ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
(ВНИИМ)

МЕТОДИКА
ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЯМР-СПЕКТРОМЕТРОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

МИ 90—76

ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва — 1977

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАНА Всесоюзным ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательским институтом метрологии им. Д. И. Менделеева (ВНИИМ)

Директор **Тарбеев Ю. В.**
Руководитель темы **Семаков Б. В.**
Исполнитель **Малеева А. И.**

ПОДГОТОВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ ЛАБОРАТОРИЕЙ ЗАКОНОДАТЕЛЬНОЙ МЕТРОЛОГИИ

Руководитель лаборатории **Селиванов М. Н.**
Исполнитель **Соколова Е. А.**

УТВЕРЖДЕНА НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИМ СОВЕТОМ ВНИИМ 30 июня 1975 г. (протокол № 9).

УДК 543.422.23.053.08(083.75)

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЯМР-СПЕКТРОМЕТРОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МИ 90—76

Настоящая методика распространяется на образцы, применяемые для проверки основных спектральных и аналитических характеристик ЯМР-спектрометров высокого разрешения на соответствие требованиям ГОСТ 16869—71, на образцы веществ, используемые в ЯМР-спектроскопии как единое начало отсчета положений линий (внешние и внутренние спектроскопические стандарты), а также на образцы для градуировки электромагнитных и температурных воздействий на анализируемые вещества в ЯМР-спектрометрах. Для сопоставимости устанавливаемых характеристик ЯМР-спектрометров и результатов измерений на них, для обеспечения стандартных условий регистрации спектров методика регламентирует номенклатуру образцов, их основной и примесный состав, устанавливает требования к исходным и вспомогательным веществам, к методам их очистки, к ампулам для образцов, а также к процедуре приготовления необходимых смесей.

1. НОМЕНКЛАТУРА И ОСНОВНОЙ СОСТАВ ОБРАЗЦОВ

1.1. Для проверки основных аналитических и спектральных характеристик ЯМР-спектрометров высокого разрешения и для градуировки его шкал рекомендуется применять образцы, приведенные в табл. 1.

1.1.1. Для проверки стабильности разрешающей способности, стабильности резонансных условий, погрешности измерения взаимного положения линий, а также линейности и масштабов малых разверток следует применять образцы, указанные в табл. 1.

1.1.2. Для установления начала отсчета положения спектральных линий для приготавливаемых образцов, содержащих протоны в качестве первичного внутреннего и внешнего спектроскопического стандарта, должен использоваться тетраметилсилан. Для этой же цели рекомендуется применять в случае анализа ядер:

^{19}F — трифторуксусную кислоту (внешний стандарт) и монофтортрихлорметан (внутренний стандарт);

© Издательство стандартов, 1977

^{13}C — сероуглерод (внутренний и внешний стандарт) и уксусную кислоту (внешний стандарт);
^{31}P — 85%-ную ортофосфорную кислоту (внешний стандарт);
^{11}B — триметоксиборат (внешний стандарт);
^{29}Si — тетраметилсилан (внешний и внутренний стандарт);
^{14}N — тетраметиламмоний хлористый.

1.2. Использование для приготовления образцов, перечисленных в табл. 1, других растворителей, внутренних стандартов и других концентраций исходных веществ не рекомендуется. Отступление от указанного правила (например, замена тетраметилсилана гексаметилдисилоксаном или четыреххлористого углерода другим растворителем) допустимо только в обоснованных случаях с обязательным указанием отличия спектральных и аналитических характеристик образцов измененного состава от общепринятых.

1.3. В зависимости от типа и назначения ЯМР-спектрометра высокого разрешения должна быть приготовлена для его проверки либо часть образцов, указанных в табл. 1, либо все образцы. Добавочные образцы для проверки приставок к ЯМР-спектрометру высокого разрешения на другие, реже анализируемые ядра целесообразно приготовлять с учетом общих требований настоящей методики.

Таблица 1

Исследуемое вещество	Проверяемая характеристика	Состав образца	Диаметр ампулы, мм
^{1}H	Разрешающая способность	95% ацетальдегида +5% ТМС	5
^{1}H	Разрешающая способность	30% ортодихлорбензола; 5% ТМС+65% четыреххлористого углерода	5
^{1}H	Отношение сигнал/шум	(1,00+0,05)% этилбензола + +5% ТМС+94% четыреххлористого углерода	5
^{1}H	Отношение интегральных интенсивностей линий спектров	10% этилбензола +5% ТМС+85% четыреххлористого углерода	5
^{1}H	Линейность развертки	20% бензола +20% дихлорметана+ 10% циклогексана +10% ТМС+40% CCl_4	5
^{1}H	Температура образца —90—50°С 30—108°С	99,5—100% метилового спирта и 99,5—100% этиленгликоля	5
^{1}H	Подавление протон-протонного спин-спинового взаимодействия	95% дибромпропионовой кислоты +5% ТМС	5
^{1}H	Ширина основного сигнала на уровне сателлитов ^{13}C	94% хлороформа +1% этилового спирта +5% ТМС	5

Продолжение табл. 1

Исследуемое вещество	Проверяемая характеристика	Состав образца	Диаметр ампулы, мм
^{31}P	Отношение сигнал/шум, подавление спин-спинового взаимодействия ядер H и ^{31}P	99—100% триметилфосфита	10
^{31}P	Разрешающая способность	2% кристаллической фосфорной кислоты +14% хлорной кислоты +84% воды	8 10
^{19}F	Отношение сигнал/шум начало отсчета линий ^{19}F	1% 1,2-дибром-1,1-дифторэтана +6% ТМС+43% дейтероацетона +50% фтортрихлорметана	5
^{19}F	Разрешающая способность	1—100%-ный иодперфторпропан	5
^{11}B	Отношение сигнал/шум подавление взаимодействия ядер ^{1}H и ^{11}B.	99—100% триметоксибората	5 10
^{13}C	Отношение сигнал/шум, разрешающая способность, подавление взаимодействия ядер ^{1}H и ^{13}C	99—100% метилиодида (обогащение 56%)	10

2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ИХ АНАЛИЗ

2.1. В качестве исходных веществ для приготовления образцов рекомендуется использовать выпускаемые промышленностью реактивы, приведенные ниже, с учетом срока их годности и правильности хранения после выпуска:

1. Ацетальдегид по МРТУ 6-09-5708—68.
2. Ортодихлорбензол по МРТУ 6-09-2613—72.
3. Углерод четыреххлористый по МРТУ 6-09-2666—65.
4. Этилбензол по ТУ 6-09-2786—73.
5. Бензол по ГОСТ 5955—68.
6. Днхлорметан по МРТУ 6-09-5362—68.
7. Циклогексан по МРТУ 6-09-3112—66.
8. Метиловый спирт по ГОСТ 6995—67.
9. Этиленгликоль по ГОСТ 10164—62.
10. Хлороформ по ГОСТ 3160—51.
11. Этиловый спирт по ТУ 6-09-1710—72.
12. Триметилортофосфит.
13. Ортофосфорная кислота по МРТУ 6-09-6513—70.
14. Метилиодид по МРТУ 6-09-6513—70.
15. Тетраметилсилан.
16. Гексаметилдисилоксан.
17. Дибромпропионовая кислота.
18. Ацетон по ГОСТ 2603—71.
19. Трифторуксусная кислота по МРТУ 6-09-4769—67.

20. Дихлорметан по МРТУ 6-09-5362—68.
21. Нитрометан по ТУ 6-09-862—71.
22. Метилформиат по МРТУ 6-09-4717—67.
23. Диоксан по ГОСТ 10455—63.
24. Уксусная кислота по ГОСТ 61—69.
25. Аргон по МРТУ 6-02-377—66.
26. Монофтортрихлорметан.
27. Сероуглерод.
28. Дейтероацетон.
29. Дейтерохлороформ.
30. Тетраметиламмоний хлористый по МРТУ 6-09-5844—69.

2.1.1. При отсутствии тетраметилсилана промышленного выпуска синтез его рекомендуется выполнять по методу, приведенному в приложении 1.

2.2. Исходные вещества для приготовления образцов должны быть проверены на отсутствие или на допустимое содержание конкретных примесей (пп. 2.2.1—2.2.6), влияющих на метрологическое назначение образца.

2.2.1. В исходных веществах образцов для проверки разрешающей способности, отношения сигнал/шум и характеристик по п. 1.1.1 недопустимо содержание парамагнитных примесей, а также и обычно растворенного в жидкостях кислорода воздуха (см. п. 3.1.2) в количествах, уширяющих линию ЯМР сигнала более чем на 0,05 Гц.

2.2.2. Анализ и проверка наличия или отсутствия примеси элементов переходных групп могут быть проведены с помощью ЭПР-спектрометров с пороговой чувствительностью не менее $1 \cdot 10^{14}$ электронных спинов в рабочем объеме образца, а также по ширине линии, зарегистрированной ЯМР-спектрометром с уширением сигнала из-за неоднородности магнитного поля, не превышающим 0,05 Гц или путем измерения времен релаксации используемых ядер.

2.2.3. В образцах для проверки отношения сигнал/шум по (1,00±0,05) %-ному раствору этилбензола и в образцах для проверки отношения интегральных интенсивностей по 10%-ному раствору этилбензола исходный четыреххлористый углерод должен содержать не более 0,02% примесей веществ, дающих протонный сигнал в области метиленовой группы в первом случае и как метиленовой, так и метильной группы во втором. Исходные этилбензол и тетраметилсилан должны содержать не более 0,2% таких примесей.

2.2.4. Анализ и проверка наличия или отсутствия указанных в п. 2.2.3 примесей могут быть проведены с помощью ЯМР-спектрометров с пороговой чувствительностью в рабочем объеме образца не менее $5 \cdot 10^{16}$ протонов, т. е. способном регистрировать сигнал метиленовых протонов 0,1% раствора этилбензола с отношением сигнал/шум не менее чем 5 : 1.

2.2.5. Аналогичные пп. 2.2.3 и 2.2.4 количественные требования

для проверки аналитических возможностей ЯМР-спектрометров для остальных ядер и изотопов с отличными от нуля магнитными моментами должны быть сформулированы из условия пропорциональности сигнала ЯМР квадрату напряженности постоянного (магнитного поля, кубу гиромагнитного отношения ядра и I (I+1) (I — спин ядра) применительно к выбранному веществу и времени релаксации ядра.

2.2.6. Для определения концентрации изотопов углерода в обогащенном ^{13}C метилиодиде, а также для проверки природной распространенности (или наличия сдвинутого изотопного состава) в хлороформе и ацетальдегиде при использовании сигналов — сателлитов ^{13}C рекомендуется провести изотопный анализ указанных веществ масс-спектральными методами с точностью до 0,1 отн. %.

2.3. Исходные вещества рекомендуется проверить также на суммарное содержание всех примесей криоскопическим методом, которое не должно превышать 0,5%, и на отсутствие примесей, которые могли бы дать в приготавливаемом образце сигналы ЯМР, не превышающие уровень шума.

3. ОЧИСТКА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

3.1. В случаях, когда исходные вещества, предназначенные для приготовления образцов, не удовлетворяют требованиям разд. 2 настоящей методики, должна быть проведена их дополнительная очистка.

3.1.1. Для очистки рекомендуется применять стандартные методы химической очистки и фракционной перегонки с последующей проверкой выполнения требований разд. 2.

3.1.2. Очищать исходные жидкости от растворенного в них кислорода рекомендуется методом насыщения их аргоном, содержащим менее 0,01% кислорода или (и) методом обезгаживания в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. путем многократного повторения цикла «замораживание — откачка — размораживание».

3.1.3. В связи с разной летучестью компонентов смеси образца для проверки отношения сигнал/шум необходимо очищать от кислорода каждую компоненту и уже из очищенных составлять в шкафу в атмосфере чистого аргона смеси требуемой концентрации.

3.2. В приложении 2, как один из возможных вариантов, приведен набор химического оборудования, необходимого для дополнительной очистки исходных веществ.

4. АМПУЛЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

4.1. Образцы рекомендуется приготовлять в ампулах стандартных размеров.

4.1.1. Допускается применять ампулы с наружным диаметром $5 \pm 0{,}02$ мм и толщиной стенки 0,2 мм, а также ампулы с наружным

диаметром 8±0,05 мм, 10±0,05 мм, 12±0,05 мм и 15±0,05 мм с толщиной стенки 0,5 мм.

4.1.2. Отклонение образующей внешней поверхности вращаемой ампулы от прямой линии не должно превышать ±0,02 мм.

4.1.3. Длина ампулы должна быть до запайки открытого конца 200 мм, после запайки не менее 180 мм.

4.2. Материал ампулы должен быть химически устойчив в отношении изменения состава образца, длительное время находящегося в ампуле, не иметь включений, ухудшающих однородность магнитного поля в объеме образца.

4.3. Для приготовления образца ампула должна быть тщательно вымыта 20%-ной хромовой смесью, затем водой до нейтральной реакции, высушена и прокалена не менее 10 раз при температуре 100°С для удаления адсорбированного стенками кислорода.

4.4. Для обеспечения воспроизводимых условий положения ампулы в датчике спектрометра образец должен заполнять ампулу на 40 мм по высоте, а на ампуле должна быть сделана риска, указывающая глубину ее погружения.

5. ТРЕБОВАНИЯ К ОПЕРАЦИЯМ ПО ПРИГОТОВЛЕНИЮ ОБРАЗЦОВ

5.1. Приготовление смесей должно быть проведено с помощью операций, обеспечивающих отклонение приготовленного состава от указанных в табл. 1 концентраций не более чем на 0,5%.

5.1.1. Операции взвешивания пустой колбы и колбы с последовательно добавляемыми компонентами должны быть выполнены каждая с погрешностью не более 0,1%.

5.1.2. Операции смешивания веществ, заполнения ампул раствором, запаивания ампул из-за испарения, неравномерности распределения и т. п. не должны приводить к изменению концентрации компонент, превышающему требования п. 5.1.

5.2. При операциях, указанных в пп. 5.1.2 и 5.1.3, не должно происходить загрязнения приготавливаемых образцов парамагнитными примесями (в том числе и кислородом воздуха) в количествах, превышающих требования пп. 2.2.1, 2.2.2.

5.3. В случаях, когда от растворенного кислорода очищается не каждый из исходных веществ, а сама смесь, расчет получившейся концентрации должен учитывать изменение концентрации компонент из-за различной их летучести.

5.4. Каждый экземпляр приготовленного образца должен быть аттестован, снабжен свидетельством о государственной поверке, содержащим данные о спектральных и аналитических характеристиках образца, спектром (или градуировочной кривой), полученным при аттестации.

6. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ САНИТАРИИ

6.1. Вещества, представленные в табл. 1, являются физически активными. При работе с этими соединениями необходимо пользо-

ваться индивидуальными средствами защиты (резиновые перчатки и защитный щиток или очки), а также соблюдать меры личной гигиены. Не допускать попадания препарата на кожу и внутрь организма. Защитные средства, используемые при приготовлении образцов, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Средство защиты	Нормативный документ	Примечание
1. Щиток из оргстекла	—	—
2. Перчатки резиновые	ГОСТ 3—53	Перед употреблением проверить на герметичность

6.2. Работу с хлороформом надо проводить в темном помещении, так как он на свету разлагается с выделением фосгена и хлористого водорода.

6.3. Рабочее помещение должно быть оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией. Все работы с веществами в лаборатории следует проводить в вытяжном шкафу.

6.4. Необходимо хранить вещества, указанные на с. 3 в закрытой таре в помещениях, защищенных от действия прямых лучей и атмосферных осадков и специально приспособленных для хранения огнеопасных веществ.

6.5. При запайке ампул должны соблюдаться правила техники безопасности, предусмотренные для стеклодувных работ.

7. МАРКИРОВКА, УПАКОВКА И ХРАНЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

7.1. Образцы целесообразно маркировать путем закрашивания верхнего конца ампулы и приклеивания к нему порядкового номера, полученного образцом при аттестации.

7.2. Рекомендуется применять следующие цвета для маркировки назначения образца:

розовый для разрешающей способности;

светло-синий для интенсивности сигнал/шум;

темно-синий для отношения интегральных интенсивностей сигналов;

полоски цвета соответствующего ядра для подавления взаимодействия ядер;

белый для температуры охлаждения;

ярко-красный для нагревания образца.

7.3. Для маркировки образцов по исследуемым ядрам рекомендуется применять следующие цвета:

черный для протонов;

желтый для фтора;

фиолетовый для фосфора;

зеленый для углерода;
оранжевый для бора;
коричневый для азота.

7.4. Упаковка образцов должна обеспечивать сохранность образцов при перевозке, переноске и хранении.

7.5. Образцы необходимо хранить в темноте при температуре 0—5°С. Срок годности образца следует указывать в свидетельстве на образец.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАМЕТИЛСИЛАНА

1. Для получения тетраметилсилана необходимо следующее химическое оборудование:

колба круглодонная КГ-3НШ-1000 по ГОСТ 10394—72 — 1 шт.;
трехгорловая КГ-3НШ-2000 по ГОСТ 10394—72 — 1 шт.;
холодильник НШ 14.5/14.5-400 мм по ГОСТ 9499—70 — 3 шт.;
капельная воронка НШ 14.5 по ГОСТ 8613—64 — 1 шт.;
насадка Вюрца НШ 14.5/14.5 по ГОСТ 9425—71 — 1 шт.;
алонж НШ 14.5/14.5 по ГОСТ 9425—71 — 1 шт.;
трубка хлоркальцевая НШ 14.5 по ГОСТ 9964—71 — 1 шт.;
колонка точной ректификации по ТУ 36-ЭП-5—61 — 1 шт.;
колба круглодонная НШ 14,5 КК 100 мл по ГОСТ 10394—72 — 3 шт.;
пробка для склянок НШ 14.5 ОН-761 — 3 шт.;
термометр химический ГЛ-2 по ГОСТ 215—73 — 2 шт.

2. Для получения тетраметилсилана необходимы следующие исходные вещества:

магний по ГОСТ 804—72;
метил иодистый, х. ч., по МРТУ 6-09-65-13—70;
диметилдихлорсилан, х. ч., по МРТУ 6-09-4948—68;
эфир, х. ч., по ТУ 38 10269—73;
серная кислота, х. ч., по ГОСТ 4204—66;
углекислый натрий, х. ч., по ГОСТ 83—63.

3. Метод получения тетраметилсилана

3.1. В двухлитровую колбу с мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником загружают 121,5 г (5 мол.) магния и 600 мл. эфира.

3.2. При постоянном перемешивании медленно, в течение 6 ч, добавляют 710 г (5 мол.) иодистого металла, растворенных в 250 мл эфира.

3.3. Полученную смесь нагревают при перемешивании на водяной бане до полного растворения магния и оставляют на ночь.

3.4. К полученному раствору при перемешивании медленно прибавляют смесь, состоящую из 322,5 г (2,5 мол.) диметилдихлорсилана и 100 мл эфира в течение 3 ч. После окончания прибавления смесь кипятят с перемешиванием в течение 4 ч.

3.5. Смесь охлаждают и капельную воронку закрепляют на длинный нисходящий холодильник, соединенный с трехгорловой колбой, снабженной мешалкой и обратным холодильником. В колбу помещают 700 мл концентрированной серной кислоты.

3.6. Реакционную смесь нагревают на водяной бане до 50—55°С и тетраметилсилан отгоняют в серную кислоту (п. 3.5). Отгоняют фракцию до температуры кипения 30—32°С. Затем перемешивают тетраметилсилан с серной кислотой еще 40 мин.

3.7. Верхний слой тетраметилсилана отделяют и перегоняют на эффективной ректификационной колонке над безводным углекислым натрием. Выход — 120 г тетраметилсилана, температура кипения 26,5—27°С, плотность ρ_4^{20} 0.6420, показатель преломления 1,3591.

3.8. Чистоту тетраметилсилана подтверждают при помощи газо-жидкостной хроматографии и ЯМР-спектров.

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ И ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

1. Перегонная колба КГ-2НШ-14,5 по ГОСТ 10394—72 — 1 шт.;
2. Дифлегматор НШ 14,5/14,5 по ГОСТ 9425—71 — 1 шт.;
3. Холодильник НШ 14,5/14,5 по ГОСТ 9499—70 — 1 шт.;
4. Насадка Вюрца НШ 14.5/14,5 по ГОСТ 9425—71 — 1 шт.;
5. Паук НШ 14.5/14/5 по ТУ 25-11-280—69 — 1 шт.;
6. Колбы грушевидные НШ-14.5 по ГОСТ 10394—72 — 3 шт.;
7. Пробки для колб НШ-14.5 по ОМ-761 — 5 шт.;
8. Воронка простая, конусная по ГОСТ 8613—64 — 1 шт.;
9. Трубка хлоркальцевая по ГОСТ 9964—71 — 1 шт.;
10. Термометр с пределом измерения от 0 до 350°С по ГОСТ 2045—71 — 2 шт.;
11. Плитка с закрытым обогревом по ГОСТ 306—69 — 1 шт.;
12. Пикнометр ПМЖ по ГОСТ 7465—67 — 1 шт.;
13. Жидкостной лабораторный термометр ТС-16А — 1 шт.;
14. Рефрактометр РПЛ-3 — 1 шт.
15. Колба коническая НШ-14.5 по ГОСТ 10394—72 — 1 шт.;
16. Пипетка для отбора жидкостей по ГОСТ 12487—67 — 1 шт.;
17. Аналитические весы АДВ-200, с ценой деления 0,0001 — 1 шт.;
18. Набор гирь Г-2-200 — 1 шт.;
19. Вакуумный насос ВН-461М — 1 шт.;
20. Вакуумный насос ЦВМ-100 С — 1 шт.;
21. Вакуумный сушильный шкаф ВШ-0,035 — 1 шт.;
22. Ампулы для образцов 5 мм.

МЕТОДИКА

приготовления образцов для проверки ЯМР-спектрометров высокого разрешения МИ 90—76

Редактор *Н. А. Еськова*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *З. И. Абашева*

gost.e-ecolog.ru

Т—02748 Сдано в набор 31.08.76 Подп. в печ. 10.02.77 0,75 п. л. 0,66 уч.-изд. л. Тир. 3000
Изд. № 4864/04 Цена 3 коп

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов. Москва. Д-557, Новопресненский пер., 3
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 2242