



УДК 537.9:543.429.23

Физические принципы и возможности импульсного ЯМР в исследовании структуры и состояния сорбатов в природных и синтетических высокомолекулярных соединениях

Соколова С.А.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I»,
Воронеж

Поступила в редакцию 08.12.2015 г.

В статье изложены основные физические принципы импульсного ЯМР. Проведен обзор работ, иллюстрирующих достоинства данного метода в исследовании природных высокомолекулярных объектов, современных мембранных материалов и осуществлении контроля качества сельскохозяйственной продукции. Приведены примеры использования ЯМР высокого разрешения на ядрах ^{13}C при выявлении структуры гумусовых веществ. Описаны импульсные последовательности, применяемые для получения спинового эха. Детально рассмотрен метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля на ядрах ^1H и его возможности при исследовании процессов сорбции, самодиффузии воды и спиртов, а также при выявлении структурных особенностей транспортных каналов для переноса малых молекул в фазе мембран и мембранных материалов различной химической природы. Рассмотрено актуальное направление развития методологии ЯМР – диффузионно-упорядоченная спектроскопия – и ее практические приложения. Приведены примеры использования релаксационных измерений для одновременного определения количества сорбированной воды и масла в природных высокомолекулярных объектах.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс (ЯМР), импульсный ЯМР-спектрометр, импульсная последовательность, спиновое эхо.

The physical principles and capabilities of pulsed NMR in the study of the structure and condition of the solutes in natural and synthetic macromolecular compounds

Sokolova S.A.

Faculty of chemistry, Voronezh State Agricultural University after Emperor Peter the Great, Voronezh

In this article the basic physical principles of pulsed NMR were presented. Also it includes a review of published works, which illustrate the advantages of this method in natural macromolecular objects, modern membrane materials researching and in the implementation of quality control of agricultural products. Examples of using the high-resolution NMR on ^{13}C nucleus in identifying the structure of humic substances are given. Pulse sequences applied to obtain spin echo are described. The NMR method with a pulse gradient of a magnetic field on the ^1H nucleus are described in detail. The sorption and the self-diffusion of water and alcohols and structural characteristics of transport channels in phase of different membranes can be determined by means of NMR method with a pulse gradient of a magnetic field. The important direction of development of the methodology of NMR – diffusion-ordered spectroscopy – and its practical application are considered. The relaxation measurements for the simultaneous determination of the quantity of sorbed water and oil in natural macromolecular objects are considered.

Keywords: nuclear magnetic resonance (NMR), pulsed NMR spectrometer, pulse sequence, spin echo.

Введение

В 2016 году исполняется 70 лет с момента выхода в свет публикаций в «Physical Review» результатов работ двух независимых групп американских физиков, возглавляемых Эдвардом Пёрселлом и Феликсом Блохом, посвященных открытию явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированной фазе [1-3].

Развитие спектроскопии магнитного резонанса явилось важным достижением в области химической физики второй половины XX столетия.

В настоящее время метод ЯМР широко используется в органической химии с целью идентификации и выявления строения органических молекул [4,5]. Помимо структурных исследований и количественного анализа, спектроскопия ЯМР дает информацию о сорбции веществ, диффузии атомов и молекул в твердых телах и растворах, конформационных равновесиях, водородных связях и ассоциации молекул в жидкостях, кето-енольной таутомерии, упорядоченности и распределении звеньев в полимерных цепях, электронной структуре жидких кристаллов и др. [5,6].

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения – бесценный источник информации о строении биополимеров, в т.ч. белковых молекул в растворах [7]. Диффузионно-упорядоченная методология ЯМР расширила возможности исследования процессов образования, ассоциации, самоорганизации и перестройки супрамолекулярных структур, создание которых является наиболее перспективным направлением современной химии и биохимии [8].

Применение ЯМР с целью контроля качества сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов позволяет проводить аналитические исследования без использования вредных и токсичных растворителей, разнообразных дополнительных устройств, химической и физической обработки образцов, приводящей к их разрушению [9].

С помощью импульсного ЯМР-спектрометра анализы можно выполнять в потоке, применение данного прибора исключает лишние затраты энергии, времени и средств на проведение исследований и математическую обработку результатов.

ЯМР представляет собой резонансное поглощение радиочастотной электромагнитной энергии веществом с ненулевыми магнитными моментами ядер, находящимся во внешнем постоянном магнитном поле.

Ненулевым магнитным моментом обладают ядра ^1H , ^2H , ^3Li , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P и др. ЯМР обычно наблюдается в однородном постоянном магнитном поле с индукцией B_0 , на которое накладывается радиочастотное поле B , перпендикулярное полю B_0 . Для элементов, у которых ядерный спин $I = 1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P и др.), в поле B_0 возможны две ориентации магнитного дипольного момента ядра μ : «по полю» (состояние с меньшей энергией, $m_I = +1/2$) и «против поля» (состояние с более высокой энергией, $m_I = -1/2$) (рис. 1). Возникающие два уровня энергии E за счет взаимодействия магнитного момента ядра с полем B_0 разделены интервалом:

$$\Delta E = 2 \mu B_0. \quad (1)$$

Чтобы вызвать переход с одного энергетического уровня на другой, необходимо воздействовать на систему переменным радиочастотным электромагнитным полем. При условии совпадения энергии внешнего поля с величиной ΔE :

$$h\nu = \Delta E \quad \text{или} \quad \omega = \gamma B_0, \quad (2)$$

наблюдается резонансное поглощение энергии поля B , которое и сопровождается переходом ядра с нижнего энергетического уровня на более высокий. Частоту ν (или

ω) радиочастотного поля B называют резонансной. В приведённых формулах h – постоянная Планка, равная $6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; ν – частота радиоволнового излучения, Гц; ω – круговая частота, рад/с; γ – коэффициент пропорциональности, называемый гиромагнитным отношением. Величина γ является характерной для каждого типа ядер и представляет собой отношение полного спинового магнитного момента ядра к его полному моменту импульса, например, для ^1H γ составляет $2.675 \cdot 10^8$ рад/(Тл·с), для ^{13}C – $0.673 \cdot 10^8$ рад/(Тл·с).

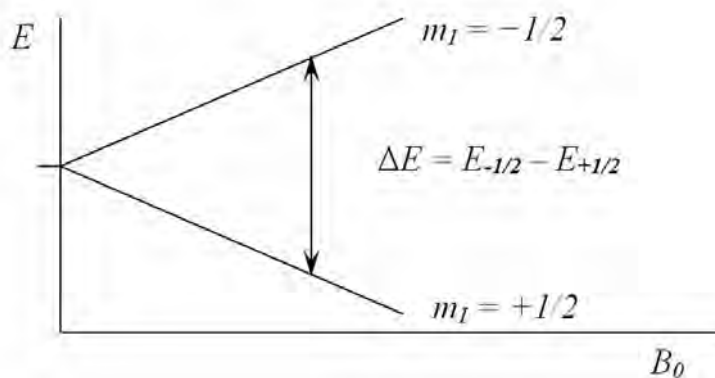


Рис. 1. Расщепление энергетических уровней E ядра со спином $1/2$ в магнитном поле B_0 (эффект Зеемана), m_l – ядерное спиновое квантовое число

Из возбужденного состояния в нормальное ядра могут возвращаться, передавая энергию окружающей среде – «решетке», под которой понимают электроны или ядра другого сорта, чем исследуемые. Данный механизм передачи энергии называют спин-решеточной релаксацией и характеризуют временем T_1 . Возбужденное ядро может также передать энергию ядру такого же сорта, находящемуся в нижнем энергетическом состоянии. Этот процесс называют спин-спиновой релаксацией и характеризуют временем T_2 .

В современных импульсных ЯМР-спектрометрах с рабочими частотами от 100 МГц до 1 ГГц исследуемый образец находится в сильном постоянном магнитном поле (1–23.4 Тл) и подвергается воздействию повторяющегося мощного радиочастотного импульса длительностью от 1 до 50 мкс, который создает одновременный резонанс всех ядер данного типа. Создателем современной импульсной методики является швейцарский физикохимик Ричард Эрнст [10].

Находясь в поле B_0 , спиновая система ядер создает макроскопическую намагниченность, характеризующуюся вектором M_0 , направленным вдоль этого поля. Импульс поля B отклоняет вектор намагниченности M_0 от направления B_0 на угол, пропорциональный длительности импульса. Если за время действия поля B вектор M_0 поворачивается на 90° , то такой импульс является 90-градусным, если поворот осуществляется на 180° – это 180-градусный импульс.

По завершении импульса намагниченность ядер быстро исчезает вследствие спин-спиновой релаксации. Этот процесс называется спадом свободной индукции (ССИ) и описывается интерферограммой – большим количеством экспоненциально затухающих во времени синусоидальных кривых. В результате Фурье-преобразования временной зависимости ССИ в частотную получают обычный спектр ЯМР – зависимость интенсивности поглощения от частоты [5,11]. Различие резонансных частот, например, ядер водорода или углерода, занимающих структурно неэквивалентные положения в молекуле, имеет химическую природу. Данное явление получило название «химического сдвига». При измерении

химических сдвигов сначала определяют разности резонансных частот сигнала эталона и сигналов изучаемого соединения, которые затем делят на рабочую частоту прибора. Таким образом снимают спектры ЯМР высокого разрешения, широко применяемые в современной органической химии для выявления структуры синтезируемых новых веществ и соединений неизвестного строения.

Импульсная методика открыла перед исследователями новые возможности осуществления накопления сигнала – многократного повторения эксперимента с суммированием каждого последующего сигнала с предыдущим. Соотношение «сигнал/шум» пропорционально квадратному корню из числа накоплений. В настоящее время эксперимент со 100-кратным накоплением занимает всего несколько минут, что совершенно необходимо при регистрации спектров ядер с низким природным содержанием, как например ^{13}C , или с малыми магнитными моментами. Накопление спектров «сильных ядер», например, спектров ^1H -ЯМР, актуально при исследовании очень разбавленных многокомпонентных растворов.

В частности, большой прорыв в изучении строения гумусовых веществ (гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот) связан именно с современными возможностями спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C [11,12]. Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C позволило описать распределение атомов углерода в молекулах ГК по различным структурным фрагментам, отличающимся по химическим сдвигам составляющих их ядер углерода (рис.2).

В результате выполненных в работах [11-13] исследований установлены условия регистрации количественных ^{13}C -ЯМР спектров гумусовых кислот и получен обширный массив данных по структурно-групповому составу гумусовых веществ различного происхождения и группового состава.



Рис. 2. ^{13}C -ЯМР спектры высокого разрешения ГК почв, полученные на спектрометре «Avance 400» компании «Bruker» с рабочей частотой 100 МГц [12]

Надежным и универсальным является вариант импульсного ЯМР – метод спинового эха. Спиновое эхо представляет собой спонтанное возникновение сигнала магнитного резонанса через некоторое время после подачи на образец последовательности импульсов радиочастотного поля B . Данное явление в ЯМР обнаружено американским физиком Эрвином Ханом (1950 г.) [14]. После воздействия импульса B угол отклонения вектора M_0 убывает со скоростью, определяемой временем спин-спиновой релаксации T_2 и неоднородностью поля B_0 в образце. Если включить два коротких импульса, следующих друг за другом с интервалом τ (последовательность Хана: $90-\tau-180$ -эхо, рис. 3), возникающее

спиновое эхо даёт возможность измерять время спин-спиновой релаксации. Зависимость амплитуды спинового эха от интервала τ в последовательности Хана описывается выражением:

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right), \quad (3)$$

где A_0 – начальная амплитуда; A – амплитуда спинового эха, τ – интервал времени между 90- и 180-градусными импульсами.

Метод Хана позволяет определить значение T_2 только в том случае, когда за время 2τ молекулы не перемещаются. Однако молекулы в жидкости находятся в состоянии непрерывного теплового движения. Такое движение молекул называется самодиффузией и характеризуется коэффициентом самодиффузии D_s .

Для уменьшения влияния самодиффузии Карр и Пёрселл модифицировали последовательность Хана в многоимпульсную последовательность 90- τ -180-2 τ -180-2 τ -180-..., которая позволяет получить спиновое эхо, амплитуда которого определяется лишь процессами спин-спиновой релаксации. Экспериментальное измерение времен спин-спиновой релаксации в спектроскопии ЯМР даёт полезную информацию о молекулярной структуре и часто используется при изучении химического обмена. Релаксационные исследования применяются в пищевой (о чем будет сказано ниже), фармацевтической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, в полимерной индустрии, медицине и в экологическом мониторинге. ЯМР-релаксационные измерения очень важны при разработке контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ).

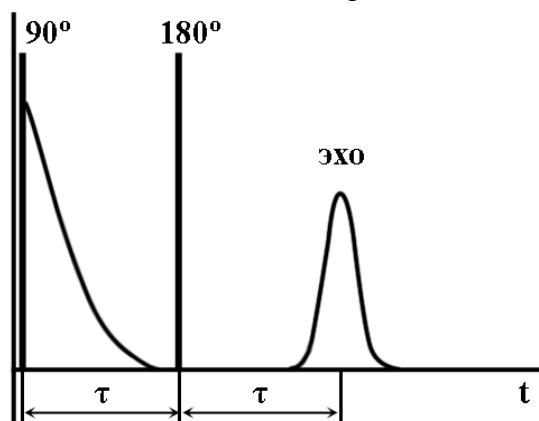


Рис. 3. Импульсная последовательность Хана

Метод спинового эха пригоден также и для измерения коэффициентов самодиффузии малых молекул (вода, спирты и др.) в индивидуальных жидкостях, растворах, полимерных системах и твердых телах [2, 15-19]. С этой целью наряду с последовательностью Хана, модифицированной Стейскалом и Таннером путем добавления импульсных градиентов магнитного поля, используют последовательность «стимулированного эха» (рис.4).

Данная последовательность $(90(gd)\tau-90-\tau_1-90-(gd)\tau-эхо)$, включает три радиочастотных импульса, поворачивающих вектор намагниченности M_0 на 90° , и два прямоугольных импульсных градиента магнитного поля (ИГМП). Первый импульс градиента магнитного поля кодирует текущее положение магнитных моментов ядер исследуемых молекул в пространстве. Второй ИГМП декодирует новые положения молекул, в которые они перемещаются за время диффузии. По отклонению амплитуды эха от его максимального значения можно судить о

смещении молекул из первоначального положения. В отсутствие градиентов температуры и концентрации причиной таких смещений является только броуновское движение. Поэтому, анализируя величину амплитуды эха, можно получить характерный для исследуемых молекул коэффициент самодиффузии. На практике значения коэффициентов самодиффузии D_{si} и относительных долей диффундирующих частиц p_i определяют из анализа диффузионного затухания – зависимости амплитуды сигнала спинового эха от величины квадрата градиента (g^2) магнитного поля:

$$\frac{A}{A_0} = \sum_i^N p_i \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 t_d D_{si}) \quad (4)$$

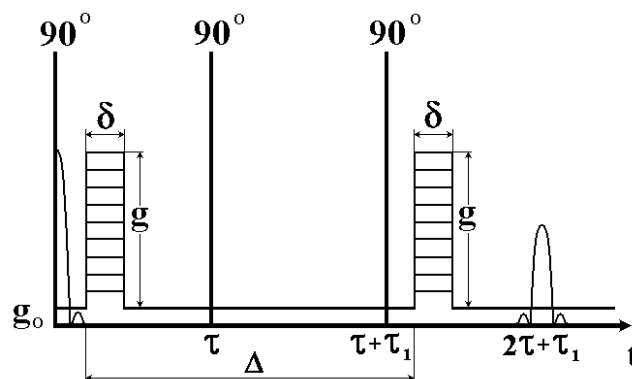


Рис. 4. Последовательность стимулированного эха:

τ – временной интервал между первым и вторым радиочастотными (РЧ) импульсами,
 τ_1 – интервал между вторым и третьим РЧ импульсами, g и δ – амплитуда и длительность
 прямоугольного градиента магнитного поля соответственно, g_0 – амплитуда постоянного градиента
 магнитного поля

В формуле (4) A , A_0 – амплитуды сигналов спинового эха при включенном и выключенном градиенте соответственно, g – амплитуда импульсов градиента магнитного поля, δ – длительность импульсов градиента магнитного поля, γ – гиромагнитное отношение резонирующих ядер, $t_d = \Delta - \delta/3$ – время диффузии, где Δ – интервал между импульсами градиента магнитного поля, N – число фаз, если система неоднородна.

Данный метод позволяет определять коэффициенты самодиффузии малых молекул в фазе полимеров и мембран в широких пространственных масштабах от 10^{-4} до 10^{-8} м. Это достигается варьированием времени диффузии от 10^{-3} до 1 с, с учетом изменения коэффициентов самодиффузии воды в этих системах от 10^{-13} до 10^{-9} м²/с.

В работах [15-22] на спектрометре-диффузомере с рабочей частотой 100 МГц, разработанном в Казани, измерены значения коэффициентов самодиффузии и определены относительные абсорбционные доли воды и спиртов в многофазных полимерных системах. На основе этих данных получена важная информация о структуре транспортных каналов для переноса малых молекул через полимерные мембраны и материалы как синтетического, так и природного происхождения (табл.1).

Вода или спирт, особенно в области минимальной сорбции, когда количество сорбата сопоставимо с числом молекул в первой сольватной оболочке иона, играют роль молекулярных зондов, трансляционные перемещения которых позволяют судить о размерах и типах транспортных каналов в фазе полимера. Такую информацию дает расшифровка формы диффузионного затухания, разложение его

на несколько экспонент (рис.5), а также наличие зависимости коэффициентов самодиффузии протонов сорбата от времени диффузии, ионной формы мембраны, температуры, состава водно-спиртового раствора, введенного в полимерную матрицу.

Таблица 1. Значения коэффициентов самодиффузии $D_{s1}^{*})$ и $D_{s2}^{*})$ воды и этанола при максимальной и минимальной* сорбции в полимерных мембранных материалах различного типа, $T=293$ К

Мембрана	$D_{s1}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^{11}$, $\text{м}^2/\text{с}$	$D_{s2}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^{11}$, $\text{м}^2/\text{с}$	$D_{s1}(\text{EtOH}) \cdot 10^{11}$, $\text{м}^2/\text{с}$	$D_{s2}(\text{EtOH}) \cdot 10^{11}$, $\text{м}^2/\text{с}$
МФ-4СК[15,19]	20 и 0.08*	-	50.0 и 0.07*	11.0 и 0.021*
Хитозан[17]	4.0	-	40	-
Полиакрил-полисульфон[18]	7.0	0.7	5.5	2.0 и 0.23*
Полиамидо-кислота[20-22]	91*	3.5*	-	-
Фенилон[15]	2.0 и 1.3*	-	-	-
МК-40[24]	55.8	-	-	-
МА-40[24]	72.4	-	-	-
Моносulфо-содержащий ароматический полиамид[15]	93 и 1.0*	-	2.0 и 0.7*	-
Бисулфо-содержащий ароматический полиамид[15]	400 и 10*	2.0*	-	1.0
МК-100[23]	98	12	-	-

*)Индексы 1 и 2 соответствуют трансляционным перемещениям молекул сорбата в каналах различного типа, время обмена протонами между которыми много больше времени диффузии t_d , реализуемом в эксперименте

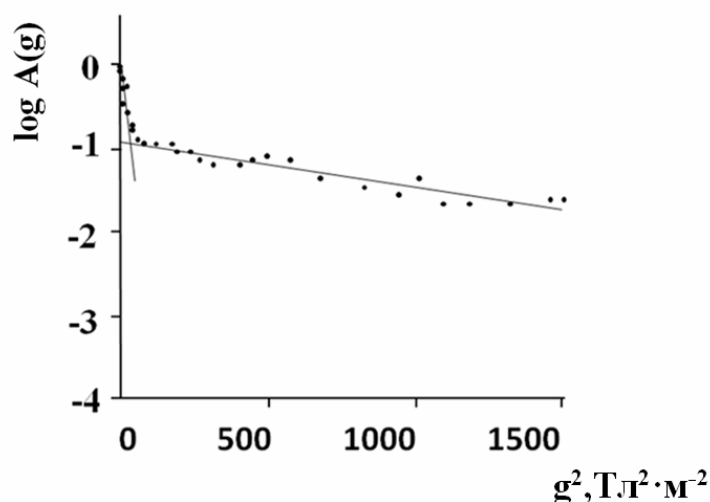


Рис. 5. Диффузионное затухание протонов воды, полученное для образцов мембран на основе частично имидизированной полиамидокислоты в Na^+ -форме, коэффициент влагоемкости 5 молекул H_2O / звено полимера, $T=293$ К [21]

Таким образом, метод спигового эха с ИГМП информативен для оценки состояния сорбированной воды в полимерах и пористых твердых телах. В работах [23,24] проведена количественная оценка кинетически неоднородного сорбата и определен характер межмолекулярных взаимодействий в структуре воды, насыщающей мембраны и мембранные материалы различного типа. Проведена оценка трансляционной подвижности молекул воды в мембранах до и после сорбции полиионов. На основании проведенных исследований сделан вывод о влиянии на состояние сорбированной воды в мембранах и мембранных материалах структуры полимерной матрицы, вида противоиона и фиксированных функциональных групп, типа модификатора-полиэлектролита и др. факторов. Доказано наличие корреляции между состоянием существующих центров гидратации и их влиянием на структурную организацию транспортных каналов при переносе воды и гидратированных ионов в процессах перапарации и электродиализа.

Актуальным направлением развития методологии ЯМР явилась диффузионно-упорядоченная спектроскопия (DOSY) – измерение коэффициентов самодиффузии в условиях высокого разрешения [8]. Практическая реализация данной идеи заключается в получении Фурье-образа сигнала эха, т. е. обычного спектра, и последующем анализе зависимости амплитуды каждого сигнала данного спектра от величины градиента магнитного поля. Следовательно, кривые диффузионных затуханий и значения коэффициентов самодиффузии (КСД) могут быть получены для каждой спектральной линии отдельно. Широкое использование данной методики началось в середине 1990-х годов, когда градиентные модули стали неотъемлемой частью спектрометров ЯМР. У исследователей появилась возможность связать между собой спектральную и диффузионную информацию. При этом если спектры различных компонентов хорошо разрешены по химическим сдвигам, то по оси КСД тоже может быть получено высокое разрешение (рис. 6).

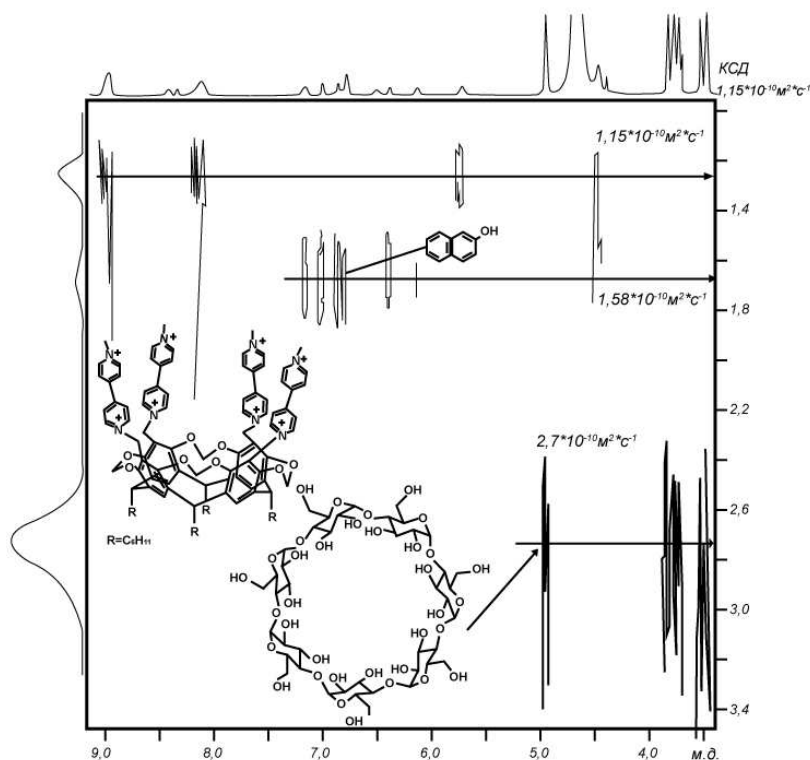


Рис. 6. Пример спектра DOSY трехкомпонентной системы, полученного на ядрах ^1H при частоте 600 МГц в растворе D_2O , $T=298\text{ K}$ [8]

С помощью спектроскопии DOSY можно анализировать как низкомолекулярные, так и объекты с молекулярной массой >100000 а.е.м. ($D_s < 10^{-12}$ м²/с). Метод характеризуется высокой чувствительностью, позволяет надежно детектировать сигнал вещества с концентрацией 10^{-5} моль/л. Поэтому круг доступных для анализа материалов очень широк: вода, дейтерированные растворители, сахара, циклодекстрины, полимеры, супрамолекулярные структуры и др. Кроме того, применение специальных импульсных последовательностей позволяет измерять коэффициенты самодиффузии в течение нескольких секунд, что значительно повышает экспрессность анализа исследуемых материалов.

Импульсный ЯМР нашел широкое применение и в аналитическом контроле качества пищевых продуктов [25-32]. С его помощью в настоящее время решаются следующие задачи: определение содержания влаги, жира, белков и сахаристости; анализ спиртового состава и контроль качества алкогольной продукции; определение содержания твердого жира (SFC) и жидкой части пищевых компонентов; определение масличности и влажности семян; изучение распределения воды в пористой системе пищевых продуктов; определение содержания влаги в зернах кофе; определение содержания казеина в молоке; оценка стадии формирования пористой структуры сыра; одновременное определение содержания сахара, жира и влаги в кондитерских изделиях; определение содержания различных пищевых добавок в молочных продуктах.

Современные ЯМР-анализаторы влажности (например, ЯМР-анализатор «Хроматэк-Протон 20М») работают в диапазоне частот 20–25 МГц, что соответствует индукции магнитного поля для протонов 0.47–0.58 Тл.

Основным международным нормативным документом, определяющим процедуру одновременного определения влажности и масличности методом ЯМР, является ISO 10565 [33]. Сущность метода заключается в количественной оценке вклада ядер атомов водорода ^1H , принадлежащих воде, удерживаемой клетчаткой, и протонов, принадлежащих маслу, в ЯМР сигнал.

На рис. 7 представлена зависимость амплитуды ССИ от времени (релаксационный спад). Поскольку вода сильно связана с клетчаткой, подвижность протонов ограничена, сигнал спадает на порядок быстрее по сравнению с сигналом от подвижных ядер ^1H масла. В релаксационном спаде можно выделить две компоненты: короткую – быстро спадающую, соответствующую протонам воды, и длинную – медленно спадающую, соответствующую протонам масла, амплитуды которых пропорциональны населенностям (количествам) протонов соответствующих фракций.

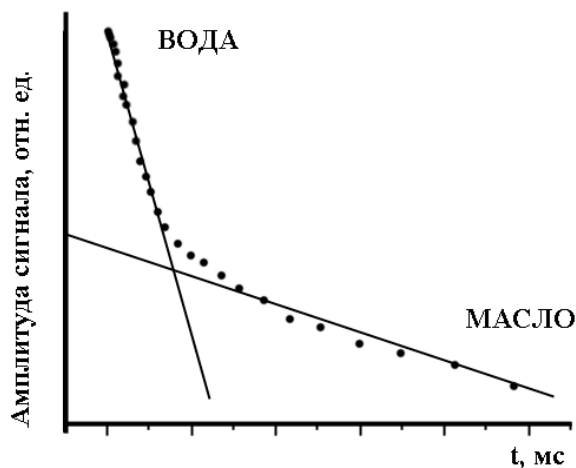


Рис. 7. Релаксационный спад

Так как амплитуда ССИ пропорциональна суммарному количеству протонов воды и масла, а амплитуда спинового эха пропорциональна только количеству протонов масла, содержание воды также определяют как разность соответствующих амплитуд. Предел абсолютной погрешности ЯМР-анализатора при измерении масличности и влажности семян и других сельскохозяйственных объектов составляет не более $\pm 0.5\%$.

Таким образом, импульсный ЯМР является мощным методом исследования молекулярной структуры, процессов релаксации ядер, состояния и самодиффузии сорбатов и полимерных цепей в высокомолекулярных системах, а также инструментом, используемым для контроля качества различных синтетических и природных материалов, сельскохозяйственного сырья и продуктов питания. Современные требования к научно-исследовательским центрам и лабораториям технологического контроля включают, прежде всего, оснащение импульсными ЯМР-спектрометрами.

Список литературы

1. Purcell E.M., Torrey H.C., Pound R.V. // *Physical Review*. 1946. Vol. 69. pp. 37-38.
2. Bloch F., Hansen W.W., Packard M. // *Physical Review*. 1946. Vol. 69(3-4). pp. 127-128.
3. Bloch F. // *Physical Review*. 1946. Vol. 70(7-8). pp. 460-474.
4. Клочков В.В., Скирда В.Д., Клочков А.В., Бергер С. // *Ученые записки казанского государственного университета. Естественные науки*. 2007. Т. 149. кн. 1. С. 21-30.
5. Кессених А.В. // *Успехи физических наук*. 2009. Т. 179, вып. 7. С. 737-764.
6. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казан. ун-та. 1987. 224 с.
7. Wutrich K. *NMR of Proteins and Nucleic Acids*. Wiley: New York. 1986. 320 p.
8. Харламов С. В., Латышов Ш. К. // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. № 8. С. 699-719.
9. Перегончая О.В., Соколова С.А. // *Технологии и товароведение сельскохозяйственной продукции*. 2013. № 1. С. 119-125.
10. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и в двух измерениях. М.: Мир. 1990. 712 с.
11. Ковалевский Д.В., Пермин А.Б., Перминова И.В., Петросян В.С. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 2000. Т. 41. № 1. С. 39-42.
12. Холодов В.А., Константинов А.И., Кудрявцев А.В., Перминова И.В. // *Почвоведение*. 2011. № 9. С. 1064-1073.
13. Перминова И.В. Автореферат дисс. докт. хим. наук. Москва. 2000. 50 с.
14. Hahn E.L. // *Physical Review*. 1950. Vol. 80. pp. 580-594.
15. Соколова С.А. Автореферат дисс. канд. хим. наук. Москва, 1995. 27 с.
16. Volkov V.I. et al. // *Journal of Membrane Science*. 1996. Vol. 110. No 1, pp. 1-11.
17. Volkov V.I. et al. // *Journal of Membrane Science*. 1998. Vol. 138 No 2, pp. 221-225.
18. Volkov V.I., Korotchkova S.A., Ohya H., Guo Q. // *Journal of Membrane Science*. 1995. Vol 100, No 1. pp. 273-286.
19. Волков В.И. Корочкова С.А., Тимашев С.Ф. // *Журнал физической химии*. 1995. Т. 69. № 6. С. 1134-1129.
20. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. Т. 7. № 5. С. 873-877.
21. Соколова С.А., Дьяконова О.В., Зяблов А.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. № 6. С. 893-903.
22. Котов В.В., Дьяконова О.В., Соколова С.А., Волков В.И. // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. №8. С. 994-997.
23. Котов В. В., Соколова С. А., Нетесова Г. А., Кузнецова И. В. // *Журнал физической химии*. 2004. Т. 78. № 10. С. 1869-1873.
24. Перегончая О.В. и др. // *Журнал физической химии*. 2004. Т. 78. № 7. С. 1289-1295.

25. Сахаров Б.В., Вирясов С.Н., Бурашов В.В., Шабалин П.А. // *Кондитерские изделия 21 века*. – Материалы 5-й Международной конф. 2005. М. Пищепромиздат. С. 117-120.
26. Прудников С.М., Витюк Б. Я., Зверев Л.В. // *Методы оценки соответствия*. 2009. №9. С.18-20.
27. Bertram, H.C., Dønstrup S., Karlsson A.H., Andersen H.J. // *Meat Science*. 2002. No 60. pp. 279-285.
28. Guthausen G., König J., Kamlowisky A. // *Bruker-Biospin report*. 2004. No 154-155, pp. 41-44.
29. Trezza E., Haiduc A.M., Goudappel G.J.W., van Duynhoven J.P.M. // *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2006. Vol. 44. Issue 11. pp. 1023-1030.
30. Святкина Л.И. // *Товароведение и экспертиза товаров*. 2006. Вып. 2. С. 117-126.
31. Кондакова И.А., Курдюкова Т.Ф., Сахаров Б.В., Вихарев Ю.А. // *Кондитерское производство*. 2001. № 1. С. 42-43.
32. ГОСТ Р 53158-2008 Масла растительные, жиры животные и продукты их переработки. Определение содержания твердого жира методом импульсного ядерного магнитного резонанса. М.: Стандартинформ. 2009. С. 1-14.
33. ISO10565: Oilseeds – Simultaneous determination of oil and water contents – Method using pulsed nuclear magnetic resonance spectrometry. 1998/12 pp.2.

References

1. Purcell E.M., Torrey H.C., Pound R.V., *Physical Review*, 1946, Vol. 69, pp. 37-38.
2. Bloch F., Hansen W. W., Packard M., *Physical Review*, 1946, Vol. 69(3-4), pp. 127-128.
3. Bloch F., *Physical Review*, 1946, Vol. 70(7-8), pp. 460-474.
4. Klochkov V.V., Skirda V.D., Klochkov A.V., Berger S., *Uchenye zapiski kazanskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennyye nauki*, 2007, Vol. 149, Book 1, pp. 21-30.
5. Kessenih A.V., *Uspehi fizicheskikh nauk*, 2009. Vol. 179, Issue. 7, pp. 737-764.
6. Maklakov A.I., Skirda V.D., Fatkullin N.F., *Samodiffuzija v rastvorah i rasplavah polimerov*, Kazan, Kazan. un-ta Publ., 1987, 224 p.
7. Wutrich K. *NMR of Proteins and Nucleic Acids*. Wiley: New York. 1986. 320 p.
8. Harlamov S.V., Latyshov Sh.K., *Uspehi himii*, 2010, Vol. 79, No 8, pp. 699-719.
9. Peregonchaja O.V., Sokolova S.A., *Tehnologii i tovarovedenie sel'skohozjajstvennoj produkcii*, 2013, No 1, pp. 119-125.
10. Ernst R.R. , Bodenhausen G., Wokaun A., *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*, Oxford: Clarendon press, 1987, 712 p.
11. Kovalevskij D.V., Permin A.B., Perminova I.V., Petrosjan V.S., *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Himija*, 2000, Vol. 41, No 1, pp. 39-42.
12. Holodov V.A., Konstantinov A.I., Kudrjavcev A.V., Perminova I.V., *Pochvovedenie*, 2011, No 9, pp. 1064-1073.
13. Perminova I.V., *Avtoreferat diss. doc. chem. nauk., M., 2000, 50 p.*
14. Hahn E.L., *Physical Review*, 1950, Vol. 80, pp. 580-594.
15. Sokolova S.A. *Avtoreferat diss. kand. chem. Nauk, M., 1995, 27 p.*
16. Volkov V.I. et al., *Journal of Membrane Science*, 1996, Vol. 110, No 1, pp. 1-11.
17. Volkov V.I. et al., *Journal of Membrane Science*, 1998, Vol. 138, No 2, pp. 221-225.
18. Volkov V.I., Korotchkova S.A., Ohya H., Guo Q., *Journal of Membrane Science*. 1995. Vol 100, No 1, pp. 273-286.
19. Volkov V.I. Korotchkova S.A., Timashev S.F., *Russ. J. Phys. Chem.*, 1995, Vol. 69, No 6, pp. 1134-1129.
20. D'jakonova O.V., Sokolova S.A., Zjablov A.N., Zhibrova Yu.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007, Vol. 7, No 5, pp. 873-877.
21. Sokolova S.A., D'jakonova O.V., Zjablov A.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, Vol. 9, No 6, pp. 893-903.
22. Dyakonova O.V., Sokolova S.A., Kotov V.V., Volkov V.I., *Russ. J. Elektrohimija*, Vol. 38, No 8, 2002, pp. 994-997.
23. Kotov V.V., Sokolova S.A., Netesova G.A., Kuznecova I.V., *Russ. J. Phys. Chem.*, 2004, Vol. 78, No 10, pp. 1869-1873.

24. Peregonchaja O.V. et al., *Russ. J. Phys. Chem.*, 2004, Vol. 78, No 7, pp. 1289-1295.
25. Saharov B.V., Virjasov S.N., Burashov V.V., Shabalin P.A., «*Confections of the 21st century*», Proceedings of the 5th International Conference, 2005, M., Pishhepromizdat Publ., pp. 117-120.
26. Prudnikov S.M., Vitjuk B.Ja., Zverev L.V., *Metody ocenki sootvetstvija*. 2009, No 9, pp.18-20.
27. Bertram, H.C., Dønstrup S., Karlsson A.H., Andersen H.J., *Meat Science*. 2002, No 60, pp. 279-285.
28. Guthausen, G., König, J., Kamlowky, A., *Brüker-Biospin report*, 2004, No 154-155, pp. 41-44.
29. Trezza E., Haiduc A.M., Goudappel G.J.W., van Duynhoven J.P.M., *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2006, Vol. 44, Issue 11, pp. 1023-1030.
30. Svjatkina L.I., *Tovarovedenie i jekspertiza tovarov*, 2006, Vol. 2, pp. 117-126.
31. Kondakova I.A., Kurdjukova T.F., Saharov B.V., Viharev Ju.A., *Konditerskoe proizvodstvo*, 2001, No 1, pp. 42-43.
32. GOST R 53158-2008 Masla rastitel'nye, zhiry zhivotnye i produkty ih pererabotki. Opredelenie soderzhaniya tverdogo zhira metodom impul'snogo jadernogo magnitnogo rezonansa. M.: Standartinform Publ., 2009, pp. 1-14.
33. ISO10565: Oilseeds – Simultaneous determination of oil and water contents – Method using pulsed nuclear magnetic resonance spectrometry. 1998/12 p. 2.
29. Trezza E., Haiduc A.M., Goudappel G.J.W., van Duynhoven J.P.M., *Magnetic*

Соколова Светлана Анатольевна – к.х.н.,
доцент кафедры химии ВГАУ; Воронеж, тел.+7
(473)253-76-78

Sokolova Svetlana A. - associate professor of
Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture
University; Voronezh, e-mail:
sokolova_chm@mail.ru