

用 MestRe-C 软件处理一维氢谱

张伟庆

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

随着傅立叶核磁谱仪的普及和仪器使用的开放,很多单位的核磁谱仪的使用几乎达到饱和,因此有些单位为提高效率,规定谱仪只用于采样,不得处理数据和谱图;也有时因满足某种需要对谱图或数据进行特定的处理,因此掌握一些核磁数据的处理技巧就很有必要了。

我们推荐使用 MestRe-C 软件处理核磁数据。该软件可从 <http://www.mestrec.com> 网站免费下载。它有很多功能,若熟悉和掌握它,可以满足化学工作者的大部分要求。现就我们使用 MestRe-C (3.6.9 版) 处理一维氢谱的步骤、方法和体会作一简单介绍。

本文对一维谱中较复杂的分析如多重偶合、多峰分离、多谱批处理和谱之间的算术处理等一些功能没有涉及。

运行 MestRe-C (3.6.9 版) 软件的计算机操作系统应选用 winme 或以后版本,本作者使用的是 win XP 系统。本文核磁数据用 VARIAN-Mercure plus 300M 波谱仪采集。

一、导入和变换

运行 MestRe-C 软件,在其界面上用鼠

标左键点击工具栏左端的  图标,画面上出现 `import file` 对话框(见图 1),在其中选择所要处理某一个实验数据文件夹,打开文件夹,选中名为 fid 的文件(其他仪器采集的数据选其二进制格式的文件)。在 `select file type` 选项中选所用谱仪的生产厂家和类型。对 `varian` 仪器选 `automatic` 也可,其他仪器的文件可否用 `automatic` 读取有待验证。选好后用鼠标左键点击 `打开` 按钮,得到 fid 信号(见图 2),此时可用

鼠标对 fid 信号在图中的大小和位置进行调整。然后,移动鼠标到工具栏用左键按下

 按钮,在其下拉菜单中选 `full FT`,对 fid 信号进行傅立叶变换,即得核磁共振吸收曲线谱图(见图 3)。



图 1

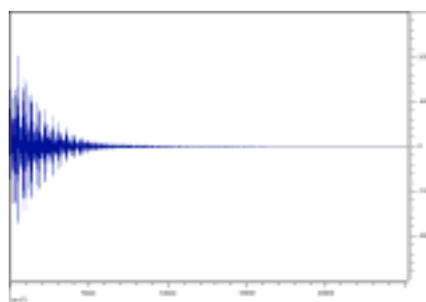


图 2

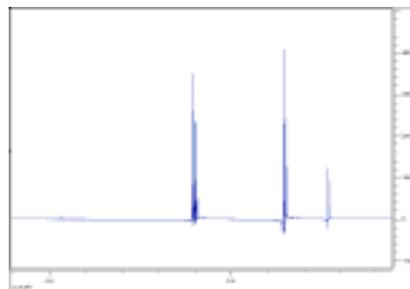


图 3

二、谱图的一般处理

1 调相位

相位调整可采用自动调整方式,也可采取手动调整方式。若想得到好的谱图,调整相位是必须的。调整时不仅需要耐心还更需要经验和技巧。

(1) 自动调整

移动鼠标到工具栏用左键点击  按钮,在其下拉菜单中共有四种方式供选择,通常选 APT 方法。

(2) 手动调整

若觉得自动调整结果不理想,可手动调整。用鼠标左键点击  按钮,画面上出现 `phase correction` 对话框(见图 4)。按其中按钮 `biggest` 将标线调到最强峰,可再用鼠标移动标线到指定的位置(见图 5)。

相位分为零级相位和一级相位。调零级相位时,标线的位置对相位无影响,每个峰的左边或右边随着零级相位调整一齐上升或下降。调一级相位时,标线的位置对相位有特殊的影响:若我们打算标线的左边某个峰用一级相位调整时,标线左边的其他峰的变化同零级,而标线右边的所有峰的变化则与标线左边的相反,即调一级相位时,使标线左边的峰其左边上升,则标线右边的峰其左边则下降。反之也一样。交替使用零级相位和一级相位及恰当的标线位置,经过摸索大都可以得到好的相位和得到对称性满意的谱图。调乱相位可用对话框中按钮 `reset` 复位,重新再来。

2 调基线

调整基线的目的有二:改善谱的外观和提高

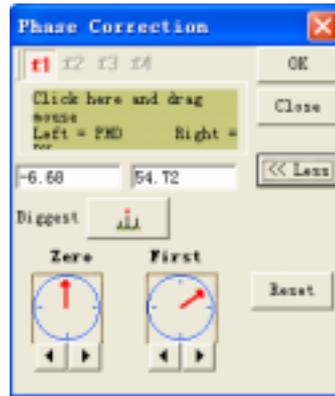


图 4

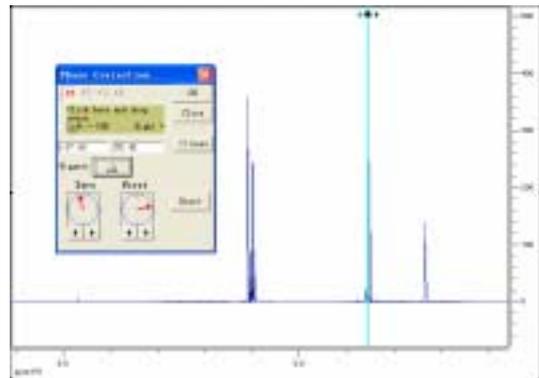


图 5

积分的准确性。点击工具栏  按钮,在其下拉菜单中有五种方式供选择,通常选 full ato 方法,其结果大都能满足要求。

3 平滑

点击工具栏 `process` 按钮,在下拉菜单中选 `smooth`,出现 `smooth/derivative` 对话框,默认值为 2,用鼠标左键点击 `OK` 即可。此步并非必要,可省略。

4 定标

在工具栏中用鼠标左键按下  按钮,然后移动鼠标到要定标的峰位(此时鼠标指针为十字线)上,点击鼠标左键则出现 `reference` 选择框(见图 6),可根据实际情况选择标准值。若没有所要的集团和数值,可在 `reference` 选择框中添加新集团的标准值。选定后(见图 7),用鼠标左键点击 `OK`,

然后用鼠标按起工具栏中按钮，则完成定标。

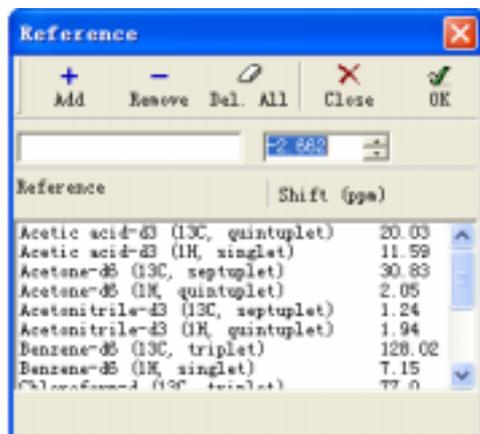


图 6

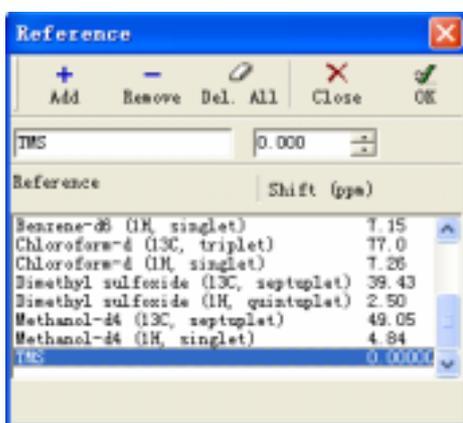


图 7

5 标峰

在工具栏中用鼠标左键按下按钮，在其下拉菜单中，选 peak picking，此时鼠标指针成双峰形状，将鼠标移到将要标的峰附近按下鼠标左键后拖动，图上出现矩形虚框，将峰括在虚框范围内，松开鼠标左键既

可看到标好的峰位，然后用鼠标在按钮旁的下拉菜单中选 list peaks，则在画面上显示 peak picking list 清单（见图 8），可用清单中的功能键删除不希望的峰值。也可将清单中的数据拷贝到其他文档中编辑，以供分析等需要。

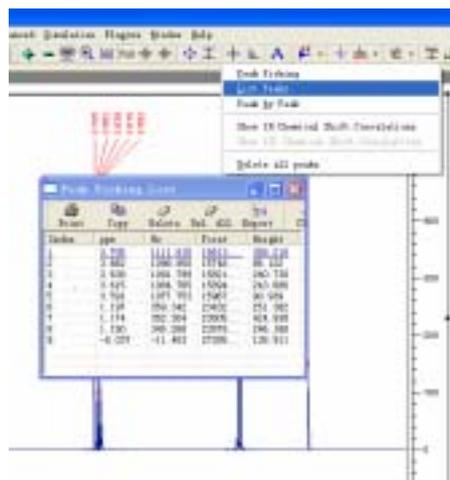


图 8

6 积分

积分可采用自动方式，也可采取手动方式。两种方式都有一定的误差。工作中手动积分更常用一些，积分是核磁数据分析的重要内容，要注意掌握好。

(1) 自动积分

用鼠标左键点击工具栏中按钮，在其下拉菜单选 integration 中的 automatic 1D integration，则自动积分，自动积分的修改方法可参照下面手动积分的说明。

(2) 手动积分

在工具栏中用鼠标左键按下按钮旁的下拉菜单，用鼠标选其中 integrate。移动鼠标到要积分峰的左端根部（此时鼠标指针旁多一积分线指示），按下鼠标左键（此时鼠标又变成指针成十字线）向右拖鼠标到要积分峰的右端根部，松开鼠标左键，即完成此峰的积分。再移动鼠标对其他峰积分。待要积分的峰全部积好后，再在工具栏中用鼠标按出按钮旁的下拉菜单，选其中 integration manager，此时画面上出现 integration manager 对话框。使用 integration manager 对话框中的功能修改调整积分值积

分区域和积分线的水平。

建议：调整应首选将要用于定积分基准值的峰。为减少积分误差，可用鼠标左键按下工具栏  按钮放大谱图，再用鼠标左

键按下工具栏  按钮找到首选峰，在 **integration manager** 对话框中用 **navigate** 下的左右箭头选中首选峰（此时其积分值会被框住，表示该峰被激活，可进行改动），然后开始调水平，操作如下：

先选中 **apply to all integration**，用 **integral correction** 中的 **bias** 和 **slope** 调整积分线水平尽可能使积分线成阶梯形。同前面调整相位一样，调整时不仅需要耐心还更需要经验和技巧。

调好水平线后，再用 **resize** 中的水平方向的两组箭头调整积分的起末位置，若需要调整积分线在图中的上下位置和高度大小，可用垂直方向的两组箭头。调整好积分范围后在 **reference** 中输入积分基准值，再用鼠标左键点击 **OK**（见图 9）则基准峰的积分调好了。然后，用鼠标左键按下工具栏  按

钮移动谱

图，对每个要积分峰的始末位置用 **integration manager** 进行调整，对于非基准峰只需调整积分区域的起始位置。

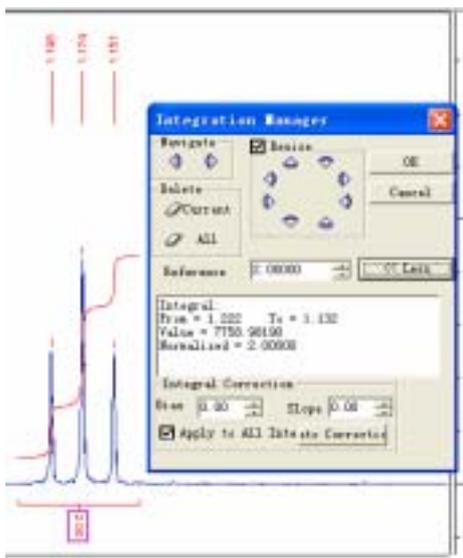


图 9

取消对某个峰积分的操作：在

integration manager 对话框中用鼠标 **navigate** 下的左右箭头选中要取消积分的峰，然后用鼠标点击 **integration manager** 中 **delete** 的 **current** 即可。

在工具栏中用鼠标按出  按钮旁的下拉菜单，选其中 **list integrates**，画面上即出现 **list of integrates** 窗口，其中提供了积分的相关信息，可导出用于分析。

三、谱图局部信息获得和调整

1 局部放大

在工具栏用鼠标左键按下按钮 ，鼠标指针变成放大镜，移动鼠标到指定的要局部放大的起始位置，按下鼠标左键（此时鼠标指针变成放大镜十字线）拖动到要局部放大的末端位置，松开鼠标左键，则谱图按指定范围局部放大。不再需要局部放大时，需按起  按钮。 按钮功能主要用于随时细致地观察。

2 确定谱图化学位移范围

在工具栏用鼠标左键按下按钮 ，画面上出现 **manual zoom** 对话框，此对话框用于指定谱图水平方向的显示范围，与  不同，它是可以准确确定化学位移始末范围的局部放大。 功能用于确定适宜的谱宽，它可以在处理多张谱图时使得每一谱图的范围都一致。具体操作时可用其中的功能键  **Copy** 和  **Read**。

3 双边扩展和收缩谱图

在工具栏中用鼠标左键按下  按钮，谱图中的吸收曲线即以水平中心为原点，向双边扩展；若在工具栏中用鼠标按下按钮 ，谱图中的吸收曲线即以水平中心为原点，双边向中心收缩，最后收缩成原始谱宽。

4 分段放大浏览谱图

在工具栏中用鼠标按下按钮 ，画面上出现 `full view` 窗口，使用其中  功能，确定分段数，可使谱图分段扩大显示。

5 对已放大谱图连续的浏览

在工具栏中用鼠标按下  按钮，移动鼠标（此时鼠标指针变成粗十字箭头）到谱图上，按下鼠标左键沿水平方向或垂直方向拖动鼠标，谱图中的曲线即可在水平方向移动对已放大谱图连续的浏览。与扩展和分段浏览不同，此操对谱图垂直方向也有效。

6 谱图复原

对局部放大、确定谱图化学位移范围和双边扩展、收缩谱图和分段放大浏览吸收曲线后的谱图若要恢复到原谱图，在工具栏中用鼠标按下按钮 `Full`，谱图即直接回到原数据采集宽度。若用鼠标左键按工具栏的返回键，则吸收曲线只返回到上一步。

7 调整吸收曲线在谱图中上下位置和

高低

按钮 、、、 和  都有此类功能，可根据需要选用。与吸收曲线水平方向调整比较，对吸收曲线垂直方向的调整就显的简单多了，只是要根据需要调整吸收曲线基线在谱图中的上下位置和吸收曲线峰的高低。

8 读取两峰间的化学位移或频率及其差值

用鼠标按下  按钮，鼠标指针成十字线，移动十字线到指定的峰，按下鼠标左键，在画面上出现 `info view` 窗口，其中显示该峰的化学位移或频率（可在其中选定），再用鼠标移动十字线到指定的第二个峰，按下鼠标左键，则在 `info view` 窗口显示该峰的化学位移或频率及与第一个峰的差值。若要保存此信息，可将鼠标移到 `info view` 窗口，鼠标指针恢复到原来形状再右击鼠标，选 `copy`，再复制此信息到指定的文档中。

9 读取峰的信息

在工具栏中用鼠标左键按下  按钮，鼠标指针变成旁边多一峰状指示，移动鼠标指针到指定的峰上，按下鼠标左键，随即在出现 `information on peak` 的窗口中显示该峰的频率、化学位移、高度和信噪比信息。

10、简单偶合常数的读取

在工具栏中用鼠标左键点击 `tools` 按钮，在出现的下拉菜单中选 `measure coupling constants`，此时画面出现 `coupling`

contants]窗口,这时鼠标指针旁多一 J 指示,沿吸收曲线的基线移动鼠标指针到指定的峰的峰顶投影位置(有一随鼠标移动的峰高指示可供判断峰顶),击鼠标左键,此时鼠标指针旁又多一分叉指示,再移动鼠标找到耦合峰峰顶位置,再击鼠标左键,则在 coupling contants]窗口中显示刚才两个峰的位置(用 Hz 表示) J 值和中心化学位移。

注意再确定其他峰的耦合时,先击 coupling contants]窗口中的 reset。

显示或删除耦合信息在谱图上的操作:在 coupling contants]窗口中 shift1 栏下用鼠标左键选中打勾则会在谱图中显示该耦合信息。若需删除某一耦合信息,在 coupling contants]窗口用鼠标左键点击该信息行使其变兰,再移动鼠标点击 delete 即可。

完全读取后,可在 coupling contants]窗口选 copy 复制耦合信息到其他文档中用于分析。

11 图上加注

在工具栏中用鼠标按下  按钮,在画面上出现 add text] 窗口,在其中输入注释,选好字型、大小和修饰及位置等后,用鼠标左键点击 OK],注释即显示在谱图上。此时注释外围有框,表示注释仍处于活动状态,移动鼠标到注释框上,按下鼠标左键可拖动注释框到指定的位置,松开左键,移鼠标到其他位置再击鼠标左键,则注释的外框消失,此注释完成。

若修改或删除已完成的注释,则要将鼠标移到要修改的注释上,待鼠标指针变成手掌时,此时也表示该注释处于活动状态,击鼠标右键后选编辑或删除,当然此时也可用鼠标移动其位置。

四、插图的处理

很多时候人们希望得到一张全谱的同时,还希望得到突出显示某一局部细节的图。MestRe-C 软件能很容易作到。

在一张全谱图界面下,用鼠标左键点击谱图下部图标 ,则在全谱画面的左上方插入一小全图。然后对小图处理。具体方法参见前面的介绍。对大图的处理方法均可用于小图的处理。

若希望得到一个以上的局部图,处理好第一个小图后,移到指定位置,重复以上操作即可得到第二个以至更多(见图 10)。

可用鼠标改变小图的大小。若想删除某一小图,移动鼠标到小图的基线,待鼠标指针变为手型时,击鼠标右键,选 delete spectrum,即可删除。

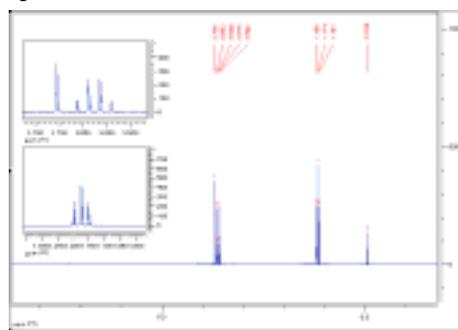


图 10

五、多谱图的处理

1 多谱图不同形式的排列和对比

在工具栏中用鼠标左键点击 file],在出现的下拉菜单中选 import multiple spectra,此时画面上出现 import multiple spectra]对话框,先用鼠标选中 import all files in the sam (打勾),再添加指定的多个谱图(图 11),分别是水、乙醇、甲苯和乙苯的谱图。

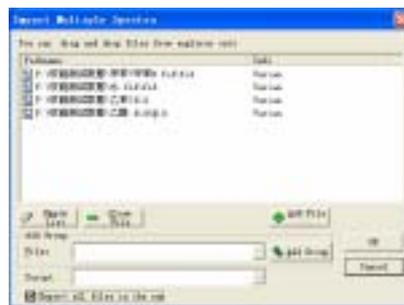


图 11

然后分别处理(也可选已经处理好的谱图)

后,根据拟选用的排列方式,用鼠标左键点击画面下方的图标。其中表示谱图曲线上下排列;表示谱图曲线左右排列(见图 12);表示谱图曲线阶梯排列(见图 13)。

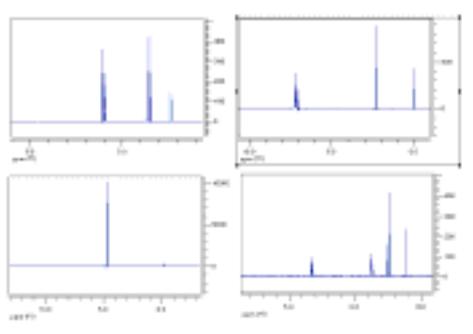


图 12

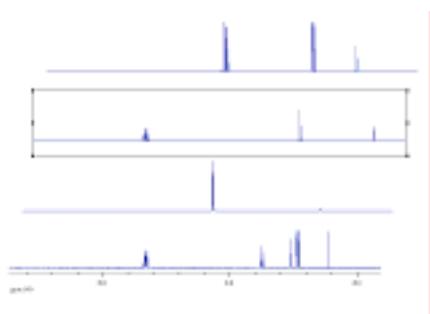


图 13

对阶梯排列还可根据自己的要求在其按钮旁的下拉菜单 stack 1D spectra options 中进行一些选项和设定(见图 14)。

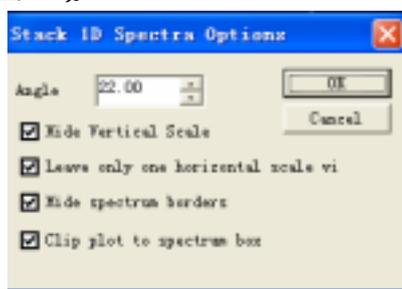


图 14

2 谱图的叠合

先用上述垂直显示方法排列要叠加的谱图,然后用鼠标左键点击谱图下部图标则谱图叠合在一起。移动鼠标选中要调整的吸收曲线(当前活动的曲线若不是希望的,点击谱图下部图标或可轮换选择激活),就可以调整该曲线的位置、峰的高低等。

下面是对工业乙苯和试剂乙苯的谱图排列(见图 15)和叠合(见图 16)。叠合的相对位置可随意调整。

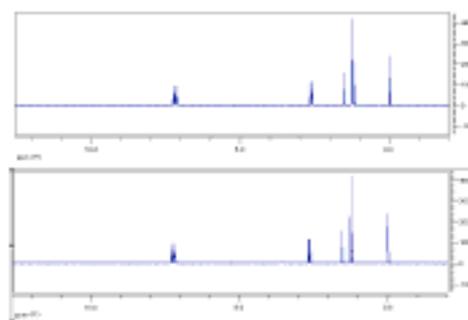


图 15

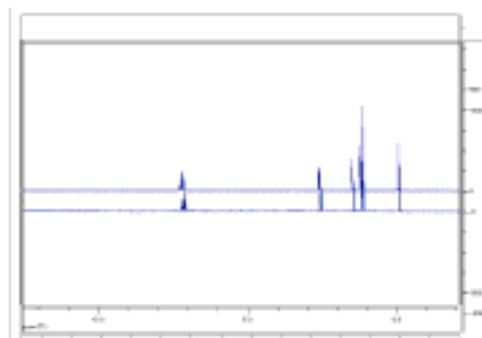


图 16

3 大图套小图(不同于插图)

大图套小图是指两张来源不同的谱图其吸收曲线一大一小同时显示在一个画面中。插图是指同一条吸收曲线一大一小显示,而显示的化学位移范围不同,其中一个化学位移范围涵盖另一个化学位移范围。

插图方法用于展示一条吸收曲线的概

貌和局部细节。这种方式可以侧重全貌的同时展示细节（大图涵盖小图）也可以突出局部而兼顾全貌（小图涵盖大图）。

大图套小图用于展示要突出区分主次来说明问题的场合，小图起辅助对比的作用。它不同于多谱的上下、左右、阶梯排列。一般认为上下、左右、阶梯排列中的谱图主次区分不像大图套小图那么突出。

大图套小图的操作：先将谱图叠合，选中要套的小图曲线，用鼠标左键点击  图标，即套好小图，然后，再用鼠标在大图中选中那条曲线，击鼠标右键，选 delete spectrum 删除该吸收曲线，即得到大图套小图。若有需要也可作一大图套多小图。

核磁数据软件，对处理核磁数据用起来会觉得更直接明了一些。可根据自己的情况选用。

六、保存和输出

处理过程中要注意及时保存谱图、峰的信息、积分的信息和偶合的信息，不要等到全部处理完成后再保存。一些中间处理的结果还可用于不同的需要。若需对谱图进行多种处理时可选从某一中间结果着手，而不必每次都从原始数据开始。

若需要输出数据可用鼠标左键点击工具栏  按钮，在其下拉菜单中选 export file，格式可选 ASCII 或 metafile。

建议分别用 ASCII 和 metafile 两种格式存谱和输出数据。

七、在其他文档和程序中的应用

先用 MestRe-C 打开已处理好的谱图，用鼠标左键点击工具栏  按钮在其下拉菜单中选 copy 中的 metafile to clipboard，然后粘贴到如 word 等文档中（此时不会将原图背景粘贴过去）。若希望得到原图的背景设定，就要选 copy bitmap clipboard 了。在 word 或其他文档中的调整和修饰就不赘述了。

对输出的 ASCII 格式文件可用其他程序读取和处理。若对 origin 熟悉也可直接用其处理核磁数据。不过 MestRe-C 是专门的