

实用技术

α -麦芽糖的 ^{13}C -NMR 定量研究

陶冠军 丁绍东

(中央研究所)

α -麦芽糖(指 α 异构体含量 $>50\%$ 的结晶性麦芽糖)目前已广泛应用于食品和医学等领域, α -麦芽糖中 α 异构体含量的高低直接影响其性能,如溶解度、乳化能力等。目前一般是使用 Sweeley 提供的气相色谱方法^[1]测定麦芽糖中 α 异构体的含量,该方法样品前处理较复杂,且在吡啶介质中制备衍生物有异构化的产物产生^[1],准确性和重现性都受影响。

本文提供一种用 ^{13}C -NMR 测定麦芽糖中 α 异构体含量的快速定量测定方法,它一般只需二小时便可得到满意的结果。

1 实 验

仪器 FX90Q NMR (JEOL)

方法 称取样品若干毫克,加入溶剂中,待完全溶解后测定。

2 结果与讨论

2.1 溶剂选择

由于在水溶液中麦芽糖的 α 和 β 异构体处于平衡状态,温度影响其平衡点,故不能用重水作为溶剂。

选用 DMSO- d_6 作为溶剂,测定结果见图 1。其中 α 异构体中的 C_1 (指 α -葡萄糖残基中的第一个碳原子)位于 93.2ppm 处,而 β 异构体中的 C_1 (指 β -葡萄糖残基中的第一碳原子)位于 97.7ppm 处,它们的位置分得很开,并且在测定过程中没有发现有异构化产物产生,因此选用 DMSO- d_6 作为溶剂。

常规质子噪声去偶
溶剂 DMSO- d_6 ,
浓度: 200mg/ml
 α 异构体含量 = 73.55%

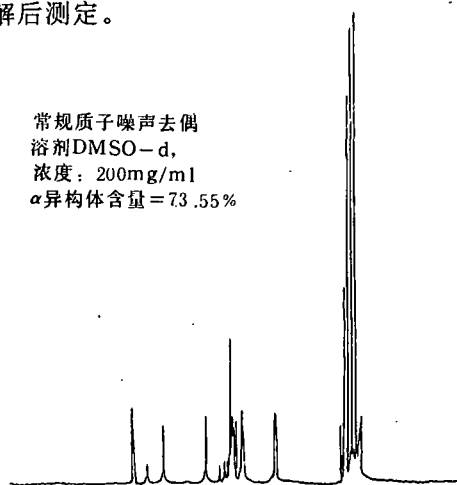


图1 α -麦芽糖的 ^{13}C NMR 图谱

收稿日期:1992-11-13

2.2 NOE 效应的影响

在核磁共振中, NOE 效应对 α 碳和 β 碳的影响相当, 我们比较了同一种样品的无 NOE 效应的反门控去偶法(NNE)和常规宽带去偶法(COM)^[2]的测定结果(表 1), 相对误差小于 4.5%, 即可以用常规宽带去偶法(COM)进行定量测定, 这样可以大大缩短测定时间。

表 1 α, β 异构体中 C_1 碳谱线的峰强比

名 称	NNE		COM	
	强 度	比 值	强 度	比 值
α 异构体中 C_1	2202	0.7355	599	0.7368
β 异构体中 C_1	792	0.2645	212	0.2632
总 和	2994	1	813	1

2.3 脉冲间隔选择

采用反转回复法, 脉冲序列为 $180^\circ - \tau(\text{变数}) - 90^\circ$ 按下式求得弛豫时间 T_1 :

$$\ln \frac{M_0 - M_2(\tau)}{M_0} = -\frac{1}{T_1} + \ln 2$$

测定所得 α 异构体中 C_1 和 β 异构体中 C_1 的弛豫时间分别为 113.35ms 和 152.60ms, 在 COM 实验中如采用 45° 脉冲, 选用脉冲间隔为 3sec., 则可确保各碳有充分的弛豫时间。

表 2 不同浓度下测量结果随时间变化程度

200mg/ml				160mg/ml			
累 加 次 数	强 度		α 异构体 含量(%)	累 加 次 数	强 度		α 异构体 含量(%)
	α 异构 体 C_1	β 异构 体 C_1			α 异构 体 C_1	β 异构 体 C_1	
1900	2483	614	80.17	3800	1345	358	78.98
2000	2606	648	80.09	3900	1377	366	79.00
2100	1372	320	81.09	4400	1560	404	79.43
2200	1425	367	79.52	4700	1666	434	79.33
2300	1498	378	79.85	4800	1692	444	79.12
2500	1632	414	79.77	5300	1859	477	79.58
2700	1751	456	79.34	5500	1918	496	79.45
2900	1885	474	79.91	5600	1956	498	79.71
3000	1963	498	79.76	5700	1994	503	79.86
标 准 差			0.2176	标 准 差			0.2237
变 异 系 数(%)			0.27	变 异 系 数(%)			0.28

2.4 浓度选择

定量测定的准确度在很大程度上取决于信噪比和分辨率, 为了在较短时间内得到较高的信噪比和分辨率, 样品浓度的选择是重要的。实验证明, 200mg/ml 的浓度较好。在此我们列出两种不同浓度的实验结果(表 2), 可以看出, 进入平稳状态后两者变异系数基本相同, 即随时间波动很小。这说明实验的稳定性和重现性都很好。

对于一般的 α 异构体含量测定, 从时间上考虑, 采用 200mg/ml 左右的样品浓度, 10 倍的 T_1 , DMSO-d_6 作溶剂, 宽带去偶法(COM)进行测定, 整个测定工作在 2h 之内即可完成。

我们将 α -麦芽糖的 ^{13}C -NMR 定量方法与常用的气相色谱方法进行了比较, 结果是满意

的(表 3).

表 3 ^{13}C -NMR 方法和气相色谱方法对 α -麦芽糖定量的结果比较

	样品 A(文献报道)	样品 B(自制)
m. p. $^{\circ}\text{C}$	180	178-180
$[\alpha]$	164	163
α -麦芽糖含量(%)	80	79.85
备 注	硅烷化衍生物 GC 法测定	^{13}C -NMR 测定

参 考 文 献

- 1 Sweeley C C. J. A. C. S. 1963;2497
- 2 沈其丰. 核磁共振碳谱. 北京大学出版社,1988