Gruppo Interdivisionale Risonanze Magnetiche

a cura di Carla Marchioro
GlaxoSmithKline, Verona

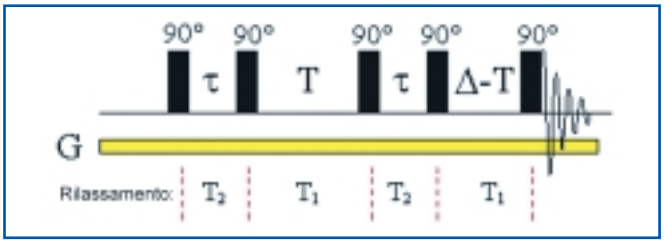
Misura del coefficiente di autodiffusione senza probe a gradienti: l'arte di arrangiarsi!

(seconda parte)

Nella prima parte di questa nota abbiamo preso confidenza con la sequenza OE-CTPG proposta da Norwood nel 1993 (*J. Magn. Res. A,* **103,** 258) per la misura dei coefficienti di autodiffusione di sostanze liquide pure mediante uno spettrometro NMR non dotato di probe a gradienti. Riproponiamo la sequenza nello Schema per chiarezza. In questa sequenza il gradiente *G* viene generato con la bobina di omogeneità chiamata "Z" o "Z_1" presente su tutti gli spettrometri NMR. Come si è detto lo scorso mese, non conoscendo a priori il valore di *G* ottenuto con la bobina di omogeneità Z_1 bisognerà per prima cosa misurarlo utilizzando ad esempio un liquido avente un coefficiente di autodiffusione noto. Abbiamo perciò optato per il primo metodo e calibrato G con un campione di acqua bidistillata a temperatura ambiente, spegnendo il sistema di regolazione della temperatura del probe (per evitare problemi di convezione) e senza fare ruotare il campione (ma sulla rotazione del campione si veda anche Parella *et al.* su *J. Magn. Res.,* 2001, **153,** 48). Usando un valore di D pari a $2{,}30\times10^{-9}$ m^2s^{-1} (da Horsfield *et al.* su *J. Magn. Res. A,* 1996, **122,** 222) il valore di G è risultato essere $8{,}66\times10^{-4}$ Tm^{-1} (Figura, retta A). Questo numero è stato usato per ricavare il coefficiente di autodiffusione del cicloesano (Figura, retta B) che è risultato essere $1{,}61\times10^{-9}$ m^2s^{-1}, in perfetto accordo con quello riportato nel citato articolo di Horsfield e collalboratori. Per curiosità in Figura è riportata anche la retta ottenuta da una serie di spettri OE-CTPG dell'albume di un uovo (retta C). Il coefficiente di autodiffusione dell'acqua contenuta nell'albume è pari a $1{,}66\times10^{-9}$ m^2s^{-1}, più basso dunque di quello dell'acqua liquida e dovuto evidentemente alle interazioni con la parte proteica. Due parole merita infine la "traduzione" della sequenza OE-CTPG nel linguaggio di programmazione dell'AC 200 Bruker a partire dalle specifiche descritte da Norwood. Come si è visto nello Schema, la lunghezza di questa sequenza è sempre pari a $2\tau+\Delta$ per ogni valore di T e si deve dunque accorciare il tempo tra il quarto e il quinto impulso (Δ-T) quando aumenta il tempo T tra il secondo e il terzo impulso. Questo effetto si può ottenere in modo elegante e compatto utilizzando i cosiddetti "treni di impulsi". I treni di impulsi sono formati da due serie di impulsi che iniziano nello stesso istante e proseguono in modo indipendente fino a quando non ha termine la serie più lunga. Se la coppia è formata da una serie di impulsi che comprende i primi quattro impulsi dello Schema e i tre ritardi tra questi (per un tempo complessivo di $2\tau+T$) e da un'altra serie che contiene invece una sola istruzione di ritardo pari a $2\tau+\Delta$, si genererà automaticamente il ritardo di $2\tau+\Delta-(2\tau+T)=\Delta-T$ cercato. La sequenza OE-CTPG completa è riportata nel riquadro.

In conclusione, con questa breve nota abbiamo mostrato come utilizzare un vecchio spettrometro NMR dotato di normale hardware per ottenere i coefficienti di diffusione di liquidi puri mediante un metodo pubblicato non tanti anni fa. Sperando di avere invogliato i nostri lettori a ripetere (e magari migliorare) l'esperimento, aspettiamo i vostri commenti e, perché no, anche i vostri codici per l'implementazioni dell'OE-CTPG su altre macchine.

Mauro A. Cremonini e Luca Laghi



Schema

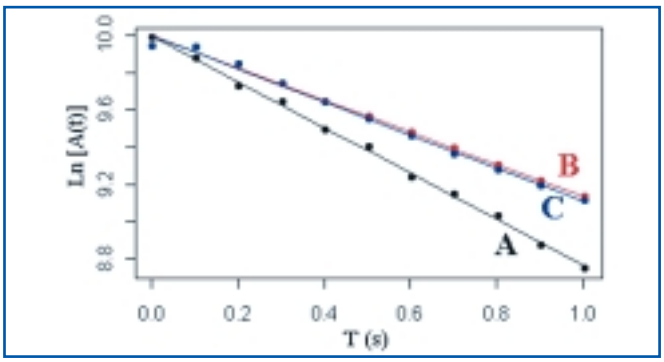


Figura - Risultati sperimentali dell'applicazione della sequenza OE-CTPG ad H_2O bidistillata (A), cicloesano (B) e albume d'uovo (C) a temperatura ambiente (circa 22 °C). I parametri usati sono: τ=100 ms e Δ=1.004 ms

```
1 RF #1.001
2 ZE
3 D1
4 (P1 PH1 D2 P1 PH2 D0 P1 PH3 D2 P1 PH4) D6
5 P1 PH5
6 GO=3 PH6
7 WR #1
8 IF #1
9 IN=2
EXIT

PH1= 0 2
PH2= 0 0 1 1 2 2 3 3
PH3= 0 0 1 1 2 2 3 3 2 2 3 3 0 0 1 1
PH4= 0
PH5= 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
     2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2
PH6= R0 R2 R2 R0 R0 R2 R2 R0 R2 R0 R0 R2 R2 R0 R0 R2
     R2 R0 R0 R2 R2 R0 R0 R2 R0 R2 R2 R0 R0 R2 R2 R0
```

P1 = impulso a 90°, D1 = rilassamento; D2 = τ, D0 = T (incrementato automaticamente spettro dopo spettro secondo il valore di IN. Ad esempio se IN = 100M in ogni spettro di valore di D0 sarà incrementato di 100 MS); D6 = 2τ+Δ; Porre NE = numero degli esperimenti totali sapendo che D0+(NE-1)*IN (cioè T) deve essere al massimo uguale a Δ; NS = multiplo di 32*