

Prezentacja i testy nabiurkowych spektrometrów NMR serii SPINSOLVE® - fuzja kompaktowego rozmiaru z dużym spektrum możliwości badawczych



TUSNOVICS
INSTRUMENTS SP. Z O.O.

21 LISTOPADA 2024 ROKU W CENTRUM LABORATORYJNYM NAUK PRZYRODNICZYCH NA UNIWERSYTECIE KARDYNAŁA STEFANA WYSZYŃSKIEGO W WARSZAWIE ODBYŁO SIĘ KOLEJNE SEMINARIUM NA TEMAT SPEKTROMETRÓW NMR SERII SPINSOLVE®, FIRMY MAGRITEK GMBH.

Seminarium, podobnie jak poprzednie w Poznaniu, połączone z warsztatami, czyli wykonywaniem pomiarów na próbkach uczestników z wykorzystaniem spektrometru **Spinsolve® ULTRA Multi-X 80 MHz**.

Wydarzenie zostało zorganizowane wspólnie przez firmę **Tusnovics Instruments Sp. z o.o.** (przedstawiciela firmy Magritek na terenie Polski) oraz producenta spektrometrów – firmę **Magritek GmbH** we współpracy z **Instytutem Nauk Chemicznych Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie**.

Podczas wykładów zaprezentowano najważniejsze parametry oraz wyjątkowe możliwości spektrometru **Spinsolve® ULTRA Multi-X 80 MHz**. Jest to wysokiej klasy wielojądrowy spektrometr o wyjątkowej rozdzielczości.

Wykłady i prezentacje prowadzili **dr Jasmin Wloka** i **dr Sanel Suljic**. Dodatkowo własne badania przedstawił **dr Mateusz Urbańczyk** z Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

Uczestnicy mieli okazję zadawać pytania, prowadzić dyskusje i wykonać liczne eksperymenty. Prezentacje prowadzone przez specjalistów, ilustrowane przykładami widm spotkały się z żywym zainteresowaniem uczestników. Warsztaty potwierdziły unikalną rozdzielczość i czułość spektrometrów Spinsolve®, co umacnia pozycję lidera firmy Magritek w technologii nabiurkowych spektrometrów NMR.

Wszystkie aparaty serii Spinsolve® pracują bez konieczności stosowania kriogeniki oraz pozwalają na wykonywanie pomiarów bez użycia deuterowanych rozpuszczalników. Kluczem możliwości technologicznych



prezentowanych urządzeń jest wyjątkowa jednorodność pola magnetycznego. Aparaty pozwalają na pomiary wielu jąder za pomocą tego samego urządzenia, w szerokim paśmie częstotliwości, bez nadzoru i konieczności jakiegokolwiek interwencji użytkownika.

Spinsolve® ULTRA Multi-X 80 MHz przełącza się pomiędzy różnymi jądrami w sposób w pełni automatyczny. Na przykład możliwa jest analiza sygnałów rezonansowych jąder ^1H , ^{19}F , ^{13}C i ^{31}P bez konieczności ponownego dostrajania. Ponadto istnieje możliwość rozszerzenia konfiguracji o dodatkowe opcje jądrowe oraz podajnik próbek. Oprogramowanie związane z podajnikiem próbek i funkcją tworzenia „kolejki” pozwala na wykonywanie na tej samej próbce wielu zaprogramowanych wcześniej eksperymentów, a funkcja „kolejki” umożliwia prowadzenie pomiarów w kolejności wybranej przez użytkownika.

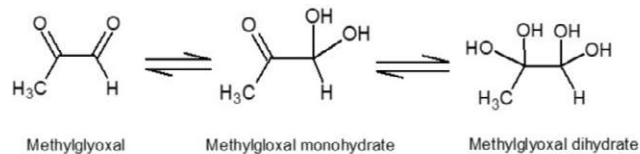
Ze względu na wyjątkowo silne, stabilne i jednorodne pole magnetyczne firma Magritek GmbH oferuje monitoring reakcji (w przypadku słabego magnesu nie jest to możliwe lub pomiar jest mało czuły). Każdy spektrometr Spinsolve® może być wyposażony w cele przepływowe, aby zapewnić stały przepływ próbki i pomiar on-line (monitoring w czasie rzeczywistym). Wszystkie aparaty serii Spinsolve® mogą mierzyć zarówno substancje czyste, próbki wprost z procesu syntezy, próbki w rozpuszczalnikach protonowanych, roztwory wodne i standardowe próbki w rozpuszczalnikach deuterowanych. Bardzo wysoka jednorodność pola magnetycznego w aparatach serii Spinsolve® pozwala na osiągnięcie najwyższej wydajności tłumienia sygnałów pochodzących od rozpuszczalnika (ang. solvent suppression), co eliminuje konieczność stosowania rozpuszczalników deuterowanych.

Technika spektroskopii NMR znajduje coraz szersze zastosowanie w przetwarzaniu i badaniach żywności. Zaprezentowano m.in. ciekawy temat związany z identyfikacją i oceną ilościową MGO w miodach Manuka oraz zafałszowaniami kawy.

Miód Manuka

Miód Manuka powstaje z nektaru kwiatów krzewów Manuka (*Leptospermum scoparium*), które występują naturalnie w Nowej Zelandii i częściowo w Australii. Jest znany i ceniony ze względu na swoje antybakteryjne właściwości i specyficzny smak. Zawiera metyloglioksal (MGO), związek organiczny o wzorze $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, należący do grupy aldehydów, leptosperyne i dihydroksyaceton (DHA). MGO powstaje z DHA w procesie starzenia miodu. Z MGO poprzez spontaniczną reakcję z wodą, powstają dwa związki: mono- i dihydrat- metyloglioksalu. Schemat reakcji pokazano na rys.1. Ze względu na dużą

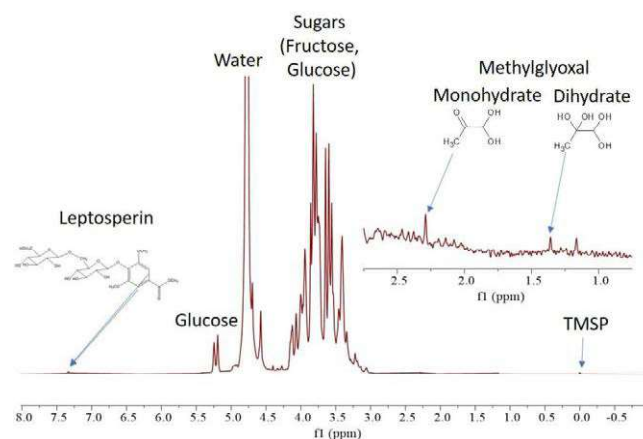
reaktywność, niską masę cząsteczkową i brak chromoforu UV, bezpośrednie wykrywanie MGO w miodzie Manuka za pomocą konwencjonalnych metod jest skomplikowane i czasochłonne.



Rys. 1: Struktury cząsteczek MGO i dwóch hydratów.

Jakość miodu Manuka jest określana przez system klasyfikacji UMF (Unique Manuka Factor), który jest miarą ilości unikalnych związków charakterystycznych dla tego rodzaju miodu, w tym leptosperyny, DHA i MGO. Wyższe wartości UMF oznaczają większe korzyści zdrowotne. Na przykład miód UMF-16 zawiera około 570 mg MGO na kg miodu.

Spektroskopia NMR jest obecnie najbardziej właściwym narzędziem do oceny jakości miodu Manuka. Jest to analiza niedestrukcyjna, a przygotowanie próbek i ocena wyników jest znacznie mniej skomplikowana w porównaniu z innymi technikami. Za pomocą spektrometru Spinsolve® 60 MHz, przy użyciu wewnętrznego wzorca (kwas maleinowy) zostały zidentyfikowane oraz ilościowo oznaczone hydraty MGO. Do pomiarów przygotowano dwa zestawy próbek: metyloglioksal rozpuszczony w 100 mM roztworze kwasu maleinowego w D_2O oraz 100 mg miodu Manuka (UMF-16) rozpuszczonego w 1 ml D_2O . Uzyskane widmo pokazuje rys. 2.



Rys. 2: Widmo ^1H NMR miodu Manuka UMF-16 w D_2O , wykonane aparatem NMR Spinsolve® 60 MHz.

Fałszowanie kawy

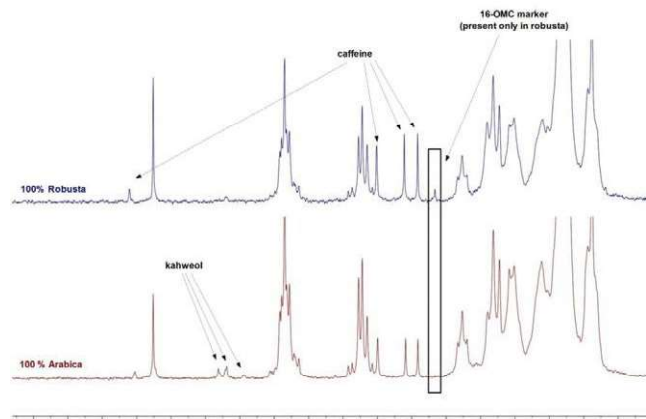
Problemy fałszowania jakości kawy wynikają z faktu, że jest to najbardziej popularny napój na świecie. dzienna konsumpcja kawy to ok. 2 miliardy filiżanek. Istnieją dwa podstawowe typy ziaren kawy: arabika (*Coffea arabica*) i robusta (*Coffea caniphora*). Arabika to około 60 % światowej produkcji. Jest delikatnym krzewem i jej uprawa wymaga szczególnej troski. Ma złożony smak i jest uważana za produkt najwyższej jakości, zatem jest droga.

Odmiana robusta jest niezwykle tolerancyjna dla warunków środowiskowych i klimatycznych, jak też praktycznie odporna na choroby. Ma bardziej cierpki smak i prawie dwa razy więcej kofeiny, niż ziarna arabiki. Jest to odmiana znacznie tańsza, dlatego często jest dodawana do kawy gatunku arabika, co jest równoznaczne z fałszowaniem produktu. W tym przypadku również niezawodną techniką identyfikacji zafałszowań jest spektroskopia NMR.

Próbki kawy arabika i robusta ekstrahowano za pomocą CDCl_3 , a następnie filtrowano. Standardowe widma ^1H rejestrowano za pomocą spektrometru Spinsolve® 80 MHz Ultra.

Te dwa rodzaje ziaren można odróżnić oznaczając marker charakterystyczny tylko dla kawy robusta (16-OMC, 16-O-metylokafeistol). Ta cząsteczka daje kilka sygnałów, jednak ten przy 3,16 ppm jest najbardziej widoczny i nie nakłada się z innymi sygnałami obecnymi w widmie. Sprawdzając obecność tego konkretnego sygnału w widmie NMR, można wykryć oszustwa handlowe w mieszkankach obu wymienionych gatunków kaw.

Otrzymane wyniki ilustruje rys. 3.

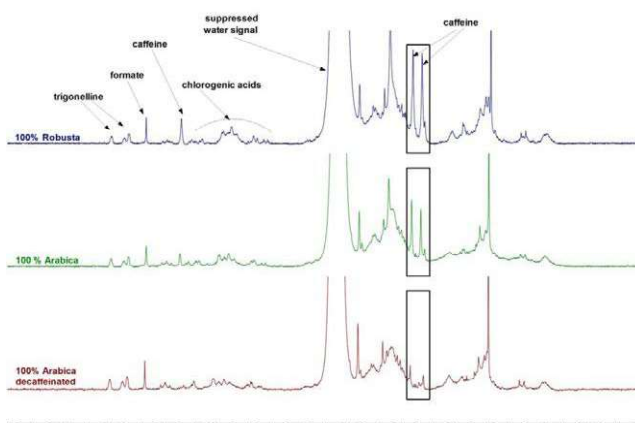


Rys. 3: Widma ^1H wykonane w czterech skanach (całkowity czas pomiaru 1 min).

W widmach można również zidentyfikować sygnały pochodzące od kofeiny, co prowadzi do następnego aplikacji – ilościowego określania zawartości kofeiny.

Dla tych pomiarów przygotowano 3 próbki: 100% arabika, 100% robusta i 100% arabika bezkofeinowa. Próbki przygotowano w domowym ekspresie do kawy. Widma wykonano z zastosowaniem tłumienia rozpuszczalnika celem zredukowania sygnału wody. Pomiar trwał 17 min. Pomiędzy 3 and 3,5 ppm widać wyraźne sygnały pochodzące od kofeiny i na tej podstawie można przeprowadzić analizę ilościową. W tym przypadku arabika zawierała 61 mg kofeiny na 100 ml, robusta, nieomal 2 razy tyle 113 mg /100 ml, a bezkofeinowa arabika tylko 5 mg /100 ml.

Wyniki obrazuje rysunek 4.



Rys. 4: Widma ilościowego pomiaru zawartości kofeiny

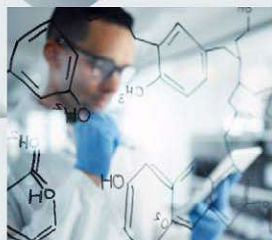
Przedstawione przykłady to tylko niewielki ułamek możliwości nabiurkowych spektrometrów NMR. Spektrometry Spinsolve® są z powodzeniem stosowane w przemyśle farmaceutycznym, chemicznym, badaniach polimerów, chemii i ekspertyzach sądowych, produkcji ogniw i baterii, wspomagają procesy w działach R&D i nauczanie w laboratoriach licznych uczelni.

Jeżeli po przeczytaniu artykułu są Państwo zainteresowani tematem nabiurkowych spektrometrów NMR - Spinsolve®, zapraszamy do odwiedzenia strony producenta: <https://magritek.com/> i zapoznania się z notami aplikacyjnymi oraz do kontaktu z nami: <https://tusnovics.pl/>, w celu poznania więcej szczegółów. ●

Magritek GmbH – najwyższej klasy nabiurkowe spektrometry NMR serii Spinsolve®

Seria SPINSOLVE® 60, 80 i 90 MHz

- Jądra ^1H i ^{19}F w standardzie + możliwość dodania (^7Li , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{23}Na , ^{29}Si , ^{31}P).
- Możliwość pomiarów bez deuterowanych rozpuszczalników
- Skuteczna supresja sygnału rozpuszczalnika
- Opcja autosamplera
- Monitorowanie przebiegu reakcji
- Przyjazne intuicyjne oprogramowanie
- Możliwość pomiaru w protonowanych rozpuszczalnikach
- Automatyczny schimming
- Gradienty pola rzędu 0,5 T/m dla technik dyfuzyjnych



SYNTEZA



FARMACJA



POLIMERY



EDUKACJA



MONITORING ON-LINE



BATERIE



**PRZEMYSŁ
SPOŻYWCZY**



**LABORATORIA
KRYMINALISTYCZNE**



QC



**PRZEMYSŁ
KOSMETYCZNY**

Przykłady aplikacji

<https://magritek.com/applications/>

Przykładowe widma

<https://magritek.com/resources/spectra-library/>