



*Количественная спектроскопия ЯМР в
прикладных исследованиях в области
нефтехимии, фармацевтики, анализе
пищевых добавок и напитков*

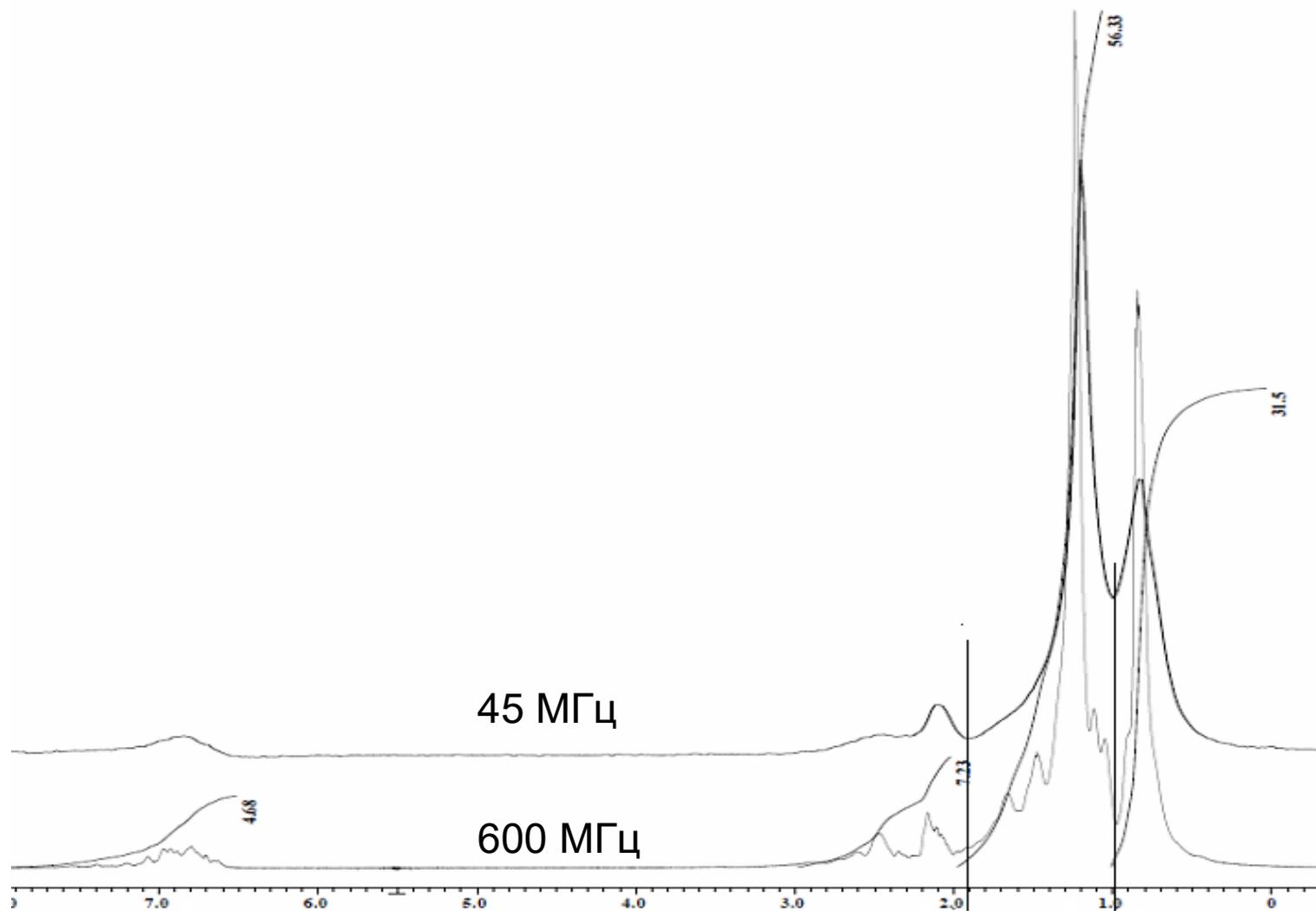
Г.А. Калабин

г. Иркутск

2017

Низкопольные спектрометры ЯМР ^1H и ^{13}C





Спектры ЯМР ^1H образца дизельного топлива на рабочих частотах 45 МГц (верхний) и 600 МГц (нижний).



Разработка технологий экоанализа в нефтехимии

Объекты



- **Нефть**
- Фракции
- Продукты вторичной переработки
- Отходы нефтехимического синтеза

Метод



Количественная спектроскопия ЯМР

- Уникальные особенности метода
- Первичный метод количественных измерений
- **Безэталонность**
- Прецизионность
- **Адаптируемость к промышленной аппаратуре**
- **Бесконтактность**
- **Недеструктивность**
- Универсальность
- Информативность

Основные решенные задачи

- Адаптация прецизионных методов определения безопасности и качества нефтепродуктов в сильных магнитных полях к экономической слабопольной аппаратуре ЯМР ^1H .
- Оптимизация методики ASTM 5292 определения ароматичности нефтепродуктов КС ЯМР ^{13}C и разработка новой исключительно на основе КС ЯМР ^1H .
- Создание экспресс-метода ЯМР ^1H определения фракционного состава нефти.
- Создание универсального метода ЯМР ^1H определения фрагментного распределения атомов водорода в нефти и нефтепродуктах.
- Применение метода ЯМР ^1H для мониторинга процессов синтеза новых антиоксидантов, биodeградации нефтезагрязнений, переработки отходов производства каучуков.

Регламент REACH

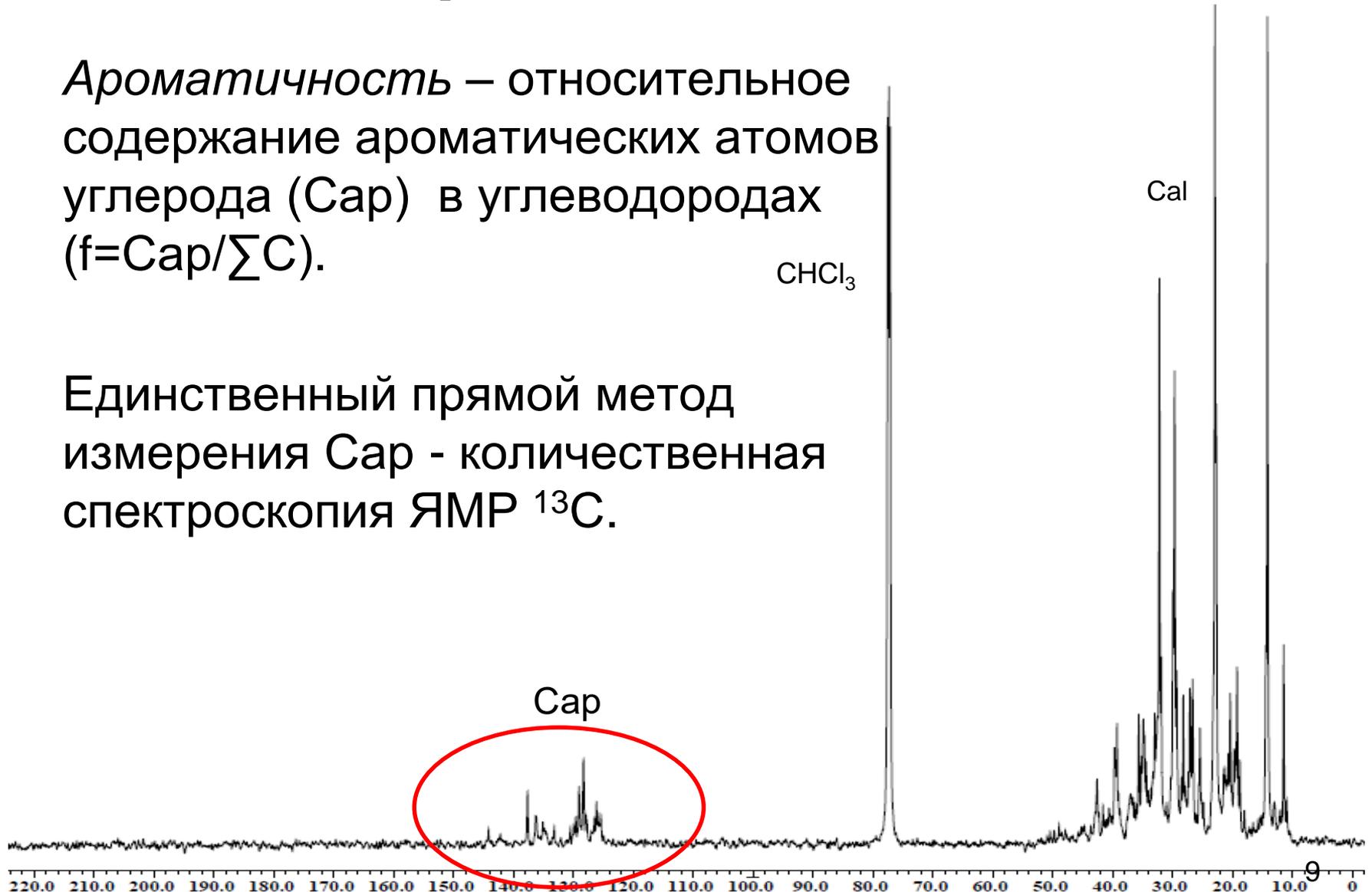
REACH - регламент по химическим веществам № 1907/2006, обязательный для всех стран-членов Европейского союза (введен 1 июня 2007 года). Действие регламента REACH распространяется на европейских производителей химических веществ, а также импортеров, осуществляющих ввоз веществ на территорию ЕС.

Цель регламента REACH - обеспечение высокого уровня охраны окружающей среды на территории ЕС и повышения конкурентоспособность химической промышленности ЕС за счет высоких требований безопасности и стимулирования разработки продукции.

Ароматичность

Ароматичность – относительное содержание ароматических атомов углерода (C_{ar}) в углеводородах ($f = C_{ar} / \sum C$).

Единственный прямой метод измерения C_{ar} - количественная спектроскопия ЯМР ^{13}C .



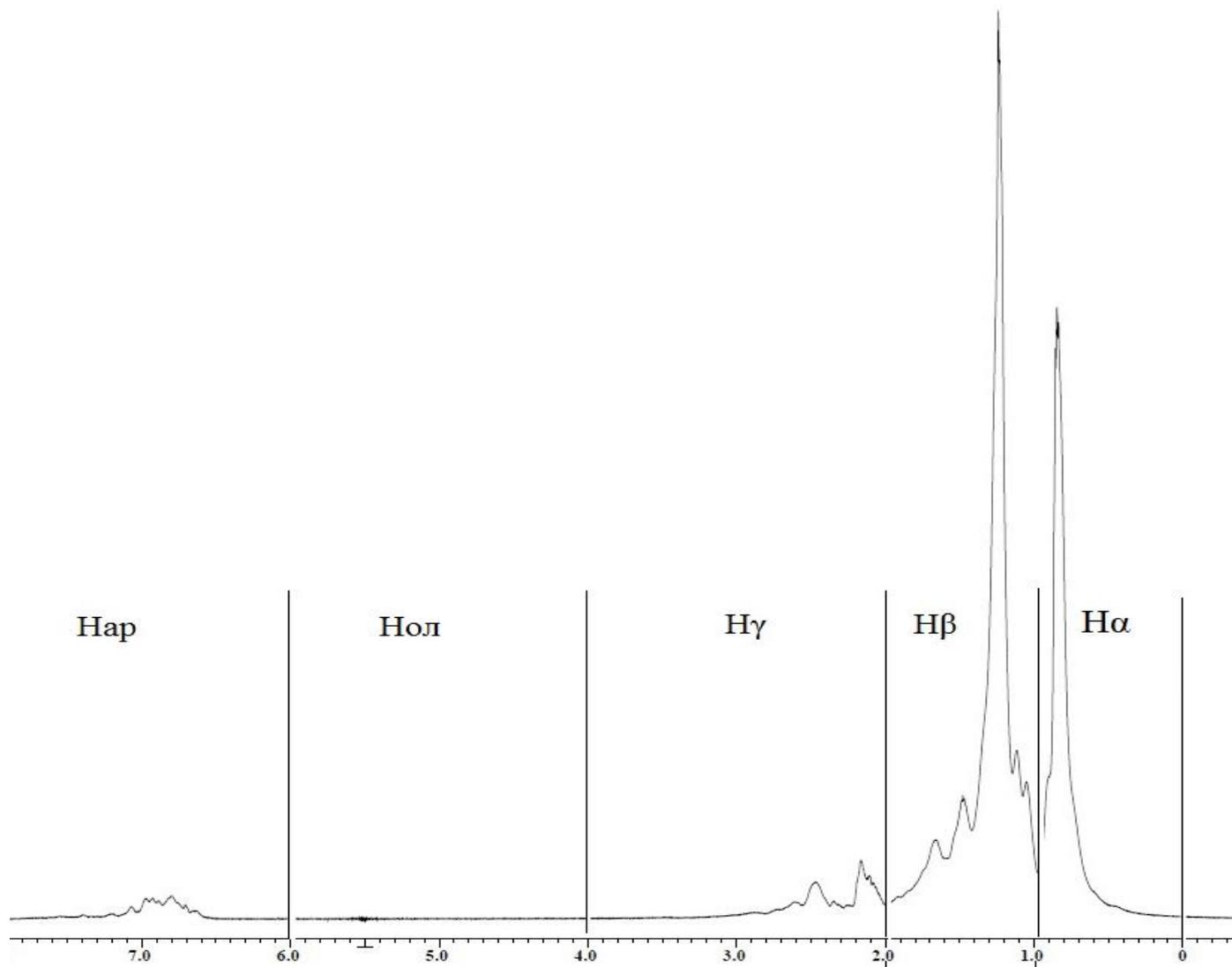
Метод ASTM D5292 «*Standard test method for aromatic carbon content...*» И ЕГО несовершенства

- Значительные затраты времени и высокая стоимость количественных измерений ввиду малого природного содержания изотопа ^{13}C (1,1%) и низкой чувствительности ЯМР ^{13}C ;
- Некорректный критерий определения значения сигнал/шум в спектре ^{13}C ;
- Завышенное время задержки при регистрации спектра ЯМР ^{13}C ;
- Необходимость регистрации дополнительно спектра ЯМР ^1H при иной концентрации аналита;
- Высокая допустимая погрешность воспроизводимости методики ($\pm 4\%$ для одного измерения из двадцати);
- Невозможность реализации на спектрометрах ЯМР ^1H ;

Оптимизация методики ASTM D5292

- Использование единого образца для спектров ЯМР ^1H и ^{13}C
- Оптимизация пробоподготовки и экспериментальной процедуры регистрации спектров ЯМР
- Сокращение времени эксперимента
- Повышение надежности результатов и уменьшение их погрешностей

Спектр ЯМР ^1H дизельного топлива



¹³C и ¹H ароматичность различных нефтепродуктов

Образец	Наименование	Сар	Нар	Нa	Нβ	Нγ	Сар'	ΔСар	ΔСар (1)	ΔСар (2)
1	ДТ	13,0	2,7	7,6	60,0	29,7	13,1	-0,1	3,3	-1,5
2	Бензин	2,5	1,2	2,9	49,7	46,2	3,7	-1,2	-1,9	2,8
3	Вакуумный газоиль	22,4	4,7	10,2	61,0	24,1	21,8	0,6	5,8	-3,3
4	ДТ	17,1	3,9	8,8	58,1	29,2	17,7	-0,6	3,3	-1,0
5	Бензин газовый	10,1	2,8	3,0	52,0	42,2	10,2	-0,1	0,0	1,9
6	Бензин АИ-80	18,7	4,7	8,8	44,0	42,5	18,0	0,7	2,1	0,4
7	ДТ	17,4	3,0	8,4	58,0	30,6	17,5	-0,1	3,6	-1,3
8	Топливо печное	13,8	3,4	7,8	58,2	30,6	15,4	-1,6	1,8	0,4
9	Мазут	32,4	7,4	15,0	59,0	18,6	33,6	-1,2	6,2	-4,2
10	Гудрон	28,0	5,4	12,5	67,0	15,1	26,7	1,3	8,7	-6,2
11	Вакуумный газоиль	22,4	4,1	10,5	68,0	17,4	21,1	1,3	7,8	-5,4
12	Атмосферное топливо	16,9	3,1	7,5	70,8	18,6	16,6	0,3	5,8	-3,8
13	ДТ	19,4	3,9	8,6	67,0	20,5	19,5	-0,1	5,3	-3,0
14	Топливо печное	18,1	5,5	3,7	34,4	56,4	17,4	0,7	-1,7	4,1
15	Газовый конденсат	2,3	0,7	0,7	53,9	44,7	1,6	0,7	-0,2	0,7
16	Газовый конденсат	8,8	2,2	2,8	59,4	35,6	9,1	-0,3	1,0	0,6
17	Керосин	11,5	2,3	6,7	55,7	35,3	10,4	1,1	3,3	-1,6

$$C_{ar} = -0.115(\pm 0.024) + 3.766(\pm 0.338)N_{ar} + 0.407(\pm 0.169)N_a + 0.188(\pm 0.042)N_{\beta}$$

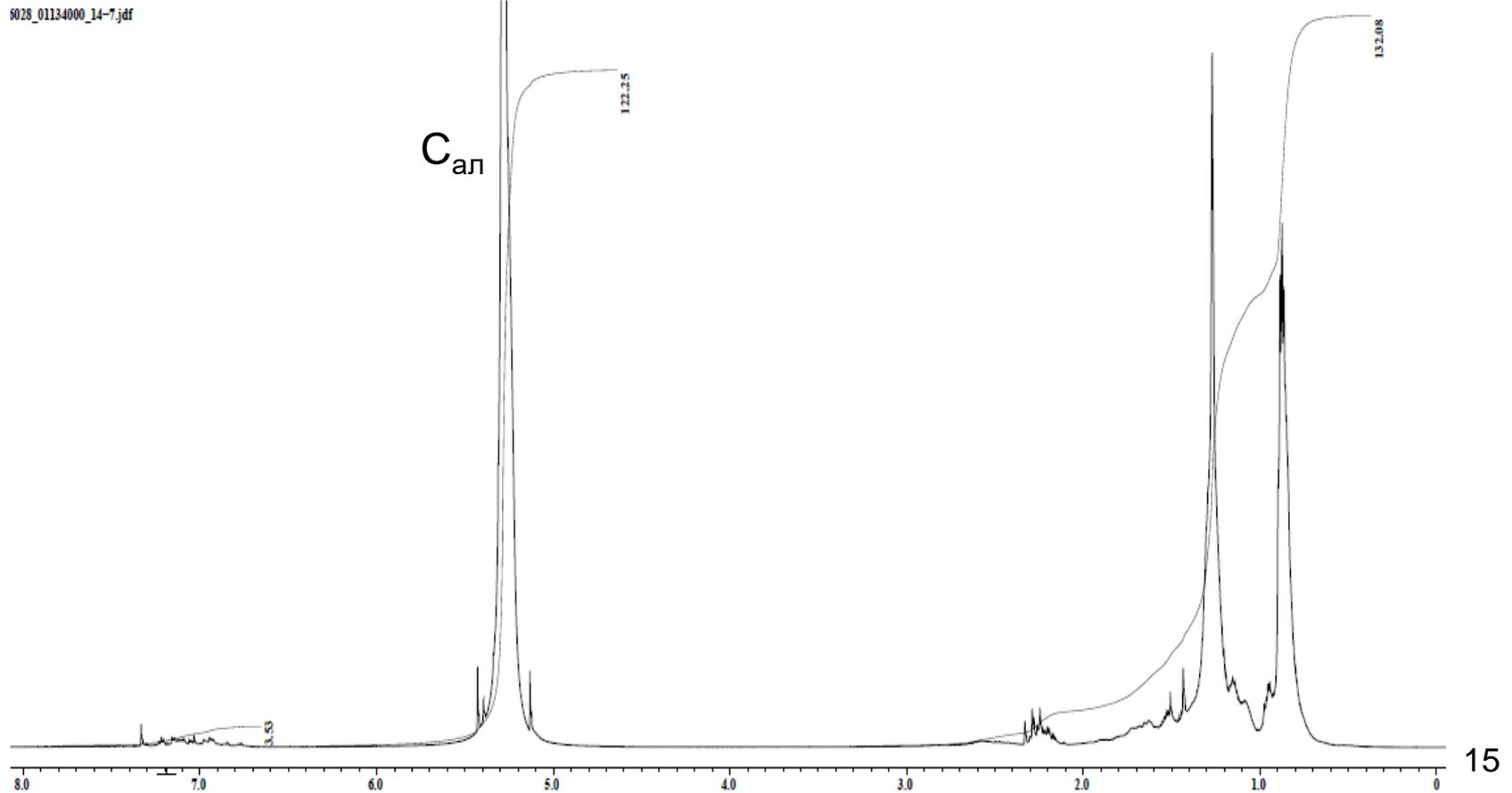
$$R^2 = 0,985 \quad S = 0,009$$

Метод ASTM D4808 «*Standard Test Methods for Hydrogen Content...*» И ЕГО несовершенства

- Разработан для анализатора который не производится более 10 лет
- Приборы такого класса очень чувствительны к изменению окружающей среды
- Требуется сложная процедура подготовки образца и стандарта, состоящей из 12 последовательных действий
- Получение результата для одного образца необходимо затратить не менее часа.

Спектр ЯМР ^1H вакуумного газойля

$$H_{нн}, \% = H_{эт}\% * \frac{(A1 + A3)}{A2} * \frac{M_{эт}}{M_{нн}}$$



Определение фракционного состава нефти

Φ_1 – фракция н.к. - 200 °С

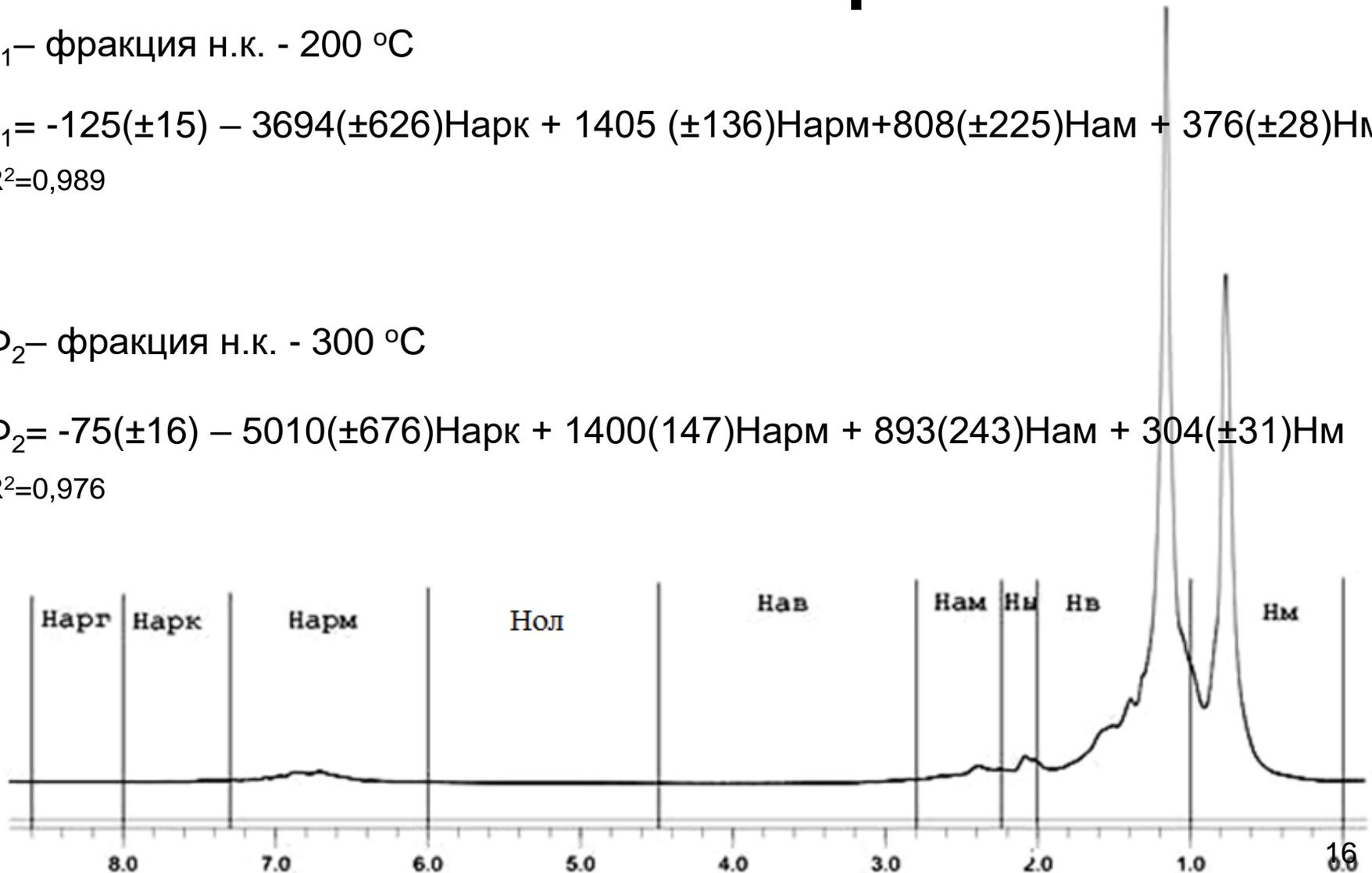
$$\Phi_1 = -125(\pm 15) - 3694(\pm 626)\text{Нарк} + 1405(\pm 136)\text{Нарм} + 808(\pm 225)\text{Нам} + 376(\pm 28)\text{Нм}$$

$$R^2 = 0,989$$

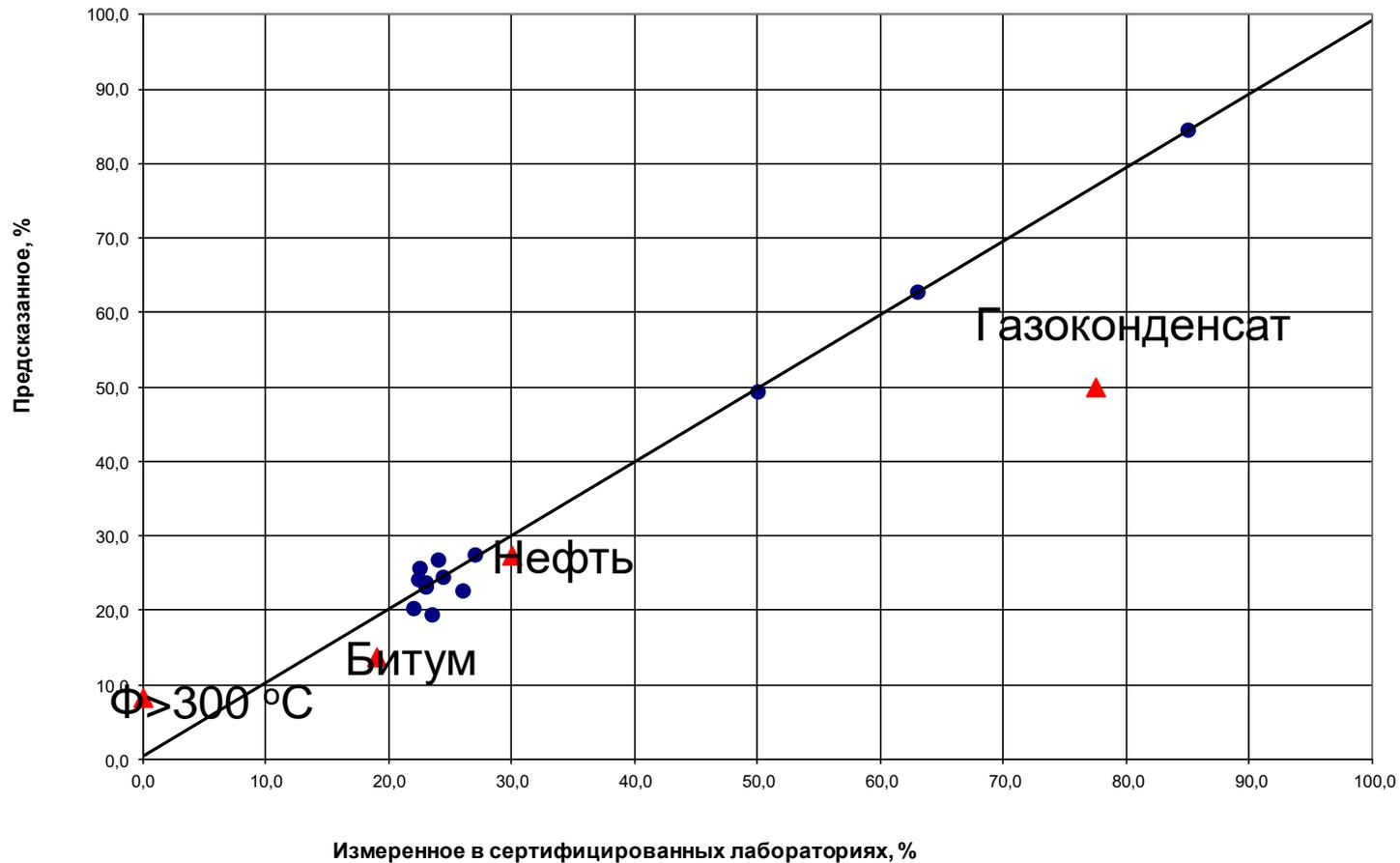
Φ_2 – фракция н.к. - 300 °С

$$\Phi_2 = -75(\pm 16) - 5010(\pm 676)\text{Нарк} + 1400(147)\text{Нарм} + 893(243)\text{Нам} + 304(\pm 31)\text{Нм}$$

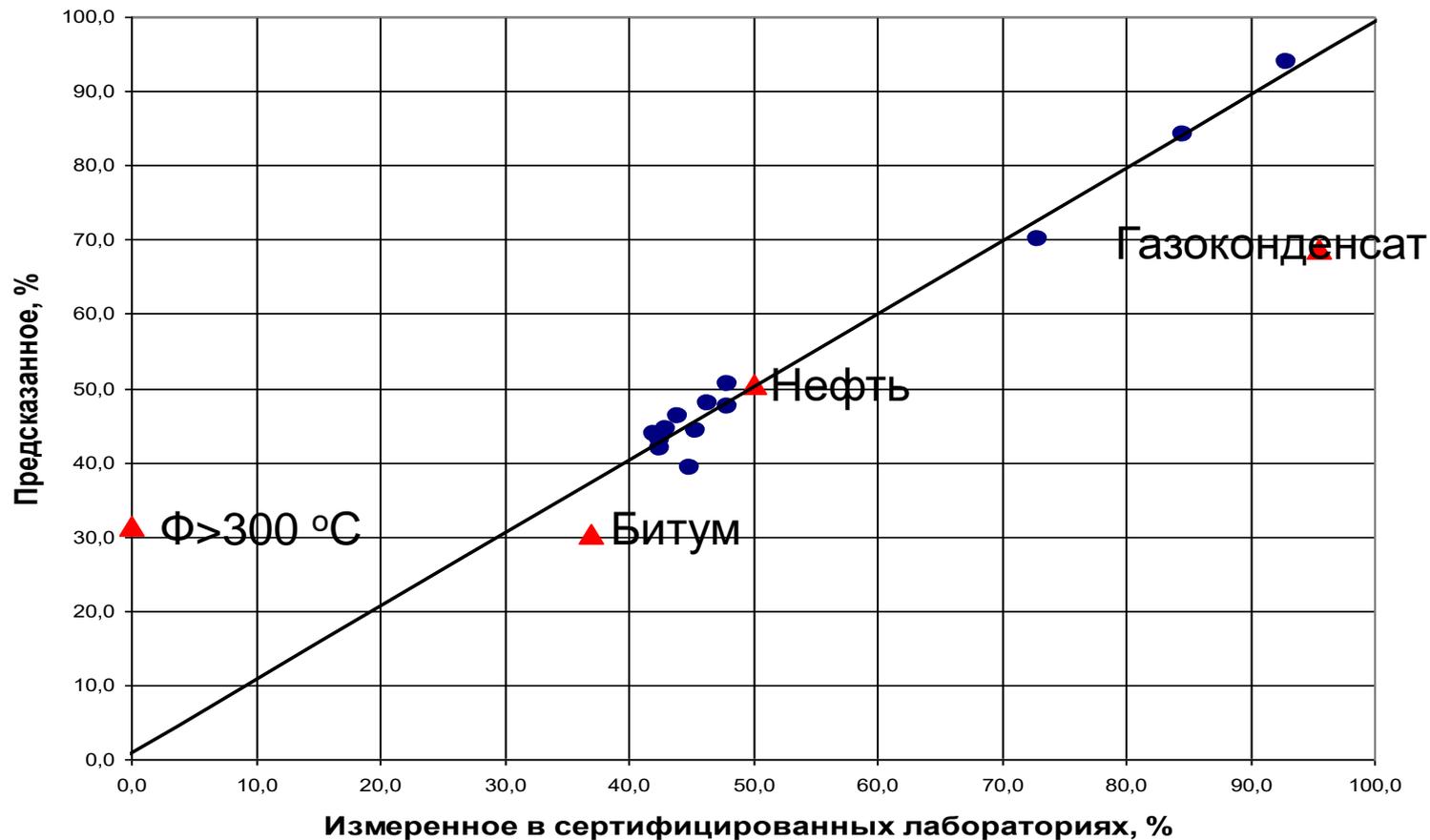
$$R^2 = 0,976$$



Взаимосвязь предсказанного и рассчитанного значений содержания фракции н.к. – 200 °С



Взаимосвязь предсказанного и рассчитанного значения содержания фракции н.к. - 300 °С



Сравнение методов ЯМР 1Н и ГОСТР 2177 анализа фракционного состава нефти

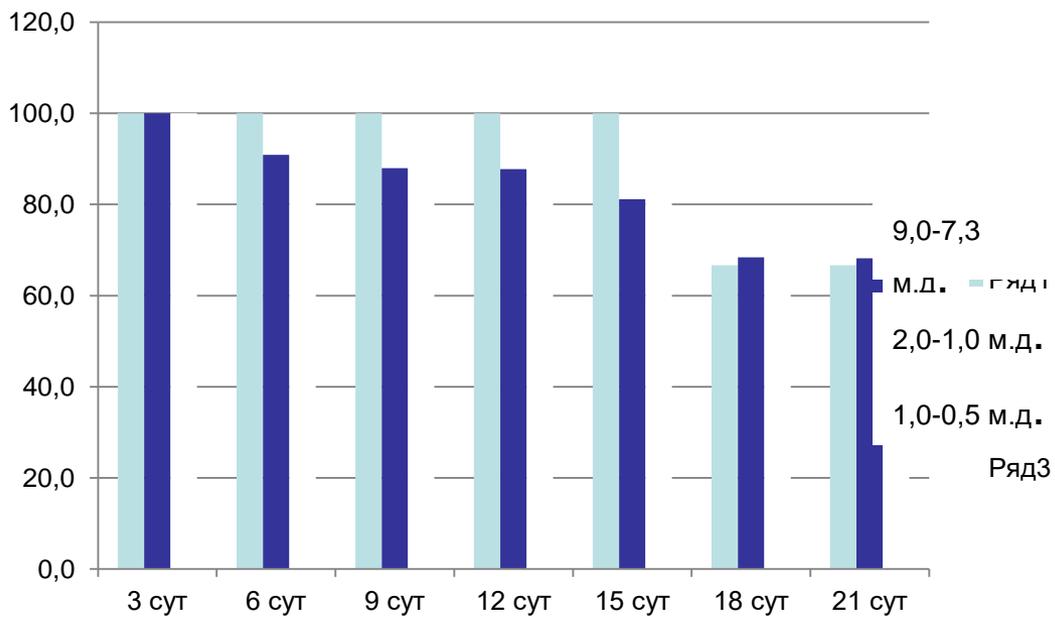
	ГОСТ	ЯМР
Пробоотбор	+	-
Участие оператора	+	-
Длительность эксперимента, мин	от 30	до 3
Использование реагентов	+	-
Утилизация пробы	+	-
Проведение анализа	Переодически	Непрерывно

Мониторинг процессов биodeградации нефтяных загрязнений

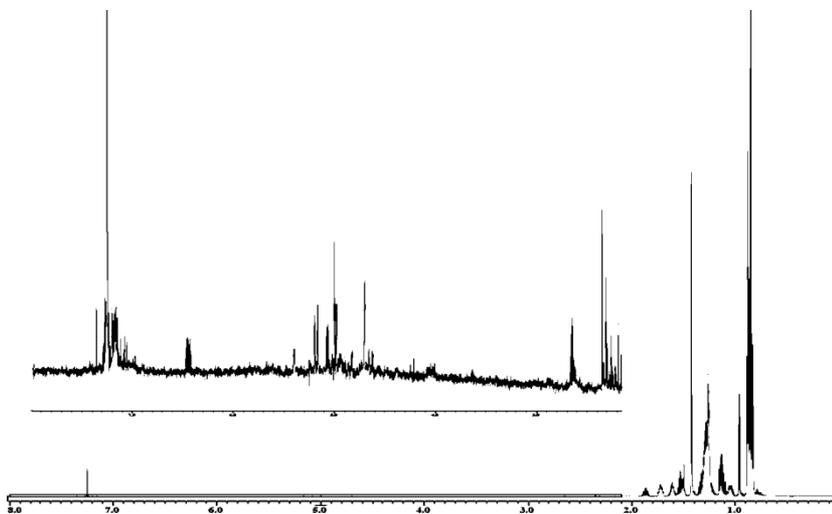
- Мониторинг процессов биodeградации нефтяных загрязнений методом КС ЯМР ^1H апробирован с использованием препарата «Биорос», промышленный выпуск которого был начат в 2014 году ЗАО «Безопасные технологии».

Мониторинг процесса очистки почвы

	9,0-7,3 м.д	7,3-6,6 м.д	3,0-2,4 м.д	2,4-2,0 м.д	2,0-1,0 м.д	1,0-0,5 м.д
3 сут	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
6 сут	100,0	100,0	100,0	96,4	90,9	94,4
9 сут	100,0	100,0	100,0	85,7	88,0	90,7
12 сут	100,0	100,0	100,0	85,7	87,7	88,3
15 сут	100,0	100,0	100,0	85,7	81,1	88,3
18 сут	66,7	100,0	100,0	82,1	68,4	70,6
21 сут	66,7	100,0	100,0	82,1	68,2	70,1

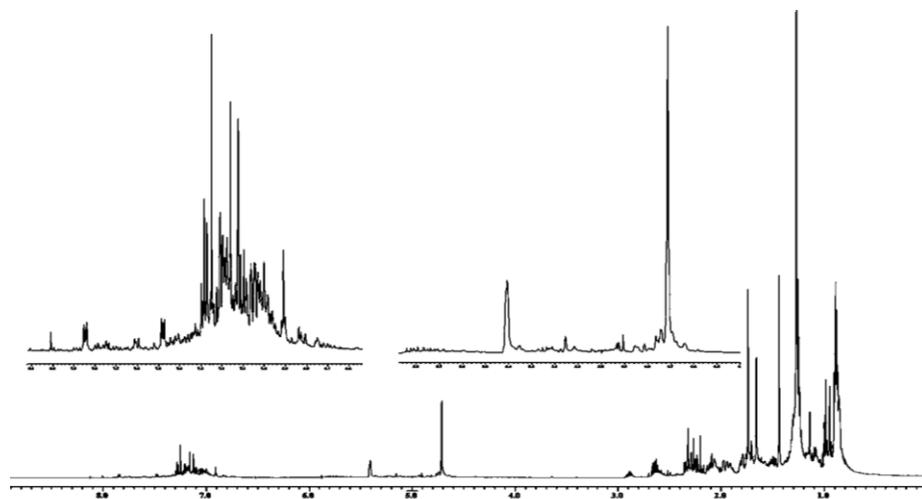


Экологические аспекты утилизации некондиционных каучуков общего назначения



Спектр ЯМР ^1H жидкого продукта
термокрекинга каучука СКН-3
- высокотановая бензиновая фракция

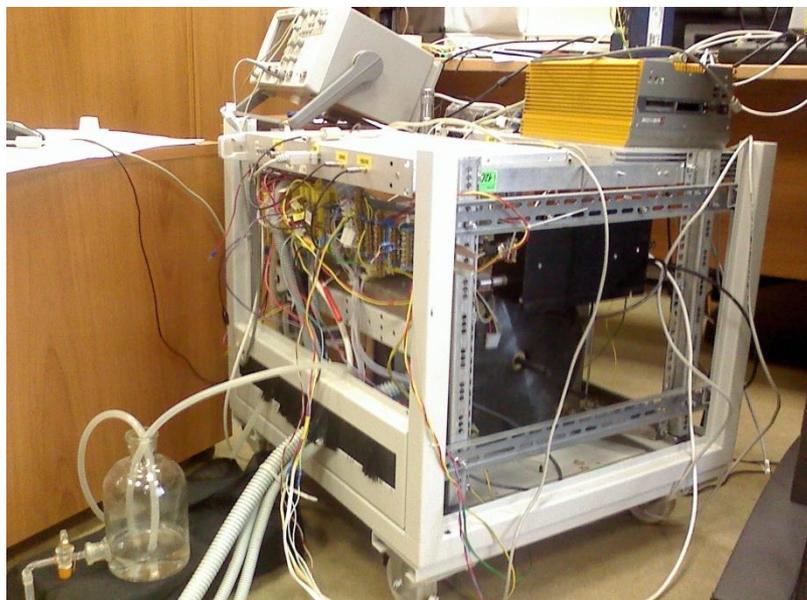
Изопреновый каучук



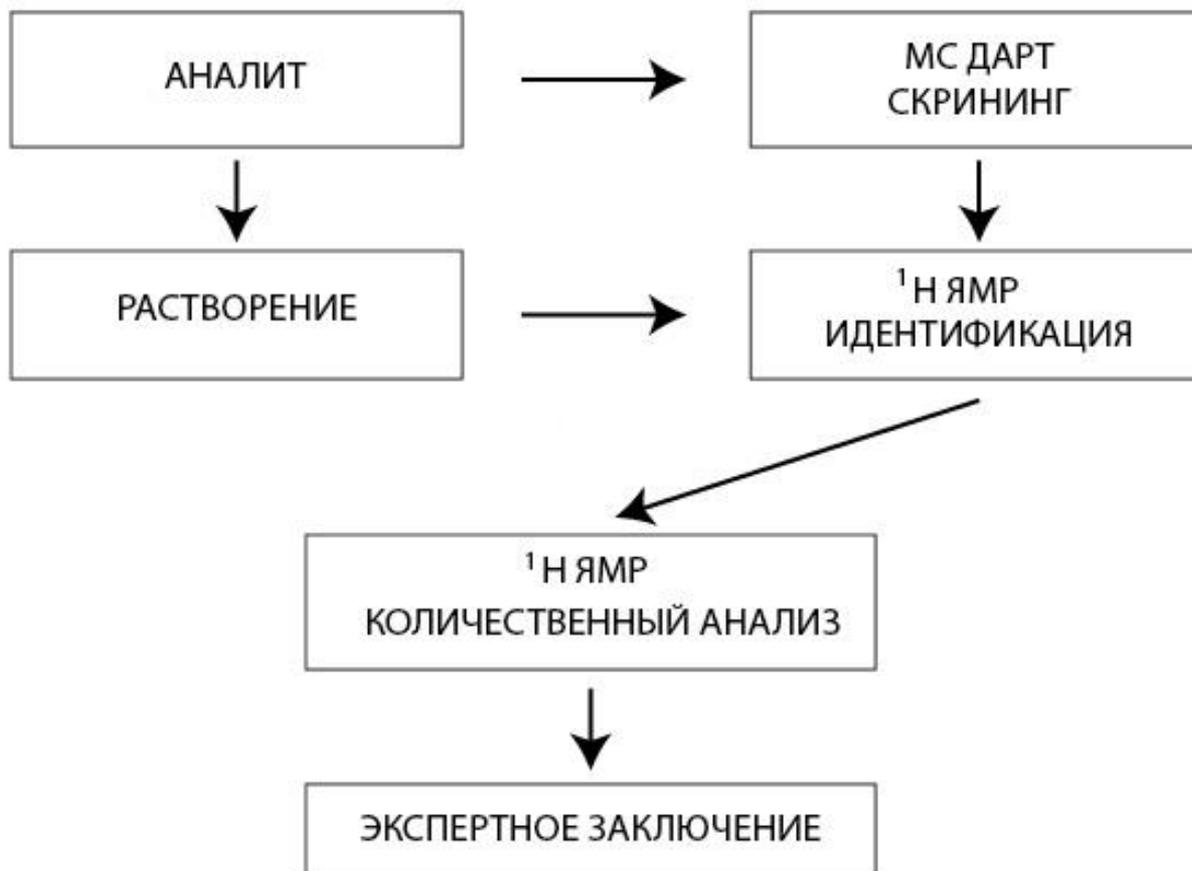
Спектр ЯМР ^1H жидкого продукта
термокрекинга каучука БСК
-дизельная фракция

Бутадиен-стирольный каучук

Использование проточного ЯМР ^1H в промышленности

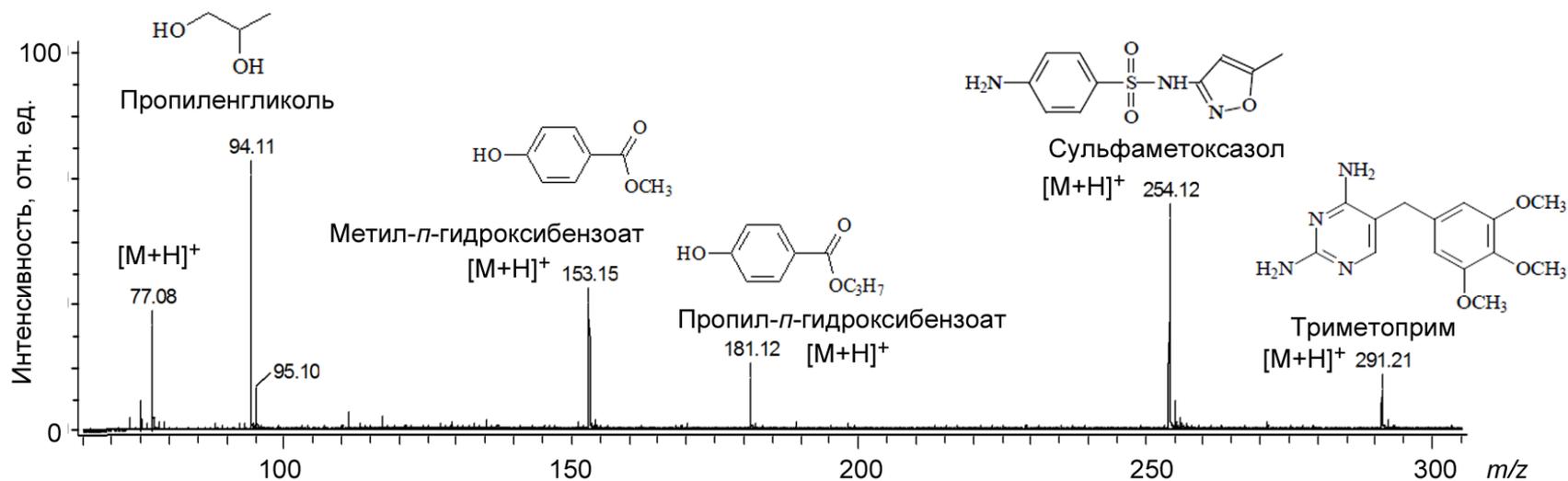


ЯМР ^1H В АНАЛИЗЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК



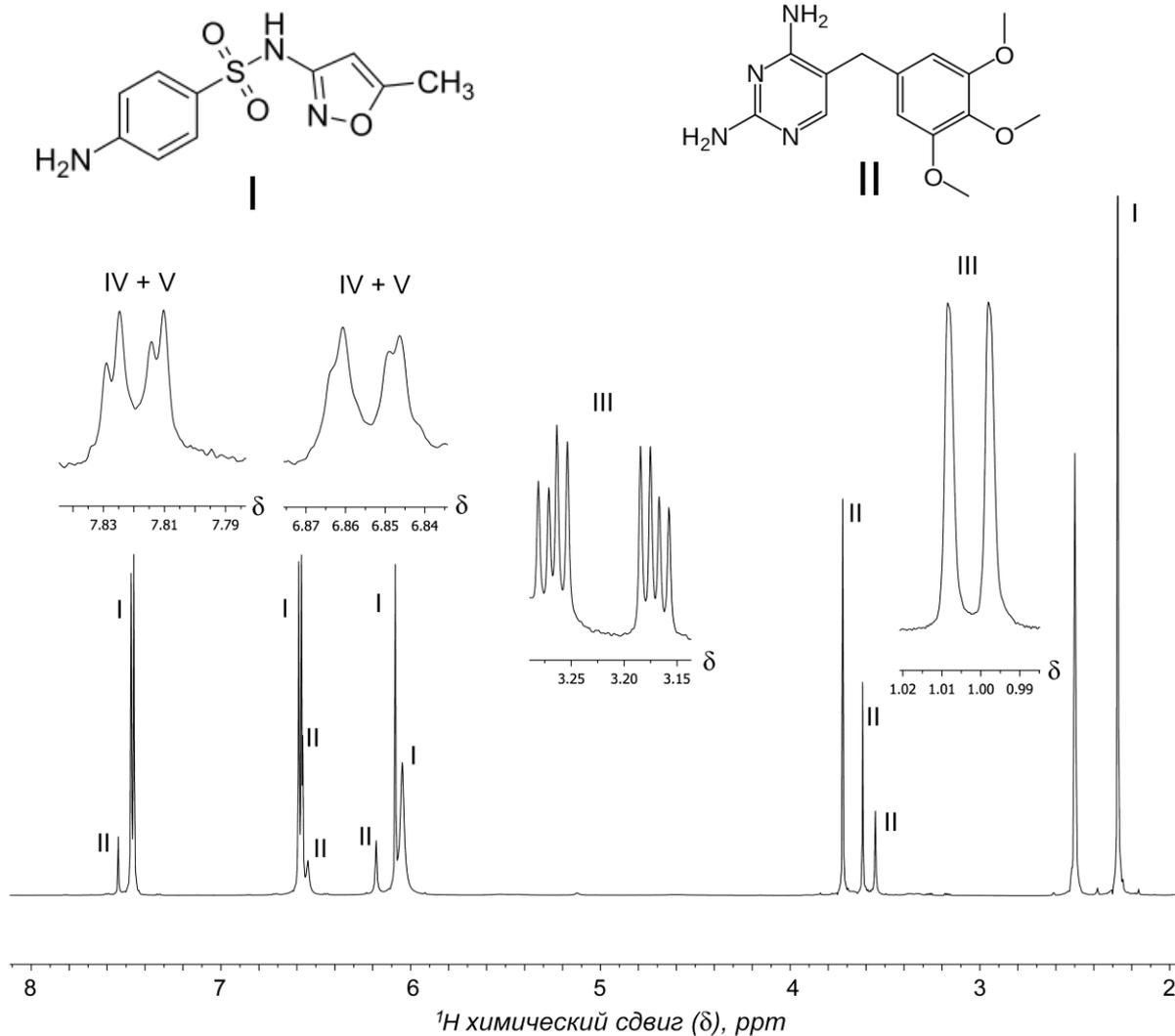


Масс-спектр ДАРТ препарата «Бисептол»



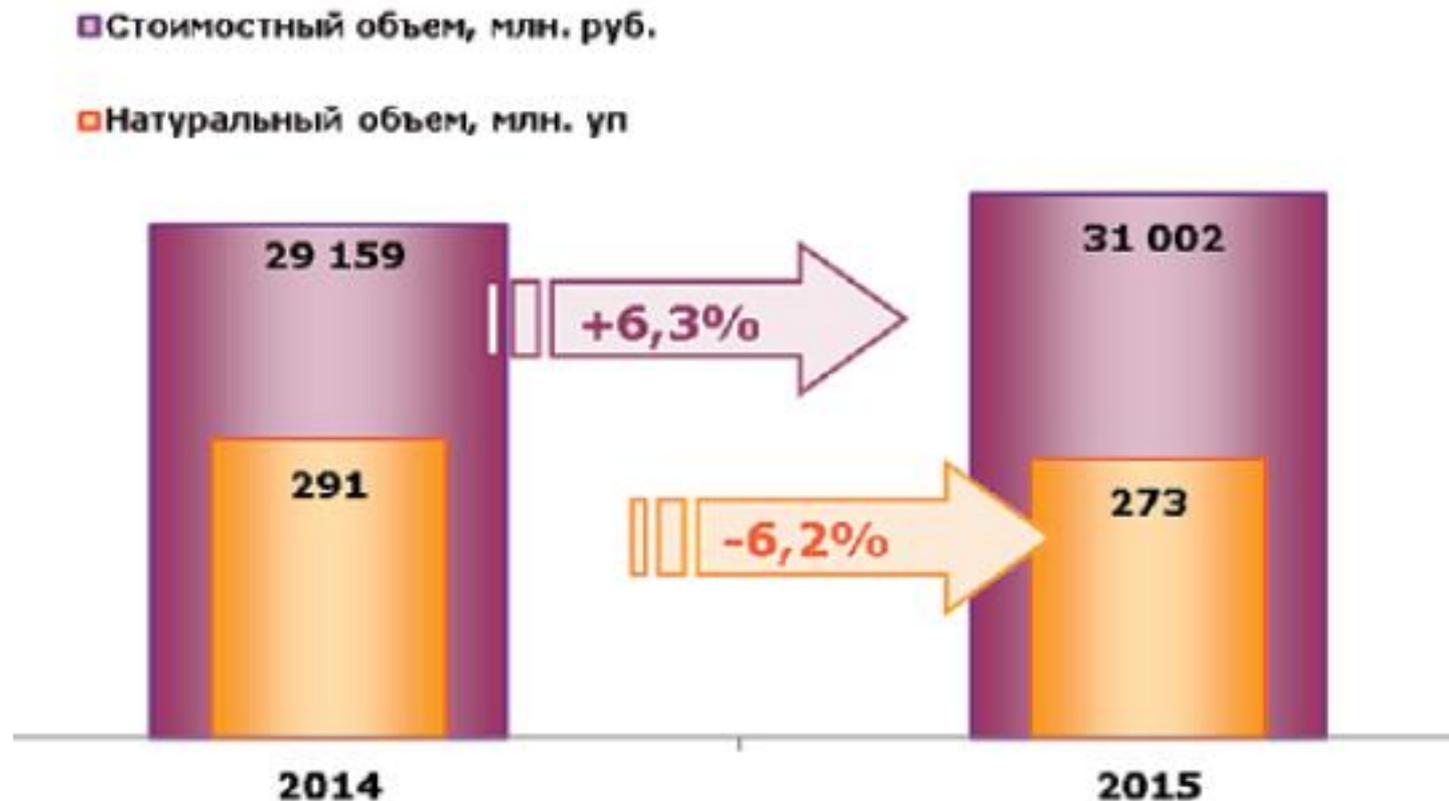


СПЕКТР ЯМР 1H ПРЕПАРАТА «БИСЕПТОЛ»



III - пропиленгликоль, IV - метил-п-гидроксибензоат, V - пропил-п-гидроксибензоат

Объем продаж БАД в России за 2015 год [«Российский рынок БАД», 2016, №1(6)]





Методы идентификации и количественного определения биологически активных веществ растительного происхождения

Россия: Государственная фармакопея Российской Федерации Издание XIII

Идентификация: ТСХ

Количественное определение: спектрофотометрия

США: United States Pharmacopeia 38

Идентификация: ТСХ, ВЭЖХ/УФ

Количественное определение: ВЭЖХ/УФ

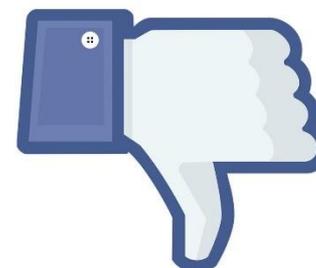
Европа: *European Pharmacopoeia*

Идентификация: ТСХ, ВЭЖХ/УФ

Количественное определение: ВЭЖХ/УФ



Спектроскопия ЯМР ^1H



Преимущества:

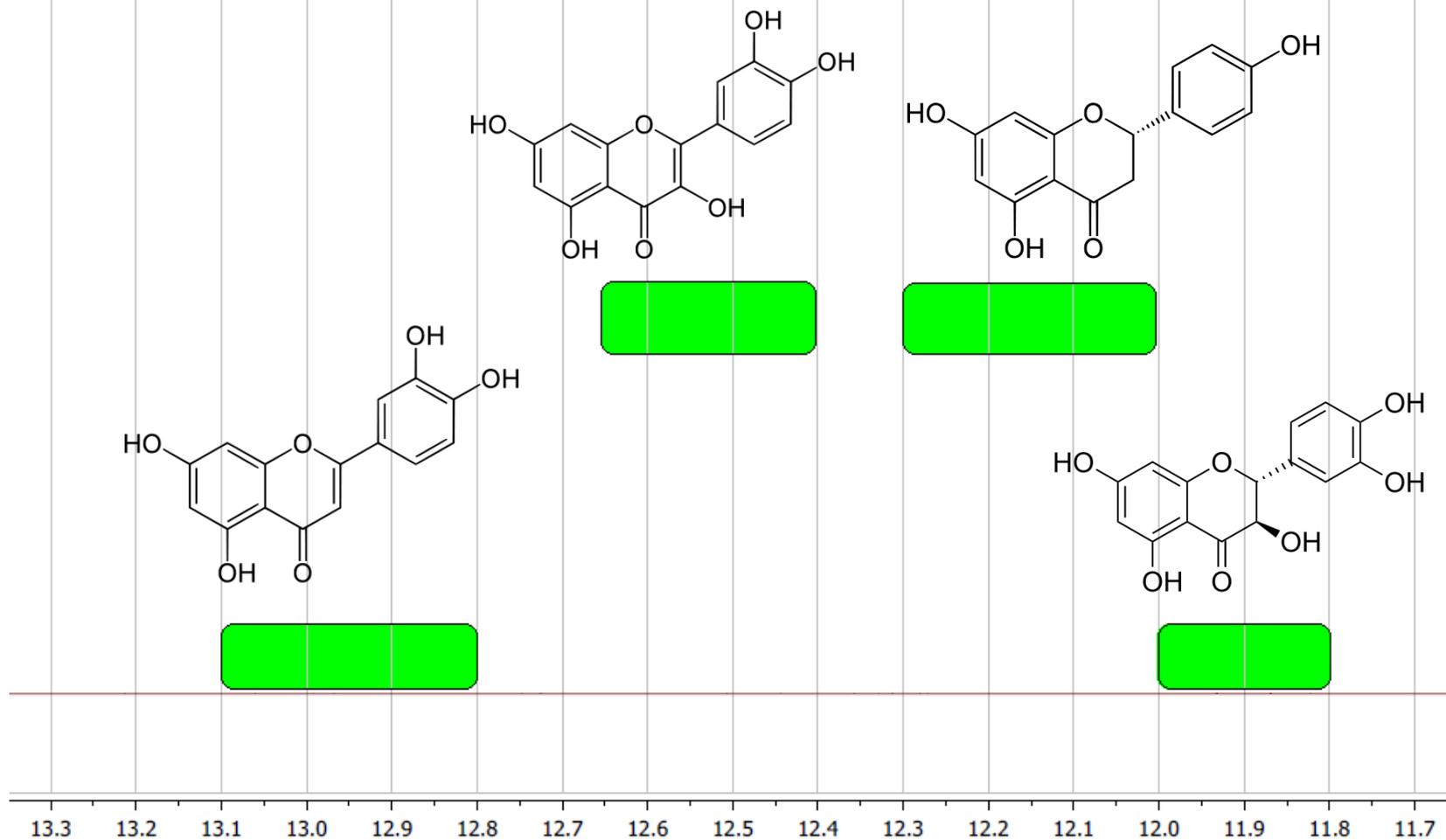
- Простая пробоподготовка;
- Воспроизводимость;
- Относительное и абсолютное количественное определение БАВ;
- Прецизионность;
- Бесстандартный метод.

Недостатки:

- Пониженная чувствительность при идентификации минорных компонент;
- Распространенность аппаратуры (в РФ).



Области химических сдвигов протонов 5-OH разных групп флавоноидов



Гинкго билоба (*Ginkgo biloba*) –наиболее популярный природный ноотроп



БАДы, влияющие на функции центральной нервной системы – **4 347,8 млн. руб. (7,0%** от суммы продаж БАД в России) за 2015 год;

Препараты на основе экстракта листьев Гинкго билоба – **160,87 млн. руб. (3,7%** от продаж БАДов, влияющих на функции центральной нервной системы) за 2015 год.

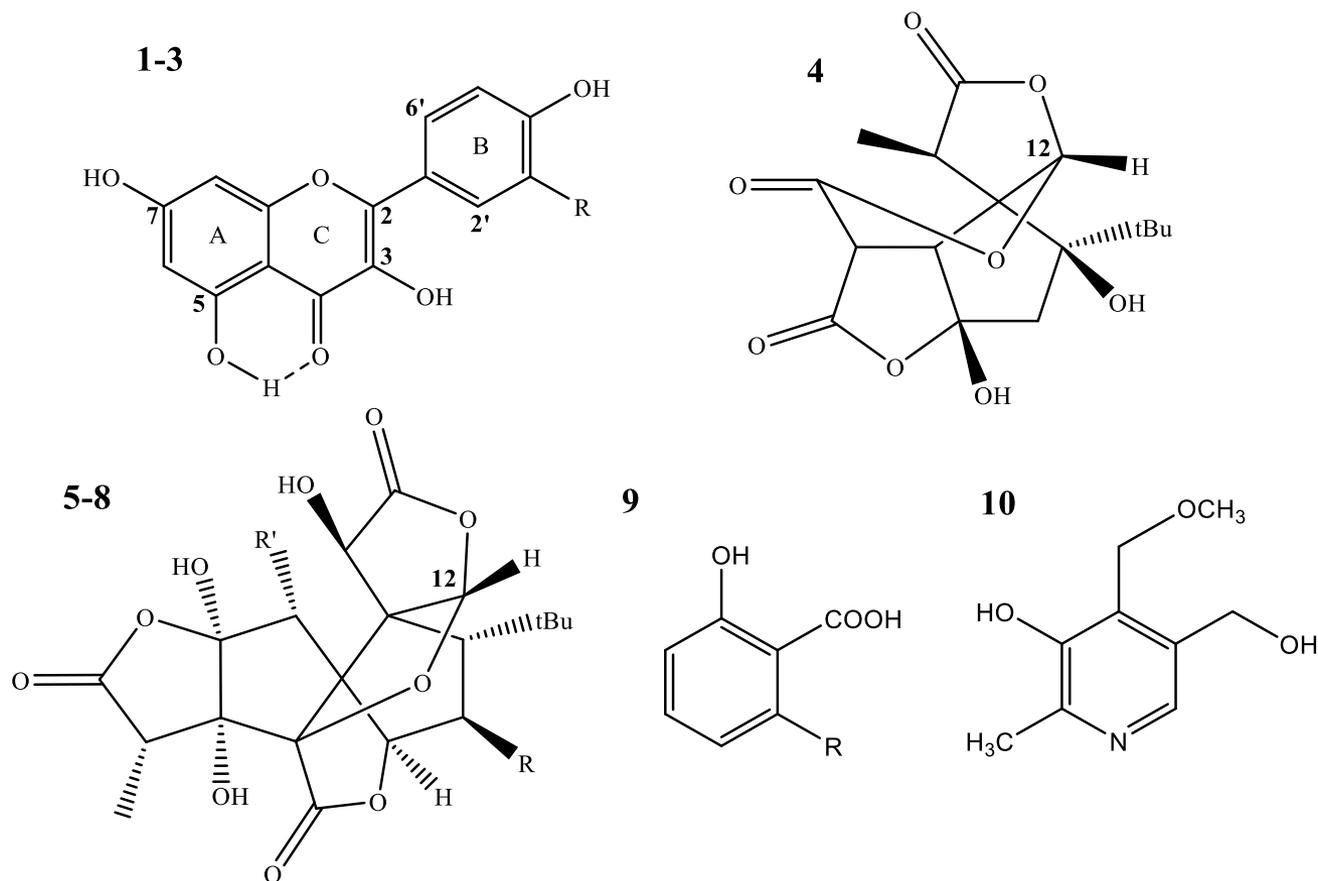
[«*Российский рынок БАД*», 2016, №1(6)]

Примерные требования к стандартизированному экстракту гинкго билоба



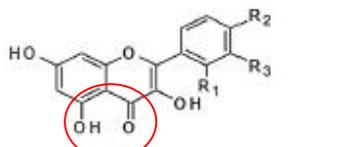
[T.A. van Beek, P. Montoro// J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 2002–2032].

Описание	Коричневый порошок с характеристичным запахом
Идентификация	Зелено-коричневый цвет после добавление FeCl_3 к 0.1% раствору в смеси этанол:вода (1:1)
Тяжелые металлы	Не более 20 м.д.
Мышьяк	Не более 2 м.д.
Гинкголевые кислоты	Не более 5 м.д. (ВЭЖХ/УФ)
Потеря при высушивании	Не более 5.0% (80°C, вакуум)
Содержание золы	Не более 1.0%
Суммарное содержание ФГ	Не менее 24.0 % (ВЭЖХ/УФ)
Суммарное содержание ТТЛ	Не менее 6.0 % (ВЭЖХ/РМ)

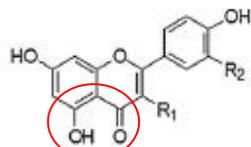


Структурные формулы: 1) кверцетина (R=OH), 2) кемпферола (R=H), 3) изорамнетина (R=OCH₃), 4) билобалида, 5) гинкголида А (ГА) (R'=H, R=H), 6) гинкголида В (ГБ) (R' =OH, R = H), 7) гинкголида С (ГС) (R' = OH, R = OH), 8) гинкголида J (ГJ) (R' = H, R = OH), 9) гинкголевые кислоты (R=C₁₃H₂₇(C13:0), C₁₅H₃₁(C15:0), C₁₅H₂₉(C15:1), C₁₇H₃₃(C17:1) или C₁₇H₃₁(C17:2),

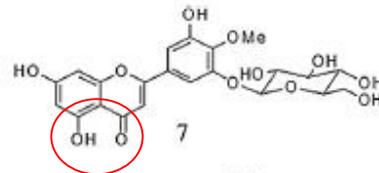
10) гинкготоксин.



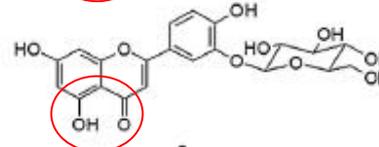
- 1 R₁= OMe; R₂= OH; R₃= OMe
 2 R₁= H; R₂= OH; R₃= OMe
 3 R₁= H; R₂= OMe; R₃= H



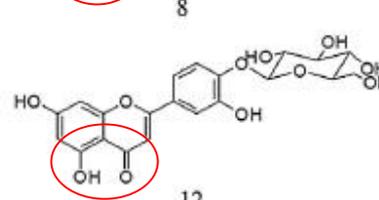
- 4 R₁= H; R₂= H
 5 R₁= OH; R₂= H
 6 R₁= OH; R₂= OH



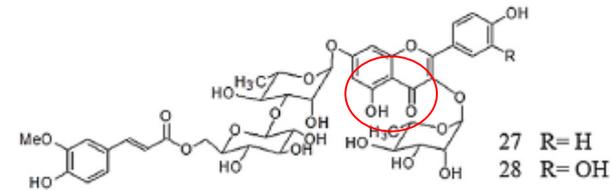
7



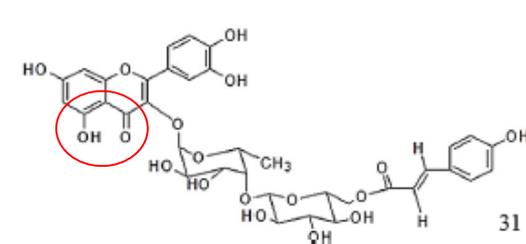
8



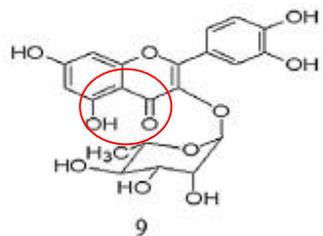
12



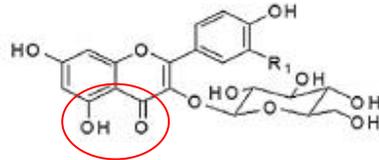
- 27 R= H
 28 R= OH



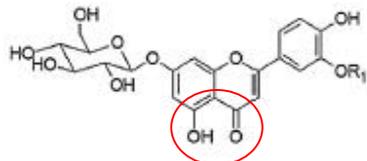
31



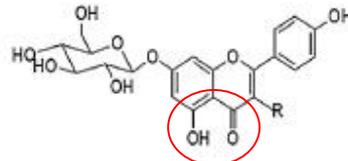
9



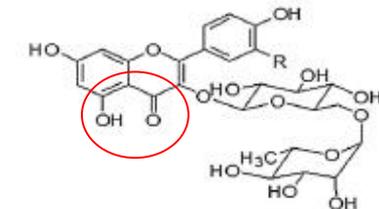
- 10 R= H
 11 R= OH



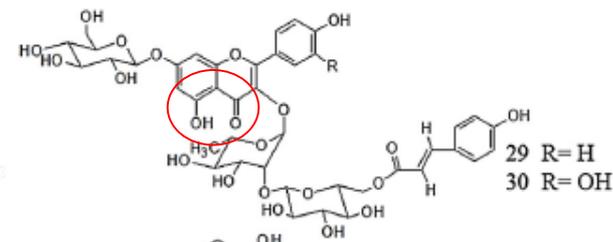
- 13 R= H
 14 R= Me



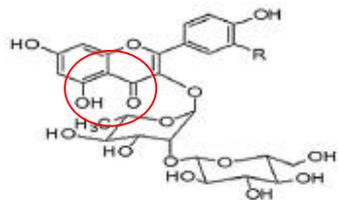
- 15 R= H
 16 R= OH



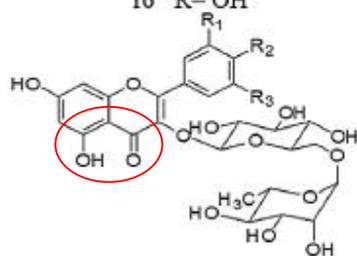
- 17 R= H
 18 R= OH



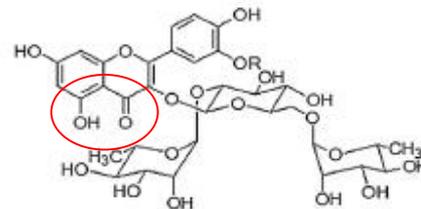
- 29 R= H
 30 R= OH



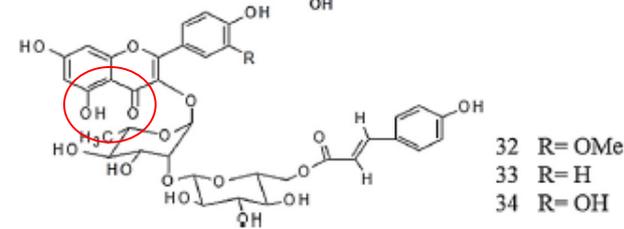
- 19 R= H
 20 R= OH
 21 R= OMe



- 22 R₁= OMe; R₂= OH; R₃= OMe
 23 R₁= H; R₂= OH; R₃= OMe
 24 R₁= H; R₂= OMe; R₃= H



- 25 R= H
 26 R= Me



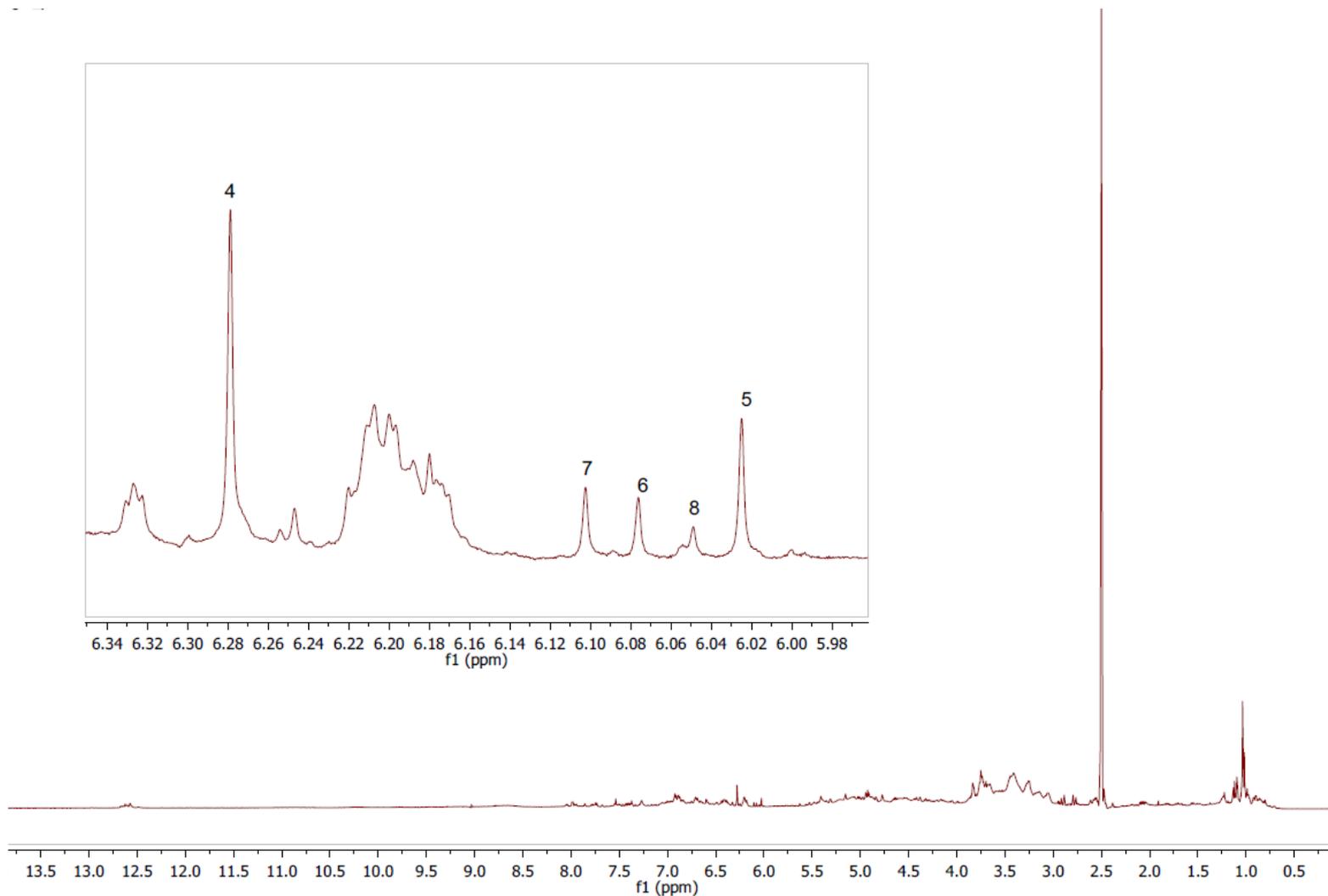
- 32 R= OMe
 33 R= H
 34 R= OH



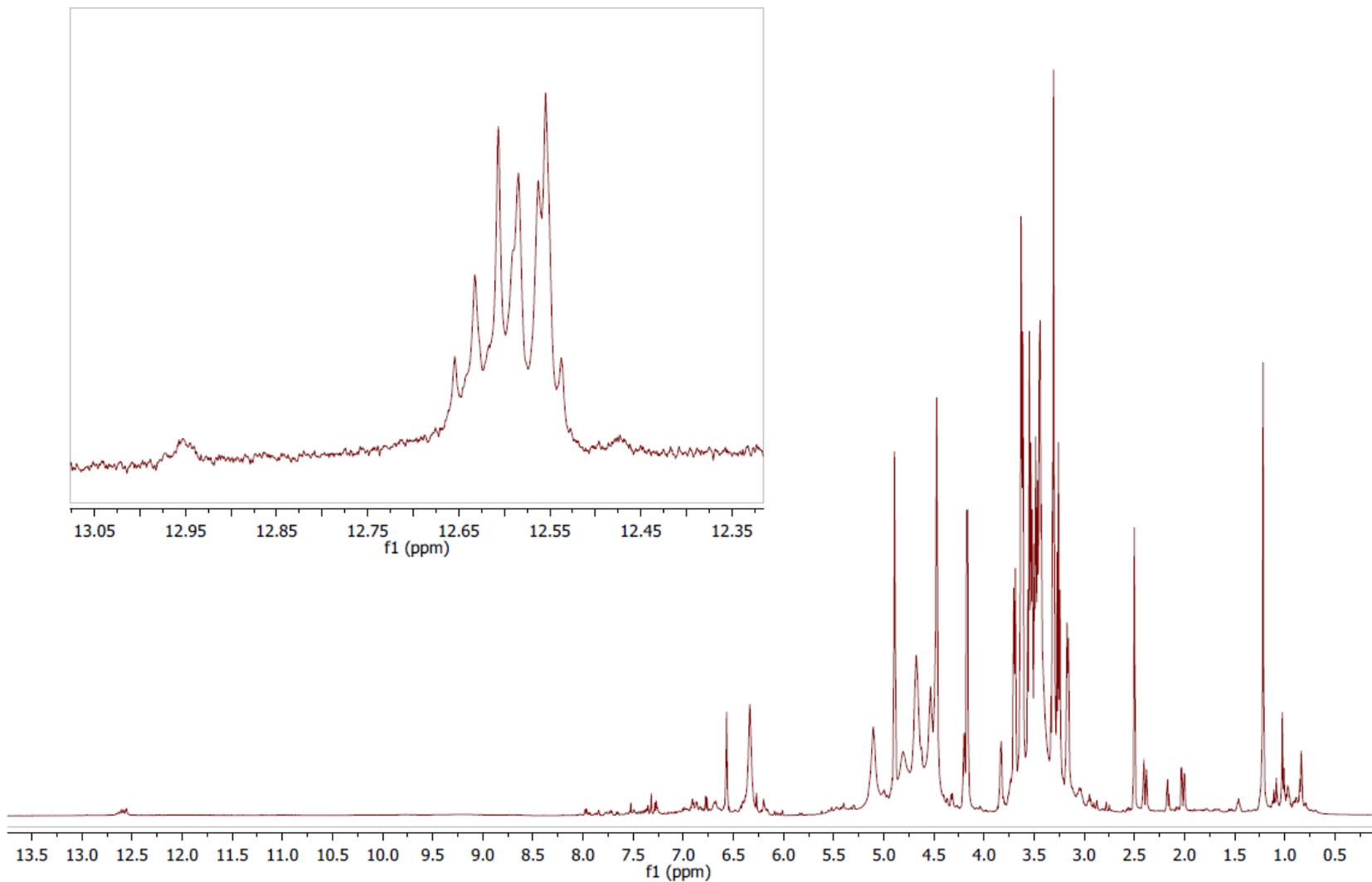
Исследованные образцы

- I. БАД «Гинкго билоба»;
- II. ЛС «Гинкгоум»;
- III. БАД «Острум» (*все – продукция ЗАО «Эвалар», Россия*);
- IV. ЛС «Танакан» (*IPSEN, Франция*);
- V. БАД «Доппельгерц актив Гинкго Билоба+В1+В2+В6» (*QueisserPharma, Германия*);
- VI. БАД «Билобил» (*КРКА, Словения*);
- VII. БАД «Гинкго билоба» (*ООО «Натурофарм», Россия*);
- VIII. БАД «Гинос» (*ПАО «Верофарм», Россия*).
- IX. Сухой экстракт из листьев Гинкго билоба (*ЗАО «Эвалар*).

Спектр ЯМР ^1H БАД «Гинос» в ДМСО- d_6 и его
выделенный фрагмент: 4 – ББ, 5 – ГА, 6 – ГВ, 7
– ГС, 8 – ГД.



Спектр ЯМР ^1H БАД «Гинос» в ДМСО- d_6 .





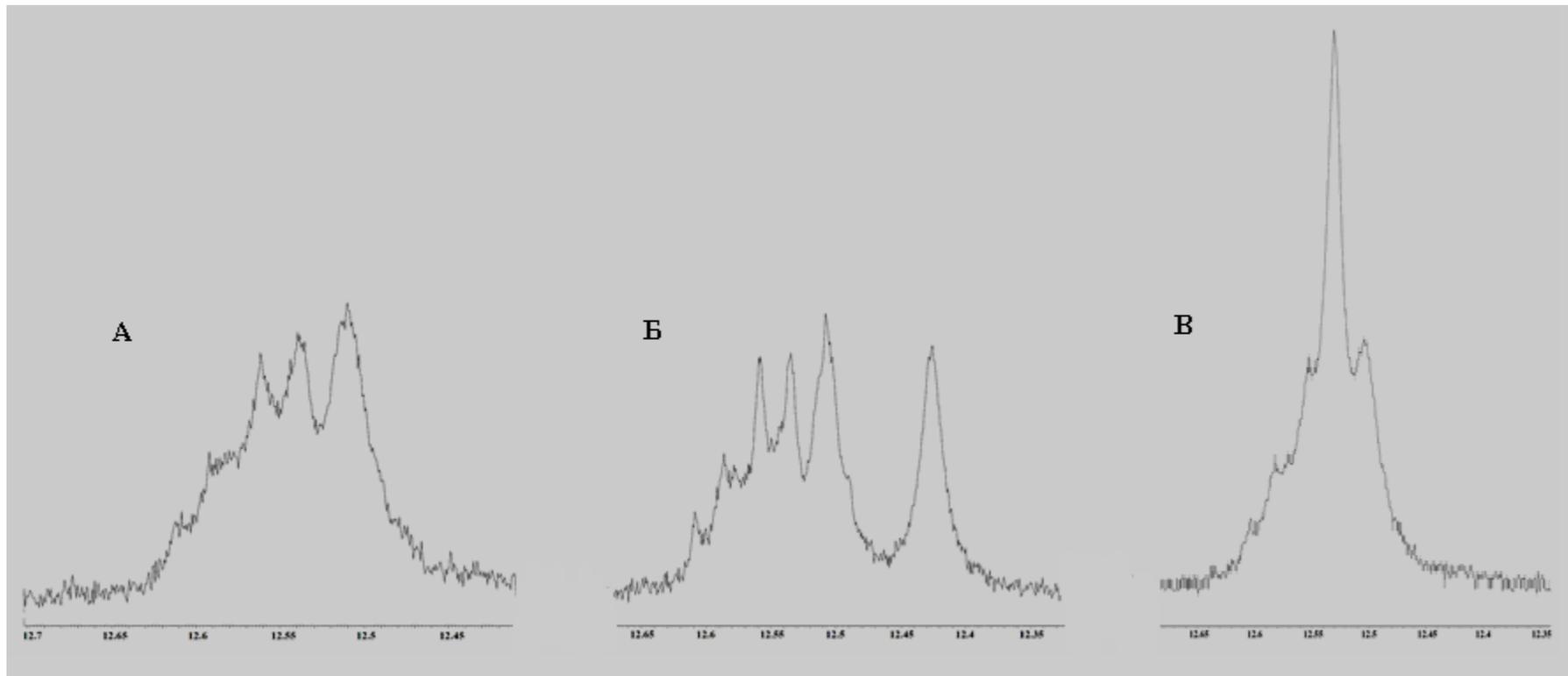
Содержание терпеновых лактонов и флавоногликозидов в препаратах гинкго билоба

Препарат	ББ, мг	ГА, мг	ГВ, мг	ГС, мг	ГД, мг	Σ ТЛ, мг	Σ ТЛ, %	Σ ФГ, мг	Σ ФГ, %
I	0,9	0,55	0,26	0,25	0,12	2,08	5,2	10,45	26,1
II	0,98	0,65	0,28	0,29	0,17	2,36	5,9	10,45	26,1
III	0,43	0,43	0,17	0,16	0,06	1,26	6,2	5,35	26,8
IV	0,6	0,28	0,14	0,22	0,06	1,29	3,2	9,45	23,6
V	0,59	0,22	0,15	0,2	0,04	1,2	4,0	7,71	25,7
VI	0,95	0,38	0,23	0,4	0,17	2,12	5,3	13,19	32,9
VII*	1,01	0,61	0,42	0,34	0,11	2,49	6,2	-	-
VIII	0,45	0,22	0,14	0,18	0,03	1,02	2,6	10,45	26,1
IX	1,89	0,96	0,37	0,46	0,31	3,99	6,8	17,47	29,8

*Образец VII в растворителе ДМСО-d₆ образует суспензию, что не позволяет получение спектра ЯМР ¹H. Представлены результаты для раствора в ацетоне-d₆.

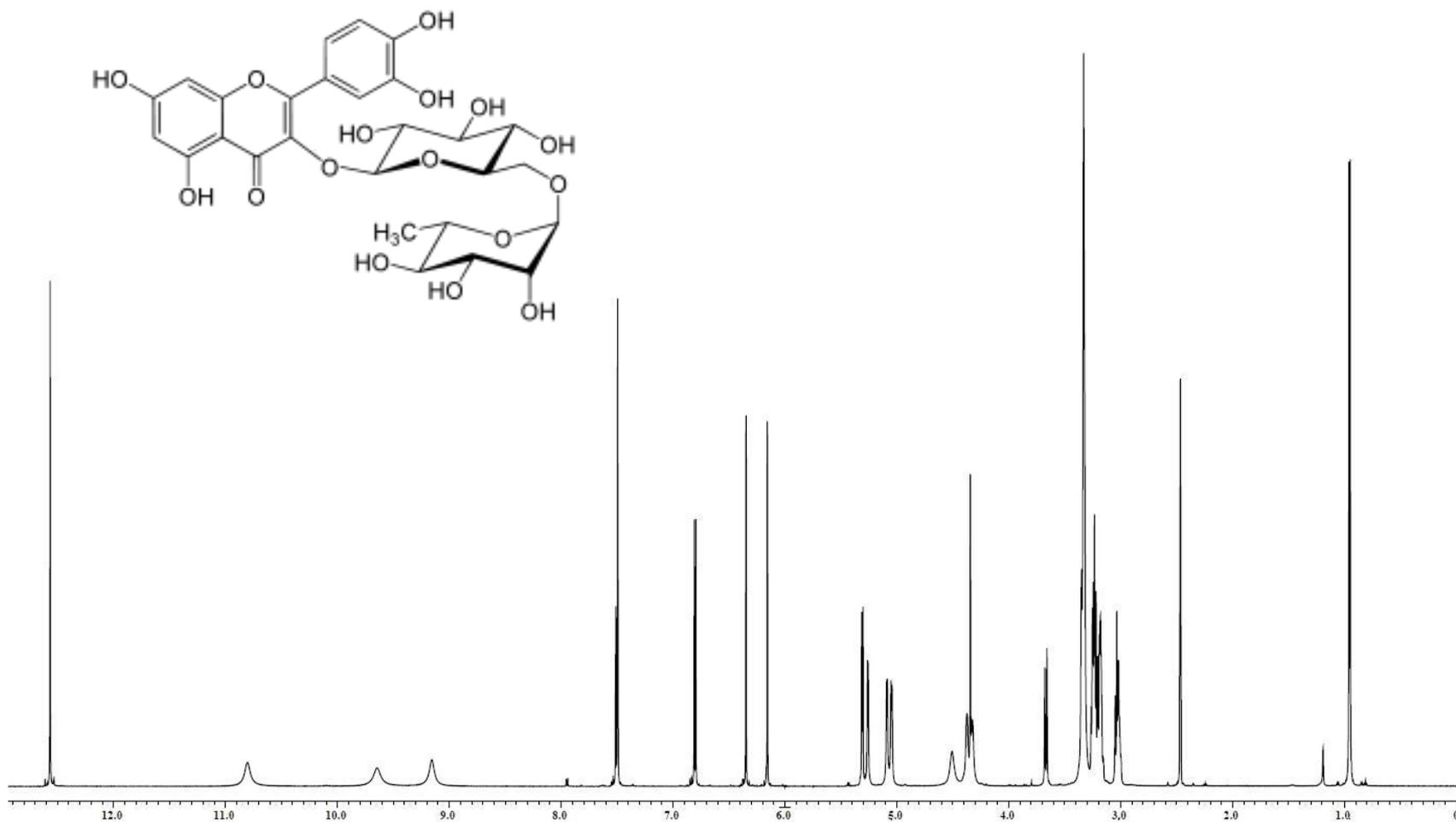


Фрагмент спектра ЯМР ^1H БАД «Гинос» (А), с добавкой кверцетина 1,1 мг (Б), с добавкой рутина 4,7 мг (В)

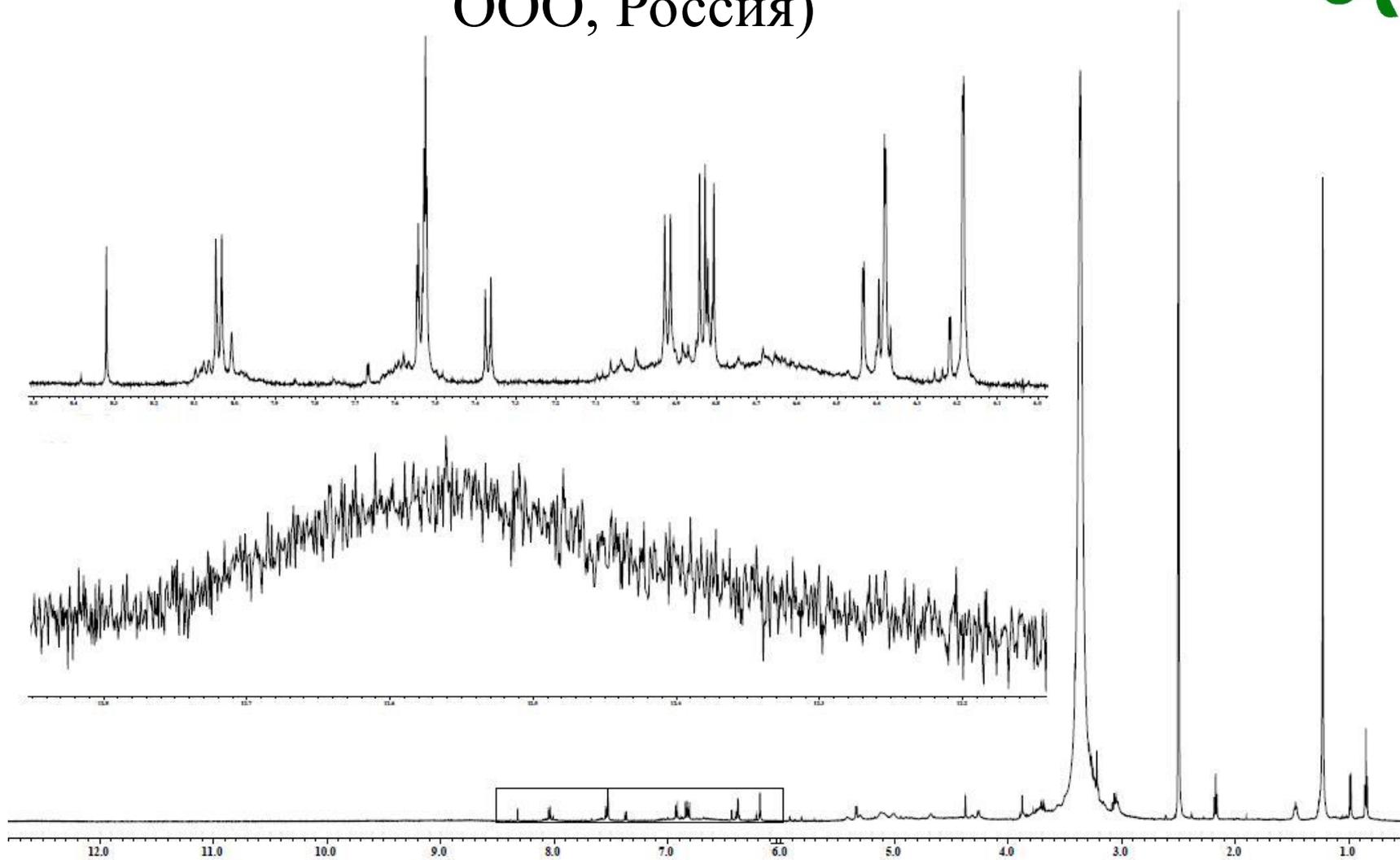




Структурная формула и спектр ЯМР ^1H стандартного образца рутина

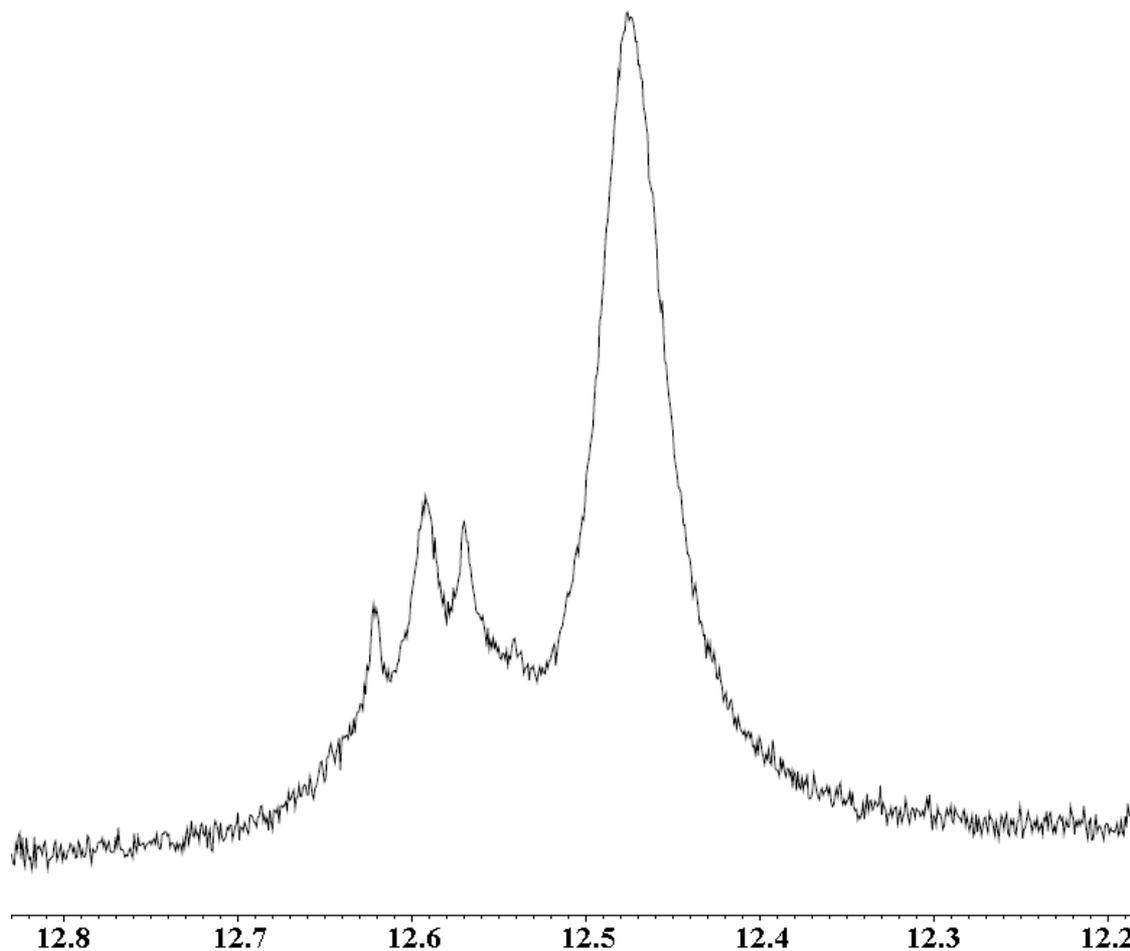


Спектр ЯМР ^1H БАД «Гинкго билоба» (ВИС, ООО, Россия)



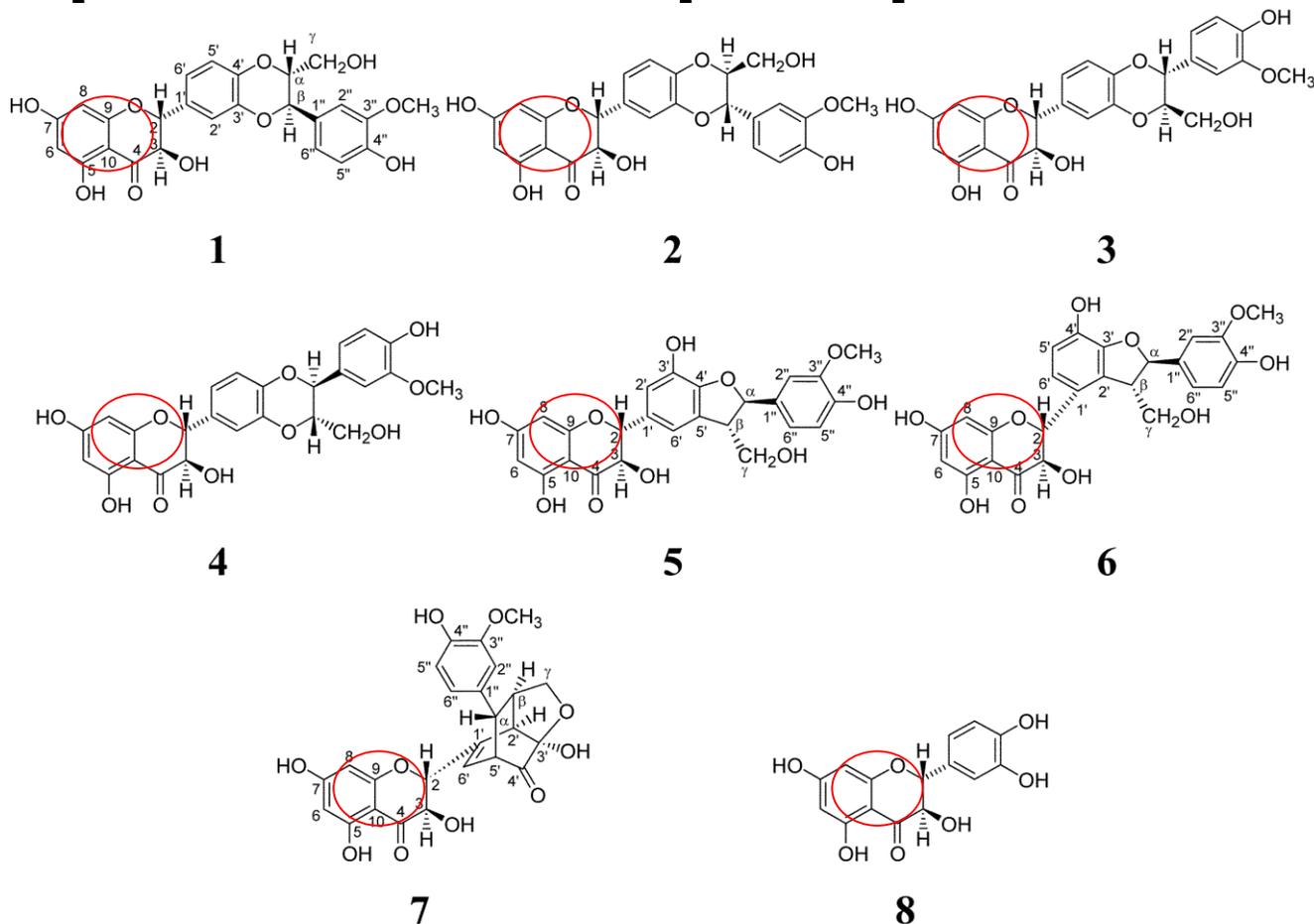


Фрагмент 5-ОН спектра ЯМР ^1H БАД «Vitrum Memory» в ДМСО- d_6



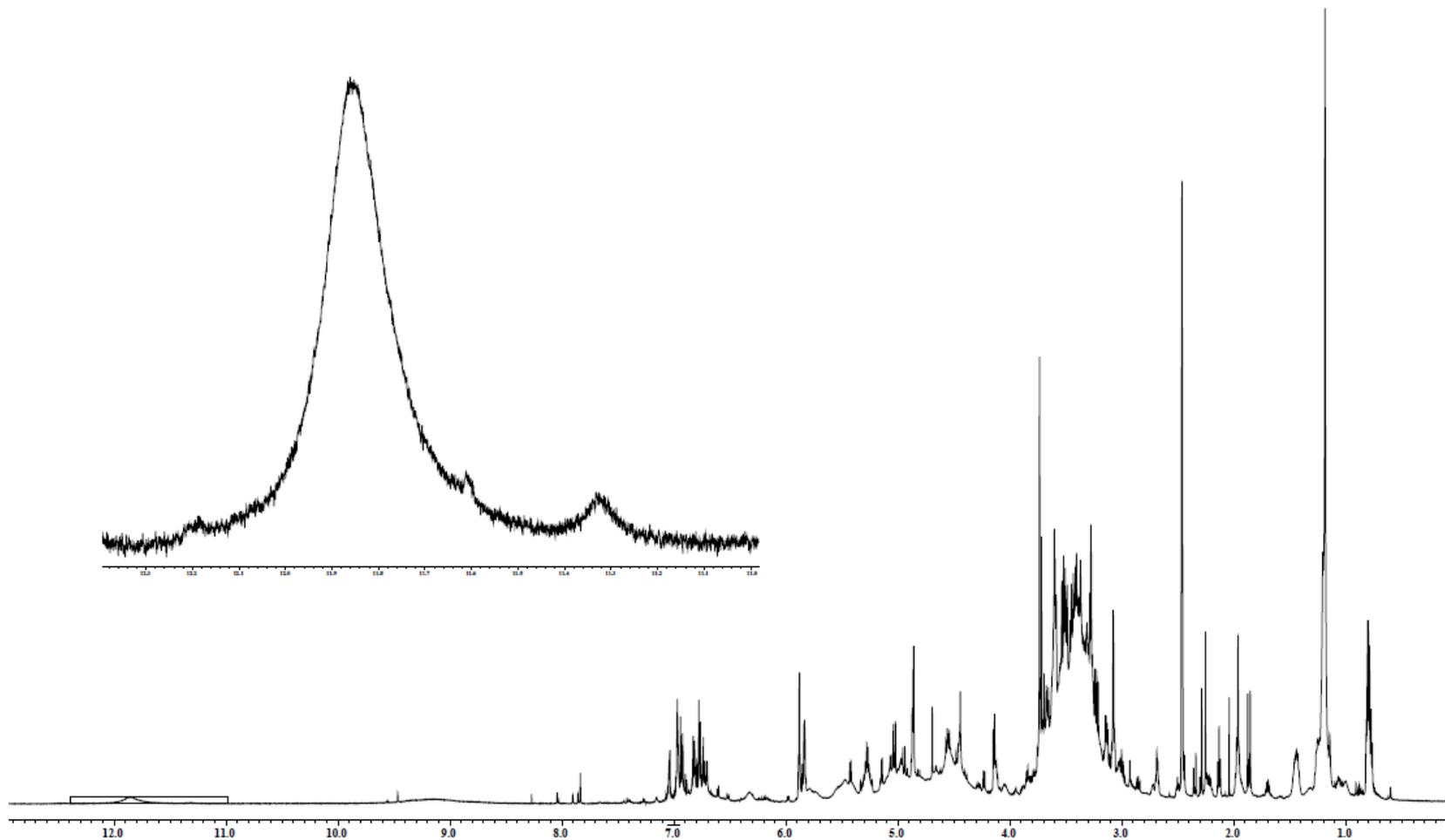


Структурные формулы флаволигнанов расторопши



1. Силибинин А; 2. Силибинин В; 3. Изосилибинин А; 4. Изосилибинин В; 5. Силикристин;
6. Изосиликристин; 7. Силидианин; 8. Дигидрокверцетин.

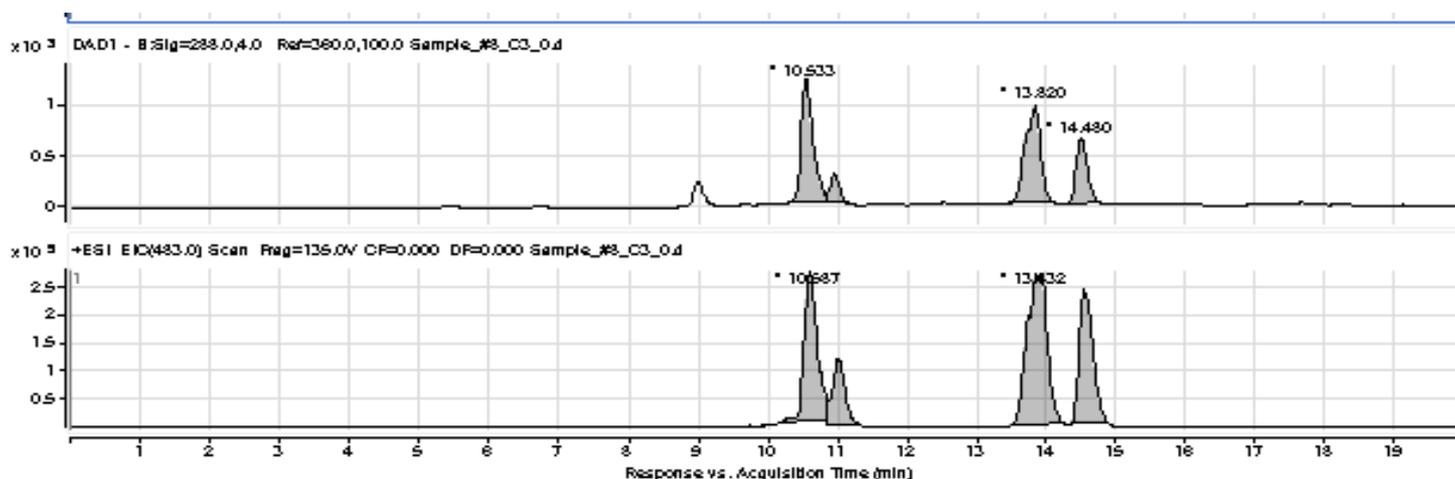
Спектр ЯМР ^1H БАД «Гепатрин»



Определения содержания суммы флаволигнанов в БАД на основе экстракта расторопши пятнистой методами ВЭЖХ и спектроскопии ЯМР ^1H

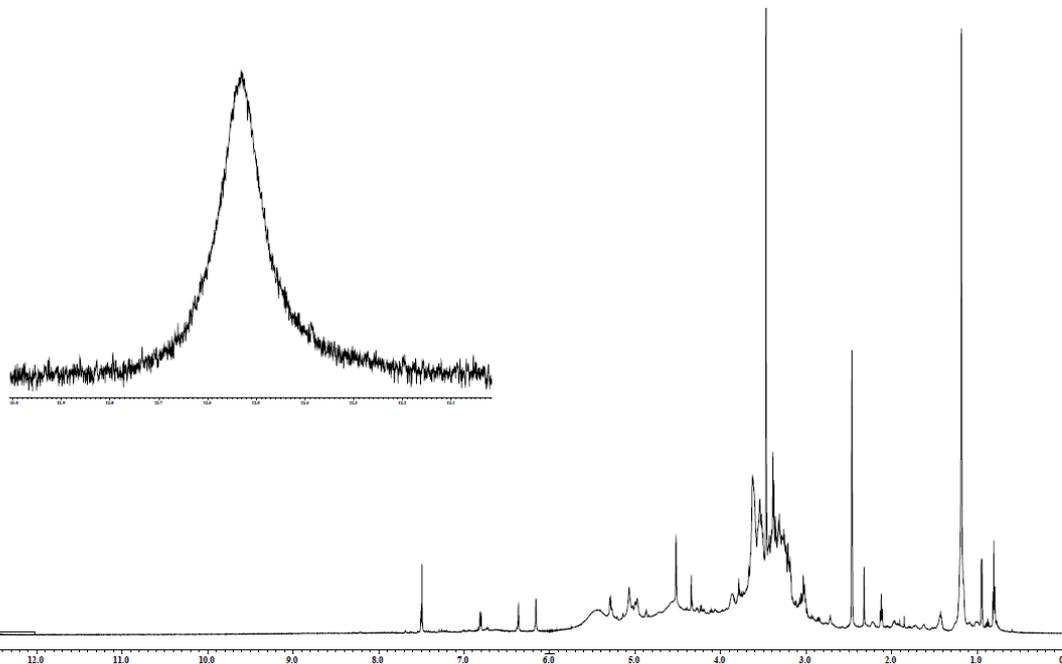


	m Σ ФЛ по ВЭЖХ, мг		m Σ ФЛ по ЯМР ^1H , мг	Заявлено производителем, мг
	H ₂ O : этанол (1:1)	Метанол	ДМСО-d ₆	
«Гепатрин»	15,75	22,05	25,51	20,0
«Экстракт расторопши»	19,85	26,95	31,85	30,0

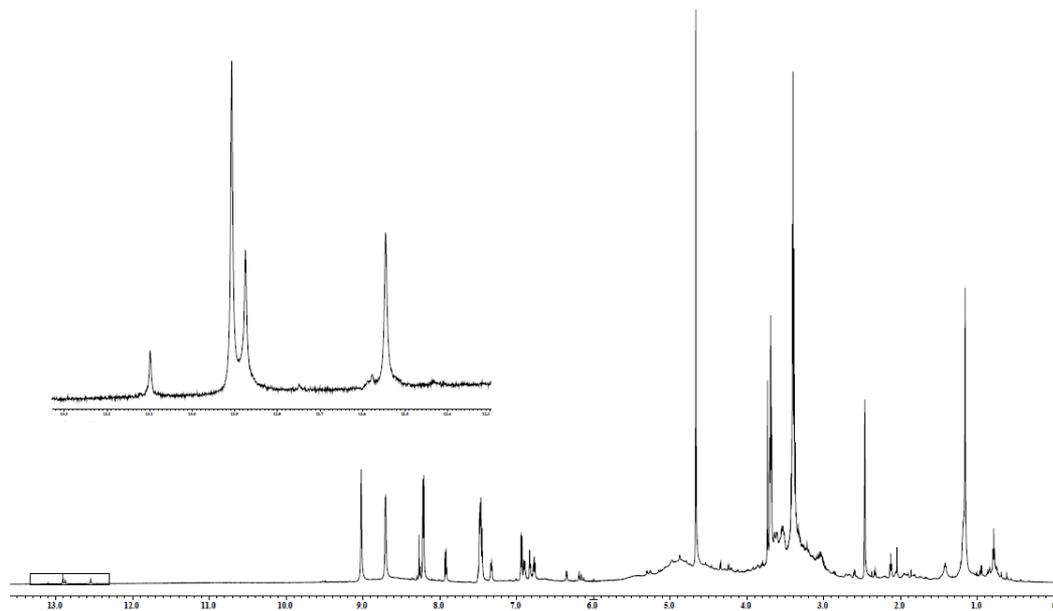


Хроматограммы по полному ионному току и УФ-хроматограммы образца «Гепатрин»

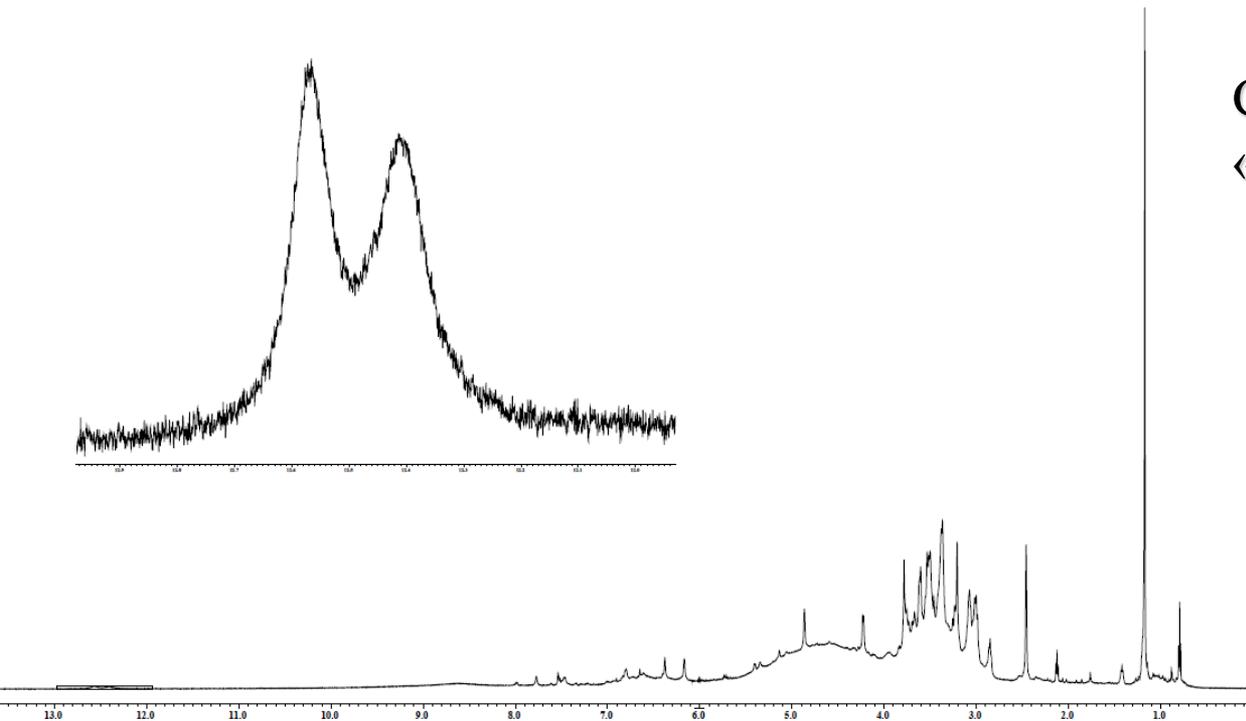
Спектр ЯМР ^1H БАД «АД-минус»



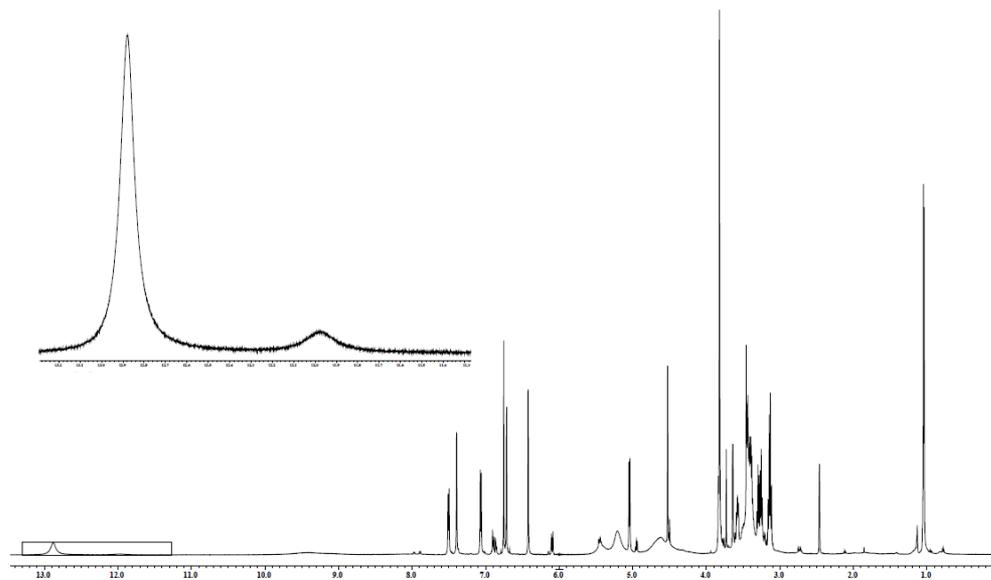
Спектр ЯМР ^1H БАД «Атероклефит»



Спектр ЯМР ^1H БАД
«Венокорсет»



Спектр ЯМР ^1H БАД
«Венарус»



Спектроскопия ЯМР ^1H , ^2H , ^{13}C и ^{17}O в контроле подлинности и качества вина. Новый алгоритм анализа.



Проблема: Доказательство географической, сырьевой и технологической подлинности вина, года производства

Объект: Вино (вода, этанол, минорные компоненты), вода сусла

Метод: Спектроскопия ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{17}O



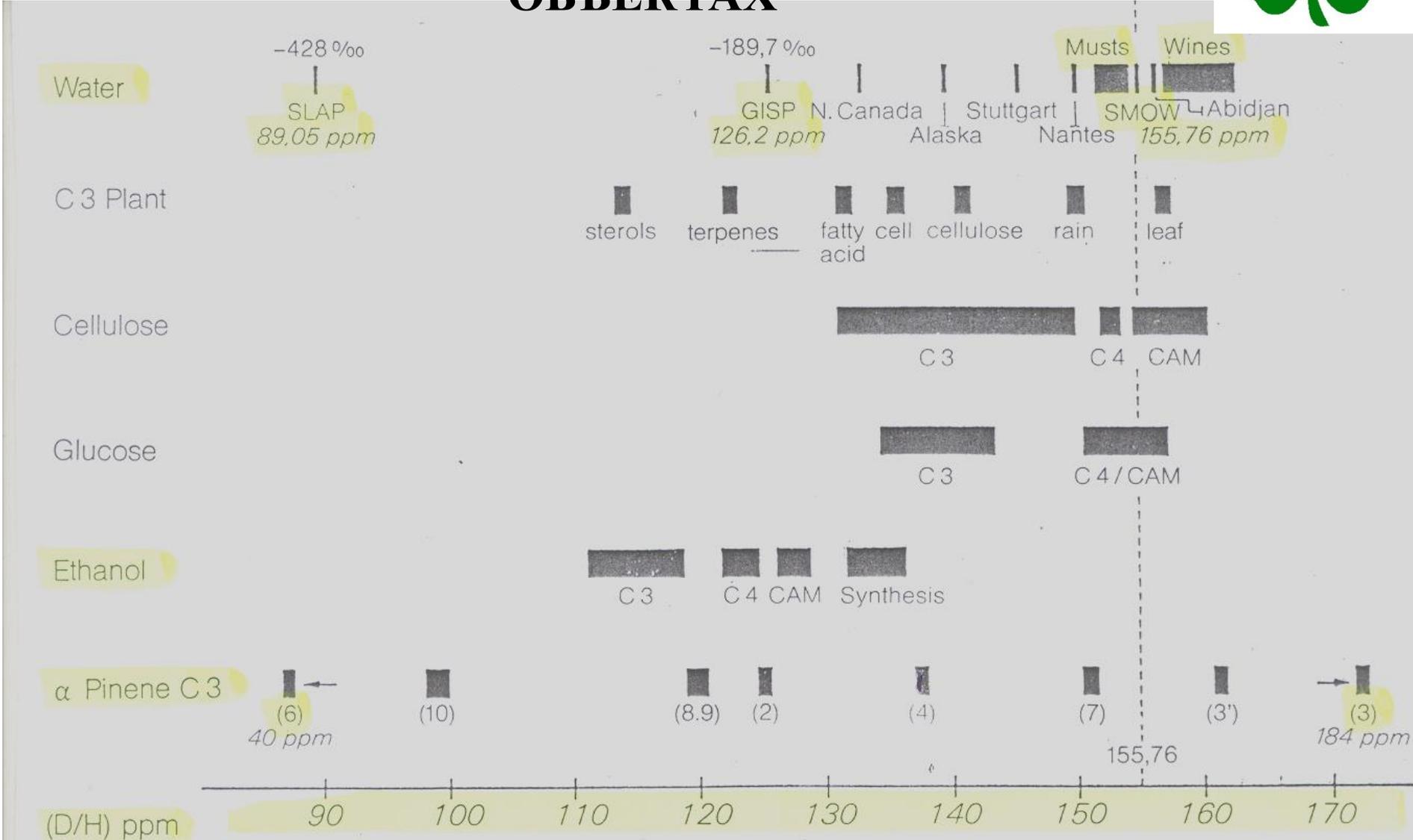
ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО МИРА

Элемент	H	C	N	O	S
Основной изотоп, %	^1H 99.98	^{12}C 98.90	^{14}N 99.64	^{16}O 99.76	^{32}S 95.06
Минорный магнитный изотоп, %	^2H 0.02	^{13}C 1.11	^{15}N 0.36	^{17}O 0.04	^{33}S 0.74

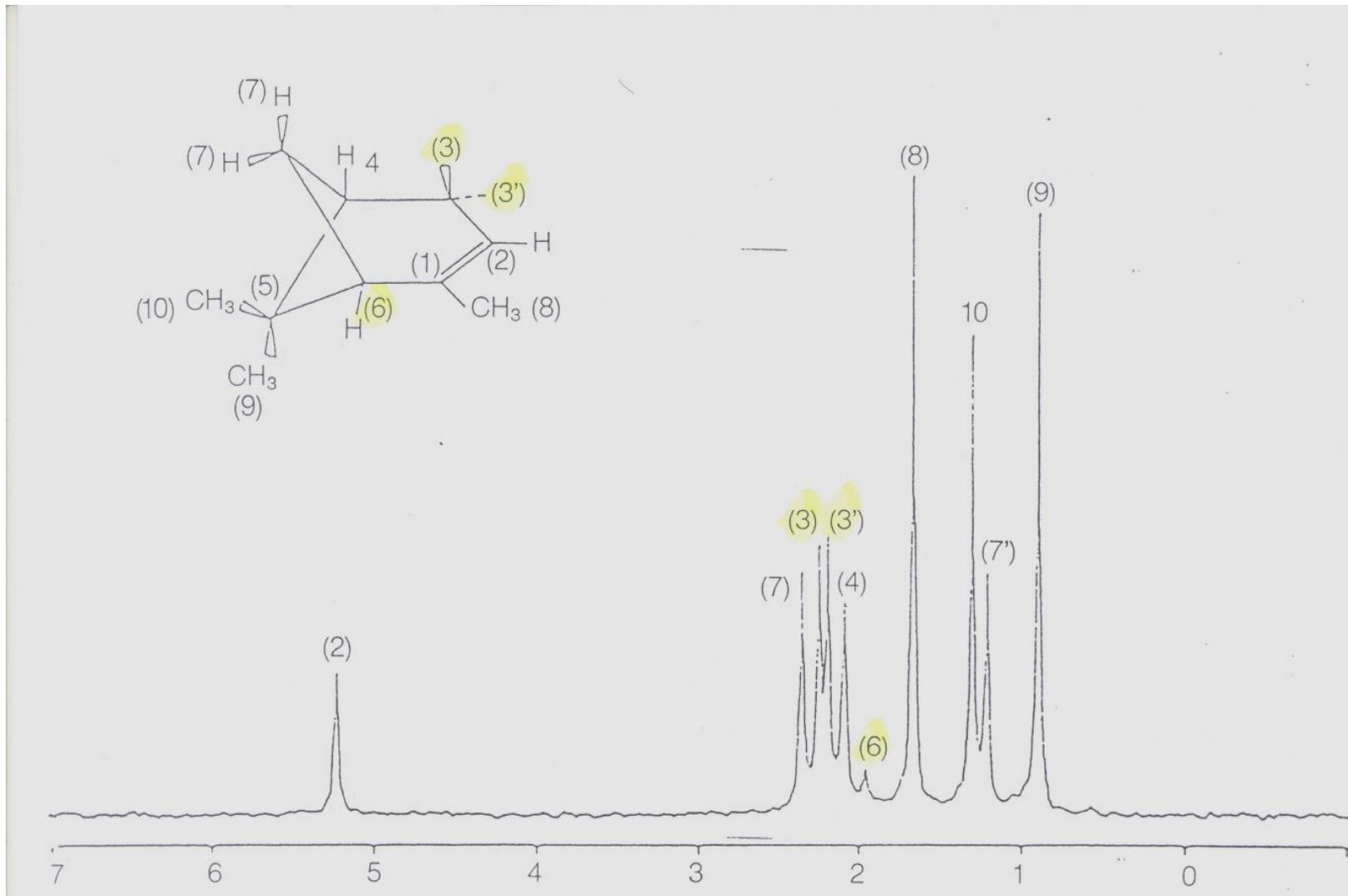
ИЗОТОПНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ВОДЫ

<u>$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$</u>	<u>$^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$</u>	<u>$^2\text{H}_2^{16}\text{O}$</u>	$^3\text{H}_2^{16}\text{O}$	$^3\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$	$^3\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$
<u>$^1\text{H}_2^{17}\text{O}$</u>	<u>$^1\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$</u>	<u>$^2\text{H}_2^{17}\text{O}$</u>	$^3\text{H}_2^{17}\text{O}$	$^3\text{H}^1\text{H}^{17}\text{O}$	$^3\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$
<u>$^1\text{H}_2^{18}\text{O}$</u>	<u>$^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$</u>	<u>$^2\text{H}_2^{18}\text{O}$</u>	$^3\text{H}_2^{18}\text{O}$	$^3\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$	$^3\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$

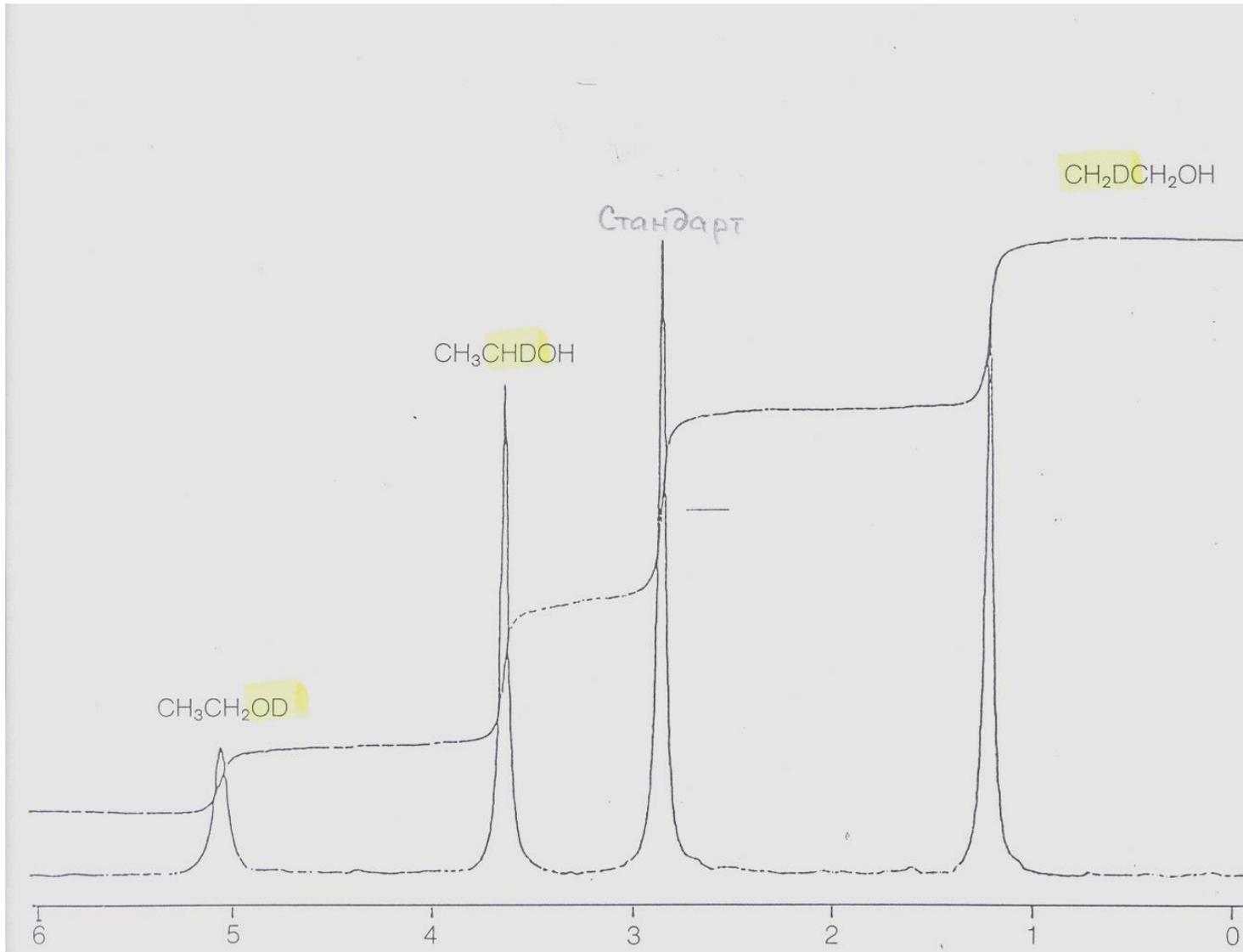
СОДЕРЖАНИЕ ИЗОТОПА ^2H В НЕКОТОРЫХ ОБЪЕКТАХ



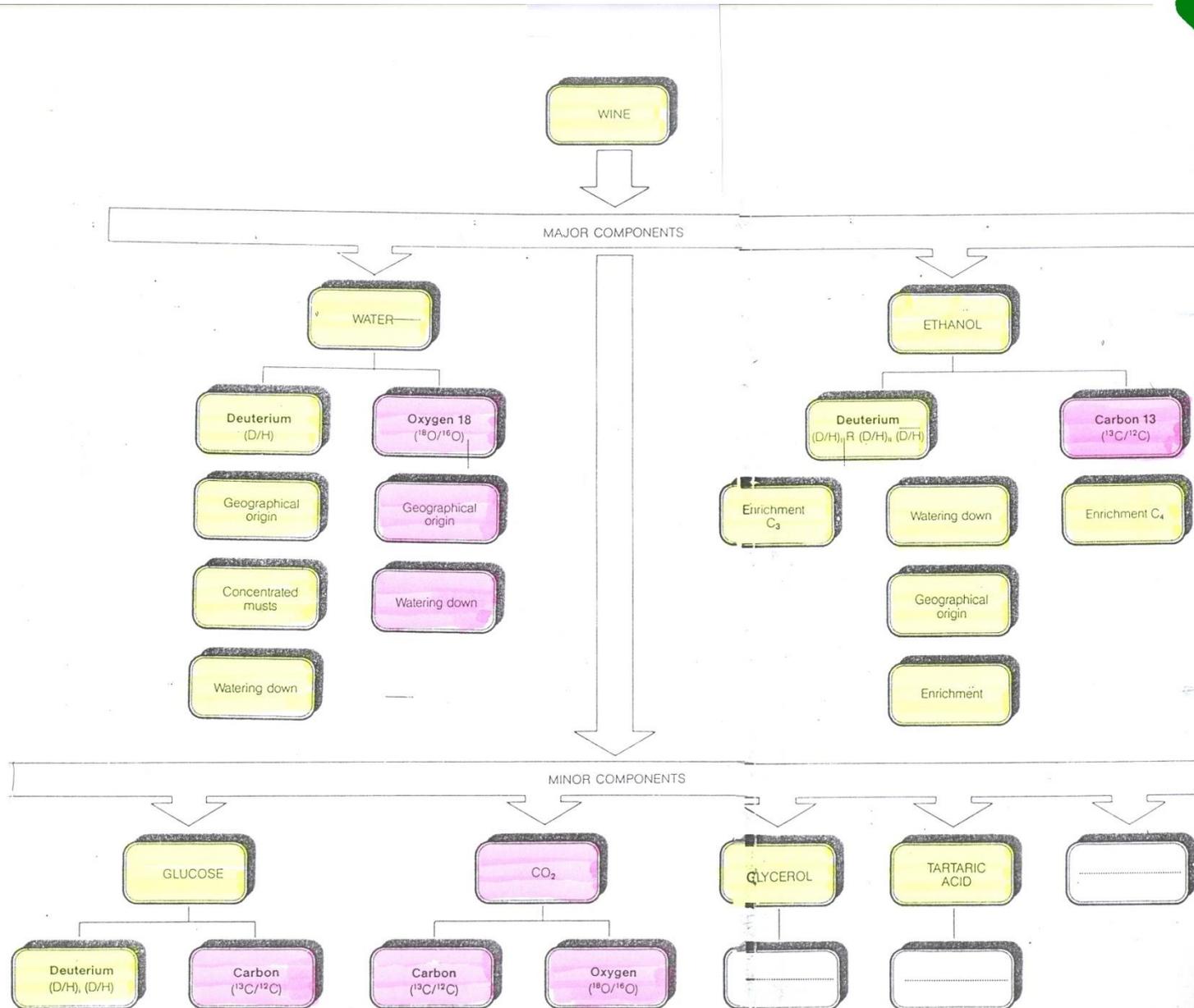
НЕРАВНОМЕРНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ^2H В α -ПИНЕНЕ



СПЕКТР ЯМР ^2H ЭТАНОЛА



ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ ВИН





НЕДОСТАТКИ МЕТОДИКИ SNIF-NMR

1. Необходимость введения до 30% объема внутреннего стандарта (снижение чувствительности)
2. Необходимость использования спектрометров ЯМР со стабилизацией по ядрам ^{19}F
3. Завышенные значения релаксационной задержки без использования релаксанта
4. Использование «пиковой», а не интегральной интенсивности сигналов ^2H
5. Длительная процедура дистилляции этанола из вина

МЕТОДОЛОГИЯ «АЛКОСКАН»



0534

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
Государственный научный метрологический центр
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.01.17.011/2006

Методика выполнения измерений содержания дейтерия в природных, питьевых водах, водно-
наименование измеряемой величины; объекта
органических и органических растворах методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса,
и метода измерений

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 105-05-99
ОБ АТТЕСТАЦИИ

Методики
выполнения измерений содержания дейтерия в воде,
водно-органических и органических растворах методом
спектроскопии ядерного магнитного резонанса

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТОДОЛОГИИ «АЛКОСКАН»

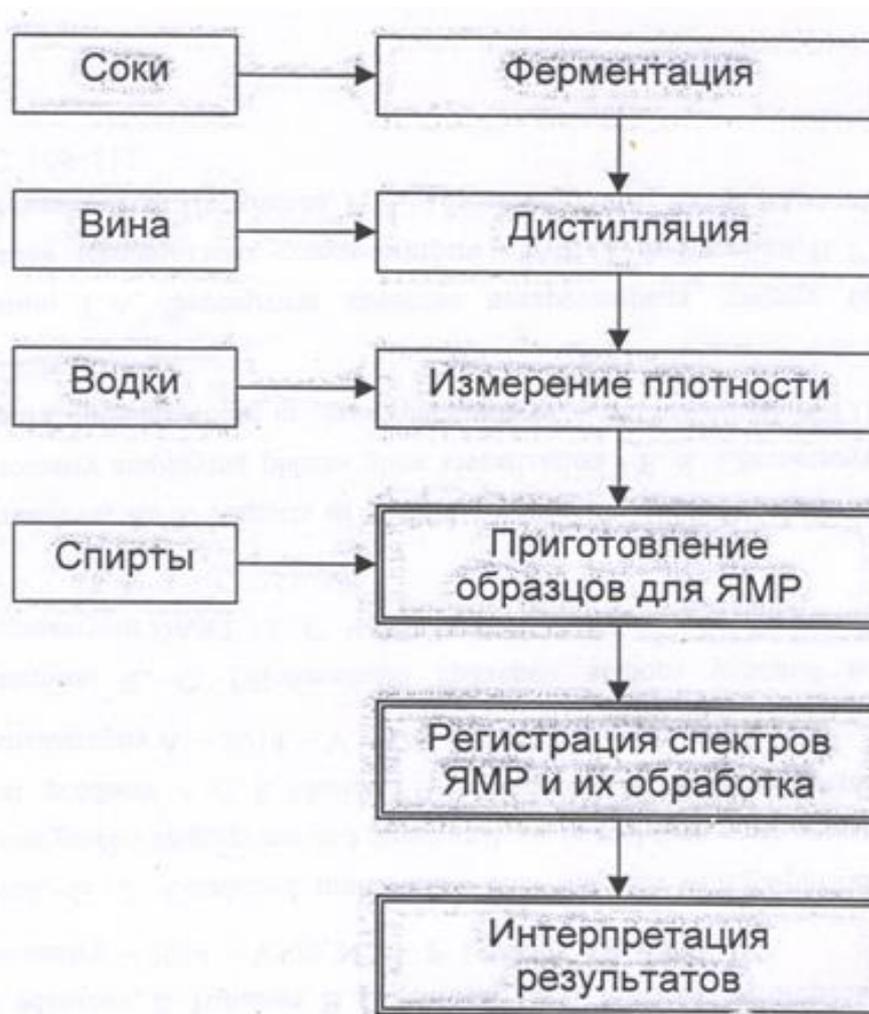


1. Анализ крепкой (более 30% об. этанола) алкогольной продукции (АП) методом ЯМР ^2H проводится без ректификации
2. Абсолютное содержание ^2H в фрагментах этанола измеряют без добавок внутреннего стандарта
3. Измеряют интегральные, а не пиковые интенсивности сигналов ^2H
4. Контроль природного распределения изотопа ^2H в молекулах этанола из разных видов сырья доступен только методу ЯМР ^2H , что делает его приоритетным арбитражным методом доказательства аутентичности и выявления фальсификатов АП
5. Для идентификации примесей, определения содержания этанола и воды, доказательства аутентичности вин регистрируют количественные спектры ЯМР ^1H , ^2H , ^{13}C и ^{17}O



- 6. Чувствительность метода ЯМР ^1H позволяет определение содержания любых минорных компонент до уровня ПДК без процедур пробоподготовки**
- 7. Спектроскопия ЯМР ^{17}O обеспечивает независимое и точное (0,5%) определение содержания в АП этанола, воды, иных компонентов без их разделения**
- 8. Информативность количественного спектра ЯМР ^{13}C способствует идентификации компонентного, фрагментного и структурно-группового состава АП, доказательства их аутентичности/фальсификации. Метод применим для других водно-этанольных объектов (парфюмерия, косметика, лекарственные и технические средства), особенно, в сочетании с ЯМР ^1H .**
- 9. Методика реализована на спектрометре ЯМР ECA 600 широкополосным датчиком (образец d 10 мм) без использования канала стабилизации**

Схема анализа соков и алкогольной продукции методом ЯМР ^2H



ИЗОТОПНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ ЦКП (НОЦ) РУДН





ПРЕДСТАВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. 2003, №7

1

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СЫРЬЕВОЙ ПРИРОДЫ ЭТАНОЛА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^2H

Г.А.Калабин¹, Н.В.Кулагина², Р.С.Рыков¹, Ю.П.Козлов¹,
Д.Ф.Кушнарев², А.В.Рохин²

¹Российский университет дружбы народов,
8/5, 113093, Москва, Россия
университет,

Подольское шоссе,
²Иркутский государственный
ул. Карла Маркса, 1,

664003, Иркутск, Россия

Обсуждаются возможности количественной спектроскопии ЯМР ^2H в идентификации сырьевой природы этанола.

Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. 2003, №9

77

НОВЫЙ АЛГОРИТМ ИДЕНТИФИКАЦИИ НАТУРАЛЬНЫХ ВИН ГРУЗИИ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

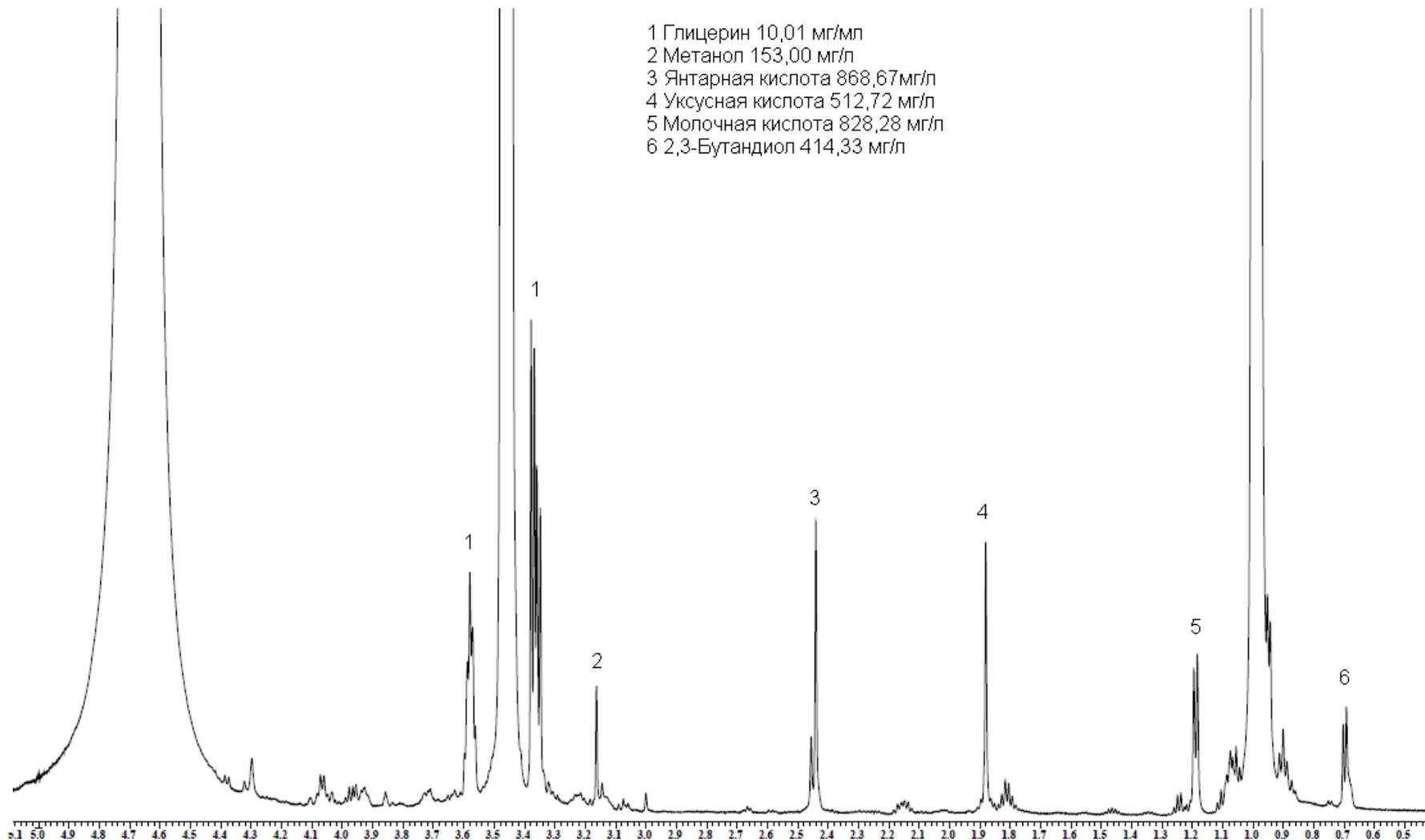
Г.А. Калабин¹, Ю.П. Козлов¹, Р.С. Рыков¹,
Н.В. Кулагина², Д.Ф. Кушнарев², А.В. Рохин²

¹Экологический факультет, Российский университет дружбы народов,
Подольское шоссе, 8/5, 113093, Москва, Россия

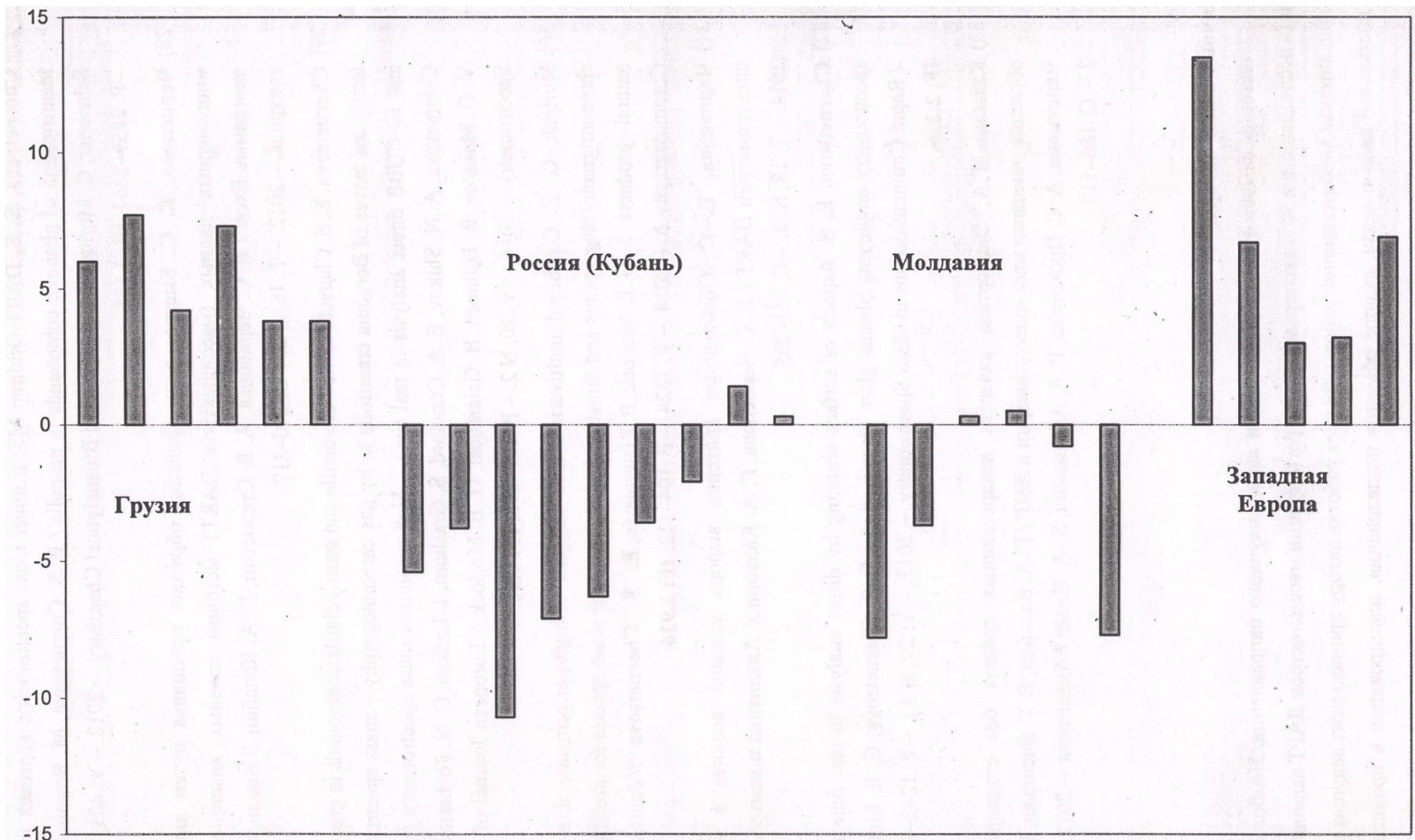
²Иркутский государственный университет,
ул. Карла Маркса, 1, 664003, Иркутск, Россия

Обсуждается новый алгоритм идентификации подлинности грузинских вин на основе количественной спектроскопии ЯМР.

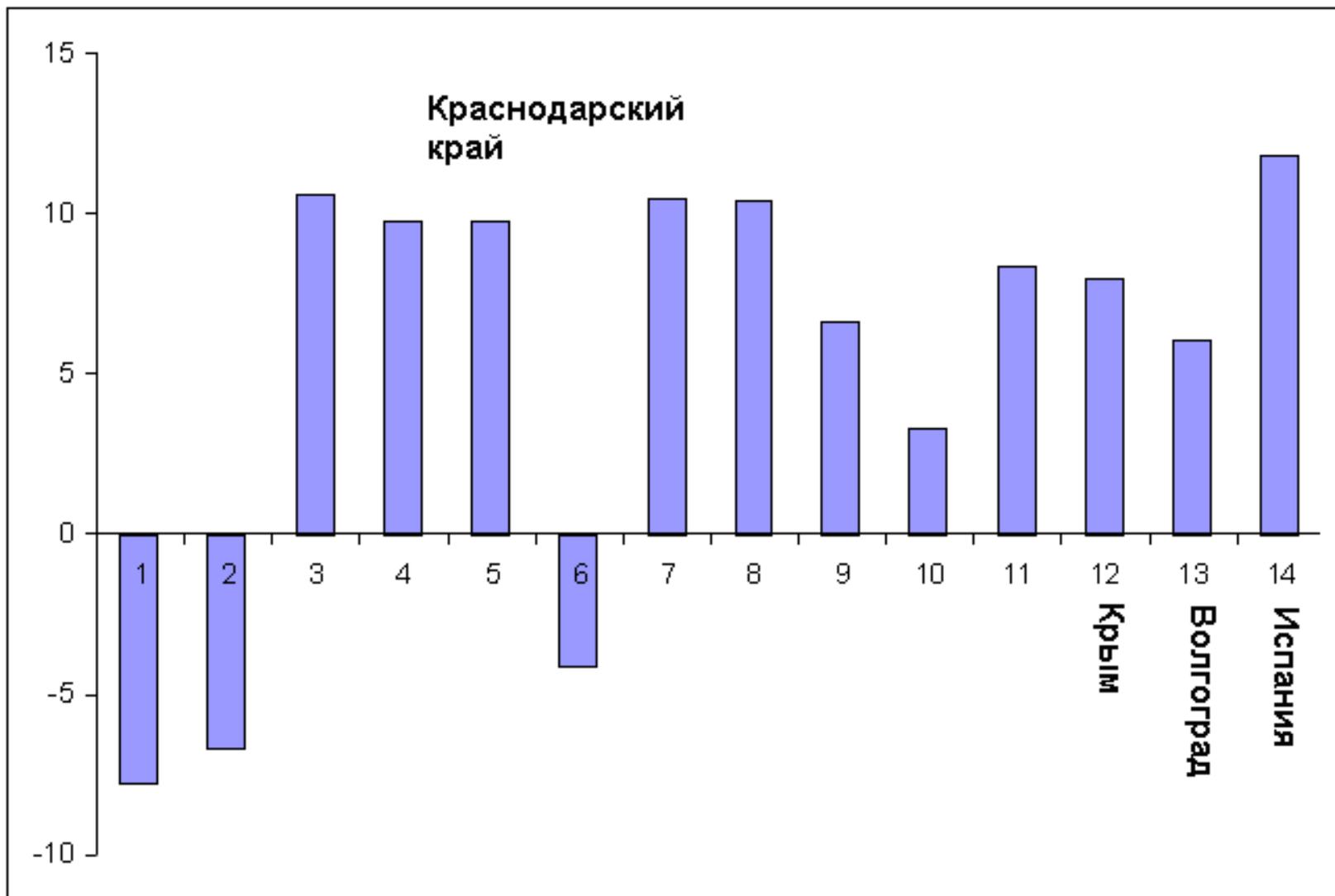
Пример спектра ЯМР ^1H сухого красного вина



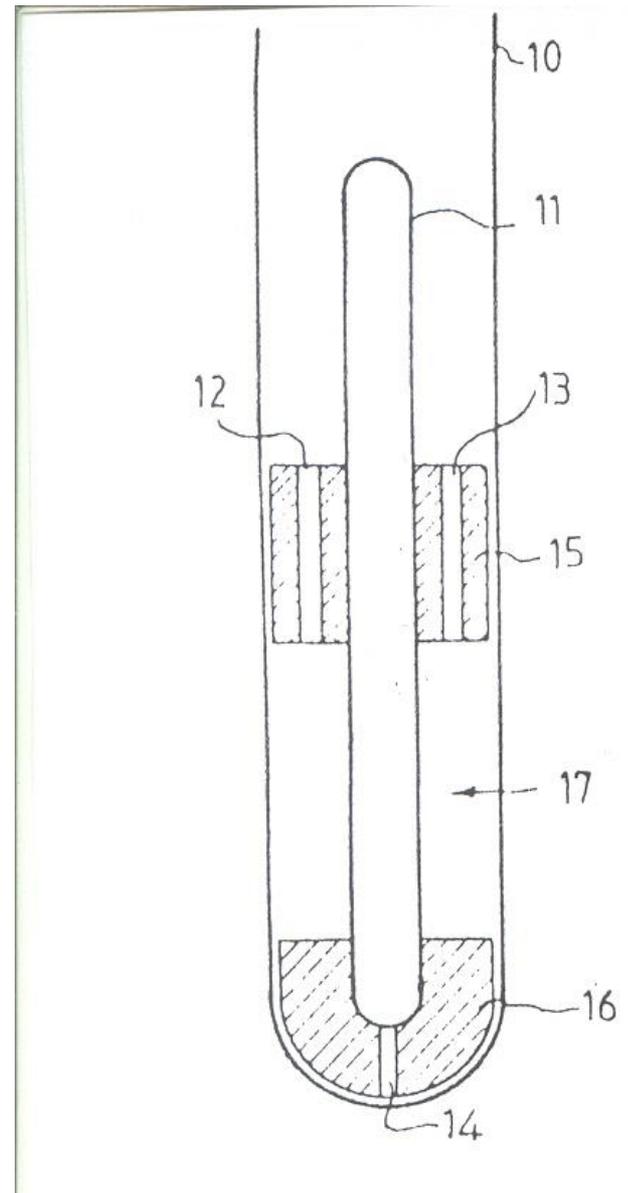
СОДЕРЖАНИЕ ИЗОТОПА ^2H В ВОДЕ ВИН РАЗЛИЧНЫХ РЕГИОНОВ – 2003 г.



СОДЕРЖАНИЕ ИЗОТОПА ^2H В ВОДЕ ВИН РАЗЛИЧНЫХ РЕГИОНОВ – 2017 г.



ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ЯЧЕЙКА ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ ЯМР ^1H , ^2H , ^{17}O



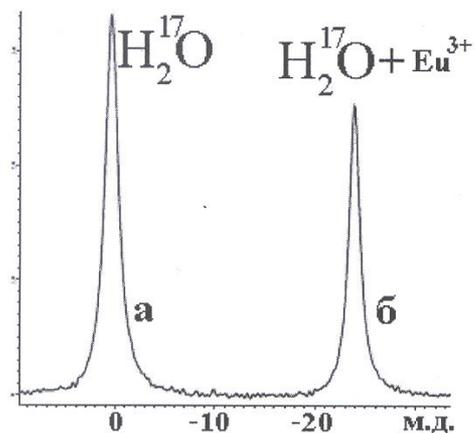


Рис. 1. ^{17}O ЯМР спектр. Сигнал ^{17}O в исследуемом образце воды (а), относительно стандарта с шифт-реагентом $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (сигнал (б)).

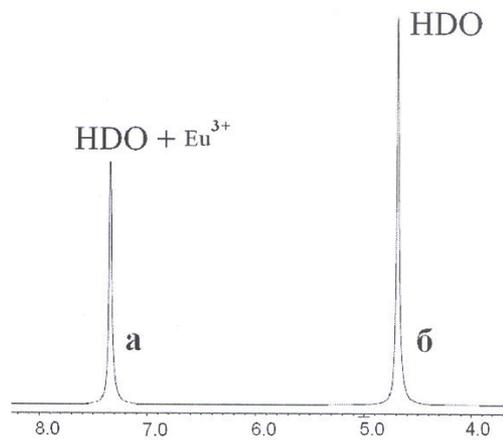


Рис. 2. ^2H ЯМР спектр. Сигнал дейтерия в исследуемом образце воды (б), относительно стандарта с шифт-реагентом $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (сигнал (а)).

СПЕКТРЫ ЯМР ^2H И ^{17}O ВОДЫ

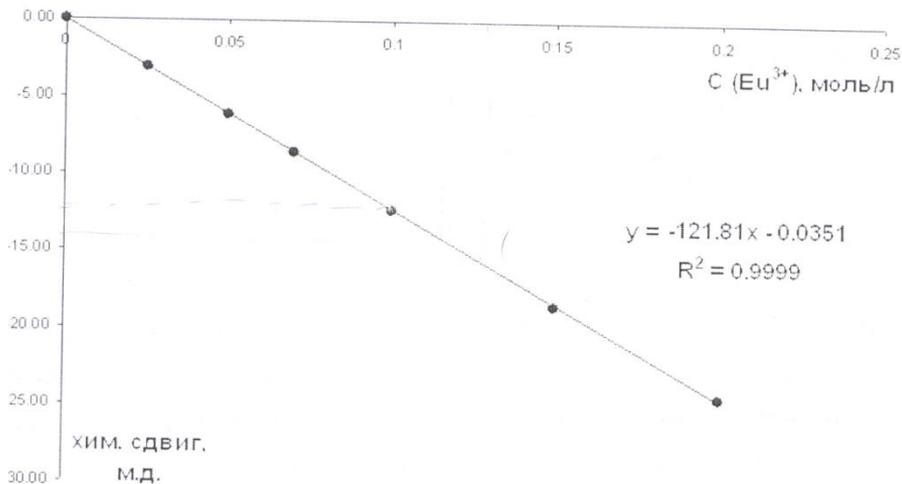


Рисунок 4 – Зависимость парамагнитного химического сдвига ядер ^{17}O воды от концентрации ионов Eu^{3+} в растворе

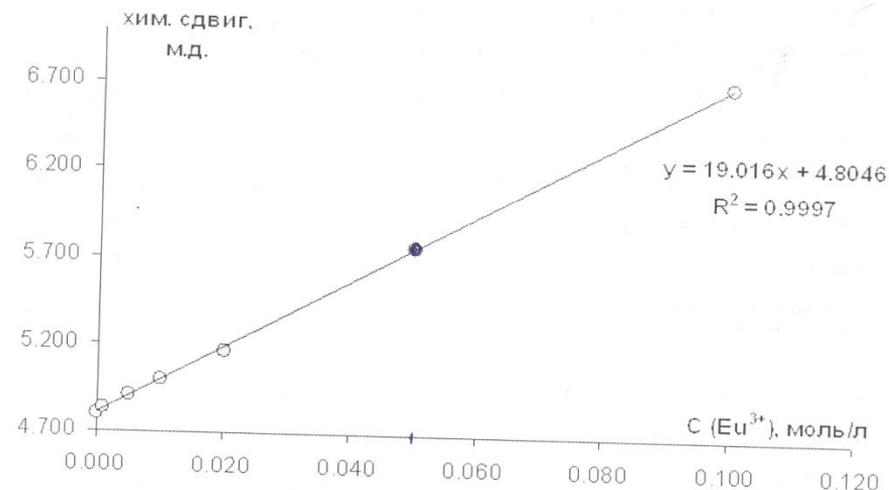
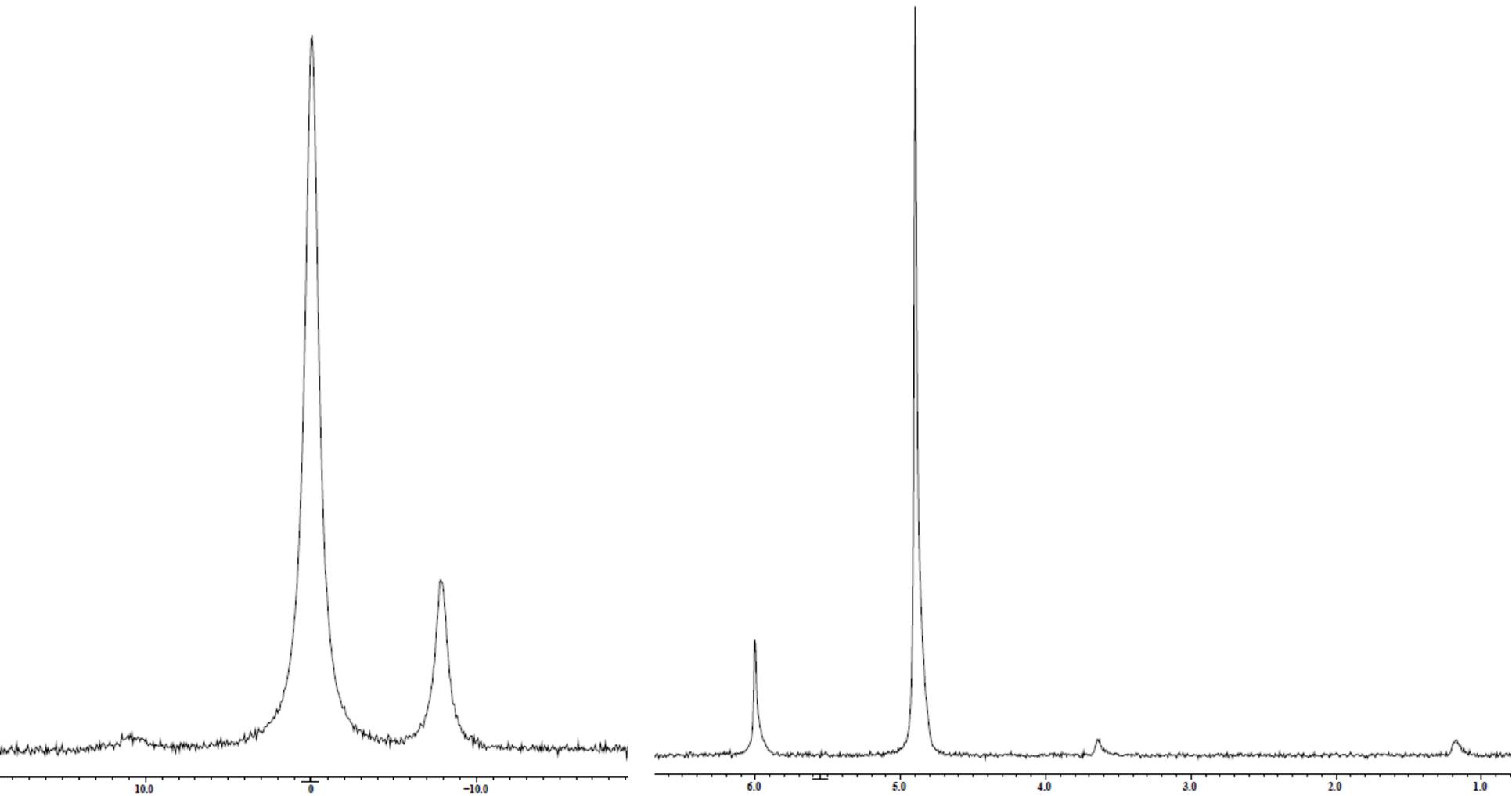


Рисунок 2 – Зависимость парамагнитного химического сдвига ядер дейтерия воды от концентрации ионов Eu^{3+} в растворе



СПЕКТРЫ ЯМР ^{17}O И ^2H ВИА





ВЫВОДЫ

Для изотопной идентификации вин можно использовать альтернативные методики OIV-MA-AS311-05 (SNIF-NMR) или Алкоскан (№ 224.01.17.011/2006) при предпочтительности последней

Для предварительного быстрого скрининга подлинности вин целесообразно до дистилляции этанола выполнять измерение изотопного отношения $^2\text{H}/^1\text{H}$ и $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ воды вина



**Спасибо за внимание и
приглашаем к сотрудничеству**

kalabinga@mail.ru

8 (910)-457-12-63