מדידת ספקטרום NMR פרוטון

מאת רוי הופמן ויאיר עוזרי 10.05.2012

המדריך מותאם לשימוש שגרתי בספקטרומטר ה-400 מגהרץ.

החלקים המיועדים לספקטרומטר ה-200 מגהרץ של מעבדת הסטודנטים נמצאים במסגרת.

החלקים המיועדים לספקטרומטר ה-500 מגהרץ של מעבדת הסטודנטים נמצאים במסגרת מקווקוות. המדריך מיועד לספקטרומטרים של המכון לכימיה באוניברסיטה העברית. ראה פרק 4 כדי להתאים למעבדות אחרות.

<u>תוכן העניינים</u>

4	קיצור הוראות למדידת ספקטרום תמייג של פרוטונים	.1
5	תיאור כללי של המערכת	.2
6	ניסיונות שגרתיות	. 3
6	א. כניסה למערכת	
8	ב. יצירת קובץ עבוד	
10	ג. הגדרת הגלאי (פרוב, probe)	
11	ד. הכנסת המבחנה	
14	ה. בדיקת טמפרטורה	
15	ו. נעילת התדר Lock	
16	ז. כוונון הגלאי	
19	ח. תיקון אחידות המגנט- Shimming	
21	ט. איסוף ראשוני	
22	. שליטה בייצוג הספקטרום החד-מימדי	
23	יא. תיקון פאזה	
24	יב. איסוף סופי	
24	יג. תיקון קו הבסיס	
24	יד. כיול היסט כימי	
24	טו. אינטגרציה	
25	טז. סימון סיגנלים	
25	יז. הדפסה	
26	יח. שמירת הדפסות לקובץ ושליחה בדוא״ל ופקס	
27	יט. יציאה מהתוכנה בסוף העבודה	
27	שימוש המדריך במעבדות אחרות	.4
28	גלאים לא שגרתיים	.5
29	מדידת רוחב הפולס	.6
29	ייצוב והגדרת הטמפרטורה	.7
38	כיול הטמפרטורה	.8
40	קושיים בנעילה ואיסוף ללא נעילה	.9
40	א. שיפור יציבות הנעילה	
40	ב. תהליך הנעילה הידנית	
41	ג. ערכים מתאימים לסיגנל ה-lock	
41	ד. איסוף ללא נעילה	
44	התאמת תחום הספקטרום וזמן האיסוף	.10

45	11. אפודיזציה (פונקציות חלון) להגברת רגישות או הפרדה
46	12. התאמת פרמטרים באיסוף למיטוב (optimization) הרגישות
46	${f T}_1-$ 13. מדידת זמן רלקסציה אורכי.
46	א. שיטת היפוך התאוששות
46	ב. שיטת DESPOT
47	14. היסטים כימיים של ממסים לצורך כויל
47	15. איסוף כמותי מדויק
48	16. סימון סיגנלים ידני
48	17. איסוף פרוטון עם הפרת צימוד מפלואור
50	18. איסוף פרוטון עם הפרת צימוד מגרעינים אחרים
50	19. העברת קבצים מהספקטרומטרים למחשבים אחרים
52	20. שימוש ב-TOPSPIN במחשבים אחרים

1. קיצור הוראות למדידת ספקטרום תמייג של פרוטונים

(לפרטים המלאים נא להשתמש מדריך המלא)

לכל ההוראות בטבלה יש צלמית (אייקון) המופיע בתפריט שבחלק העליון של התכנית ניתן לעבור עם העכבר ולראות את התפקיד של כל צלמית, לחיצה על הצלמית מקבילה לכתיבת הפקודה

Login:	מסך פתיחה נא להכניס שם משתמש וסיסמה
Topspin 3.0 /1.3	לחץ על הצלמית המפעילה את התכנית
edc	פתח קובץ חדש (לא חייבים) אפשר ל״דרוך״ על קובץ ישן ואז יאבדו כל הנתונים הקודמים
rpar 1_Proton	קריאת קובץ הפרמטרים למדידת ספקטרום מימן
lock	נעילת הספקטרומטר על התדר של הדוטריום בממס
atma / wobb	כיוונון התדר- חייבים לעשות בהתחלת העבודה או אם מחליפים ממס, ב400 צריך להשתמש ב wobb ולכונן ידנית
rga	
rsh bbo/bbi/mas/hr mas	קריאת קובץ ה-shimming לכל גלאי יש את הקובץ שלו
topshim	shimming ממחושב קיים רק ב-500
shimming	תיקון הshimming (גם אם הפעלנו topshim ב-500) לפי הסדר הבא: ללחוץ על כפתור spin. ב-500 צריך ללחוץ גם על כפתור on X, XZ, Y, YZ לבטל את ה spin ולתקן את X, XZ, Y, YZ לבטל את ה להדליק שוב את ה-spin ולחזור על Z, Z ² לעיתים יש לחזור על התהליך מספר פעמים עד לקבלת shimming תקין, כדאי לבצע שלב זה בסבלנות.
zgfp	$\mathrm{ns}=1$ ו - ds = 0 מדידה ראשונית עם
	ל-2 ds אם shimming תקין נא לשנות את shimming ל
zgfp	איסוף סופי
.ph	תיקון פאזה – התיקון נעשה בשני שלבים- בראשון מתקנים את הסיגנל הגדול ביותר על ידי הצבת העכבר על המספר 0 וגרירה שלו כשהקליק השמאלי לחוץ ותיקון יתר הסיגנלים על ידי הצבת העכבר על מספר 1 וגרירה כשהקליק השמאלי לחוץ . הפאזה תקינה כאשר הספקטרום מיושר כולו
.cal	כיול הספקטרום : לפי TMS או לפי סיגנל שיורי של ממס, יש להרחיב את האזור של סיגנל הכיול, להביא את הקו לשיא הסיגנל וללחוץ על קליק שמאלי, חלון חדש יופיע בו ההיסט הכימי של הסיגנל, הכנס את הערך הנכון וצא מן החלון עם שמירה
.basl	תיקון קו בסיס , חלון אפשריות יופיע, השתמש באפשרות השנייה.
.int	אינטגרציה , לחץ על הכפתור השני משמאל בתפריט העליון של החלון שיופיע והתחל לסמן סיגנלים על ידי גרירת העכבר עליהם, לחיצה ימנית על הכבר כשהוא מוצב מתחת לסיגנל כלשהו מאפשרת כיול של האינטגרציה
plot	הדפסה,לחיצה על האיקון של המדפסת בתפריט העליון או לחיצה על Ctrl p יופיע חלון חדש עם שלוש אפשריות. כדאי להשתמש באפשרות השנייה משום שהיא מאפשרת עריכה מוקדמת של ההדפסה.
Logout:	בסוף העבודה צא מהמערכת Logout

2. תיאור המערכת

500-הו 400-המגנטים של הספקטרומטרים מימין לשמאל: מגנטי ה-200, ה-400 וה-500 מגהרץ



תרשים 2. ארון הבקרה (console) בצד ימין עם הדלתות סגורות ובצד שמאל פתוחות

של ספקטרומטר ה-400 מגהרץ







תרשים 5. המחשב ששולט על הספקטרומטר



תרשים 6. לוח בקרה לתפעול הדוגמה והמגנט



3. ניסיונות שגרתיות

לניסיונות לאיסוף פרוטון

אגרתיות (http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/hebrew/techniques/1d/row1/h.html#BM1H) שגרעינים (http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/hebrew/techniques/1d/row1/h.html#BM1H) הפעל לפי ההוראות האלה. לאיסוף פרוטון עם הפרת צימוד מפלואור ראה פרק 17 ומגרעינים אחרים פרק 18.

א. כניסה למערכת

יש להיכנס למחשב בעזרת שם המשתמש (username) והסיסמה (password) שלכם (תרשים 7). הסיסמה תופיע כעיגולים שחורים מטעמי ביטחון. לחץ על OK כדי להיכנס.

. אם המחשב בתוך חשבון אחר יצא מהחשבון (ראה פרק 3, יייח) רק אם קבלת אישור לעשות כן



XP תרשים 7. חלון כניסת משתמש למחשב בחלונות



ב. יצירת קובץ עבודה

התוכנה תופיע כמו בתרשים 8. מתחת לכותרת יש תפריטים. בשורה הבאה יש פס כלים של ניהול קבצים, עריכה, צורת הייצוג, ופקודות איסוף. בשורה האחרונה יש פס כלים לשליטה בהצגת הספקטרום. בצד שמאל יש רשימת קבצים ובצד ימין יופיע ספקטרום. ניתן בדפדפן (Browser) לפתוח קבצים קיימים (תרשים 8).

💐 Bruker TOPSPIN 1.3 on the400 as	s roy				
<u>File Edit View Spectromet</u>	eter <u>P</u> rocessing	<u>A</u> nalysis <u>C</u>	<u>D</u> ptions	<u>W</u> indow	<u>H</u> elp
🗋 🚖 🖪 🖨 🖹 🔂 1d 2d 3d	1 💹 ┿ 🔳 🕨 🔳	👳 ₩ 🖶			
*2 /2 *8 /8 🗢 至 💌 🍳 🕀	<u>ଭ୍ର୍</u> ଅ 🗖	$\leftarrow \leftrightarrow \rightarrow *$	⊢ → Ŧ	‡ Ŧ	
Browser PFolio Alias					

תרשים 8. דפדפן (Browser) קבצים

	Cre	eate Data	set 📳 F	ind Datase	1 00	pen <u>D</u> atas	et 🖺	Paste	Dataset	🔄 Re	ad Pars		
	→砲	*2 /2	Q	10 10	<u>ه</u>	は 後於	i	1	> = (D W~E	9 🖷 🕇	\$\$	
Browser	Last50 G	roups			\$								
0.12 📕 🖲	sruker\TopS	pin3.0\data	hagaig										
Inst Control	allation	nin2 Oldala	leow										
e loid	lies	ipino.organa	aby										
🕀 🌡 tahi	ani												
C.V	Bruker\TopS	pin3.0\data	lyair waidwairEdd	0000									
0.00	suker Tops	pin3.0/data pin3.0/exar	iyainyairo12 ndata	0202									

לחילופין ניתן ללחוץ על PFolio (ב-Topspin 3.0 הוא נקרא Last50) לראות את הקבצים האחרונים (תרשים 9).

💐 Bruker TOPSPIN 1.3 on the400 as i	roy				
<u>File Edit View Spectromete</u>	er <u>P</u> rocessing	<u>A</u> nalysis	<u>O</u> ptions	Window	<u>H</u> elp
🗋 🔄 🖪 🖨 🖹 🔂 1d 2d 3d	赵 🅂 🎟 🕨 🗉	। 💿 🗽 📅	•		
*2 /2 *8 /8 🗢 🗿 🕅 🍳 🕀 🤇	Q Q Q 🛛 🗖	$\leftarrow \leftrightarrow \rightarrow$	₩ → Ŧ	‡ Ŧ	
Browser PFolio Alias					
roy4070923 11 1 C:\Bruker\T 🔨					
roy4070923 10 1 C:\Bruker\T					
roy4070923 9 1 C:\Bruker\TC 📒					
roy4070923 20 1 C:\Bruker\T					
roy4070923 1 1 C:\Bruker\TC					
roy4070923 5 1 C:\Bruker\TC					
roy4070923 4 1 C:\Bruker\TC					
roy4070923 8 1 C:\Bruker\TC					
roy4070923 6 1 C:\Bruker\TC					
roy4070923 7 1 C:\Bruker\TC					
test 10 1 C:\Bruker\TOPSPIN					
roy4070923 3 1 C:\Bruker\TC					
roy4070923 2 1 C:\Bruker\TC 🗸					
<					

תרשים 9. בחירה לפי רשימה של קבצים אחרונים

בספקטרומטר ה-500 מגהרץ אנחנו ממליצים שתשמרו את קבצי התמ״ג שלכם בספרייה C:\Bruker\Topspin3.0\data*username* אם השתמשת בספקטרומטר ה-500 מגהרץ לפני שדרוג המחשב שמרנו לכם את הקבצים בספרייה C:\Bruker\Topspin3.0\data*username*\nmr בפעם הראשונה שתכנס לתוכנה, נא ליצור את ספריות אלא בדפדפן על ידי לחיצה ימנית בו. יופיע בפעם הראשונה שתכנס לתוכנה, נא ליצור את ספריות אלא בדפדפן על ידי לחיצה ימנית בו. יופיע בפעם הראשונה שתכנס לתוכנה, נא ליצור את ספריות אלא בדפדפן על ידי לחיצה ימנית בו. יופיע תפריט. בחר מניתן לתת לו כינוי פשוט. לחץ על Mew Data Dir... ניתן לתת לו כינוי פשוט. לחץ על OK. ניתן לתת לו כינוי משוט. לחץ על 1, ולהכניס את הפרמטרים בישם הקובץ בשדה עדה 1, NAME

EXPNO, 1 בשדה PROCNO, הספריה (bruker\topspin1.3) או הספרייה שיצרת לפי ההוראות לעיל בספקטרומטר ה-500 מגהרץ) בשדה DIR, לא קיים ב-500 שם המשתמש בשדה USER, שם הממס לפי בחירה בשדה solvent, קובץ פרמטרים לניסוי לפי בחירה (למימן USER ואת הכותרת בשדה TITLE. (ניתן לשנות את הכותרת מאוחר 1_Proton) בשדה triperiment ואת הכותרת בשדה ITLE. (ניתן לשנות את הכותרת מאוחר יותר בלחיצה על לשונית Title של חלון הספקטרום.) יש ללחוץ OK או Enter לייצר את הקובץ. ניתן להעתיק פרמטרים מקובץ קיים ב-edc עם בחירת של חצרת גערסה קודמת של מסקובץ.



🔤 New				
Prepare for a new initializing its NMR	experiment by creating a ne parameters according to th	ew data e selec	a set and ted experim	ient typ
NAME	filename			
EXPNO	1			
PROCNO	1			
DIR	c:\bruker\topspin1.3(2.0)			
USER	username			
Solvent			CDCI3	`
Experiment		1_Pro	ton	`
TITLE				
Put title here				~
	OK <u>C</u> ancel	Mor	e <u>I</u> nfo	<u>H</u> elp

edc תרשים 10. יצירת קובץ חדש עם

ג. הגדרת הגלאי (פרוב, probe)

יש להגדיר לתוכנה את הגלאי (פרוב, probe) הנמצא במגנט בפקודה edhead (תרשים 11). בחר את הגלאי המתאים. בספקטרומטר ה-400 מגהרץ משתמשים בדרך כלל באחד משני גלאים. (ראה להלן הגלאים של ספקטרומטרים ה-200 וה-500 מגהרץ.)



גלאי BBO המכונה 5 mm Multinuclear Z3918/086 [09] כך נראים חיבורים שלו מתחת למגנט ומשתמשים בו לפחמן זרחן וגרעינים נוספים. ניתן להשתמש בו לפרוטון אבל מאבדים כשליש מהרגישות ביחס ל-BBI.



Return אחר בחירת הגלאי לוחצים על Exit או

5 mm Multinuclear inverse Z-grad Z8202/0051 [11] גלאי המכונה BBI נראה כך ומשתמשים בו למדידת פרוטון, פלואור, רוב ניסיונות הדו-מימדים ודיפוזיה.

אם הגלאי אינו אחד משניים אלו ראה פרק 5.



תרשים 11. חלון edhead להגדרת הגלאי

🦣 edhead	
<u>O</u> ptions	<u>E</u> xit
Current probe: 5 mm Multinuclear Z3918/086 [09]	
5 mm Dual 19F/1H Z3752/0007	[04] 🗠
5 mm Multinuclear Z3918/086	[09]
5 mm SEX 3He-BB Z3488/0109	[10]
5 mm Multinuclear inverse Z-grad Z8202/0051	[11]
10 mm QNP 1H/15N/13C/31P Z8222/0001	[20]
10 mm Multinuclear low freg. 200411/0004	[22] 🗸
Define as current probe Edit Probe Parameters	Exit

BBI- אם-shimming אם rsh bbi קרא את הפרמטרים של ה-shimming לגלאי המתאים על ידי כתיבת הפקודה rsh bbi הוא הגלאי או

אם משתמשים בגלאי ה-BBO בספקטרומטר ה-400 מגהרץ יש להתאים את רוחב הפולס אם משתמשים בגלאי ה-BBO בספקטרומטר ה-5.0 מגהרץ יש להתאים את רוחב הפולס היא 5.6.



אם צריכים לאסיף ספקטרום כמותי ראה פרק 15 או אם רוצים למטב (optimize) את הרגישות יש למדוד את רוחב הפולס במדויק ראה פרק 12.

ד. הכנסת המבחנה

המבחנה מוכנסת לתוך סביבון = spinner. את הסביבון מכניסים למודד עומק (תרשים 13) ומוודאים שגובה הממס עובר את הפסים השחורים. הממס בדוגמה צריך להיות בגובה של יותר מ-4 סיימ מתחתית הסביבון. התחתית מכוונת ל-2 סיימ מתחת למרכז הסליל (תרשים 14). אם גובה הממס פחות מ-4 סיימ יש לשים את מרכז התמיסה במרכז הסליל (תרשים 15).

תרשים 13. מדידת עומק הדוגמה



תרשים 14. מיקום דוגמה גובה ממס תקין



תרשים 15. מיקום דוגמה גובה ממס נמוך



ניתן להשתמש בלוח הבקרה (תרשים 16 ועבור ספקטרומטר ה-500 תרשים 17) או בחלון bsmsdisp (תרשים 18) להכניס את הדוגמה וכן לפעולות אחרות כמו נעילה ו-shimming הנזכרות בהמשך.

אם בוחרים להשתמש בלוח הבקרה, מזרימים אוויר דרך המגנט בלחיצה על כפתור LIFT ON/OFF. חשוב לשמוע את שריקת האוויר כדי לוודא שניתן להכניס את המבחנה בבטיחות (אם לא נשמעת השריקה אין להכניס את המבחנה). אם יש מבחנה במגנט היא תידחף כלפי מעלה. לפני שמכניסים מבחנה חדשה יש לוודא שאין מבחנה קודמת. מוציאים את המבחנה הקודמת ומכניסים את המבחנה החדשה, לוחצים שוב על LIFT ON/OFF והמבחנה שוקעת לתוך המגנט.



תרשים 16. לוח בקרה לתפעול הדוגמה והמגנט כנראה מלמעלה



קרו מונ. מוצאים אוני המברומד רקרו מוני ומכניסים אוני המברומדרוחד שה, להרצים שרב על דחם והמבחנה שוקעת לתוך המגנט. אין לסובב את הדוגמה עד שלוח הבקרה או bsmsdisp מסמן שהדוגמה נקלטה (מצב down עם נורה ירוקה). עם הדוגמה לא נקלטה יש להוריד את זרימת אוויר (ראה ייצוב הטמפרטורה בפרק 7) להוציא ולהכניס שוב ואחר שנקלט להגדיל את הזרימה שוב.

BSMS Contro	ol Suite	
Main Lock	Sample & Level Shim Autoshim Service	
AUTO		
Phase	Power Gain Lock	
Lock	Phase Power Gain	
SAMPLE-		
LIFT	SPIN	
_SHIM-		
Z	XY	
Z ²	XZ YZ	
Z ³	XY X ² -Y ²	
	Previous Actual	
Absolute	4,738 4,738 Step +	
Difference	0 0 Step -	
Stensize	Q	
Stepsize	1 10 100 1e3 1e4	
Sample:	down missing up	

תרשים 18. חלון bsmsdisp לתפעול הדוגמה והמגנט

ה. בדיקת טמפרטורה

הקלד edte ויופיע חלון בקרת הטמפרטורה. 298.0 K (24.85°C) נחשבת לטמפרטורת החדר. ניתן לעקוב אחרי הטמפרטורה בלשונית Monitoring (תרשים 19).





תרשים 19. חלון edte לשונית Monitoring לבדיקת יציבות הטמפרטורה

אם הטמפרטורה אינו נכונה או לא יציבה לדיוק של 0.1 (0.03 ב-500 ו-1 ב-200) מעלות יש לשנות את ההגדרות - ראה פרק 7.

בספקטרומטר ה-200 מגהרץ לא נהוג להדליק את גוף החימום לצרכים שגרתיים. אם בכל זאת רוצים להשתמש בבקרת טמפרטורה – ראה פרק 7.

ו. נעילת התדר lock

בגלל שינויים קטנים בחוזק המגנט שמשנים את תדר התהודה משתמשים בטכניקה שבה נועלים את תדר התהודה

של של דוטריום על ידי תיקונים קטנים בשדה המגנטי. זו אחת הסיבות שבגללה משתמשים

בממס מותמר בדוטריום. כדי לראות את מצב הנעילה יש ללחוץ על 📅 או להקליד lockdisp וייפתח חלון נוסף המראה את אות הנעילה (תרשים 20).

תרשים 20. חלון הנעילה (lockdisp) המראה שהדוגמה נעולה



אם הסיגנל של סריקת הנעילה מופיע בשני צבעים לחץ על ≓ כדי להפיך אותו לצבע אחד. (שימוש בשני צבעים יכול לבלבל בשלב ה-shimming.) ניתן לנעול בהקלדת lock ושם הממס (לדוגמה lock cdcl3). הנעילה אוטומטית הזאת עובדת ברוב המקרים.

או אין מספיק DMF- d_7 -ו דואר- d_8 אם לממס יש יותר מסוג אחד של דוטרים בעוצמה דומה כמו $DMF-d_7$ -ו דוטריום בדוגמה או שהדוגמה לא מספיק אחידה או איזוטרופית יש לנעול ידנית או לא לנעול כמפורט בפרק 9.

אם יש רגישות גבוהה שיפור יציבות הנעילה כמפורט בפרק 9, אי יכול לשפר את צורת הבסיס של סיגנלים גבוהים.

ז. כוונון הגלאי

בכל פעם שמשנים ממס או גלאי או בהתחלת העבודה במחשב יש לכוונן את הגלאי. בספקטרומטר ה-500 מגהרץ מקלידים atma (או לתוצאות טובות יותר atma exact) וממתינים דקה או שתיים (מיד אחרי החלפת הגלאי זה לוקח ארבע דקות) עד סיום הכוונון האוטומטי. המחשב יודיע על סיום התהליך. בספקטרומטרים האחרים מקלידים wobb ויופיע חלון כמו זה בתרשים 21. כמו כן בקדמי המגבר ליד המגנט יופיע בצג מופע כמו בתרשים 22. אם לא רואים את המינימום (שפל) ניתן לסרוק את ליד המגנט יופיע בצג מופע כמו בתרשים 22. אם לא רואים את המינימום (שפל) ניתן לסרוק את ה-T (tuning) כדי למצוא אותו או ללחוץ על 🔽 רחב יותר לדוגמה 20 מגהרץ. מומלץ להחזיר את התחום ל-4 מגהרץ אחרי מציאת המינימום.

צריכים להביא את תחתית הסיגנל למרכז (תרשימים 23 ו-24) עם בורג ה-T (tuning) הנמצא מתחת לגלאי (תרשים 25). אחר כך יש להוריד את הסיגנל למטה (תרשימים 26 ו-27) עם בורג הmatching) M (matching) (תרשים 25). חוזרים על הפעולה עד שהגלאי מכוונן (תרשימים 26 ו-27).



תרשים 21. החלון של wobb שמראה שהגלאי לא מכוונן

תרשים 22. דוגמה לא מכוונן לפי הצג שעל קדמי המגבר







matching תרשים 24. הצג שמעל קדם המגבר שמראה שהגלאי צריך



תרשים 25. בורגי הכוונון מתחת לגלאי



תרשים 26. החלון של wobb שמראה שהגלאי מכוונן



תרשים 27. הצג שמעל קדמי המגבר שמראה שהגלאי מכוונן



ח. תיקון אחידות המגנט - Shimming

בלוח הבקרה (תרשים 16) ובחלון bsmsdisp (תרשים 18) ישנם כפתורים לצירים השונים לצורך תיקון האחידות המגנטית.

(במהלך התיקון של האחידות במגנט ניתן במקביל לעשות rga, ראה פרק 3, ט׳.)

shims אם לא קראת קובץ של shims קודם וזה הדוגמה הראשונה שלך על הגלאי קרא את ה-shims עכשיו בפקודת rsh.

וודא שהכפתור DIFF MODE לא דלוק.

. אם Shims- אים דלוק את ה-FINE מכוונים את ה-X , Z^2 , Z shims- מכוונים את ה-X , Z^2 , Z shims- מכוונים את ה-

SPIN- כפתורים של ציר טהור (Z,Z^2,Z^3) מתקנים כאשר הדוגמה מסתובב, דהיינו כפתור ה-SPIN כפתורים של איר אילו ה-shims האחרים מתקנים ללא סיבוב, דהיינו כפתור ה-spin כבוי.

בלוח הבקרה של ספקטרומטר ה-500 מגהרץ (תרשים 17) יש ללחוץ על שני כפתורים לבחור את הציר. לציר z טהור (Z¹,Z²,Z³) יש ללחוץ ONAXIS והציר הנדרש. לצירים ללא z עד. עלרוץ על הכפתור ואחר כך Z⁰. ולצירים מערבבים את שני הצירים לדוגמה ל-XZ יש ללחוץ X ואז Z¹. לבצע shimming בספקטרומטר ה-500 מגהרץ, אל תסובב את הדוגמה, הקלד וספאוש או געד ולחוץ X ואז בצע את הידוגמה, הקלד בספקטרומטר ה-500 מגהרץ, אל תסובב את הדוגמה, הקלד ללחון את ה-shims ללא סיבוב כמפורט להלן ואם יש שינוי גדול הפעל שוב את הדוגמה, הקלד ולכוון את ה-shims ללא סיבוב כמפורט להלן ואם יש שינוי גדול הפעל שוב את הדוגמה, הקלד לסובב את הדוגמה. יתכן שתוכל לשפר את ה-shimming עוד קצת בתיקון ידני של Z ו-Z⁹ עם סיבוב. לעתים נדירות במיוחד לדוגמאות לא הומוגניות או במבחינות מיוחדות, לספאר יכשל יצריך לעשות את shimming ידני. Main ידני. Main הבקרה התיקון נעשה על ידי סיבוב הגלגל. בחלון bsmsdisp (תרשים 18) תחת לשונית Main בלוח הבקרה התיקון נעשה על ידי סיבוב הגלגל. בחלון SMS (ערשים 18) תחת לשונית למותי משנים אותו בלחיצות על ידי סיבוב הגלגל. בחלון און הרנים את ה-Shim הנדרש ובדרך כלל משנים אותו בלחיצות על ידי סיבוב הגלגל. בחלון אוד לירים את ה-shim הנדרש ובדרך כלל משנים אותו בלחיצות על הידי סיבוב הגלגל. בחלון אוד לירים את ה-shim הנדרש ובדרך כלל משנים אותו בלחיצות על הבסקון הצירים הראשיים. בוחרים את ה-shim אוד מוחלט מתחת ל-Shim אך ניתן לשנות את ה-Stepsize גנל בחלון גבוה יותר כך האחידות (shimming) טוב מוחלט מתחת ל-shim אריתות ליבום אותו בלחנון אנה הימון גבוה יותר כד האחידות (shimming) טוב

.(עם סיבוב). התחל עם Z^2 ו-2

יוחר

 XZ^2 אם משתמשים בחלון (תרשים 18
Shim חייבים לעבור ללשונית הייבים כדי לשנות את אם משתמשים בחלון א
 $\rm bsmsdisp$ ו- $\rm YZ^2.$

Schie com	TUI Suite				BSMS Con	trol Suite			
1ain Lock	Sample &	Level Sh	im Autoshim	Service	 Main Loci	Sample &	Level Sh	im Autoshir	n Service
LOCK & S	PIN								
On-Off	Phase	Gain	SPIN		Cockat				
SHIM					Lock	Phase	Gain	SPIN	
Z ^o	X	Y	X ² -Y ²		SHIM				
Z	XZ	YZ	(X ² -Y ²)Z		7				
Z²	XZ ²	YZ ²	$(X^2-Y^2)Z^2$						
Zª	XZª	ΥZª	$(X^2-Y^2)Z^3$		Z ²	XZ	YZ	XYZ	
Z4	XZ4	YZ*	$(X^2-Y^2)Z^4$		Z³	XZ ²	YZ²	X²-Y²	
Z ⁵	XZ ⁵	YZ ⁵	(X ² -Y ²)Z ⁵		Z4	XZ ³	YZ³	(X ² -Y ²)Z	
Z ⁶	Xa	Y ³	XY		75		vª		
Z7	XªZ	Y ³ Z	XYZ						
Z®	ļ		XYZ ²		Z ⁶				
∠³ 710	J		XYZ*		-VALUE-				-
	J		XYZ5			Drouious	1 ot vol		
						Previous	Actual		
VALUE					Absolute			Step +	
	Previous	Actual			Differenc	e		Step -	
Absolute			Step +				1		
Difference			Step -		Stepsize	∋ ⊺ יי⊺ 1 11	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	102 104	
Stepsize			1.1.1.1			1 1	5 100	160 164	
	1 10	0 100	1e3 1e4						
ample:	down	mis	sing	up	Sample	down	mi	ssina	un
	•)	0	Campio.	\bigcirc	()	\bigcirc

אחר כך אסוף את הספקטרום ותקן את הפאזה (כמפורט להלן - ראה איסוף ופאזה פרקים 3, טי עד יייא) והסתכל בסיגנלים (תרשים 29). עדיף להסתכל בסינגלט כמו הממס או TMS ולתקן לפי הצורך.

לא תקין shimming- תרשים 29. עיוות סיגנלים כתוצאה מ

 Z^2 אם הסיגנלים נראים כך יש להגדיל

 Z^2 אם הסיגנלים נראים כך יש להוריד

 \mathbf{Z}^3 אם הסיגנלים נראים כך יש לתקן

 Z^3 אם הסיגנלים נראים כך יש לתקן

M

<+> מהירות 2 × 2סיבוב א

יוכוי, Y ,X אם הסיגנלים נראים כך יש בעיה עם X, וכוי

ט. איסוף ראשוני

יש לכוון את רגישות הדגימה (ADC) בהקלדת rga. (אם כבר בוצע תוך כדי תיקון האחידות אין צורך לחזור על זה.)

אם העתקת קובץ קודם (לדוגמה בשימוש Use current parameters בפקודת Experiment בפקודת dec current parameters בפקודת edc או פרמטרים חדשים (בבחירת 1_Proton בשדה Experiment בפקודת ds 0 או בביצעת את פקודת all



בדרך כלל תחום הספקטרום וזמן האיסוף מתאים. לפעמים ייתכן שה-fid קטוע ונראה צלצול בספקטרום (תרשים 62) או שהסיגנלים רחבים ומבזבזים את הזמן באיסוף רעש או שיש סיגנלים מחוץ לתחום. כאשר יש חשש לזה יש להתאים את תחום הספקטרום ואחר כך להתאים את אורך האיסוף, ראה פרק 10.

תרשים 30 מראה את חלון האיסוף.



fid תרשים 30. חלון האיסוף עם

בסוף האיסוף מתבצעת התמרת פוריה (תרשים 31

<u>http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/hebrew/techniques/1d/1d.html</u>) שהופכת את סיגנל הנאסף (<u>http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/hebrew/techniques/1d/1d.html</u>) לספקטרום (תרשים 32).

תרשים 31. התמרת פוריה









ניתן להרחיב בגרירת העכבר עם לחיצה שמאלית. שחרור לחיצה מרחיב את הספקטרום (תרשים 33).



תרשים 33. בחירת תחום מהספקטרום בגרירת העכבר



י״ב איסוף סופי

ns הוא מספר האיסופים = number of scans. אם הרגישות טובה אפשר להסתפק ב-16 ככל שהרגישות פחות טובה יש להגדיל בדרך כלל בחזקות של 2 (ראה פרק 12).

ds הוא מספר איסופי הדמה = dummy scans שנועדו לאפשר למערכת האלקטרונית להתייצב. יש לתת 2 ds.

ds 2 : הקלד

ns 16

zgfp

.תקן את הפאזה

בדוק שהספקטרום נראה בסדר.

בשלב העיבוד ניתן לשפר את הרגישות או את ההפרדה (חדות, רזולוציה) של הספקטרום אבל לא את שתיהן בבת אחת בעזרות פונקצית חלון (אפודיזציה) – ראה פרק 11. אם עדיין חסר רגישות יש להתאים פרמטרים נוספים – ראה פרק 12.

י״ג תיקון קו הבסיס



polynomial. לחץ על OK לשמור (או polynomial

י״ד כיול היסט כימי

הקלד cal. או לחץ על \Lambda ארב-OR פולד. Process>Calib. Axis ליבי את הסמן (קו אדום אנכי). הקלד את היסט הכימי ולחץ OK כדי לשמור לפסגת סיגנל הכיול ולחץ בעכבר לחיצה שמאלית. הקלד את היסט הכימי ולחץ OK כדי לשמור (או Cancel כדי לבטל).

 $\rm CHCl_3$,0 TMS : ההיסט הכימי בטמפרטורת החדר של סיגנלים השכיחים ביותר לכיול הם אחרים סיגנלים הערכות החדר של סיגנלים השכיחים ביותר לכיול הם אחרים נמצאים בטבלה 2 פרק 3.312 CD_2HOD-1 4.81 HOD ,2.504 DMSO- d_5 ,7.261 .http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/hebrew/whatisnmr/chemshift.html

יש להיזהר לא להתבלבל בבליעות אחרות שעלולות לחפוף עם הסיגנל של הממס. לממס ו-TMS יש בליעות חדות מיוחד.

טייו אינטגרציה

.int הקלד int. או לחץ על 📕 או ב-200 Process ותרפים 35) ייפתח.

תרשים 35. חלון האינטגרציה



ניתן להוסיף אינטגרל בלחיצה על 😾 ולחיצה שמאלית בעכבר על הספקטרום תוך כדי גרירה.

לסמן אינטגרל קיים יש להשתמש בכפתורים 두 📮 . הכפתור הימני מסמן את כל האינטגרלים ומבטל את כל האינטגרלים האחרים מסמנים אינטגרלים

אחד אחד. Ӿ מוחק את האינטגרלים המסומנים. 💾 מפצל ומחבר את האינטגרל שסומן. חלון האינטגרציה אמור להיראות כמו תרשים 35 בסוף אינטגרציה ידנית.

כייל את עוצמת האינטגרלים בלחיצה ימנית בעכבר על אינטגרל בעל עוצמה ידועה (מספר פרוטונים ידוע). יופיע תפריט ; בחר Calibrate current integral והקליד את העוצמה בשדה value.

האינטגרלים בספקטרום פרוטון רגיל מדויקים עד ל -±10%. ניתן לדייק יותר עד לדיוק של אחוז אחד באיסוף ספקטרום כמותי – ראה פרק 15.

ט״ז סימון סיגנלים

לצורד הדפסה שגרתית סימון הסיגנלים יהיה אוטומטי. לסימון ידני ראה פרק 16. ב-500 יש הקליד pp לסימון אוטומטית.

י״ז הדפסה

להדפיס, הקלד ctrl-p, לחץ על [●] או השתמש בתפריט [Ctrl P]...File > Print... ב-500 יש

: קיימת שלושה אפשרויות להדפסה

1. Print active window (prnt) ב-500 יש ללחוץ על Print מדפיס מה שמופיע בחלון של הספקטרום. לחץ OK כדי להאפרמטרים Cancel כדי לבטל). בדרך הוא מדפיס כלל ללא פרמטרים וקשה לקריאה.

1. Print with layout – start plot editor (plot) ב-500 יש ללחוץ על Plot Layout ואחר כך על ■ 2. גער הדפסה (תרשים 36) וניתן לשנות את הופעת ההדפסה. בחר LAYOUT של 2. גער האניט את אייעורך הדפסה (תרשים 36) וניתן לשנות את הופעת ההדפסה. בחר LAYOUT של 2. גער האניט אייעורך (או Cancel כדי לבטל). זו האפשרות המועדפת 3. אך לוקח קצת יותר זמן.



בחר את המדפסת Adobe PDF ולתת שם קובץ. אם ברצונך לשמור יותר מדף אחד, הכין קובץ Adobe PDF בחר את המדפסת File -> לכל דף ותוך החלון של Adobe PDF, שמופיע עם כל יהדפסהי כזאת, בחר את התפריט -> File לכל דף ותוך החלון של OK, שמופיע עם כל יהדפסהי כזאת, בחר קובץ ולחץ על OK וחזור על ...

הפעולה עד בחרת את כל הקבצים. לחץ על Save ובחר שם קובץ. ניתן לשלוח את הקובץ בדואר אלקטרוני אך מומלץ לא יותר מ-30 דפים בבת אחת. אם הותקן פקס במחשב (יש פקס בספקטרומטרים ה-400 וה-500 מגהרץ) ניתן לשלוח ב׳הדפסה׳ לפקס. פתח את הקובץ והדפס לפקס. יופיע חלון לשליחת פקס. (בפעם הראשונה שתשלח פקס יופיע חלון להכנסת פרטים אישיים.) לחץ <Next ואחר כך יש להאזין שם ומספר טלפון כפי שחויג מהאוניברסיטה (אין טלפון בין-לאומי). לחץ <Next, Next ו-Next כדי לשלוח.

י״ט יציאה מהתוכנה בסוף העבודה

בסוף העבודה הוציא את הדוגמה (ראה פרק 3, די) וסגור את חלון או הקלד Exit ה-TOPSPIN המיופיע הודעה יופיע הודעה Close TOPSPIN This will terminate all possibly active commands. Exit anyway? לחץ על OK או Return. צא מהחשבון : Start > Log off יפיע הודעה Logout לחץ על Meyou sure you want to log off? העבר את ה- BCU.

4. שימוש המדריך במעבדות אחרות

כדי להכין פרמטרים לאיסוף, קרא את הפרמטרים (rpar PROTON all) PROTON שנה הפרמטרים הרשומים להלן ושמור בשם 1_Proton all). אחר כך הכנס לספריה של הפרמטרים החדש והפעל readonly על הקבצים שבה.

- PL1 0 למינימום המותר: 6-, 3- או
- P1 אורך פולס °90 במיקרו-שניות
- CY 12.5
- NS 1
- DS 0
- SI 64k

הכן קובץ פרמטרים 1c_Protonfdec הכן קובץ של פרוטון עם השינוים האלה

- PL12 $\,$ המנחה של פולס פלואור כך שאורך הפולס 90° יהיה 100 מיקרו-שניות של פולס
- PL13 המנחה של פולס פלואור כך שאורך הפולס 90° יהיה 100 מיקרו-שניות

יש להקליד edasp ולשנות את ההגדרות לפי תרשים 37.

frequency	logical channel	amplifier	preamplifier
BF1 400.13 SF01 400.133052 OFS1 3052.19 BF2 376.498366 SF02 376.460716 OFS2 -37660.0	MHz NUC1 MHz F1 FCU1 Hz 1H ¥ MHz NUC2 MHz F2 FCU2 Hz 19F ¥	X 100 W H 50 W H 500 mW	2H 1H X-BB19F_2HS

תרשים 37. הגדרות edasp עבור פרוטון עם הפרת צימוד מפלואור

העתק את הקובץ 1D_H.xwp ל-1D_H.xwp ובטל את ה-1D_H.xwp של Topspin plotting. הכנס עלד, כפי שמפורט בספר Topspin plotting של כפי שמפורט בספר 1D_H.xwp של ברוקר, ושמור. הפעל שוב את ה-1D_H.xwp וברוקר, ושמור. הפעל שוב את ה-1D_H.xwp ו

: הכן ארבע תוכניות מקרו (macros) כלהלן

zgft =			
	zg		
	ft		
zgfp =			
	zg		
	fp		
zgef =			
	zg		
	ef		

zgefp =

zg efp

<u>5. גלאים לא שגרתיים</u>

בנוסף לגלאים השגרתיים קיימים ארבעה גלאים נוספים לצרכים מיוחדים. אם תמצא אחד מגלאים אלא בתוך המגנט תבקש שיחליפו לך אותו :



גלאי המשמש למדידת פלואור 5 mm Dual 19F/1H Z3752/0007 [04] גלאי שם הפרת צימוד מפלואור. עם הפרת צימוד מפלואור. עם הפרת צימוד מפלואור. אם הגלאי הזה לאיסוף ספקטרום פרוטון יש לשנות את p1 ל-6.9.





אלאי 10 mm QNP 1H/15N/13C/31P Z8222/0001 [20] גלאי למדידת $^{31}\mathrm{P}$ ו-1 $^{13}\mathrm{C}$, $^{15}\mathrm{N}$ למדידת למדידת $^{15}\mathrm{N}$ ו-1 $^{15}\mathrm{C}$ למדיד אותם במבחנות בקוטר 5 מיימ.



המשמש 10 mm Multinuclear low freq. Z00411/0004 [22] גלאי (גלאי $^{57}{\rm Fe}$ ולא נעילה. למדידת גרעינים בעלי תדר נמוך מאוד כמו



ליטר לשעה ושהגוף חימום (HEATER) דלוק (תרשים 38).

תרשים 38. יחידת הטמפרטורה בספקטרומטר ה-400 מגהרץ



בטפקטו זמטר ה-300 מגחו אין כל הפקודות בתוכנה זאין צווך לגשונ ליווית הטמפו טורה. השתמש בסביבון (spinner) קרמי עבור טמפרטורות מעל X 310 ואל תשתמש בסביבון קרמי בקירור. סביבון קרמי שביר ויקר. אל תפיל אותו.

Change... גרשים 64) ניתן לשנות את הטמפרטורה בלחיצה Main display (46 בחלון edte) פחלון edte, לשונית
 ניתן לשנות את הטמפרטורה הנמדדת ובשדה Sample temp. רשומה הטמפרטורה הנמדדת ובשדה Target temp.
 453 K הטמפרטורה המבוקשת. ניתן להשתמש בכל טמפרטורה מזה של החדר עד Target temp. כל עוד לא מרתיחים את הממס.

בטמפרטורת החדר ולמעלה מזו מזרנמנס אוויר לתוך הנלאי מתחת המגנט דרך צינור השחור בתרשים 39 ועבור ספקטורמטר ה-500 מגהרץ בתרשים 40

תרשים 39. חיבור האוויר (צינור שחור) לעבודה בטמפרטורת החד וחימום





להשתמש ביחידת קירור. אל תשתמש בו ללא אישור מיוחד.

לקרר, מלא את הדיואר בחנקן נוזלי, הכנס את צינור ההעברה עם הטבעת שלו ולסגור אותו היטב. חבה את החימום ושחרר את צינור האוויר בעזרת הטפסן (תרשים 41).



מקם את צינור הקירור בכיוון פתח האוויר של הגלאי בעזרת המתקן שקשור לרגל המגנט (תרשים

.42) וודא שהוא בדיוק במקום. פתח האוויר מאוד שביר לכן חובה לכוון היטב.

תרשים 41. פתיחת תפסן צינור האוויר.

חבר את הצינור לגלאי וקשור את הצינור עם הרצועות (תרשים 43)

תרשים 43. חיבור צינור הקירור לגלאי



לחץ על כפתור LN₂ ביחידת הטמפרטורה ואחר כך כבה את זרימת האוויר. כוון את זרימת החנקן .48 בעזרת הכפתורים משני הצדדים של הכפתור LN_2 לפי תרשים

בסיום העבודה בקירור יש להפסיק את הקירור (לחץ על כפתור LN2) ואחר כך להפעיל את זרימת האוויר.

לפני שנוגעים בצינור הקירור חמם את הקשר בין צינור הקירור והגלאי עם מייבש שיער עד שהוא מפשיר לגמרי. החיבור מאוד שביר וניסיון לנתק את החיבור ללא חימום עלול לשבור אותו. אחרי שהחיבור הפשיר נתק אותו בעדינות והחזיר את צינור האוויר.



תרשים 46. חלון edte ראשי לבקרת טמפרטורה

Edte	
Main display Monit	oring Corrections Self-tune Ramp Recording Aux. sensors Config. Information
Sample temp.	298.0 K
Target temp.	298.0 K Change
Probe Heater	Off D. 2 % Set max
Rec Off	BVT2000

Edite							
Main display Mo	nitoring	tions Self-tur	e Ramp Reco	ording	ux. sensor:	Config	g. Information
Sample temper	ature						
Sample temp.		298.1	K				
Target temp.		298.0	K Change				
Probe Heater	On		Set max.				
Gas flow		210 17	н 🕞	+			
Cooling	Off	0FF-	Change				
a a a							- ,
פע.פ- Co ושנה את Tar לחץ על בתרשים 48.	C בתחום בין tfig. ללשונית rt limits רת צאה יהיה כמ	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י 99.99. במסגו 97. כך שהתו	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של 99	ון לייציג pre) לסי recisio?- ומק	מגהרץ ניה ק (cision ח ואת Ce מום של 99	ה-500 נותן דַיִ ל-lsius זר מינינ	ספקטרומטר 99.99°C וזה Display un ובר
פּעָפָי- Co ושנה את Tar לחץ על בתרשים 48.	C בתחום בין ללשונית .nfig לעשונית get limits צאה יהיה כמ ק לת צלסיוס	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י 99.99. במסגו 99. כך שהתו Coi במצב סי	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של 99 ולשונית וfig.	נן לייציג pre) לסי Precisio -9.9 ומק edte לון	מגהרץ ניה ק (cision ח ואת Ce מום של 99 אים 48. ח	ה-500 נותן <u>דַי</u> נותן דַיַ ל-1sius זר מינינ תרע	ספקטרומטר 99.99°C וזה Display un ובר change
9.99 ⁻ Co ושנה את Tar לחץ על בתרשים 48. Edte	C בתחום בין ללשונית .nfig לשונית set limits עאה יהיה כמ קלת צלסיוס	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י 99.99. במסגו 99. כך שהתו Coi במצב סי	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של <i>99</i> ו לשונית וfig.	נן לייציג pre) לסי Precisio -9.9 ומק e dte לון	מגהרץ ניה ק (cision זאר Ce אום של 99 אים 48. ח	ה-500 ה נותן דַיִ ל-lsius זר מינינ תרע	ספקטרומטר 99.99°C-י וזה Display un ובר change
פּעָפָי- Co ושנה את Tar לחץ על בתרשים 48. <u>Edte Main display</u>	C בתחום בין ללשונית . fig. ללשונית ירת get limits צאה יהיה כמ ק לת צלסיוס Monitoring Corr	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י 99.99. במסגו 99. כך שהתו Cor במצב סי ections Self-tu	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של <i>99</i> f fig. לשונית ne Ramp Rec	נן לייציג pre) לסי recisio? י.פ- ומק edte לון ording A	מגהרץ ניה ק (cision זא Ce נום של 99 אים 48. ח ux. sensors	ה-500 ה נותן דַיִ ל-sius זר מינינ חר מינינ מרע	ספקטרומטר 99.99°C וזה Display un ובר change.
9.99° ושנה את Co בתרשים Tar בתרשים 48 T ar Edte Main display Target limits	C בתחום בין ללשונית . fig. ללשונית ירת set limits צאה יהיה כמ קלת צלסיוס Monitoring Corr	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י 99.99. במסגו 99. כך שהתו Cor במצב סי ections Self-tu	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של <i>99</i> וfig. לשונית ne Ramp Rec	נן לייציג pre) לסי Precisio -9.9- ומק edte לון ording A	מגהרץ ניה ק (cision זא רפי זא רם אל 99 אים 48. ח ux. sensors	ה-500 נותן דַיָ ור מינינ תרע Config.	ספקטרומטר 99.99°C וזה Display un ובר change.
9.99° ושנה את Co רשנה את Tar בתרשים 48. <u>ד Edte</u> Main display Target limits Sample targe	C בתחום בין ללשונית . ירת get limits צאה יהיה כמ קלת צלסיוס Monitoring Corr t limits -9.99	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י 99.99. במסגו 99. כך שהתו Cor ections Self-tu ections Self-tu	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של 99 וfig. לשונית ne Ramp Rec	נן לייציג pre) לסי Precisio -9.9 ומק edte לון ording A	מגהרץ ניה ק (cision זא Ce נום של 99 אים 48. ח ux. sensors	ה-500 נותן דַי זר מינים תרע Config.	ספקטרומטר 99.99°C וזה Display un change
9.99° ושנה את Co רשנה את Tar בתרשים 48. <u>ד Edte</u> Main display Target limits Sample targe Display Unit	C בתחום בין ללשונית . ידת get limits צאה יהיה כמ קלת צלסיוס Monitoring Corr t limits -9.99	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י יותר. היכנס י 99. כך שהתו Cor במצב סי ections Self-tu	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של <i>99</i> ו לשונית הfig. ne Ramp Rec	נן לייציג pre) לסי recisio י-9. ומק edte לון ording A	מגהרץ ניר ק (cision ק ואת Ce אום של 99 אים 48. ח ux. sensors	ה-500 נותן דַי ל-Isius זר מינינ תרע Config.	ספקטרומטר 99.99°C וזה Display un ובר change.
-9.99° Co ושנה את Tar לחץ על בתרשים 48 בתרשים 48 <u>Edte</u> Main display Target limits Sample targe Display Unit © Celsius (Desimal Pres	C בתחום בין אלשונית fig. ללשונית ידת get limits צאה יהיה כמ קלת צלסיוס Monitoring Corr t limits -9.99 Fahrenheit O	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י יותר. היכנס י 99.92. כך שהתו Cor במצב סי ections Self-tu יC 99.99°C Kelvin	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של <i>99</i> ולשונית fig. הימום ne Ramp Rec	נן לייציג precisio) לסי Precisio -9.1 e dte ו מק ording A	מגהרץ ניה ק (cision ק ואת Ce אום של 99 אים 48. ח ux. sensors	ה-500 נותן דַי ל-Isius זר מינינ תרע Config.	ספקטרומטר 99.99°C וזה Display un ובר change.
99.99° Co רשנה את Tar לחץ על בתרשים 48 בתרשים 48 <u>Edte</u> Main display Target limits Sample targe Display Unit © Celsius (Decimal Pres	C בתחום בין אלשונית fig. ללשונית ידת get limits צאה יהיה כמ קלת צלסיוס Monitoring Corr t limits -9.99 Fahrenheit O ision	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י יותר. היכנס י 99.97. במצב סי ections Self-tu ections Self-tu	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של <i>99</i> ולשונית fig. הימום ne Ramp Rec	נן לייציג pre) לסי Precisio י-9. ומק edte ומק ording A	מגהרץ ניר ק (cision ק ואת Ce אום של 99. אים 48. ח	ה-500 נותן דַי ל-Isius זר מינינ תרע Config.	ספקטרומטר 99.99°C וזה Display un ובר change.
-9.99° Co רשנה את Co לחץ על Tar בתרשים 48 <u>Edte</u> Main display Target limits Sample targe Display Unit © Celsius C Decimal Pres © 9999 O S Sensors	C בתחום בין nfig. ללשונית ידת get limits ידאה יהיה כמ קלת צלסיוס Monitoring Corr t limits -9.99 Fahrenheit ○ Sision 199.9 ⊙ 99.99	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י 99.99. במסגו 99. כך שהתו Cor במצב סי ections Self-tu יC 99.99°C Kelvin	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של <i>99</i> ולשונית חfig. הימום ne Ramp Rec	נן לייציג pre) לסי Precisio ירפ- ומק edte לון ording A	מגהרץ ניה ק (cision ק ואת Ce אום של 99 אים 48. ח ux. sensors	ה-500 נותן דַיַ ל-Isius זר מינינ תרע Config.	ספקטרומטר ספקטרומטר Display un ובר change.
99.99° Co Co Tar לחץ על Edte Main display Target limits Sample targe Display Unit © Celsius C Decimal Prei © 9999 © 9 Sensors © Thermoco	C בתחום בין nfig. ללשונית ידת get limits ידאה יהיה כמ קלת צלסיוס Monitoring Corr Monitoring Corr t limits -9.99 Fahrenheit ○ Sision 199.9 ⊙ 99.99 uple T ○ Therr	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י יותר. היכנס י 99.92 במצב סי Cor במצב סי c 99.99°C Kelvin	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של <i>99</i> ו לשונית חל 1fig. חימו ם תוב מום אל 190 ne Ramp Rec Change	נן לייציג precisio) Precisio edte רמק ording A	מגהרץ ניה ק (cision ק ואת Ce אים 48. ח עים 48. ח עים 85. ח עים 80. ח ט. sensors	ה-500 נותן דַיַ ל-lsius זר מינינ תרע Config.	ספקטרומטר 99.99°Cי Display un ובר change.
-9.99° Co Co Tar tay על Tar target limits Sample target Display Unit © Celsius C Decimal Prei © 9999 O S Sensors © Thermoco	C בתחום בין nfig. ללשונית ידת get limits ידע צאה יהיה כמ קלת צלסיוס Monitoring Corr Monitoring Corr t limits -9.99 Fahrenheit O Slon 199.9 © 99.99 uple T O Therm s	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י יותר. היכנס י יותר. היכנס י רקי יותר. היכנס י רקי לעותר. רקי רקי רקי רקי רקי רקי רקי רקי רקי רקי	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של <i>99</i> ו לשונית חל 1fig. הימום ne Ramp Rec Change	נן לייציג precisio) Precisio edte רמק ording A	מגהרץ ניה ק (cision ק ואת Ce אים 48. ח עים 48. ח עים 85. ח עים 80. ח ט. sensors	ה-500 נותן דַי ל-Isius חר מינים תרי Config.	ספקטרומטר 99.99°Cי Display un ובר change.
-9.99° Co Co Tar tar tar target dash Target limits Sample target Display Unit © Celsius C Decimal Prev © 9999 © S Sensors © Thermoco Save confi	C בתחום בין nfig. ללשונית get limits דר צאה יהיה כמ ק לת צלסיוס Monitoring Corr Monitoring Corr t limits -9.99 Fahrenheit O Salon 199.9 © 99.99 uple T O Therm s guration	ורה בצלסיוס יותר. היכנס י יותר. היכנס י יותר. היכנס י פר: כך שהתו Con במצב סי ections Self-tu rc 99.99°C Kelvin	את הטמפרט פרה עשרונית Decimal F סימום של <i>99</i> הקוונית אל 1fig. הימום הפ Ramp Rec Change Thermocouple E	נן לייציג precisio) Precisio edte רומק ording A	מגהרץ ניה ק (cision ק ואת n נום של 99 גום של 99 עים 48 ח עים 48 ח עים 80 ח עים 800 ס וא 200	ה-500 נותן דַי זר מינים תרע Config.	ספקטרומטר 99.99°Cי Display un ובר change

Eile		_		
Nain display Monitoring Corrections	Self-tune Ramp Recording	Aux. sensors	Config.	Informatio
Target limits				
Sample target limits 150.0 K 453	0 K change			
Display Unit				
○ Celsius ○ Fahrenheit ④ Kelvin				
Decimal Precision				
○ 9999 ⊙ 999.9 ○ 99.99				
Sensors				
⊙ Thermocouple T ○ Thermocouple	K O Thermocouple E O Pt1	00 🔿 Bto 2000		
Miscellaneous				
Save configuration Load	configuration			

- Proportional Band: 63
 - Integral Time: 72
 - Derivative Time: 18

ואחר כך ללחוץ על Apply PID changes. אין צורך לשנות את הפרמטרים בגלל שינוי קטן בטמפרטורה. כאשר מקררים, מומלץ בתחילה להזרים יותר חנקן ממה שרשום עד שמגיעים לטמפרטורה ואז להנמיך. אם הטמפרטורה לא מתייצבת בדיוק של 1K±ניתן להשתמש ב-self-tune (תרשים 51). ולהמתין כמה דקות עד שהיחידה מכיילת את עצמו. אם הטמפרטורה עדיין לא התייצבה יש דליפה או אין מספיק זרם אוויר או חנקן.



תרשים 50. פרמטרים לבקרת טמפרטורה בספקטרומטר ה-400 מגהרץ







Main display Monitoring Co	rrections Self-tune	Ramp Recordin	g Aux. sensors	Config. Infor	mation
○ Adaptative tune					
Set cutback					
Self-tune					
Self-tune target temp :	298.00				
Self-tune max power (%):	10.00				
Proportional Band :	43.40				
Integral Time :	140.00				
Derivative Time :	23.40				
Apply PID changes	Reload PID values				
Start self-tun	e				
Rec Off	BVT2	000			
	ורת החדר הם	ם של טמפרט	ץ הפרמטרי	<i>ז</i> -500 מגהו	מטר ו
			Proportio	nal Band:	63.7
			Inte	egral Time	e: 84.4
			Deriva	ative Time	e: 13.0
י הרשיה 52 (רמו שמשו	ירים בערד לפי	יוע את הפרמי	זרות יש לקו	ירטורוח אר	ירכומי
					_,

תרשים 51. חלון edte לשונית Self-tune לכיול יחידת הטמפרטורה





כאשר הטמפרטורה קרובה לזה של החדר דיוקה הוא כמעלה. אם ברצונך לדייק יותר יש לכייל את הטמפרטורה כמפורט בפרק 8.

<u>8. כיול הטמפרטורה</u>

כאשר הטמפרטורה קרובה לזה של החדר דיוקה הוא כמעלה. הדיוק מתדרדר ככל שמרחיקים מטמפרטורת החדר. אם ברצונך לדייק יותר יש לכייל את הטמפרטורה על ידי שימוש ב-MeOH או CD₃OD לטמפרטורת החדר או נמוכה יותר או ב- D₂O קרוב לטמפרטורות החדר או גליקול קרוב או גבוהה מטמפרטורת החדר. ניתן לעשות את הכיול גם לאחר האיסוף.

. אם משתמשים ב- CD_3OD או ב- D_2O האיסוף כרגיל

אם מתמשים ב-MeOH או גליקול בטל את הנעילה – לחץ על LOCK בלוח הקרה או MeOH במסגרת SWEEP במסגרת הסריקה – SWEEP במסגרת הסריקה הUOCK במסגרת SWEEP נדלקת ולבטל את הסריקה בלחיצה על SWEEP בלוח הבקרה או On-Off במסגרת בלחיצה על בחלון sweep.

.re meoh קרא את הקובץ המתנול בהקלדת

אם הקובץ לא קיים תהיה הודעת שגיאה Data set does not exist ותצטרך ליצור אותו על ידי הקלדת edc. בתפריט (תרשים 10) שיופיע שנה את NAME ל-1, PROCNO ל-1 ו-Experiment ל-1 לחץ על SAVE והחלון יעלם. הקלד 10 p1 60 ואחר כך 64 rg 12. ואז הקובץ מוכן.

קלקל את הכוונון על ידי סיבוב שלושה סיבובים את בורג TUNING (סימן T, תרשים 24). מומלץ לזכור את כיוון הסיבוב על מנת שתוכל לתקן אחר כך.

- בספקטרומטר ה-500 מגהרץ הקלד atmm המתן עד שיתחיל wobb ולחץ שש פעמים על >>>.
- להחזיר את הכיוונון אחר כך יש להקליד atma. ביציאה תישאל האם ברצונך לשמור. לחץ על
- Cancel

אסוף ספקטרום ה-NMR של מתנול או גליקול בהקלדת zgfp. יש לתקן את הפאזה כמפורט בפרק אסוף ספקטרום ה-NMR של מתנול או גליקול בהקלדת $(\Delta\delta)$ בין שני הפיקים העיקריים (תרשים 54). המדד ליציבות הטמפרטורה הוא הדירות (חזרה) של ההפרש עד לדיוק של 0.001ppm לכן

מבצעים את המדידה שוב ושוב עד שההפרש בין שני הפיקים חוזר על עצמו בדיוק של מבצעים את המדידה שוב ושוב עד שההפרש בין שני הפיקים חוזר על עצמו בדיוק של 0.001 ppm . ס.ס.ס. בדרך כלל הוא מתייצב אחרי 10 דקות עד רבע שעה. אם הוא לא מתייצב, תבדוק את מערכת הטמפרטורה (פרק 7).

חשב את הטמפרטורה, לפי המשוואה המתאימה למטה כמו זה של מתנול שבתרשים 54 או Start > NMRThermometer > NMRThermometer בתוכנה (תרשים 55) בהקלת



תרשים 55. תוכנה לחישוב הטמפרטורה

 תמ"ג	תרמומטר	
שפה יציאה עברית גרסה 2.3	ОН	הכנס היסטים כימיים CH3 או הפרש/ppm
		תקן
זכויות שמורות לרוי הופמן 2007-12	ד ו רים רים	מתנול ממתין לפרמטרים כש

9. קשיים בנעילה ואיסוף ללא נעילה

ייתכן שהנעילה תיכשל כאשר יש תערובת ממסים, הסיגנל חלש או ריבוי סיגנלים בספקטרום LOCK ON/OFF הדוטרים כמו ב-THF- d_8 ויש לשחרר את הנעילה על ידי לחיצה על DMF- d_7 -ו בלוח הבקרה ולנעול שוב ידנית.

א. שיפור יציבות הנעילה

ספקטרום עם רגישות גבוה רגיש מיוחד ליציבות הנעילה. ניתן לשפר את היציבות בשינוי פרמטרים של הנעילה. עם הנעילה עולה ויורת בצורה של גלים יש להוריד את כוח הנעילה (LOCK POWER) ב-6 דציבלים. אם הנעילה שטוחה, שים לב לגובה הנעילה, העלה את כוח הנעילה ב-6 דציבלים, רשום את ה-LOCK GAIN והורד אותו עד שרמת הנעילה מגיע למה שהיה. אם הירידה ב-LOCK GAIN הרבה פחות מ-6 דציבלים החזר את כוח הנעילה לקדמותו. המשך עד שמוצאים את כוח הנעילה המיטבי. הקלד loopadj2 והמתן לסיום הפעולה. כך הנעילה תהיה יציבה יותר.

ב. תהליך הנעילה הידנית

מציאת השדה : בלוח הבקרה (תרשים 15, 16, לחיצה על כפתור Field בחלון הקטן יופיע הערך הנוכחי של השדה על ידי הגלגל מחפשים את הסיגנל וכאשר רואים סיגנל המזכיר פרפר בעל שתי כנפיים של ה-lock מביאים את הפרפר למרכז המסך. אם משתמשים בחלון bsmsdisp (תרשים 12) יש לפתוח את הלשונית Lock (תרשים 56). שם ניתן לשנות את הערך של Field. לעיתים יהיו שני פרפרים כי לממס, כמו CD₃OD, יש שני דוטריומים שונים. אז כדאי לבחור את הפרפר היותר גדול ואם הם באותו גובה הימין ביותר.

BSMS Control Suite
Main Lock Sample & Level Shim Autoshim Service
AUTO
Phase Power Gain Lock
LOCK
Lock Field Drift Phase
Power Gain DC Shift
LOOP
Gain Time Filter
-SWEEP
On-Off Ampl Rate
Previous Actual
Absolute Step +
Difference Step -
Stepsize 1 10 100 1e3 1e4
Sample: down missing up

תרשים 56. החלון bsmsdisp, לשונית Lock לצורך פעולות מתקדמות בנעילה

לחץ על lock (במסגרת LOCK) והפרפר אמור להיעלם ויופיע קו ישר.

לחץ על lock gain בלוח הבקרה אן Gain במסגרת LOCK ב-bsmsdisp להגדיל את הערך שמופיע בחלון הקטן עד שהרמה גבוה אבל לא למעלה לגמרי.

אם הסיגנל מופיע כקו ישר בקצה העליון של החלון צריך להוריד את lock gain עד שרואים את הסיגנל בחלק העליון של החלון עם הרעש האופייני לסיגנל כזה.

ג. ערכים מתאימים לסיגנל ה-lock

שינוי הערכים מתבצע על ידי לחיצה על הכפתור המתאים שינויו עד להגעה לערך מתאים.

FIELD- (במסגרת LOCK) מיקום השדה המגנטי, משתנה מממס לממס, לדוגמא עבור כלורופורם בספקטרומטר ה-400 מגהרץ השדה הוא כ-2750 ובספקטרומטר ה-500 מגהרץ כ-1000.

שמש להרחבת -bsmsdisp בחלון בסקגרת במסגרת במסגרת SWEEP בחלון ששמש להרחבת SWEEP הסיגנל בדרך כלל 2.0 כשצריך לחפש את השדה כדאי לבחור ערך של 10 וכדי להפריד בין הסיגנלים קרובים של דוטריום לדוגמה ב-DMF- d_7 ו-ניטרובנון- d_5 יש להוריד אותו עד כדי .0.1

SWEEP RATE בלוח הבקרה או SWEEP במסגרת SWEEP בחלון SWEEP בדרך כלל SWEEP.

אתקן את - bsmsdisp בחלון LOCK במסגרת Phase בחלון bsmsdisp - מתקן את הסימטריה של הסיגנל. היא בדרך כלל כ-280 בספקטרומטר ה-400 מגהרץ וכ-50 בספקטרומטר ה-500 מגהרץ. אם שתי הכנפיים של הפרפר לא סימטריות צריך לשנות את הערך עד שגובה הכנפיים יהיה זהה.

- תלוי ממס - תלוי שראות בחלון בלוח הבקרה או Power במסגרת LOCK בחלון bsmsdisp - תלוי ממס - תלוי ממס ככל שיש יותר דוטריום במולקולות של הממס הערך נמוך יותר. ישנם ממסים שהסיגנל לאחר הנעילה עלול להיות לא יציב ומתנודד כמו גל. לתופעה זו קוראים רוויון. במצב זה צריך הנעילה עלול להיות לא יציב ומתנודד כמו גל. אתופעה זו קוראים רוויון. במצב זה צריך הכמסים את ערך ה-Lock Power עד שהסיגנל מתייצב ואז לרדת עוד חמש יחידות. (ממסים בהם הנעילה ענון את ערך ה-bsmsdisp במסינת לתופעה זו קוראים רוויון. במצב זה בריך הבעילה עלול להיות להופעי שהסיגנל מתייצב ואז לרדת עוד חמש יחידות. המסים בהם הנעילה ענולה עוד המסים שהסיגנל מתייצב ואז לרדת עוד המש יחידות. (ממסים בהם הנעילה עוד להופעיר ל- d_1 , אצטון ל- d_1 ואצטוניטריל- d_2 .)

שולט בהגברה של - bsmsdisp בלוח הבקרה או Gain במסגרת LOCK בחלון LOCK GAIN - שולט בהגברה של Dock GAIN משתנה על פי הצורך. בדרך כלל מגדילים את ערכו עד שהסיגנל מופיע בחלק העליון של החלון.

ד. איסוף ללא נעילה

אם בדוגמה יש פחות מכ-2% ממס מותמר בדוטריום או שהדוגמה אניזוטרופי (שכיח בגבישים נוזליים) אי אפשר לנעול את השדה. לדוגמה רגילה (איזיטרופי) במידה שזה לא מפריע למדידה ניתן להוסיף כ-10% ממס מותמר בדוטריום בעל מספר גדול של גרעיני מפריע למדידה ניתן להוסיף כ-10% ממס מותמר בדוטריום בעל מספר גדול של גרעיני דיטריום כמו אצטון d_6 , d_6 , d_6 , d_6 , d_6 , d_6 , d_6 אבל לפחות ממס במו אצטון d_6 , d_6 , d_6 , d_6 , d_6 , d_6 אבל לפחות ממס במו אצטון 2% להפריע לניסוי וקיים ערוץ BB או אפילו DMSO- d_6 , d_6 אבל לפחות 2% בלי להפריע לניסוי וקיים ערוץ BB בגלאי, יש לכוון את ערוץ BB של הגלאי אבל לפחות 2% בלי להפריע לניסוי וקיים ערוץ BB בגלאי, יש לכוון את ערוץ BB של הגלאי לדוטריום בעזרת הגלשנים כמפורט במדריך "מדידת ספקטרום MMR של פחמן וגרעינים אחרים (לא פרוטון)" ואחר כך לחבר את כבל הדוטריום (2H) לערוץ BB של הגלאי. (בסיום של העבודה יש להחזיר את הכבלים לקדמותם - 2H ל-2H ו-BB ל-BB של הגלאי. של העבודה יש להחזיר את הכבלים לקדמותם - 2H ל-2H ל-2H ל-3B. שנה את הכיוונון של ערוץ BB מדוטריום. כך ניתן להריץ את הניסוי הבא עם נעילה רגילה.

אם אי אפשר לנעול את השדה האיסוף שונה קצת מהרגיל. עדיף לקחת דוגמה אחרת בממס דוטריום דומה ולעשות את כל ההכנות לאיסוף : נעילה, כוונון ו-shimming. אם אי אפשר יש לתת את הפקודה לנעול על ממס דוטריום דומה לדוגמה שלך ואחרי שהנעילה נכשלה, בטל את הנעילה – LOCK על ממס דוטריום דומה לדוגמה שלך ואחרי שהנעילה נכשלה, בטל את הנעילה – LOCK LOCK במסגרת Sweep בחלון להמתין כמה שניות עד שנורית הסריקה – Sweep נדלקת ולבטל את הסריקה – On-Off SWEEP במסגרת SWEEP. הקלד Sweef.

כוונן את הגלאי ובצע rga. לתקן את אחידות השדה משתמשים בפקודת gs. ומתקנים את ה-fid והספקטרום בצורה אינטראקטיבית בזמן אמת. תחילה אוספים ספקטרום ראשוני ומתקנים את הפאזה ואחר כך מקלידים gs (תרשים 57).



shimming תרשים 57. fid בשדה מגנטי לא אחידה שנדרש

ניתן לתקן את ה-Z shims עם סיבוב ואת ה-shims המורכבים מ-X ו-Y ללא סיבוב כדי לשפר את ה-fid כך שהדעיכה תהיה איטית יותר וחד-מערכי (monoexponential) (תרשים 58). אם הספקרטום כולל מולטיפלט חזק פעימות יופיעו ב-fid



shimming תרשים fid .58 בשדה אחידה אחרי

כדי לתקן את Z² קל יותר להשתמש בספקטרום בזמן אמת. לחץ על ללא תיקון פאזה. לחץ על ללא תיקון פאזה. לחץ על שומניע החלון בתרשים 59. שנה את Window function: ללא תיקון פאזה. לחץ על חספקטרום יופיע כמו בתרשים 60.

Configure realtime ft					
Configure properties of curr You can also set these prop processing parameters of th	rent realtime ft display. perties in the his dataset.				
Window function:	em	*			
Phase correction mode:	no	*			
Baseline correction mode:	no				
<u>o</u> k (pk mc				

תרשים 59. חלון פרמטרים להופעת ספקטרום בזמן אמת

shimming תרשים 60. ספקטרום בזמן אמת בשדה מגנטי לא אחידה שנדרש





shimming תרשים 61. ספקטרום בזמן אמת בשדה אחיד אחרי

תקן את צורת הסיגנל לפי תרשים 29 ומקרא של תרשים 60 יש לתקן את ${
m Z}^2$ כדי

שהספקטרום יופיע כמו בתרשים 61. יש לחזור ל-fid בלחיצה על בשנה ולהמשיך את הshimming עד שגם הספקטרום וה-fid נראים תקינים. לצאת מה-gs הקלד stop. איסוף הסופי וכן כל השלבים בהמשך זהים לאלה עם נעילה. לחזור למדידה עם נעילה יש לקרוא פרמטרים חדשים ולהקליד ii או להקליד locnuc 2h. אחר כך לחץ על SWEEP בלוח הבקרה On-Off) במסגרת SWEEP בחלון לשנית.

10. התאמת תחום הספקטרום וזמן האיסוף

תחום בספקטרום ברירת המחדל הוא בין ppm -4 ו-16 ppm. במקרים נדירים מופיע סיגנלים מחוץ לתחום הזה. ייתכן סיגנלים עד כ-22 ppm 22 באלדהידים, אנולים קרבוקסיליים ופרוטונים מסביב למקרוסייקל. ייתכנו סיגנלים בהיסט כימי נמוך עד כ-20 ppm -20 בהידרידים של מתכות תרכובות אורגניות-מתכמיות ופרוטוים בתוך או מעל פני מקרוסייקל. סיגנלים של חומרים פרמגנטיים יכולים להופיע במרחק של עשרות או מאות ppm מהתחום הרגיל. מאידך חומרים ניתן לצמצם את התחום אם כל הסיגנלים נמצאים בתחום קטן ורוצים לתקן קיטוע ה-fid (תרשים 59). אם יש חשש שקיימים סיגנלים מחוץ לתחום ניתן להרחיב את התחום. שנה את סוף

$$o1p = (\delta_{max} + \delta_{min}) / 2$$

: ואת sw לרוחב התחום כך ש

$$sw = \delta_{max} - \delta_{min}$$

לחילופין ניתן להרחיב את הספקטרום לתחום הנדרש וללחוץ על 🛃. עם סיום התאמת החילופין ניתן להרחיב את הספקטרום לתחום הנדרש וללחוץ על גם סיום התאמת התחום אפשר להתאים את אורך האיסוף בשינוי הפרמטרים td ו-3. בצע איסוף אחד ותסתכל ב-fid והספקטרום. אם ה-fid דועך לרעש בחצי הראשון של האיסוף ניתן להוריד את td ואסתכל ב-fid קטוע או אם יש צלצול בספקטרום (תרשים 62) יש להגדיל את td ואת si. אם ה-si. אם יש צלצול בספקטרום (תרשים 26) יש להגדיל את si. או si.



יש לשמור על ערך td כחזקות של שניים ו-si כוא כפול שניים. ניתן להשתמש באות k ככפל של 1024. לכן אם td שווא 64k זאת אומרת שהוא שווא 65536 ויש להגדיר את si כ-128k או 131072. מסתכלים ב-fid בחלון איסוף או בלשונית fid של חלון הספקטרום. אם ה-fid לא דועך לרעש עד סוף האיסוף יש להכפיל את td ואת si ואילו אם ה-fid דועך לרעש לפני חצי האיסוף יש לחצות את td ואת si. אין להגדיל את td מעבר ל-1024 או להקטין אותו מתחת ל-256.

11. אפודיזציה (פונקציות חלון) להגברת רגישות או הפרדה

לשיפור הרגישות הגדר את lb לכמה שאתה רוצה להרחיב בהרצים את הסיגנלים. יש לבחור ערך של רוחב הסיגנל הגדר את lb של רוחב הסיגנל, ככל שה-lb גדול יותר, הרגישות גבוהה יותר אבל ההפרדה פחותה יותר. הקלד efp לקבל את התוצאות. ראה <u>http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/hebrew/techniques/1d/1d.html</u>.

לשיפור ההפרדה הגדיר את lb למספר שלילי אך לא גדול יותר מרוחב הסיגנל ללא פונקציית חלון ואת gb למספר חיובי, 0.5 או פחות. עד לגבולות אלה, ככל ש-lb גדול (יותר שלילי) ו-gb גדול יותר (יותר חיובי) כך ההפרדה טובה יותר והרגישות פחותה יותר. הקלד gfp לקבל את התוצאות.

פקודות הכוללות אפודיזציה למדידה ואיסוף הספקטרום מופיעות בטבלה 1 להלן. הפקודה למדידה ולעיבוד רגיל של ספקטרום פרוטון היא zgfp אך רצוי להכיר את היתר בטבלה 1 כדי להשתמש בפונקצית חלון.

סבלוי ד. פקון וונ לויונמו ונ פון יוי				
	משמעות	פקודה		
	איסוף	zg		
	הגברת רגישות	em		
	התמרת פוריה	ft		
	תיקון פאזה	pk		
	zg;ft	zgft		

zg;ft;pk	zgfp
zg;em;ft	zgef
zg;em;ft;pk	zgefp

12. התאמת פרמטרים באיסוף למיטוב (optimization) הרגישות

אם הרגישות נמוכה מדי למרות מספר איסופים - ns גבוה ניתן לשפר קצת את הרגישות. מדוד את רוחב הפולס (ראה פרק 62) של סיגנלים בחומר ותנאים דומים. רוחב הפולס (ראה פרק 63) של סיגנלים בחומר ותנאים דומים. הקלד p1 ב0.189 \times p360° + 0.65 כך ש-6.65 כך ש-1.44d7 שיווית הפולס היא מו ל ל-1.44d7 את 1 ל-1.44d7 שיווית הפולס היא מו ל ליה מריק ליה שיווית הפולס היא מו ל שיווית הפולס היא מו ל ליה שיווית הפולס היא מו ליה שיווית הפולס היא מו ל שיווית הפולס היא מו ליה שיווית הפולס היא מו ל שיווית הפולס היא מו ליה שיווית הפולס היא מו ליה שיווית הפולס היא מו ל ליה שיווית היווית היוווית היווית היוויית היווית היווית היוויית היווויית היוויית היוויית

$p1 = 0.189 imes p_{360^\circ} + 0.13$ 500- בספקטרומטר ה

לדוגמה, אם 4 = 3.972 אם $T_1 = 5.76$ אז d7 = 4 אז $d1 = (1.44 \times 4 - 3.972)$ s = (5.76 - 3.972) s ≈ 1.79 s אם $1.79 = 0.189 \times 20 + 0.65 = 4.43$ אם $p_{360^\circ} = 20$

<u>T1 - אורכי. 13</u> מדידת זמן הרלקסציה האורכי

שיטות המדידה זו של זמן הרלקסציה (הרפיה) האורכית T_1 מספיק מדויקות לצורך אינטגרציה שיטות המדידה זו של זמן הרלקסציה (הרפיה) האורכית מדייקים כל כך ל T_1 . למידיות מדויקת ומיטוב של רגישות. שיטות אלה הן לא נותנות ערכים מדייקים כל כך ל T_1 . למידיות מדויקות יותר ראה המדריך "מדידת רלקסציה (תפוגה)" או http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/other/t1t2/t1t2.html#t1

א. שיטת היפוך התאוששות

השיטה היפוך התאוששות (inversion-recovery) מתאימה לזמני רלקסציה עד כ-10 שניות אם יש מספיק רגישות לראות ספקטרום טוב בפולס אחד.

.6 כייל את רוחב הפולס ושנה את p1 לרוחב של 90°, ראה פרק

.ns 1-ו ds 0 הקליד

אוסף ספקטרום רגיל ותקן את הפאזה.

.pulprog t1ir1d יש להקליד

את הניחוש הראשון ל-T_lln2 (דהיינו $0.69T_1$) בשניות. אם אין לך ניחוש, מכניסים לערך לת הניחוש הראשון ל-T_lln2 התחיל משנייה אחת.

.zgfp אסוף ספקטרום בהקלדת

.d7 אם הסיגנל הנמדד שלילי, יש להגדיל את d7 ואם הוא חיובי יש להקטין את

.
יש להמתין לפחות 5 פעמים (ל T_1 פעמים 5) בין איסוף לאיסוף.

חוזרים על הניסוי עד שמוצאים את הערך d7 שנותן את כל הסיגנלים שצריכים להיות כמותיים (בדרך כלל כולם חוץ מהממס) חיוביים ואחד מהם קרוב לגובה אפס. זה נותן את ה-T₁ הארוך ביותר מתוך הסיגנלים שאתה מעוניין בם. (אם אתה מעוניין בסיגנל ספציפית יש לכוון את d7 כדי שגובהו יהיה קרוב לאפס.)

 $T_1 = d7/ln2 = 1.44d7$: מחשבים את זמן הרלקסציה

ב. שיטת DESPOT

pulprog כאשר הDESPOT. שנה את הרגישות נמוכה עדיף להשתמש ב-DESPOT. שנה את ד T_1 כאשר ל-1 ארוך מ-10 שניות או הרגישות ל-2 ארוך מוכה את ל-1+[$5T_{1max}/(aq+d1)$]+1. אסוף את ל-2 גרשום את הפרמטרים ($p1 = p_{360} / 4 + 0.12$ ב-200, $p1 = p_{360} / 4 + 0.12$ פתח הספקטרום אם רוחב פולס של 90° ($p1 = p_{360} / 4 + 0.12$)

,500-עוד קובץ עם אותו פרמטרים ושנה את רוחב הפולס ל- $p1=p_{360^\circ}$ / 8+0.7 ($p1=p_{360^\circ}$ / 8+0.7), הרץ את שני הספקטרומים. ($p1=p_{360^\circ}$ / 8+0.14

מהספקטרום השני לחץ על 🏪 על מנת לפתוח תצוגה של יותר מספקטרום אחד. אם מופיע

ספקטרומים נוספים בחר אותם בחלון השמאלי ובטל אותם בלחיצה על 🇯 . הוסף את הספקטרומים נוספים בחר אותם בחלון השמאלי. התאם את גובה

הסיגנל שאתה מעוניין בו בגרירת העכבר למעלה ולמתה על \clubsuit . רשום את המספר שמופיע בצד T1 הסיגנל שאתה ליד המילה . שמאל למעלה ליד המילה .Scale מחשבים את T1 כך.

 $T_1 = (aq + d1)/ln[1/(1-scale/\sqrt{2})]$

לחץ על 📕 כדי לחזור לחלון הרגיל של הספקטרום.

14. היסטים כימיים של ממסים לצורך כיול

.http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/hebrew/whatisnmr/chemshift.html ראה

.(24.85°C) 29	פנימי ב-8 K	ם ביחס ל-TMS	של ממס דוטרי	היסטים כימיים בפרוטו	טבלה 2.
---------------	-------------	--------------	--------------	----------------------	---------

שם הממס	נוסחת הממס	היסטים כימיים/ppm
d_6 -אצטון	(CD ₃) ₂ CO	2.053
d_3 -אצטוניטריל	CD ₃ CN	1.940
d_6 -בנזין	C_6D_6	7.16
דוטריום אוקסיד	D_2O	*4.81
$\mathrm{D}_{2}\mathrm{O}$ -דוטריום כלוריד (1M) ב-	DCl	*5.17
$DMF-d_7$	(CD ₃) ₂ NCHO	8.025 ,2.915 ,2.744
$DMSO-d_6$	(CD ₃) ₂ SO	2.504
d_2 -דיכלורומתן	CD_2Cl_2	5.279
d_4 -חומצה אצטית	CD ₃ COOD	*10.60 ,1.899
d-חומצה טריפלואורואצטית	CF ₃ COOD	*10.98
d_2 -חומצה פורמית	DCOOD	*10.241 ,8.309
כלורופורם- <i>d</i>	CDCl ₃	7.261
d_4 -מתנול	CD ₃ OD	*4.877 ,3.312
d_5 -ניטרובנזן	$C_6D_5NO_2$	8.120 ,7.671 ,7.503
${ m D}_2{ m O}$ נתרן דוטרוקסיד (1M) ב-	NaOD	*4.97
d_8 -טולואן	C_7D_8	7.10 ,7.01 ,6.97 ,2.08
$THF-d_8$	C_4D_8O	3.574 ,1.721

*היסט הכימי של הסיגנל משתנה הרבה עם טמפרטורה ולכן לא מדויק לכיול היסט כימי.

<u>15. איסוף כמותי מדויק</u>

ניתן לדייק באינטגרציה עד לדיוק של אחוז אחד באיסוף ספקטרום כמותי. תחילה יש למדוד את זמן הרלקסציה האורכית, T_1 (ראה פרק 13).

יש לשנות את ns ו-ns ולרשום את הערך. יש לשנות יש לשנות את ns ולרשום את הערך. יש לשנות יש לשנות את ns ולרשום את הערך. יש לשנות יש לשנות את 1 ל- $5T_1$ -aq (או $5T_1$ -aq (או 15-2 להגדיל) את 1 ל- $5T_1$ -aq שניות. לדוגמה, אם 1 אם 1 אז 1 ל-1 אז 1 אם 1 אז 1 ל-1 אז אז 1 ל-1

 $d1 = (7.21 \times 4 - 3.972) s = (5 \times 5.76 - 3.972) s \approx 24.8 s$

להקליד rga ולהמתין עד שהוא מסיים. ייתכן שייקח דקה או יותר. לחזור על האיסוף שעשוי להיות ארוך מהרגיל.

16. סימון סיגנלים ידני

הפקודה pp מבצע סימון סיגנלים אוטומטית. ניתן לשנות את ההגדרות MAXI ,MI ו-PC. הסימון האוטומטי יבחר סיגנלים בין הגובה MI ו-MAXI כאשר הגובה שלו ביחס לשפלים הקרובים מעל PC כפול הרעש. גובה הרעש חושב באופן אוטומטית. ניתן להגדיל את PC כדי להפחית את מספר הסיגנלים או להפחית את PC כדי להגדיל את מספר הסיגנלים.

ניתן לשנות את הסימון באופן ידני כדלהלן. הקלד pp. או לחץ על 1. חלון של סימון סיגנלים ייפתח. יש לסמן אזור עם 🔫 ולגרור את העכבר על הספקטרום (תרשים 63). אם ברצונך להגבל את מספר הסיגנלים יש לעצור את הסימון מעל קו הבסיס. 🌂 מבטל אזור וסיגנלים מסומנים. 1. מאפשר סימון ידני. 🛣 מבטל את הסימון. בסיום סימון הסיגנלים לחץ על 🗣 כדי לשמור (או על 4 כדי לבטל). החלון כמו בתרשים 63 בתהליך סימון הסיגנלים ידני.

תרשים 63. בחירה ידנית של אזורים לסימון סיגנלים



17. איסוף פרוטון עם הפרת צימוד מפלואור

להריץ ספקטרום פרוטון בהפרת צימוד מפלואור יש להריץ כמו ספקטרום פרוטון רגיל עם השינויים האלה.

אי אפשר להפר צימוד של פלואור בספקטרומטר ה-200 מגהרץ.

אי אפשר להפר צימוד של פלואור בספקטרומטר ה-500 מגהרץ.

השתמש רק בגלאי [04] 5 mm Dual 19F/1H Z3752/0007 (04 (ראה פרק 5), הכנס את המסנן rsh dualf בפקודת shims.



תרשים 64. מסנן עצירת דוטריום מחובר לערוץ X בקדמי-המגבר

שנה את הפרמטר p1 ל-6.9 והרץ ספקטרום פרוטון רגיל (ראה פרק 3). אחר כך הרץ ספקטרום של p1 לאה המדריך מדידת ספקטרום NMR של פחמן וגרעינים אחרים (לא פרוטון)) עם

הפרמטר p1 שווה ל-13. בספקטרום של פלואור לחץ על 🗲 , שים את הסמן באמצע הסיגנלים ורשום את התדר.

כיוונון הפרוטון ופלואור נעשה בברגים אשר מתחת הגלאי (תרשים 65).



תרשים 65. בורגי הכוונון מתחת לגלאי פרוטון פלואור

ברגים כחולים לכיוונון פלואור צור קובץ עם הפרמטרים 1c_Protonfdec בשדה Experiment (ראה פרק 3, ב׳). שנה את הפרמטר sfo2 לתדר שרשמת. הרץ ועבד את הספקטרום כמו לפרוטון רגיל.

18. איסוף פרוטון עם הפרת צימוד מגרעינים אחרים

ניתן להפר צימוד בספקטרום פרוטון מפרוטון מגרעינים אחרים כמו זרחן. עדיף להשתמש בגלאי BBI אבל ניתן להשתמש בגלאי

רק בספקטרומטר ה-500 מגהרץ ורק בגלאי BBO ניתן גם להפר צימוד מרודיום. הרץ ספקטרום של פרוטון רגיל כמפורט בפרק 3. אם לא ידוע התחום של היסט הכימי של הגרעין עבור הפרת צימוד הרץ את הספקטרום עבור הגרעין הצמוד (ראה המדריך מדידת ספקטרום עבור הפרת צימוד הרץ את הספקטרום (לא פרוטון)) או כאשר חסר רגישות את ההתאמה בין גרעינית : NMR של פחמן וגרעינים אחרים (לא פרוטון)) או כאשר חסר רגישות את ההתאמה בין גרעינית HMBC

החד מימדי של הגרעין הצמוד לחץ על 🍾 בספקטרום ההוא, שים את הסמן באמצע הסיגנלים. ורשום את התדר.

. הכנס את המסנן עצירת דוטריום בערוץ BB (תרשים 63).

טבלה 3. פרמטרים להפרת צימוד של גרעינים אחרים מפרטונ							
<i>pl12 BBO</i> 500	pl12 BBI 500	pl12 BBO 400	pl12 BBI 400	שם הפרמטרים	הגרעין הצמוד		
-1.1	-7.7	19.6	10.1	1e_Protonpdec	³¹ P זרחן,		
-4				1f_Protonrhdec	¹⁰³ Rh רודיום,		

פתח קובץ עם הפרמטרים לפי טבלה 3. אם לא כיוונת את ערוץ ה-BB כבר כוננן אותו עכשיו לפי ההוראות במדריך מדידת ספקטרום NMR של פחמן וגרעינים אחרים (לא פרוטון) פרק 1, ב׳. אם מדת ההוראות במדריך מדידת ספקטרום חד מימדי של הגרעין הצמוד הכנס את התדר מדדת את תדר אמצע הסיגנלים מתוך ספקטרום חד מימדי של הגרעין הצמוד הכנס את התדר מדדת את תדר אמצע הסיגנלים מתוך ספקטרום חד מימדי של הגרעין הצמוד הכנס את התדר מדדת את תדר מדע הסיגנלים מתוך ספקטרום חד מימדי של הגרעין הצמוד הכנס את התדר מדדת את תדר מדדת את תדר מפון ספקטרום חד מימדי של הגרעין הצמוד הכנס את התדר מדדת לערך sfo2. אחרת שנה את Sfo2 ל-sfo2 ל-sfo2 (1 + 10⁻⁶ ל_x) טבלה 3 ו-sfo2 לערך מדידת ספקטרום אחרים (לא פרוטון) טבלה 3 ו-sfo2 של מדידת ספקטרום של מרכז הסיגנלים של הגרעין הצמוד. לדוגמה אם זרחן הוא הגרעין הצמוד והיסט הכימי של מרכז הספקטרום 20 ppm

$$sfo2 = sf \times \Xi_X(1 + 10^{-6}\delta_X)$$

 $= 400.13 \times 0.40480742(1 + 10^{-6} \times 20)$

= 161.9788325

אם משתמשים בגלאי BBO (למעט להפרת צימוד של רודיום) יש לשנות את ערך 112 לפי טבלה

<i>د</i> .
בספקטרומטר ה-500 מגהרץ כאשר משתמשים בהפרת צימוד בטמפרטורה קרוב לזה של החדר
שיש להגדיל את זרימת האוויר ל-535 ליטר לשעה ולשנות את הפרמטרים (proportional band,
_ integral time, ו-derivative time, ו-derivative time) של יחידת הטמפרטורה לפי קווים המקווקווים בתרשים 49.
ייתכן שבכל זאת הדוגמה תתחמם ותאלץ להעלות את הטמפרטורה עד חמש מעלות או לחבר את 📃
הקירור.

הרץ ועבד את הספקטרום כמו לפרוטון רגיל.

19. העברת קבצים מהספקטרומטרים למחשבים אחרים

.nmrdisk.ch.huji.ac.il יש לבקש חשבון בשרת הגיבוי של המעבדה הנקרא בשם

הקבצים שעל הספקטרומים ה-200 וה-400 מגהרץ נמצאים בספרייה

כ:\Bruker\TOPSPIN1.3\data\username\nmr ה-500 מגהרץ בספרייה c:\Bruker\TOPSPIN1.3\data\username המומלצת \Bruker\TOPSPIN\data\username בים מגובים מדי לילה לספריה

... Public/*spectrometername*/Bruker הוא the400, the200 הוא spectrometername הוא Public/*spectrometername*/Bruker... nmrdisk.ch.huji.ac.il במחשב השרת (the500

במחשב האישי שלך ניתן להתקין TOPSPIN כמפורט בפרק 20. ספריית ברירת המחדל לקבצי התמייג במחשב שלך היתן להשתמש בכל c:\Bruker\TOPSPIN\data\username\nmr אד ניתן להשתמש בכל ספרייה אחרת בצורה homedirectory\data\username\nmr ולהעביר את קבצי התמייג שלך לשם.

כדי להעביר קבצים למחשב שלך עליך להשתמש בלקוח ftp: או הלקוח על בסיס מונחה פקודות FileZilla כדי להעביר קבצים למחשב שלך עליך להשתמש בלקוח ftp על בסיס מנשק משתמש גרפי כמו FileZilla שבא עם חלונות או נוח יותר להשתמש בלקוח ftp.//filezilla על בסיס מנשק משתמש גרפי כמו (http://filezilla-project.org/ על לחוץ ניתן להוריד מ-Download FileZilla Client). על התפעלה שלך ועקוב אחר ההוראות.

כדי להריץ את התוכנה לחץ על. איפתח חלון כמו בתרשים 66.



תרשים 66. התוכנה FileZilla

בפעם הראשונה שתשתמש בתוכנה במחשב, הכנס Host: בשדה nmrdisk.ch.huji.ac.il בפעם הראשונה שתשתמש בתוכנה במחשב, הכנס Port: בשדה Password: בשדה Port: בשימוש המשתמש שלך בשדה Dist-21. בשימוש לאחר מכן לחץ על החץ ליד הכפתור Quickconnect ובחר מהרשימה מה ששייך ל-

ניתן לפתוח ספריות במחשב שלך (חלון למעלה בצד שמאל) ובשרת (חלון למעלה בצד ימין) ולגרור קבצים וספריות מאחד לשני (תרשים 66).

כמו כן התוכנה כבר הותקנה בספקטרומטרים וניתן להעביר קבצים לשרת כדי לעבד אותם במקום אחר באותו יום. אם ברצונך להעביר קבצים לפני שהם מגובים באופן אוטומטי מידי לילה ניתן להעביר את הקבצים לשרת לספרייה הפרטית שלך בשרת : username/.

20. שימוש ב-TOPSPIN במחשבים אחרים

קיימות רישיונות צפות אתם יכולים להשתמש ב-TOPSPIN מכל מחשב עם מערכת הפעלה Windows XP Pro SP2 או לינקס מסוג RHEL3 או RHEL4 שקשור לרשת של האוניברסיטה. ל- Windows XP, Vista, 7 יש להשתמש ב-Topspin 3. אם ברצונך להשתמש בתוכנה מחוץ לאוניברסיטה עליך לקבל רשות להתקשר לרשת של האוניברסיטה. לפרטים ראה <u>http://ca.huji.ac.il/services/internet/connect/home.shtml</u>. המחשב שלך צריך לכלול לפחות מעבד 1 GHz, זיכרון 1 MByte, כרטיס גרפי אופעד 64MByte, מסך עם הפרדה 1024 × 1280, כונן DVD ועכבר עם שלושה כפתורים.

וודא שתוכנת SSH Secure Shell מותקן במחשב שלך (ראה פרק 18). התקן אותו אם צריך אבל אל תפעיל אותו כעת.

התקן את תוכנת TOPSPIN2.1 מה-DVD היכנס למשתמש בעל זכויות TOPSPIN2.1 התקן את תוכנת TOPSPIN2.1 בלינקס (בלינקס root). הכנס את ה-DVD של TOPSPIN2.1. כעבור כמה שניות יופיע אשף התקנה. לחץ על
(בלינקס Noxt). הכנס את ה-TOPSPIN2.1 של Adobe Acrobat Professional – [rellet.pdf]. סגור את החלון בלחיצה למעלה וימינה על X ואחר כל לחץ על
Next. אם קיימת גרסה קודמת של TOPSPIN הוא ישאל האם אתה רוצה להסיר אותה. אם אין גרסה קודמת דלג עד "המשך כאן..."

: לחץ על

Yes

Next> Next> Next> OK Next> OK Next> OK Next> OK Next> OK OK OK המשך כאן אם לא הותקן גרסה קודמת. לחץ על: Next> Yes Next>

יופיע חלון Password Input. בחר והכנס סיסמה פעמיים לשני המקומות המיועדות לכך על החלון ולחץ על Next. המתן כמה דקות (כ-10 דקות עם מעבד בעל ליבה יחידה במהירות 3.4 גיגהרץ וכוננן DVD כפול 16). בסוף יופיע הודעה TOPSPIN Setup Installation Complete. לחץ על Finish.

אם TOPSPIN2.0 עבד על המחשב דלג לפסגה הבאה. אחרת העתיק (ראה פרק 18) את קובץ TOPSPIN2.0 לספריה הרישיון license.dat מהספרייה license.dat (או לספרייה Windows- במחשב ה-flexlm\Bruker/licenses) (או לספרייה

(בלינקס TOPSPIN בלינקס) שלך. בסוף ההתקנה הפעל את TOPSPIN (בלינקס /usr/local/flexlm/Bruker/licenses) חייבים להיכנס למשתמש אחר מ-root). יופיע חלון LICENSE. קבל את התנאים בלחיצה על I Accept.

יופיע חלון Configuration check. לחץ Expinstall והכנס את הסיסמה שבחרת קודם.

: לחץ על

OK

Next>

Next>

בחר תדר בסיסי (לדוגמה 400.13 או 500.2). הגדר מדפסת ופלוטר. הגדר את גודל הדף ל-A4/Letter. לחץ על <Next ואחר כך Finish ואחר כך Close. כעבור כמה שניות יופיע למטה ההודעה expinstall: Done ואז ניתן להשתמש בתוכנה. עם סיום ההתקנה ניתן להעביר את הקבצים שלך למחשב שלך (ראה פרק 18) ולהשתמש ב-TOPSPIN מהמחשב שלך. מספר הרישיונות מוגבל לכן יש לצאת מהתוכנה מיד עם תום השימוש.