

片层选择性核磁技术在界面化学中的应用介绍

崔洁 向俊锋

(分析测试中心核磁组 Email: cuijie@iccas.ac.cn)

界面化学是化学的重要分支，主要研究不同相之间的界面现象与界面反应，涉及萃取、相转移、电化学界面等多个方向，在能源催化、材料科学及环境工程等领域具有广泛应用。然而，界面区域通常极其微薄、动态变化且性质不均，传统分析技术难以在真实或接近真实条件下实现对其高分辨、非破坏性的表征。更进一步的挑战在于，界面研究往往需要同步完成多组分分离、反应实时监测与结构解析，这与传统高分辨核磁共振技术对磁场均匀性的严格要求相矛盾。

片层选择性核磁技术（Slice-selective NMR）通过结合选择性射频脉冲与脉冲梯度场^[1]，具备了独特的空间分辨能力。该技术可定位核磁样品管中的特定区域，获取薄层切片内的氢谱信息（图 1）。由于薄层内部磁场均匀性显著高于宏观样品，谱图分辨率得到大幅提升，从而为界面研究提供了新的表征途径。

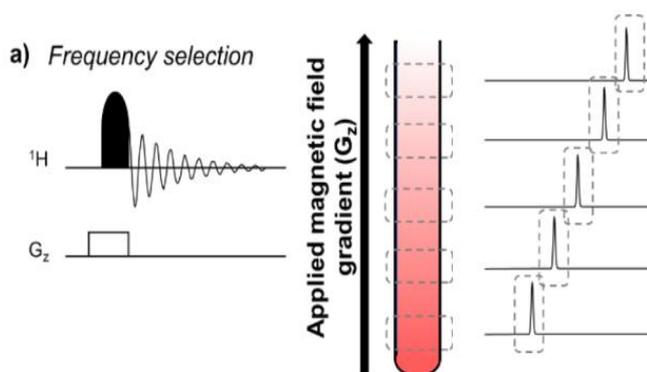


图 1、片层选择性核磁共振技术原理示意图

该技术的核心机制在于空间定位与频率选择的结合。在 Z 轴方向施加梯度脉冲 (G_z) 时，原子核所感受的磁场强度与其轴向位置 Z 相关，表达式为：

$$B_z = B_0 + Z \cdot G_z$$

即在样品中实现了位置的“编码”。样品管中心处磁场为 B_0 ，沿轴向向上或向下磁场强度相应增减。随后施加的频率选择性激发脉冲，仅对特定频率范围

的核进行激发，由于不同位置对应的共振频率不同，从而实现了以 Z 为中心、厚度为 $\Delta Z = Z_1 - Z_2$ 截面的选择性激发。频率偏移 Ω 与激发带宽 $\Delta\nu$ 可分别表示为：

$$\Omega = \nu_z - \nu_0 = \frac{Z \cdot \gamma \cdot G_z}{2\pi}$$

$$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2 = \frac{(Z_1 - Z_2) \cdot \gamma \cdot G_z}{2\pi}$$

片层选择性技术凭借其空间定位与分辨增强的优势，结合核磁共振无损检测的特点，为界面研究中的多项困难提供了解决方案。该技术已在多项界面体系中得到成功应用。例如，Volker Deckert 团队在《德国应用化学》上发表的研究中^[2]，利用空间分辨核磁共振技术对水-苯液-液界面进行了高分辨原位探测。通过非接触式移动探测薄层，清晰区分并追踪了界面过渡区内苯与水信号的演变，直观揭示了组分空间分布。扩散测量进一步表明，界面处分子的垂直扩散系数显著降低（约为体相的五分之一）（图 2），证实了各向异性扩散行为，从而减轻了扩散对空间分辨率的限制。该工作首次在纳米尺度实现了对原始液-液界面的化学分辨原位表征，为界面结构与动力学研究提供了新手段。

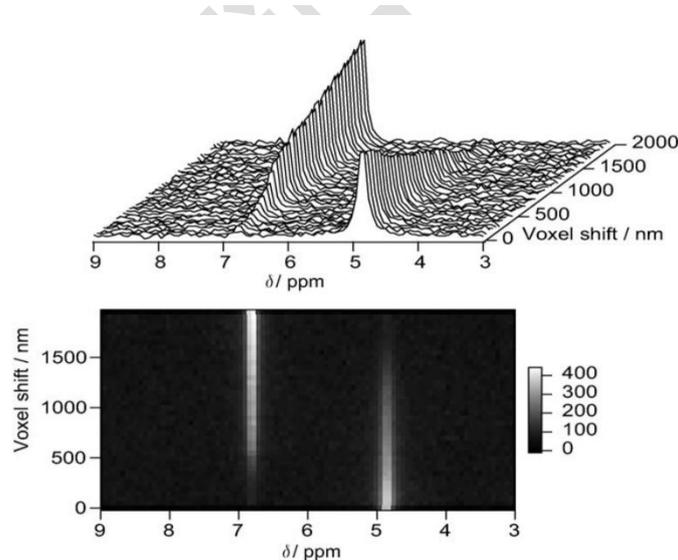


图 2、苯-水体系片层选择性¹H NMR 谱图的空间剖面展示（伪三维图）。谱图从左至右表示探测单元（ $250 \times 250 \times 1 \mu\text{m}^3$ ）以 50 nm 步长从苯相经界面进入水相的过程；约 20 个连续位置同时出现苯与水信号，与 $1 \mu\text{m}$ 厚度和 50 nm 步长相吻合^[2]。

Michel Bardet 团队在《磁共振化学》上报道的研究中^[3]，片层选择性技术被应用于三类典型体系：在含圆柱形插入物的 4-甲基水杨酸溶液模型中，实现了对

局部结构的清晰空间分辨（图 3）；在 D_2O /橄榄油双相体系中，直接测定界面位置及邻近浓度分布；在蔗糖溶解动力学体系中，实时观测浓度梯度变化并计算扩散系数 ($2.21 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)。这些结果共同表明，该技术能有效获取界面浓度分布、解析相结构并监测动态过程，为界面与扩散动力学研究提供了原位分析工具。

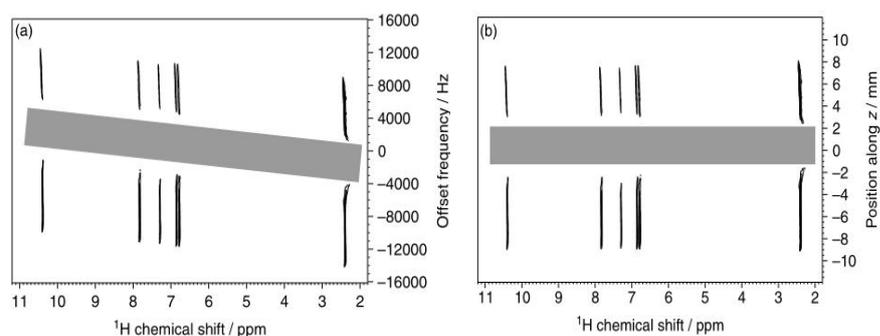


图 3、对含特氟龙圆柱体样品的高分辨空间定位（切片厚度约为 $170 \mu\text{m}$ ）

Jason E. Hein 团队在《有机化学杂志》中报道了片层选择核磁在复杂反应混合物液-液萃取（LLE）分析中的应用^[4]。该技术实时揭示了各组分在两相间的分配行为：未反应起始物完全进入有机相，副产物 N-甲基吗啉完全进入水相，目标物二醇与叔丁醇则分配于两相之间（图 4）。研究进一步表明，使用乙酸乙酯、萃取前稀释反应液、以及采用盐水代替纯水，均可显著提高目标产物在有机相的保留率。基于上述信息，研究者快速优化出最佳的后处理方案—先以乙酸乙酯稀释，再以盐水萃取，从而大幅提升产物的回收效率。该方法以微量样品和快速实验替代了传统试错式萃取方法，为合成化学提供了直观、高效的流程诊断工具。

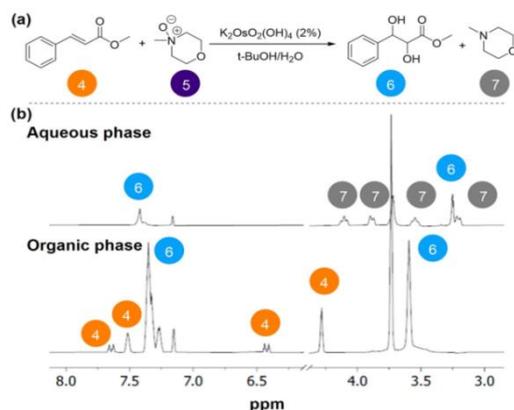


图 4、(a) 测试所用 Sharpless 双羟化反应 (b) 萃取两相中各组分的片层选择性 NMR 谱图示例

基于上述文献基础，核磁组在 600 兆液体核磁共振谱仪（配备 50 G/cm 梯度场）上开展了该方法的应用探索。探头的梯度场强可以满足片层选择性技术的实施要求，可实现微米级薄层的选择性激发。在模型体系（水相为葡萄糖水溶液及有机相为乙酸乙酯的氯仿溶液组成的双相体系）中已获得良好的片层选择性与高分辨谱图（图 5）。

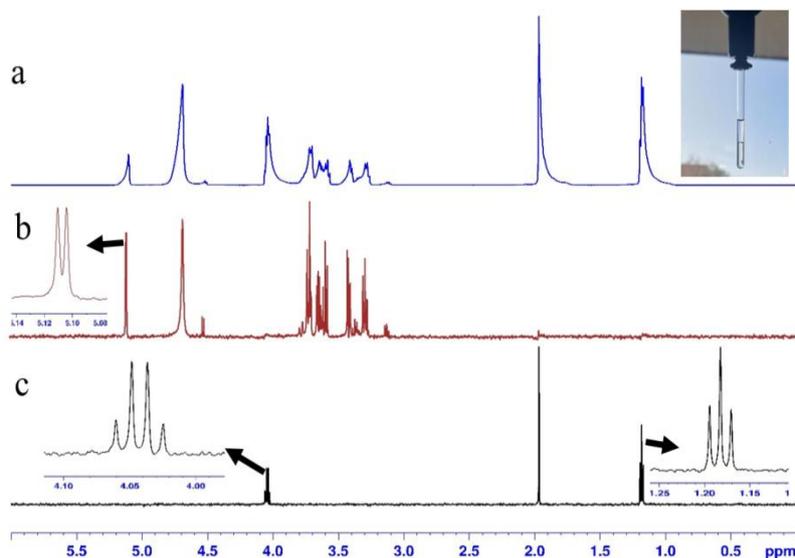


图 5、水-有机双相模型体系的片层选择性¹H NMR 谱图（切片厚度约 50 μm）：（a）常规方法（激发并检测区域内全部样品）的¹H NMR 谱图（b）对应上层水相区域的片层选择性¹H NMR 谱图（c）对应下层有机相区域的片层选择性¹H NMR 谱图

片层选择性技术本质上是一种“虚拟切割”手段与丰富核磁共振检测能力的结合，与传统的核磁方法形成鲜明对比^[5]。该技术有望广泛应用于课题组的双相萃取过程监测、特定界面反应研究、锂离子电池电解质离子传输分析以及多相催化体系表征等领域，为相关前沿科研提供坚实的技术支持。

欢迎感兴趣的课题组联系我们，期待与您交流合作。

参考文献：

1. Jean-Nicolas Dumez, Spatial encoding and spatial selection methods in

high-resolution NMR spectroscopy. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2018**, *109*, 101.

2. Volker Deckert., et al., Probing Liquid–Liquid Interfaces with Spatially Resolved NMR Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6343,

3. Michel Bardeta Study of liquid-liquid interfaces by an easily implemented localized NMR sequence. *Magn. Reson. Chem.*, **2010**, *48*, 600.

4. Yael Ban-Tal and Jason E. Hein, Slice-Selective NMR for Quantitative Analysis of Liquid–Liquid Biphasic Systems: A Tool for Organic Chemists. *J. Org. Chem.*, **2025**, *90*, 7832.

5. Zhong Chen., et al., High-resolution NMR spectroscopy in inhomogeneous fields. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2015**, *90*, 1.

致谢:

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工!