带来的应用局限性。



图5 自制样品制样工具，从左到右分别为药匙、顶针、装取样棒、装样底座、夹子、限位小棒和转子

2 转子的研制与性能检测

2.1 转子的设计与研制

目前国际上关于转子的设计主要采用了直通式和半通式两种形式。直通式转子有三个组成零件，分别为叶轮顶部、通孔状的管身和底部，半通式转子有两个组成零件，分别为叶轮顶部和盲孔状的管身，不需底部封端。直通式转子的优势在于转子管身的加工相对简易，转子管清理更为方便，但需要加工转子底部，增加了转子零部件的复杂程度；半通式转子的优势在于结构相对简洁，整体性较好，但是加工工艺更为复杂，并且不易清理转子管内残留的样品。通过对比两种转子的特点，结合目前国内加工工艺，本文采用直通式转子方案设计

3.2 mm 转子，其结构如图 6 所示.

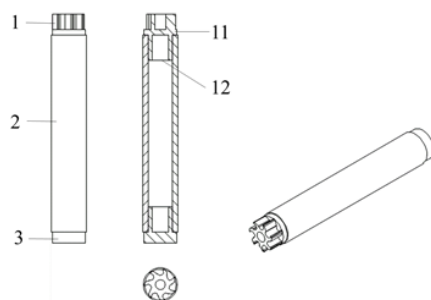


图 6 直通式转子组成图纸. (1) 叶轮顶部, (2) 转子管身, (3) 底部

由于转子的应用环境为强磁场环境，且不能干扰信号测试，因此在材料的选择上有许多的限制：(1) 无磁材料：使用环境为强磁场环境；(2) 非金属材料：确保射频的顺利收发，避免射频屏蔽和磁屏蔽；(3) 不含所观测的原子核信息：避免谱图背景信号；(4) 具有高力学性能和耐磨性：满足长时间、稳定的高速旋转要求。基于上述要求，转子的管身选取具有高熔点、高电阻率、高折射率、低热膨胀系数且稳定、耐磨、耐腐蚀的二氧化锆陶瓷材料，转子的顶部和底部选择耐高温、耐腐蚀且易加工的聚醚醚酮材料（PEEK，poly(ether-ether-ketone)）。

转子的高速旋转依靠轴承气流和驱动气流的推动。轴承气流沿着图 7 中紫色箭头所示的方向作用于转子平滑的底部上，用于使转子悬浮。驱动气流沿着图 7 中黄色箭头所示的方向作用于转子七瓣叶轮顶部上，从而带动转子整体旋转。由于转子零部件之间无螺纹等其余结构作为连接，仅依靠摩擦力带动旋转，因此长时间的旋转测试会磨损转子顶部和底部的连接端，导致转子各零部件之间松动，从而无法旋转。为了提高转子各零部件的使用寿命，在设计加工零部件之间的衔接尺寸时，既要保证转子顶部可以带动转子管和底部整体旋转且密封性强，又要便于转子拆装。为了实现上述要求，在本工作中将转子顶部和底部的连接处的外径尺寸设计为与转子管内径保持一致，加工精度达到 $1\ \mu\text{m}$ ，以提高密封性并提高转子叶轮顶部的使用寿命。由于二者尺寸一致，导致直接拆装存在困难，因此利用二氧化锆和 PEEK 材料对温度的响应性不同，结合热胀冷缩原理，搭配极速制冷剂完成转子的拆装。这点使得转子各零部件的衔接更紧密，从而实现更佳的转子密封性。

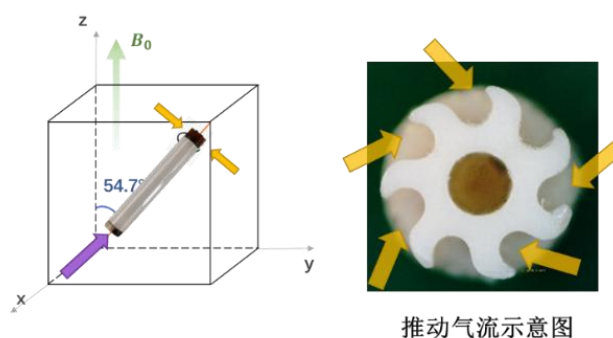


图 7 旋转时，转子所受气流示意图

转子顶部和底部选用的材料为易于加工的 PEEK 材料。传统的加工方法为铸造工艺，但由于科研领域的需求量相对偏小，开模的成本过高，不易实现降低成本的目标。本工作在对比了车削加工和铣削加工工艺后，最终选用铣削的加工方式对转子顶部和底部进行加工。铣削加工的弊端是会造成转子顶部叶轮部分残留毛刺，不仅会影响转子旋转，并且高速旋转下毛刺掉落在探头中也会造成污染，因此需用超声处理细节毛刺。转子底部具有平整光滑的底面，用于确保转子在轴承气流的作用下能稳定地保持悬空，因此在加工时要求转子底部平面足够平整，不能有加工残留的表面凸起和残留毛刺。转子底部承担着与探头激光搭配实现记录转速的功能，因此在测试使用前需用黑色标记笔将转子底部的 1/2 边缘涂黑，以配合激光测速。

转子管身选用掺入 2% 铝元素的二氧化锆陶瓷材料，铝元素的掺入可以增加二氧化锆的韧性和耐磨性，有助于提高转子使用的安全性和使用寿命。同时，掺入铝元素也会带来一些问题，由于存在背景信号而不能进行 ^{27}Al SSNMR 谱图的测试（如图 8 所示）。为了使转子在高速魔角旋转状态下能保持长时间的稳定旋转，转子管身的加工精度要求极高，其内径与外径的偏差要求小于 5 微米，同心度偏差要求小于 0.001，且质量均一、表面光洁度高。另外在加工过程中，前期我们采用“先剪裁、后打磨”的加工方法对转子管进行加工。由于打磨工件的往复运动使磨料在端口处堆积，容易使转子管端口出现“喇叭口”问题，即内径尺寸不均一的问题。经过反复调试，我们将加工方式更换为“先打磨，后剪裁”，即先将转子打磨至保证至少存在 18 mm 长的内外径均匀区，再对转子进行打磨切割，去除端口的非均匀区“喇叭口”，从而有效避免了该问题的出现。

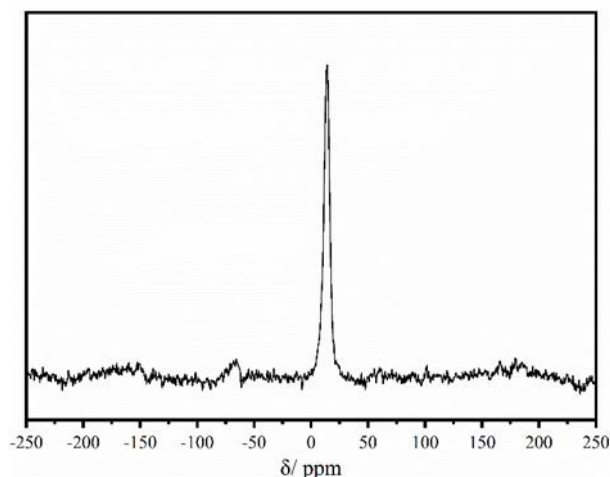


图8 自制转子的 ^{27}Al SSNMR谱图,仪器型号为JNM-ECZ600R,探头为3.2 mm 常温探头,转速为12 kHz,累加次数为128次

综上,本工作采用三段直通式转子的设计方案对3.2 mm转子进行了设计,并实现了对转子叶轮顶部、底部和管身的批量化加工,有效降低了成本,成功实现了转子零部件加工的国产化。

2.2 转子的性能检测

转子的加工除了外形尺寸外,其性能指标还包括最高稳定转速值、旋转时的实时驱动气流压强数值和旋转稳定性测试。其中,旋转稳定性的评价指标主要为转速波动情况,实时驱动气流压强转速的变化关系表征的是驱动效率,气流压强的变化影响转速的稳定性,因而可间接反映转速稳定性。转子各零部件的光洁度、质量均匀度、转子管的同轴度、转子各零部件之间的匹配程度、气流气压的稳定性以及气流气体的干净程度等细节都将影响驱动气流压强数值的变化。因此转子加工成型后,利用体外转速测试仪对自制转子进行转速测试,通过测试后将在谱仪中进行实际采样,并进行长时间的旋转稳定性测试。

本工作逐一对转子的各零部件(叶轮顶部和底部)进行性能测试,通过将自制零部件与商品转子组装后进行魔角旋转测试,记录转子稳定旋转(稳定时间达到10分钟,转速的波动范围在 ± 0.02 kHz)后的驱动气流压强值并绘制转速-驱动气流压强数据曲线,与商用固体核磁转子相应指标进行对比。为避免转子磨损程度导致驱动效率存在差异,在本工作中均采用全新的转子进行转速-驱动气流压强的测试。若自制零部件能实现稳定旋转且驱动气流压强值与商用固体核磁转子相应指标无明显差别,则说明该零部件性能达标,可以投入科研实验使用。

图9a所示为自制转子底部和商品转子顶部、管身配套组装的转子的转速-驱动气流压强数据曲线,可以清晰地发现该数据曲线与商用固体核磁转子的测试数据相吻合,无明显差别,

表明自制转子底部可以投入日常使用。

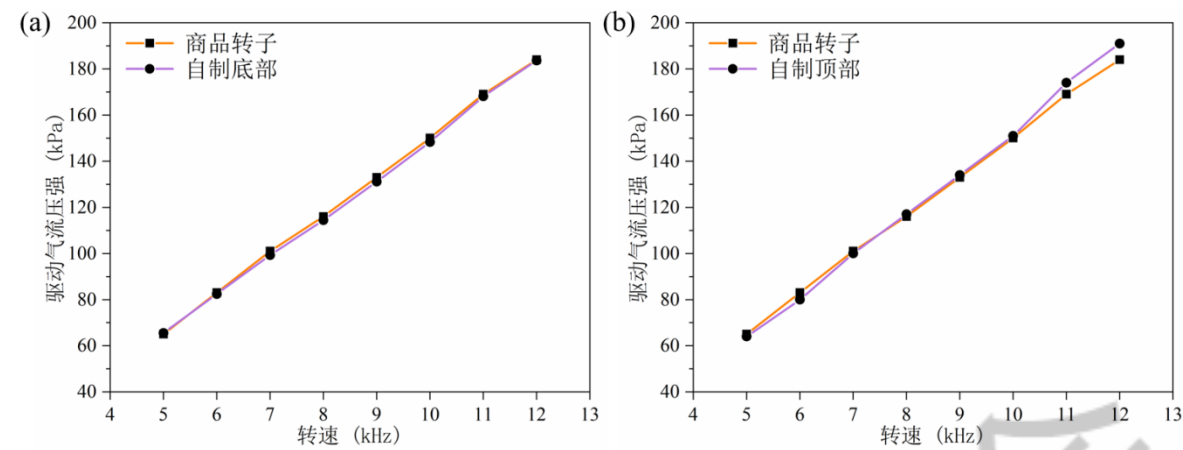


图 9 3.2 mm 自制转子局部零件与商品转子局部零件的转速-驱动气流压强数据曲线，(a) 底部，(b) 顶部

图 9b 所示为自制转子顶部和商品转子底部、管身配套组装的转子的转速-驱动气流压强数据曲线，可以清晰地发现该数据曲线与商用固体核磁转子的测试数据无明显差别，表明自制转子顶部可以投入日常使用。

图 10 所示为全套自制转子的转速-驱动气流压强数据曲线，在相同的魔角旋转转速下，无论是否填装样品，全套自制转子的驱动气流压强整体低于商品固体核磁转子，说明了以下两点：(1) 成功实现了转子的加工；(2) 自制转子的驱动效率更高，这是因为自制转子在转子顶部、底部与转子管身的尺寸设计上更加紧密。在驱动气流的作用下，转子顶部的驱动叶轮通过摩擦力带动整个转子进行旋转，各零件之间的更紧密的连接可以更好地带动转子管身旋转，易于旋转，达到了设计的预期。

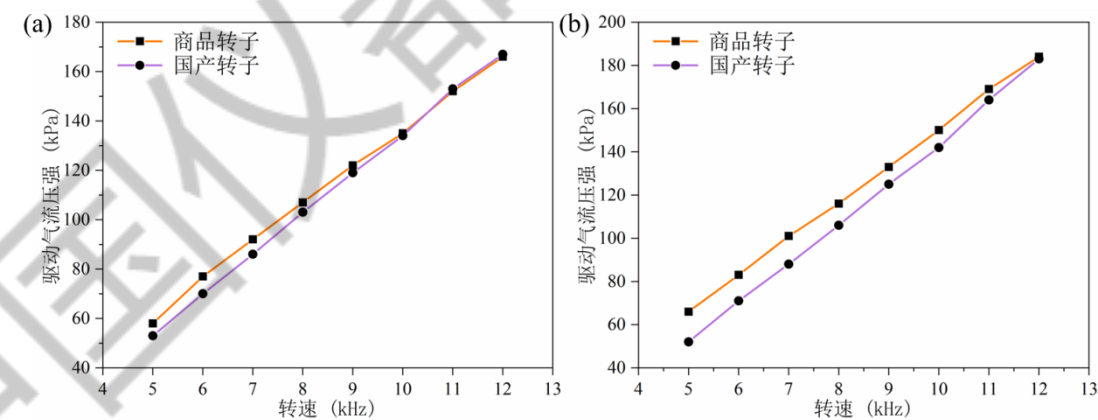


图 10 3.2 mm 全套自制转子与商品转子的转速-驱动气流压强数据曲线对比图，(a)转子未填装样品，(b)转子填满样品

本工作对全套自制转子和商品转子进行了转速稳定性测试. 常规测试任务的转速要求为 12 kHz, 基于此, 记录自制转子和商品转子达到稳定旋转后的实时转速, 记录时长为 1 小时, 间隔时长为 1 秒. 图 11 所示为全套自制转子和商品转子的稳定旋转的转速记录曲线, 数据结果表明全套自制转子具有较好的稳定性, 与商品转子的转速误差一致, 均在 ± 0.02 kHz. 并且驱动气流压强会实时调节转速, 驱动气流的变化范围在 ± 1 kPa. 目前全套自制的 3.2 mm 转子不仅可以实现 12 kHz 转速下的稳定测试, 其最高转速可达 18 kHz.

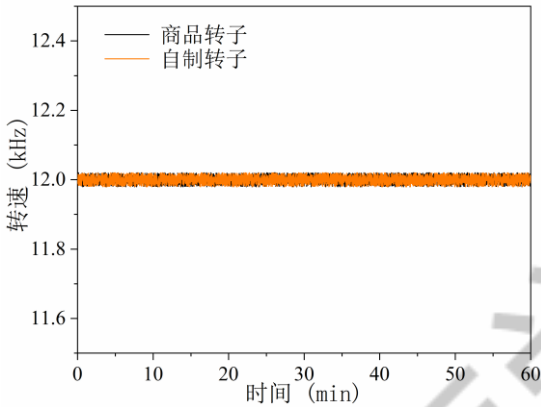


图 11 3.2 mm 全套自制转子与商品转子的稳定旋转的 MAS 转速记录曲线对比图

如图 12 所示, 自制 3.2 mm 转子在 600M 固体核磁共振波谱仪上进行实际采样, 在 12 kHz 转速 (常规测样转速) 下可以实现较长时间 (>1 h) 的稳定测试, 所得谱图无杂质干扰信号, 证实自主研发的转子可以满足固体核磁共振实验的测试要求, 解决了自制转子的稳定转动问题和密封性问题.

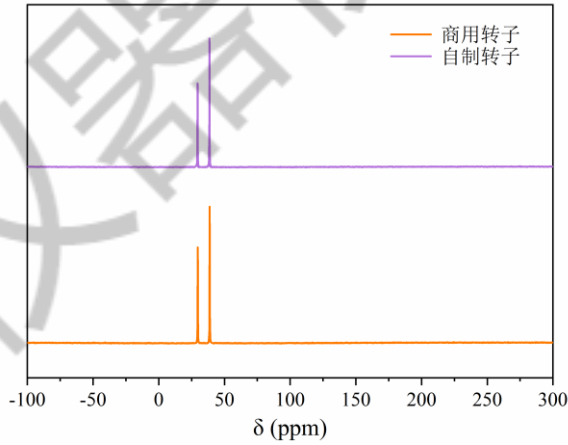


图 12 3.2mm 全套自制转子与商品转子的金刚烷的 ^{13}C CP MAS SSNMR 测试谱图对比.

仪器型号为 JNM-ECZ600R, 探头为 3.2 mm 三通道探头, 转速为 12 kHz; 90 度脉冲宽度为 $2.25\ \mu\text{s}$, 相关时间为 2 ms, 弛豫延迟时间为 1 s, 扫描次数为 3 600 次, 扫描点数为 2 048, 扫描时间为 1h

3 结论

目前,自制的固体核磁样品制备工具箱已完全实现国产化替代,解决了工具箱多套量产化的问题.自制的耗材转子通过了转速测试和长时间稳定性测试,其转速-驱动气流压强数据曲线与商用固体核磁转子的测试数据相吻合.通过在 600 M 固体核磁共振波谱仪上进行实际采样测试,证实了自主研发的转子可以实现长时间固体核磁共振实验的稳定测试,解决了自制转子的稳定转动问题和密封性问题.本工作可降低固体核磁耗材成本,打破国内市场由国外技术公司垄断的现状;自制耗材可大幅助力学生上机学习、加速大型仪器全天化开放共享进程,推动国内固体核磁共振事业的长远发展.

参考文献:

- [1]DU Y, SU Y C. ^{19}F Solid-state NMR characterization of pharmaceutical solids[J]. Solid State Nucl Mag, 2022, 120: 101796.
- [2]GUTMANN T, GROSZEWICZ P B, BUNTKOWSKY G. Solid-state NMR of nanocrystals[J]. Annu Rep NMR Spectro, 2019, 97: 1-82.
- [3]DRECHSLER A, SEPAROVIC F. Solid-state NMR structure determination[J]. Iubmb Life, 2003, 55(9): 515-523.
- [4]GRIFFIN J M, FORSE A C, GREY C P. Solid-state NMR studies of supercapacitors[J]. Solid State Nucl Magn Reson, 2016, 74-75: 16-35.
- [5]XIANG Y X, LI X, CHENG Y Q, et al. Advanced characterization techniques for solid state lithium battery research[J]. Mater Today, 2020, 36: 139-157.
- [6]BROWN S P, SPIESS H W. Advanced solid-state NMR methods for the elucidation of structure and dynamics of molecular, macromolecular, and supramolecular systems[J]. Chem Rev, 2001, 101(12): 4125-4155.
- [7]REIF B, ASHBROOK S E, EMSLEY L, et al. Solid-state NMR spectroscopy[J]. Nat Rev Methods Primers, 2021, 1(1).
- [8]AHLAWAT S, MOTE K R, LAKOMEK N A, et al. Solid-State NMR: Methods for Biological Solids[J]. Chem Rev, 2022, 122(10): 9643-9737.
- [9]DUER M J. Solid-state NMR studies of molecular motion[M]. Annu Rev NMR Spectro, 2006, 59: 41-116.
- [10]SCHURKO R W. Ultra-Wideline Solid-State NMR Spectroscopy[J]. Acc Chem Res, 2013, 46(9): 1985-1995.
- [11]MORCOMBE C R, ZILM K W. Chemical shift referencing in MAS solid state NMR[J]. J Magn Reson, 2003, 162(2): 479-486.
- [12]BROWN S P. Applications of high-resolution ^1H solid-state NMR[J]. Solid State Nucl Magn Reson, 2012, 41: 1-27.

- [13]JEOL. Microstructures of Vinyl Ester Resins Clarified by Solid-state ^{13}C Chemical Shifts and ^{13}C $T_{1\rho}$ Relaxation Times[EB/OL]. (2017-04-19)[2023-08-17]. <https://admin.jeol.com.cn/admin/static/uploadfiles/20170419/e2067914-85cb-4cd2-a583-b9b82a9af40e.pdf>.
- [14]POPPLER A C, DEMERS, J P, MALON M, et al. Ultrafast Magic-Angle Spinning: Benefits for the Acquisition of Ultrawide-Line NMR Spectra of Heavy Spin-1/2 Nuclei[J]. Chemphyschem, 2016, 17(6): 812-816.
- [15]JIANG H, ZHANG T J, MA N, et al. Preparation for open usage of nuclear magnetic resonance[J]. Res Explor Lab, 2015, 34(03): 269-273. 蒋虹, 张田军, 马宁, 等. 浅谈核磁共振仪自主开放前的准备工作[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(03): 269-273.
- [16]GAO R H, QU Z H, PAN X X, et al. Training method and sharing management of liquid nuclear magnetic spectrometer[J]. Res Explor Lab, 2021, 40(12): 267-269+273.
- [17]高瑞华, 屈泽华, 潘晓霞, 等. 液体核磁波谱仪培训方案及共享开放探索[J]. 实验室研究与探索, 2021, 40(12): 267-269+273.
- [18]YANG H J, LI Y. A novel model of open-sharing system for large instruments based on students cultivation[J]. Res Explor Lab, 2011, 30(11): 243-245. 杨海军, 李勇. 基于学生培养的大型仪器开放共享新模式[J]. 实验室研究与探索, 2011, 30(11): 243-245.
- [19]ZHONG C, GAO H M. Exploration and thinking on opening and sharing management system of university large-scale instruments and equipment in new era[J]. Exp Technol Manage, 2019, 36(06): 1-7. 钟冲, 高红梅. 新时期高校大型仪器设备开放共享管理体系探索与思考[J]. 实验技术与管理, 2019, 36(06): 1-7.
- [20]WANG J X, FENG J W, CHEN J F, et al. Design and fabrication of a magic-angle spinning rotor for solid-state nuclear magnetic resonance probe[J]. Chin J Magn Reson, 2019, 36(4): 446-455.
王佳鑫, 冯继文, 陈俊飞, 等. 魔角旋转固体核磁共振探头中转子的研制[J]. 波谱学杂志, 2019, 36(04): 446-455.
- [21]王佳鑫. 固体核磁共振探头魔角旋转单元的研制[D]. 中国科学院大学(中国科学院武汉物理与数学研究所), 2019.
- [22]中国科学院合肥研究所研制成功高效率三共振/双共振固体核磁共振 MAS 探头[J]. 分析仪器, 2018, (05): 114.
- [23]杨海军, 陈阳, 周萌, 李勇. 固体核磁共振波谱仪用样品容器及样品制备系统[P]. 北京市: CN217931470U, 2022-11-29.