

SPINSOLVE 80 И SPINSOLVE ULTRA – НАСТОЛЬНЫЕ ЯМР-СПЕКТРОМЕТРЫ MAGRITEK ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО КЛАССА

А.И.Чазов, к.ф.-м.н., "ЭЛЕМЕНТ"
ekb@element-msc.ru

УДК 543.429.23, ВАК 02.00.02



Ядерный магнитный резонанс давно зарекомендовал себя, как удобный, эффективный и многосторонний метод определения структуры молекул. Техника ЯМР сегодня развивается в двух направлениях. Первое – высокопольные ЯМР-спектрометры на сверхпроводящих магнитах с криогенным охлаждением, которые обладают высокими чувствительностью и разрешением, но очень дорогие и громоздкие. Второе – компактные и технологичные настольные приборы рациональной конструкции, демонстрирующие хорошие технические характеристики. Кратко описаны особенности и возможности новых настольных ЯМР-спектрометров немецкой компании Magritek: модели Spinsolve 80 и линейки Spinsolve ULTRA. Эти приборы предназначены как для количественного определения компонентов на субмиллимолярном уровне, так и для проведения качественного анализа в таких сложных направлениях как метаболомика.

В середине 2017 года семейство Spinsolve, ранее представленное спектрометрами ЯМР с резонансными частотами по протонам 43 и 60 МГц, пополнила модель Spinsolve 80. Magritek Spinsolve 80 сочетает в себе высокие резонансную частоту – 80 МГц (^1H),

разрешение (ширина линии ^1H : на высоте 50% пика < 0,5 Гц; на высоте 0,55% пика < 20 Гц), чувствительность (на уровне < 1 мМ) и широкий диапазон определения химического сдвига. Новая модель содержит мультядерный датчик для измерения ядер ^1H , ^{19}F

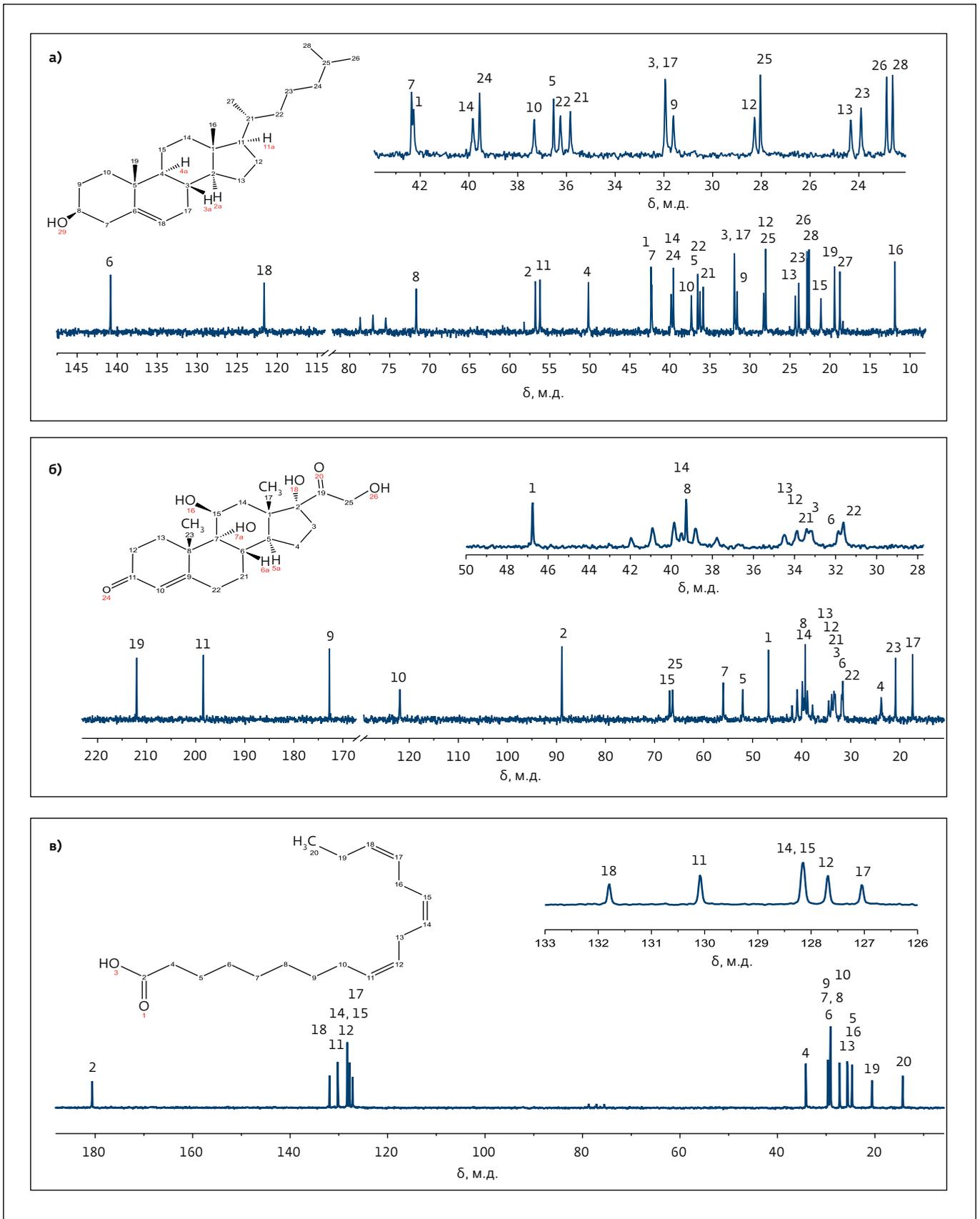


Рис.1. Спектры ^{13}C , полученные на Spinsolve 80: а – раствор холестерина в CDCl_3 , 400 мМ; б – раствор гидрокортизона в ДМСО, 500 мМ; в – раствор альфа-линоленовой кислоты в CDCl_3 , 1 М

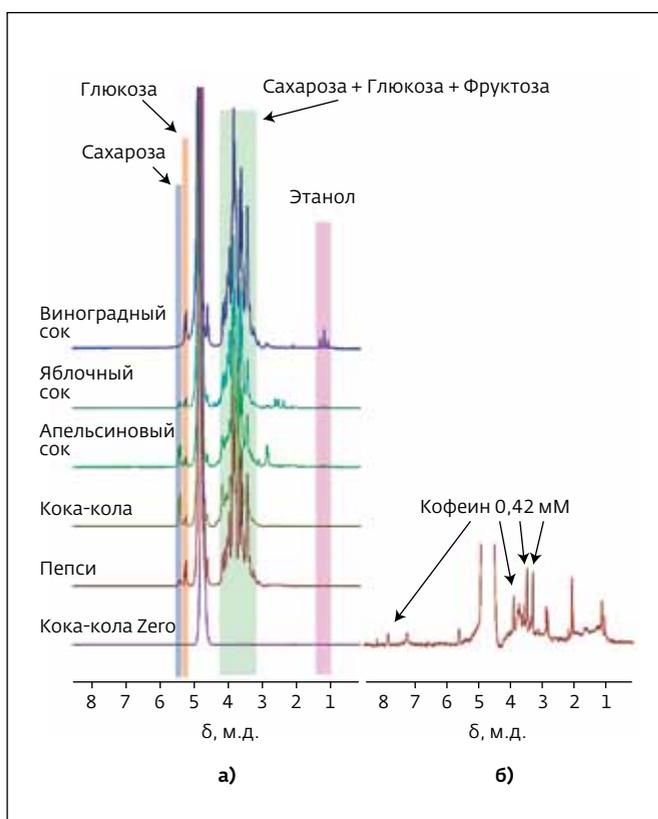


Рис.2. Протонные спектры напитков (а); увеличенный в масштабе (× 50) спектр кока-колы Zero (б)

и ^{13}C с чувствительностью более 200:1 (1% этилбензол), для работы используются стандартные 5-мм ампулы без вращения образца, криогенного охлаждения не требуется. Хорошие технические характеристики спектрометра создают исследователям необходимые условия для установления структуры молекул с молярной массой до 400–500 г/моль. В качестве примера на рис.1 представлены ЯМР-спектры растворов: холестерина в хлороформе- d_1 (молярная масса 386,65 г/моль, концентрация 400 мМ), альфа-линоленовой кислоты в хлороформе- d_1 (молярная масса 278,44 г/моль, концентрация 1 М) и гидрокортизона в диметилсульфоксиде (молярная масса 362,4 г/моль, концентрация 500 мМ).

Многоядерные эксперименты представлены широким набором последовательностей импульсов, среди которых DEPT, COSY, HSQC-ME, HMBC и др.

Параллельно с выпуском спектрометра с магнитом на 80 МГц, компания Magritek представила линейку Spinsolve ULTRA. Это уже зарекомендовавшие себя магниты на 43 и 60 МГц, которые имеют самое высокое разрешение по протонам среди аналогов в сегменте настольных ЯМР-спектрометров – до 0,2 Гц на 50% высоты пика (на высоте 0,55% пика ширина линии < 6 Гц, на высоте 0,11% пика ширина линии < 12 Гц, растворитель хлороформ- d_1). Постоянный маг-

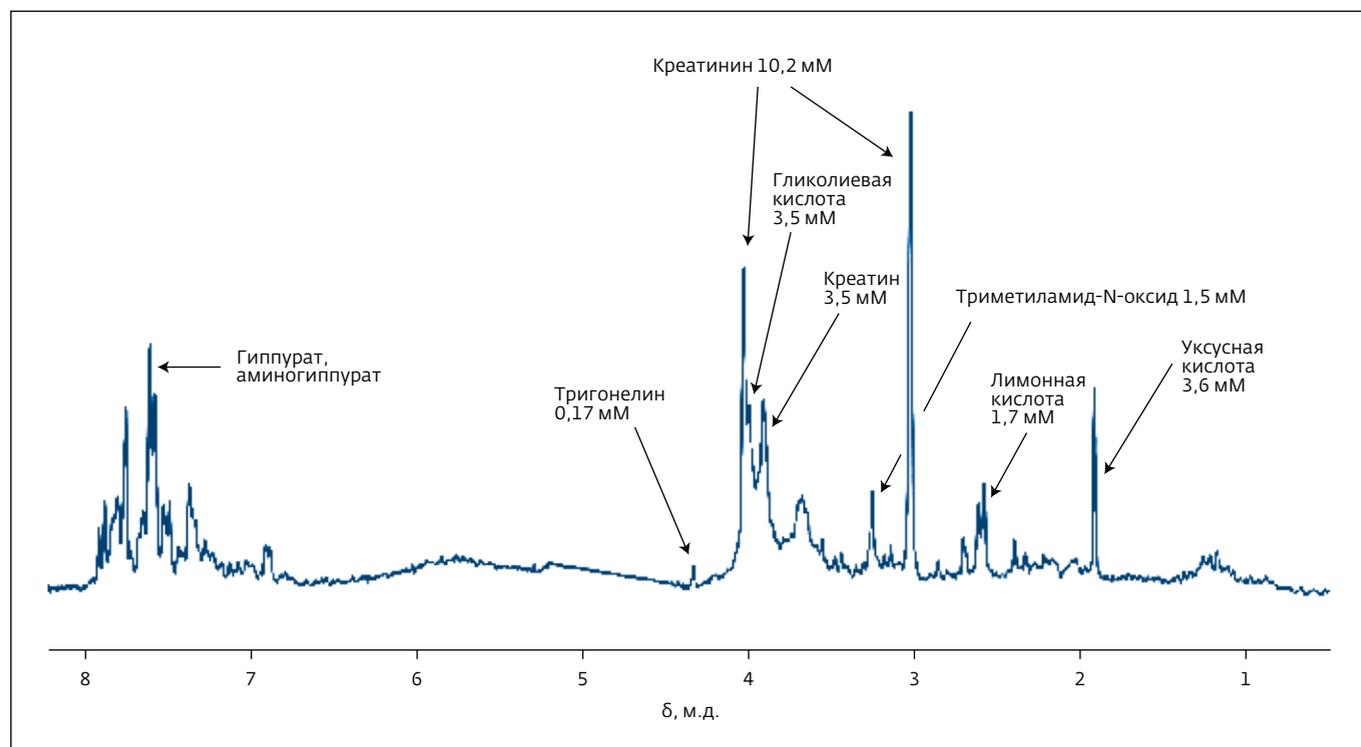


Рис.3. Протонный спектр образца мочи, полученный на Spinsolve ULTRA 60, время анализа 8 мин

Концентрация сахаров и этанола в напитках

Продукт	Сахароза, г/100 мл	Глюкоза, г/100 мл	Фруктоза, г/100 мл	Суммарно, г/100 мл (ЯМР)	Суммарно, г/100 мл (данные производителя)	Этанол, об. %
Виноградный сок	0,0	10,0	6,2	16,2	16,0	0,16
Яблочный сок	1,1	2,4	6,4	9,8	9,8	0,03
Апельсиновый сок	3,7	2,0	3,8	9,5	9,0	0,02
Кока-кола	6,0	2,8	1,9	10,7	10,7	0
Пепси	1,1	5,6	4,4	11,2	10,7	0
Кока-кола Zero	0	0	0	0	0	0

нит Хальбаха с системой термостабилизации создает магнитное поле, которое по однородности сравнимо с полем в больших установках на базе сверхпроводящих магнитов с криогенным охлаждением. В сочетании с функцией подавления растворителя спектрометры разрешают пики аналитов с концентрацией несколько мМ в протонных растворителях, например, в воде. Приборы можно использовать для идентификации и количественного определения сахаров и спирта в напитках, метаболитов в биологических жидкостях, анализа загрязняющих примесей в воде, мониторинга реакций в среде протонных растворителей, количественного ЯМР образцов с перекрыванием аналитических сигналов, непрерывного контроля процесса ферментации в биореакциях и др.

Модели Spinsolve ULTRA работают на частотах 43 и 60 МГц (по протонам). Оба прибора измеряют ядра ^1H и ^{19}F , опционально предлагаются также ^7Li , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si , ^{31}P .

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ САХАРОВ В ВОДЕ И ПРОДУКТАХ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

Сахара, как правило, растворены в воде в достаточно низких концентрациях и почти все их пики перекрываются с ЯМР-спектром воды. Spinsolve ULTRA может разрешать даже α - и β -протоны, обеспечивая количественное определение глюкозы в продуктах на водной основе.

Spinsolve ULTRA не только определяет концентрацию сахара, но и идентифицирует его виды. Вдобавок, высокая чувствительность спектрометра дает возможность измерить с хорошей точностью содержание этанола, который в очень малых количествах присутствует в натуральных фруктовых соках. На рис.2 представлены ПМР-спектры нескольких видов соков и прохладительных напитков (чистые неподготовленные образцы). Время измерения всех проб составило 8 мин, за исключением образца кока-колы Zero, который исследовали в течение часа. Численные результаты анализа представлены в таблице.

АНАЛИЗ МЕТАБОЛИТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Еще одно приложение, которое становится возможным благодаря высокому разрешению линейки ULTRA – это работа с метаболитами в органических жидкостях. Ранее метаболомные исследования были возможны исключительно на высокопольных приборах ЯМР. На рис.3 представлены результаты анализа образца мочи, на проведение которого затрачено всего 8 мин.

Линейка Spinsolve ULTRA и модель Spinsolve 80 расширяют общие возможности настольных ЯМР-спектрометров, позволяя реализовывать как самые простые эксперименты в рамках учебного процесса, так и выполнять сложные исследования с высокими разрешениями и чувствительностью. ■