

온도 실험 Variable Temperature NMR

- Heater 와 NMR tube 간의 거리에 차이가 있어 temperature gap 이 생기는데, 크게는 설정온도와 NMR tube 온도가 10 도 이상 차이가 날 수 있음.
 - Room temperature 에서 멀어질수록 Correction 을 설정하고 실험
- 실험가능한 온도 범위
 - 상온 : 15C (288K) ~ 40C (313K) – 별도의 온도 보정 필요없음
 - 고온 : 40C (313K) ~ 120C (393K) – Ethylene Glycol 로 보정된 Setting 사용
 - 저온 : -80C (193K) ~ 15C (273K) – Methanol 로 보정된 Setting 사용
- 온도 변화 속도는 1 ~3 C / min 을 넘지 않도록 주의
 -
- 샘플이 끓거나, 얼어서 NMR tube 가 파손되면 probe 가 파손될 수 있음
 - NMR probe 가 손상된 경우 수리를 맡기는데 최소 3 달 가량 소비됨.
 - 저온실험의 경우 NMR solvent 의 어는점(Melting point), 고온실험의 경우 끓는 점(Boiling point)를 반드시 확인할 것.
- 열원으로부터의 거리에 따라 temperature gradient 가 생기므로 NMR tube 상단과 하단간에도 온도 차이가 생김
 - 샘플양이 적게 필요한 Shigemitsu tube 를 이용하여 샘플 길이를 최소화할 수 있음.

NMR tube 주의사항 (80이상 혹은 -40C 이하일 경우/ Ceramic Spinner 사용자)

- Economy 또는 high-throughput NMR tube, 오래된 NMR tube 사용 금지.
- ASTM Glass Type 1 Class A 등급 사용
- 고온으로 올릴 경우 압력변화가 발생하거나, 차가운 NMR tube를 잡고 reagent를 추가하는 경우에는 medium wall 혹은 heavy wall NMR tube를 강력권장.
- 가급적 500Mhz이상 quality NMR tube사용 권장

NMR spectrum acquisition 주의사항

- Spinner : 연갈색 spinner(5-PEEK-B) or Ceramic spinner
- Spin 사용 금지
- 영하 -40C 이하 사용자는 관리자가 있는 시간대에만 실험 가능함



High Temperature NMR 고온실험(AVHD400, AV500공통)

온도 설정

1. 콘솔 후면 아래의 밸브가 열려있는지 확인한다. (오른쪽 사진 참조)
2. 명령창에 edte 를 입력한다. (또는 하단 온도표시패널을 더블클릭한다.)
3. VTU State가 'On'인 것을 확인한다. Off일 경우에는 On으로 변경한다. [그림 1]



2. Check VTU is "On" State

Channel	Regulation State	Stability	Current Temperature	Target Temperature	Heater Power
1 5 mm PABBO BB/19F-1H/D Z-GRD Z...	Steady	Stability Lost	298.0 K	298.0 K (123.0 K...423.0 K)	1.1 % (max. 54.7 % of 182.9 W)

1. Double click here or type 'edte' on command line to turn on VTU windows

VTU: On | Probe Temperature: 298.0 K | Probe Regulation: Steady | Tune: Misfit | Recording: Off | Probe: 5 mm PABBO BB/19F-1H/D Z-GRD Z108618/0389

4. Correction 탭을 클릭한다. [그림 2]

3. Check 'Enable'

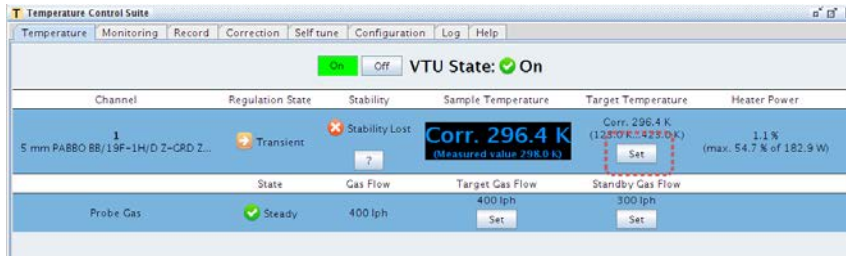
1. Select Proper 'correction setting'

2. Click 'Set'

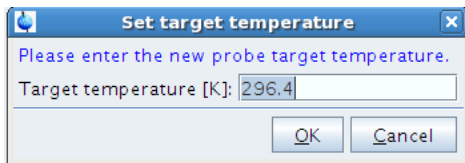
Name	Probe	Temperature Range	Slope	Offset	Comment
PYS-...	5 mm...	273.15 - 233.15	0.85...	46.55...	MeOD-d4 99%, 2016-04-14
PYS-400	5 mm PA	313.25 - 333.15	0.86521	41.57173	Ethylene Glycol 80% in DMSO-d6

VTU: On | Probe Temperature: 298.0 K | Probe Regulation: Steady | Tune: Misfit | Recording: Off | Probe: 5 mm PABBO BB/19F-1H/D Z-GRD Z108618/0389

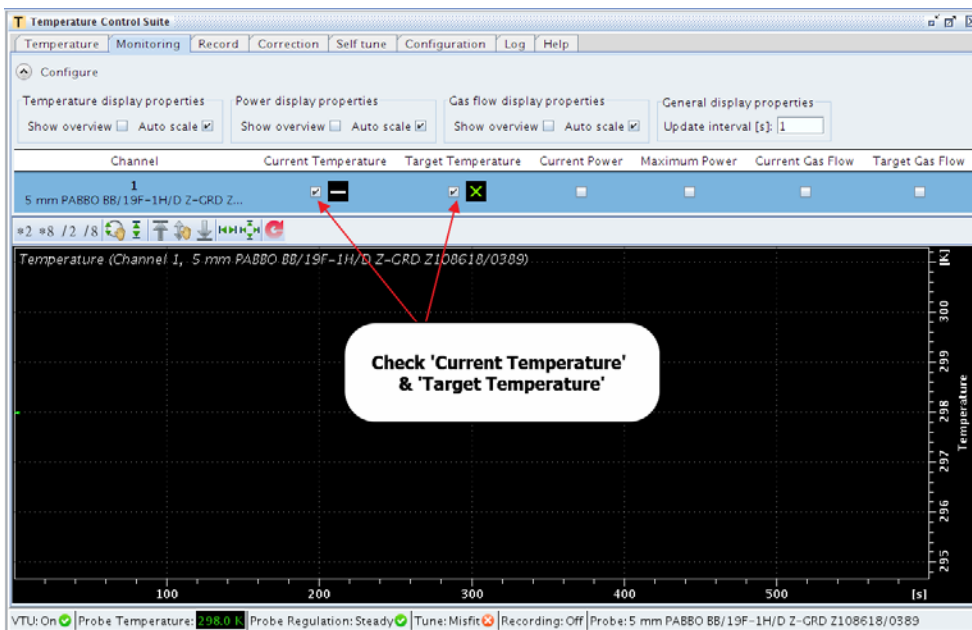
5. Ethylene Glycol로 보정한 적절한 setting(예>298K ~ 333K)을 클릭한 후, 하단 Set 버튼을 클릭한다.
6. Enable temperature correction with these values를 체크한다.
7. Temperature 탭을 클릭한다.



8. Target Temperature의 'Set' 버튼을 클릭한다.



9. 설정하고자 하는 온도를 입력한다.(기본단위 : Kelvin)
 - A. 50도 이상으로 온도를 설정할 경우에는 설정온도를 stepwise로 증가시킨다.
 - i. Step 크기 : 10 ~ 20 C 정도, Heater Power : 25%가 넘지 않도록 주의
 - ii. 예> 최종 온도가 363K일경우, 330K → 350K → 363K 3단계로 천천히 온도를 증가시킨다.
10. Monitoring 탭을 클릭한다.



11. Current Temperature와 Target Temperature를 클릭하여 온도변화 추이를 체크한다.
12. Tune → lock → shim 을 하고 NMR실험을 진행한다.

주의 사항

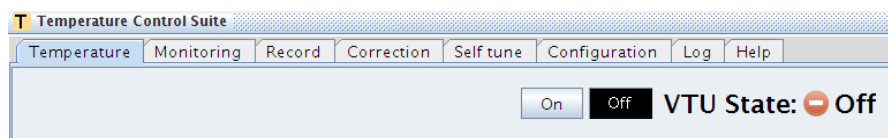
- 시료의 비열에 따라 센서 온도와 실제온도간의 차이가 있을 수 있으므로 일반 실험의 경우 목표 온도에 도달 후 최소 5분이상 후에 실험을 시작한다.
- 간단한 실험을 수행할 수 있는 가장 높은 온도는 120C이며, kinetics등 장시간 실험인 경우의 가장 높은 온도는 80C 임.
- 온도실험중에는 다음 사항들을 주기적으로 확인할 것
 - Temperature 탭에서 : Regulation State이 Transient여야 함
 - Heater power가 20%가 넘지 않도록 주의
 - Monitoring 탭에서 : 온도변화 추이가 안정적인지 확인
- 권장하는 Gas Flow : 500 lph. (700lph이상 사용 금지)

실험 완료후

13. 명령창에 edte 를 입력한다. (또는 하단 온도표시패널을 더블클릭한다.)
14. Correction 탭을 클릭한다.
15. Enable temperature correction with these values의 체크를 해제한다.
16. Temperature 탭을 클릭한다.
17. Target temperature의 "Set" 버튼을 클릭한다.
18. 298 K을 입력한다.
19. Monitoring 탭을 클릭한다.
20. 298K까지 온도가 내려가는 것을 확인한다.
21. 온도표시패널에 298K가 녹색으로 표시되면 프로그램을 끄고 로그아웃한다.

Low Temperature NMR 저온 실험 [AVHD400에서 LN2 evaporator로 사용하는 방법]

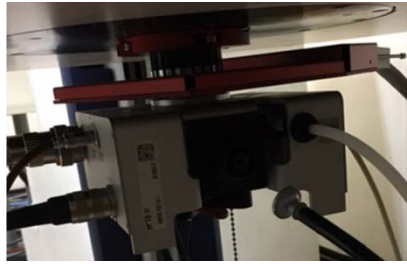
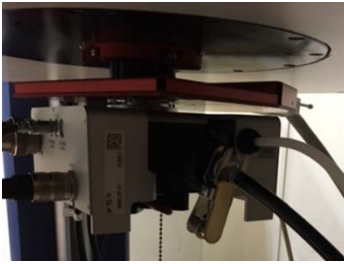
1. 액체질소통에 액체질소가 충분한지 확인한다.
 - A. 액체질소통의 1/2~2/3이 채워져 있어야 한다.
 - i. 가득 채울 경우에는 끓어 넘칠 수 있으니 조심해서 채운다.
 - ii. 1/2이하일 경우에는 액체질소를 주문해서 채운다.
2. Shim coil에 공급되는 air를 켜다. (오른쪽 밸브 사진참조)
3. 명령창에 edte 를 입력한다. (또는 하단 온도표시패널을 더블클릭한다.)
4. VTU State를 'Off' 시킨다.



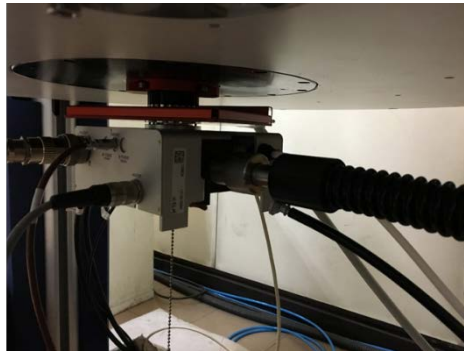
5. LN2 Evaporator 를 액체질소통에 넣는다.
 - A. 보관통에서 꺼낼 때 주의하여 꺼낸다. 힘으로 뺄 경우 파손되면 추후 온도 실험 불가.
 - B. 액체질소가 될 수 있으니 초저온장갑과 운동화 착용 권장
 - C. 고무링이 제대로 놓여져 있는지 확인한다.
 - i. 없을 경우 제대로 저온가스가 형성되지 않음
 - ii. 고무링이 딱딱할 경우에는 vacuum grease를 바른다.
 - D. Bypass를 열고 조립하면 편하게 조립할 수 있음.
6. 금속조이개로 기구를 고정한다.
 - A. 7번 ~ 9번 과정은 최대한 빨리할 것 (3분이내)
 - B. Bypass를 열고 조립했을 경우, 지금 닫아야 함.
7. LN2 connector를 연결한다.(Ch2 커짐)



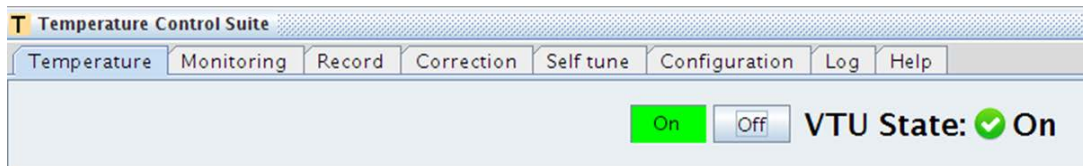
8. Probe에 연결되어 있는 airline을 뺀다. 풀어놓은 Joint는 잘 보관한다.



9. LN2 evaporator 말단의 검은 guard 탈착한 후 probe에 연결한다. .

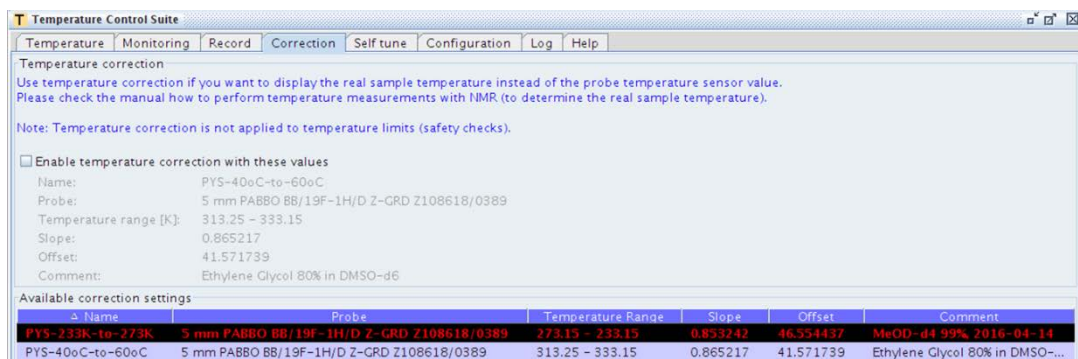


10. 2번 채널이 Chilling gas로 바뀐 것을 확인한다.

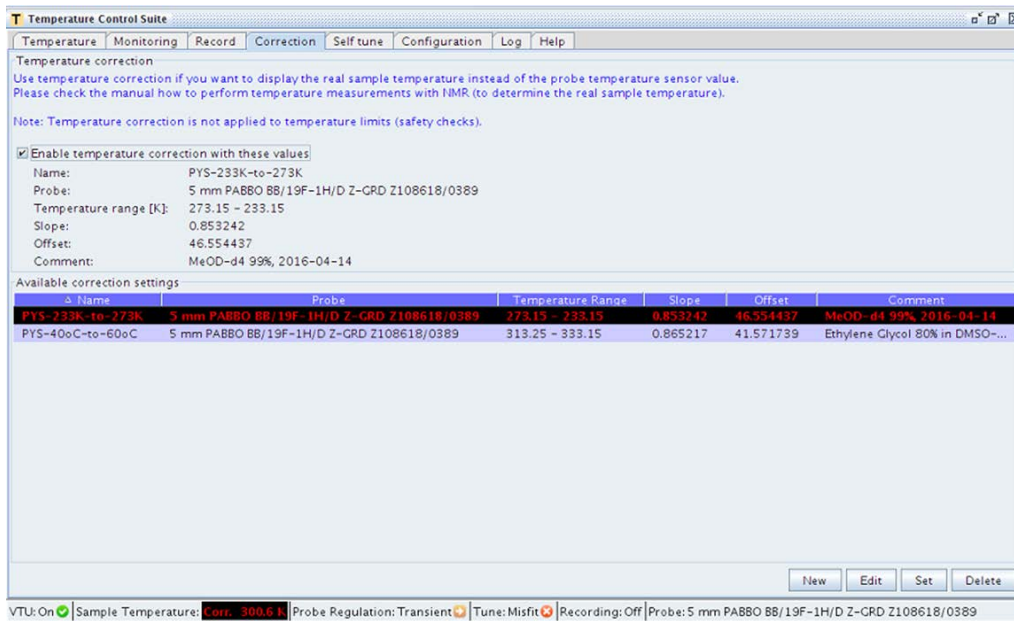


11. 컴퓨터에서 VTU State를 "on" 시킨다.

12. 온도 보정 탭으로 이동한다 [Correction]



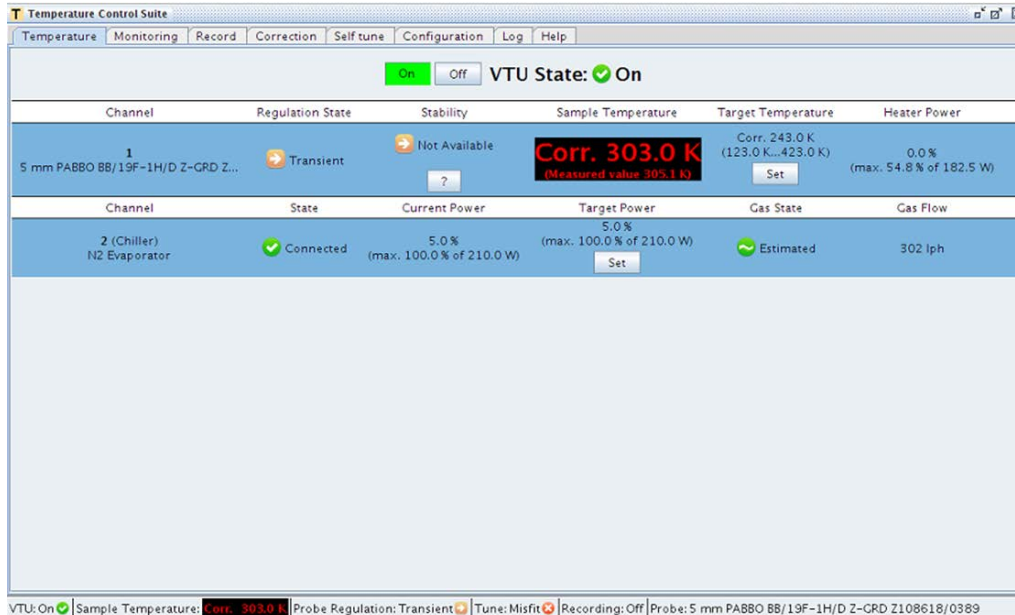
13. Low temperature용 적당한 보정파일을 클릭한 후 'set'을 누르고 Enable... 에 체크한다.



14. 메인화면에서 온도창에 'Corr' 가 표시된 것을 확인한다.

15. 온도를 273K, Ch2(Chiller) power를 20%로 설정한 후 5분정도 기다린다

16. 온도를 단계적으로 내린다. (온도 Step 크기 : 약 10~20 C)



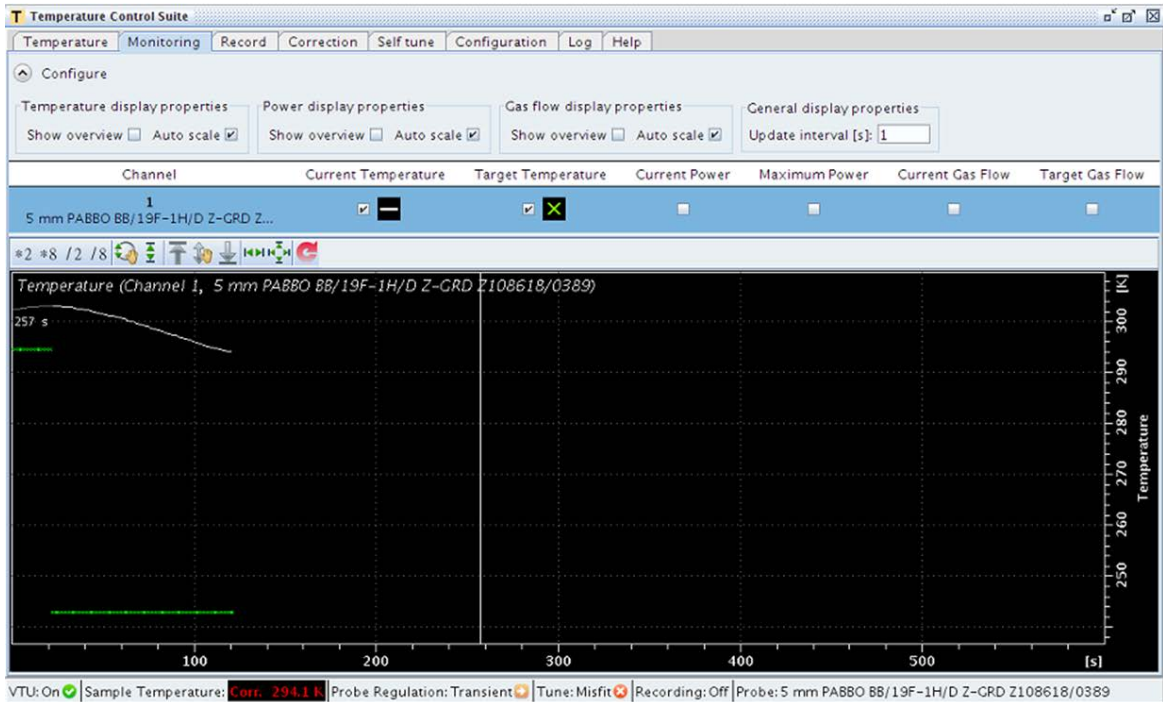
A. Ch2(Chiller)의 'set'을 클릭하여 power를 5%단위로 증가시킨다.

i. 최대 power 는 40%. (보통 20%면 -20C까지 내릴 수 있음)

B. Ch1의 'set'을 클릭하여 온도를 단계적으로 내린다.

i. 0C → -20C → -40C ... 가장 낮은 온도는 -80C 까지.

17. 온도변화 추이를 관찰한다. [Monitoring] 탭으로 이동



18. Current Temperature와 Target Temperature에 체크한다.

19. 온도가 변하는 추이를 관찰한다.

- A. 온도 변화는 1~3 K/min 인 편을 권장
- B. 냉기가 지나가는 라인이 냉각될 때까지 Power 20%에서 5분정도 기다린다.
 - i. B과정 후에도 Probe Regulation이 insufficient chilling일 경우에는 leakage가 있을 수 있으니, o-ring과 joint를 다시 연결하고 다시 냉각한다. .
 - ii. 또는 N2 Seperator 및 Air Dryer의 필터가 오래되었을 경우, 수증기가 남아있어 냉각효율이 떨어질 수 있음. 관리자에게 교체 요청

20. 설정한 온도에 도달하면 cooling power를 약간 낮춘다.

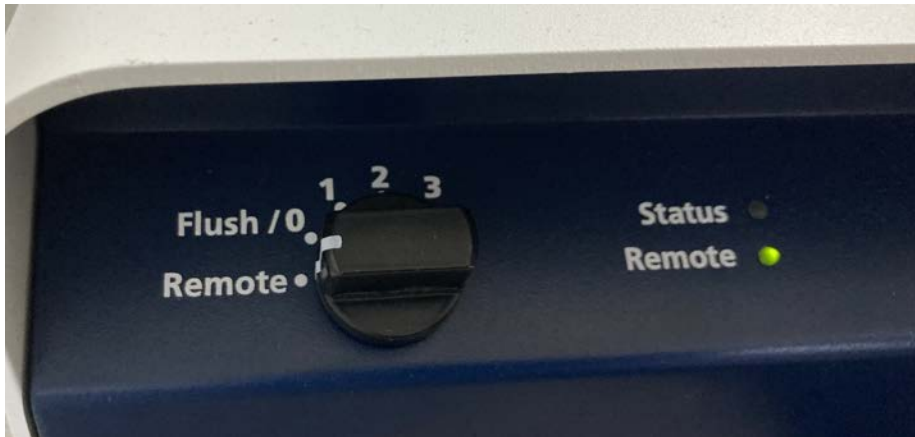
- A. 기울기가 크게 도달하면 설정 power에서 5%정도 낮게
- B. 기울기가 완만하게 도달하면 그대로 사용
- C. 온도 색이 녹색이 된 후, 시료를 넣고 5분이상 기다린다.

21. 원하는 실험을 한다.

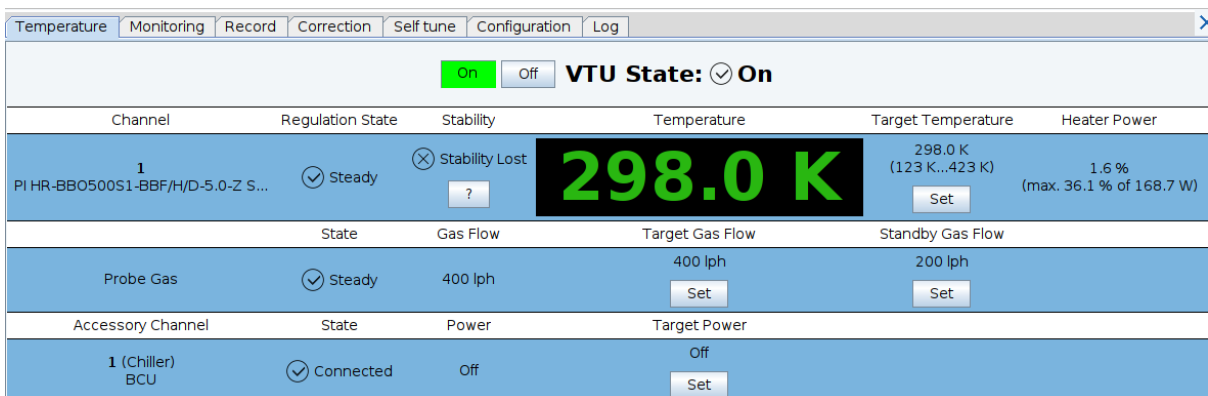
22. 실험이 끝난 후에는 다음의 순서로 정리한다.
23. [correction]탭에 가서 'Enable...'을 uncheck한다.
24. 온도를 단계별로 높인다.
 - A. Ch2의 chilling power 를 낮춘다. 예 > 20% → 15% → 10% → 5%
 - B. Ch1의 온도를 단계적으로 높인다. 예 > 243K → 263K → 283K
25. 온도가 273K이상으로 올라가면 chilling power를 0%로 설정한다. [이후과정은 신속하게]
26. 'VTU status'를 off 로 설정한다.
27. Probe에 연결되어 있는 액체질소라인을 떼고 원래 있던 probe gas라인을 연결한다.
28. LN2 connecter의 cable을 해체한다.
29. 컴퓨터로 돌아와서 'VTU status' 를 on으로 설정한다. [지금부터는 느긋하게 해도 됨]
30. 온도를 298K으로 설정하고 녹색 표시가 될때까지 기다린다.
 - A. 기다리는 동안 LN2 evaporater를 dewar에서 분리한다.
 - i. 분리할 때 head가 상하지 않도록 조심하게 뺀다.
31. 프로그램을 닫고 log out한다.

Low Temperature NMR 저온 실험 [AV500에서 BCU-II 사용방법]

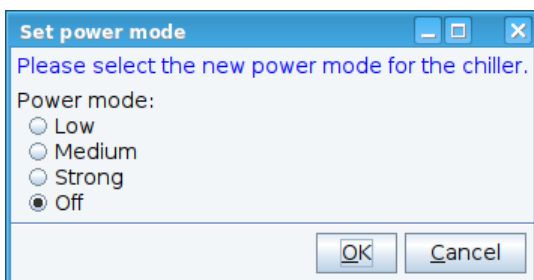
1. 콘솔 옆 BCU-II의 Remote LED에 녹색 불이 켜져있는지 확인한다.



2. edte를 실행한다.



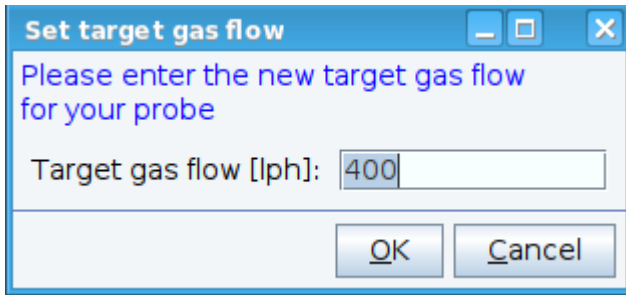
3. Accessory Channel의 Target power를 목적에 맞게 설정한다.



온도 범위

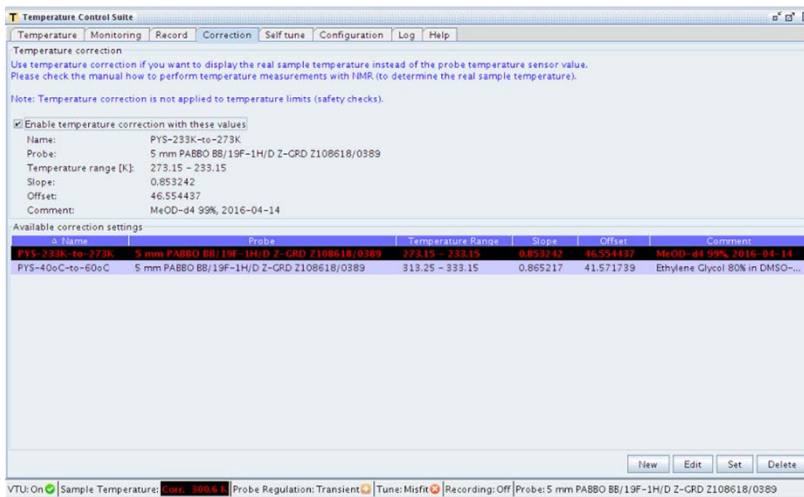
온도 범위(°C)	Target Power	Target Gas Flow(lph)	목적
25 ~ 120	Off	400 ~ 500	일반, 고온
0 ~ 25	Low	400 ~ 500	Bio NMR, 약한 저온
-20 ~ 0	Medium	750	장기 저온 실험 (2시간 이상)
-40 ~ -20	Strong	750	단기 저온 실험 (2시간 미만)

4. Target Gas flow를 목적에 맞게 설정한다.



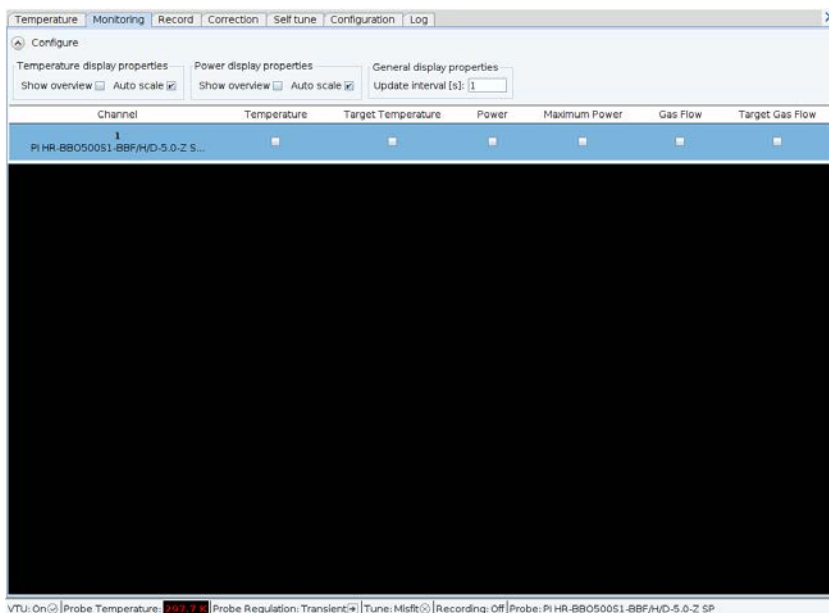
5. 20~30분 간 기다린다. (chiller의 온도가 내려갈 때까지 기다려야 됨)

6. Correction 탭에서 적절한 보정파일을 클릭한 후 'set'을 누르고 Enable... 에 체크한다.

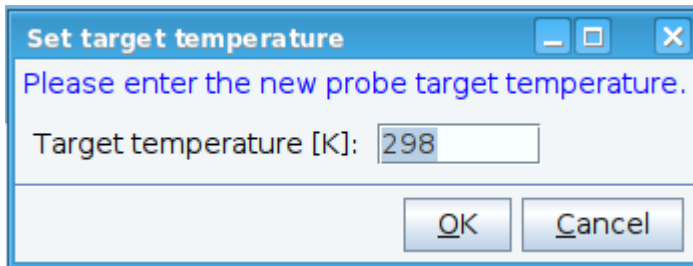


메인화면에서 온도창에 'Corr.' 가 표시된 것을 확인한다.

7. 'Monitoring' 탭에서 Temperature와 Target Temperature를 체크해서 온도변화추이를 본다.



8. Target Temperature를 10~20 C 간격으로 stepwise로 내린다.



heater power가 20%가 넘지않도록 주의하면서 온도를 변화시킨다.

9. 목표 온도에 도착한 후 녹색이 될 때까지 기다린다.

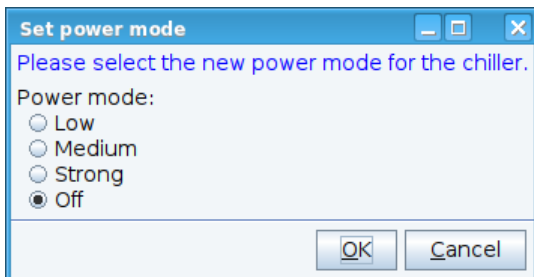
10. 시료의 온도가 Equilibrium이 될 때까지 최소한 5~10분 이상 기다린다.

11. 원하는 목적의 실험을 한다.

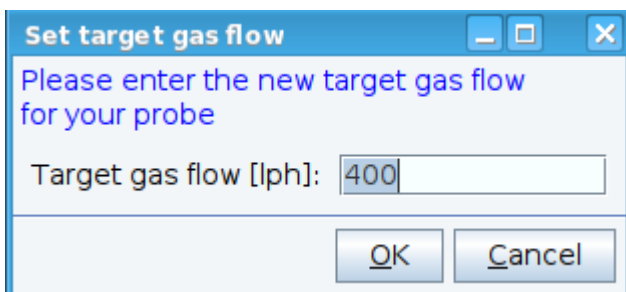
마지막 실험 온도에서 온도가 10C이상 차이되면 lock/tune/shim을 새로 해야 한다.

12. 실험이 끝난후, correction탭에서 'Enable...'를 uncheck한다.

13.. Accessory Channel의 Target power를 off로 되돌린다.



14. Target Gas flow를 400 lph로 되돌린다.



15. 온도를 10~20C 간격으로 stepwise로 올리면서 최종 온도 298K으로 맞춘다.

heater power가 20%가 넘지 않도록 주의

16. 20분정도 기다린 후 온도가 298K에서 안정화되면 프로그램을 닫고 log out한다.

권장 사항 및 주의 사항

1. 공통

* 4 ~ 40C에서 실험할 경우에는 일반 공기로 VT-flow로 보내도 상관없으나, 고온(60C 이상) 및 저온(0C 이하)인 경우에는 N2로 Vt-flow를 보내야함. 특히 -40C이하인 경우에는 반드시 N2로 공급해야만 배관이 얼어 막히는 현상이 없음.

* N2 separator의 수명이 다했거나 배선에 leakage가 생기면 빙결현상에 의해 배선이 막혀 고장이 날 수 있음. 온도조절에 문제가 있을 경우에는 NMR관리자에게 바로 연락할 것

* -30C ~ 100C 온도의 실험에는 PEEK spinner (황토색) 를 사용해야 함.

* -80 ~ -30C, 100 ~ 120C 온도의 실험에는 Ceramic spinner를 사용해야 함. (관리자에게 문의)

* Shim coil protection 온도가 4 C 이하일 경우에는 경고 메시지가 나옴. 장기 실험의 경우 위험을 낮추기 위해서는 가능한 빨리 실험을 정리하고 상온으로 복원할 것.

Magnet o-ring이 저온/고온에 오랜시간 노출될 경우 파손될 수 있으며, 파손될 경우 액체헬륨 기화에 따른 magnet quench의 위험이 있음. (magnet quench → 질식사고 위험 있음)

Flush gas가 켜져 있는 상황에서 온도실험해야 함. (Console이 AvanceHD/AvanceNeo & probe가 BBFO smart probe인 경우에는 관리자가 자동으로 flush gas가 작동하도록 설정하였으니, 그대로 사용가능)

2. AV500 (BCU-II Chiller / remote control 가능)

- console 뒤의 BCU chiller의 레버는 반드시 Remote로 선택되어 있어야 함

Remote LED는 녹색이어야 함. 붉은색일 경우에는 바로 NMR관리자에게 연락할 것

- Topspin의 edte 패널에서 BCU의 state는 CONNECTED로 되어 있어야 함.

- VTU는 항상 on이 되어있어야 함.

- 저온(-20C)부터 고온(80C) 까지 단계적으로 실험하는 경우에는 AV500을 권장함

3. AVHD400 (LN2 Evaporator)

- 극저온 실험(-40 C 이하)는 반드시 1시간 이내로 실험을 종료할 것

- LN2 evaporator연결상태로 고온 실험은 절대 금지.

- 액체 질소는 실험 2일 전에 dewar의 잔량을 체크한 후, 1/2 이하일 경우 안전팀 홈페이지를 통해 주문할 것 (보통 주문 후 1일 소요). 급할 경우에는 NMR 관리자와 상의할 것

Appendix A. spinner 종류에 따른 권장하는 온도 사용 범위

사진	이름	허용온도	비고
	Bruker [정품] POM	0 ~ 80 C	Target gas flow가 1000lph가 넘으면 봉 뜰 수 있음.
	Bruker [정품] Ceramic	- 90 ~ 0 C, 60 ~ 120 C	Target gas flow가 1400lph가 넘어도 잘 안 뜨지만, 너무 세게 하면 뜰 수 있으니, lock level이 갑자기 내려가는지 체크할 것
	스핀텍 [호환] STB-5	-20 ~ 60 C	Target gas flow가 1200lph가 넘으면 봉 뜰 수 있음.
	스핀텍 [호환] PEEK-5	- 90 ~ 0 C, 60 ~ 120 C	Target gas flow가 1200lph가 넘으면 봉 뜰 수 있음.

Appendix B Chiller

	Chiller	가능온도
	BCU-I	0 C까지 가능
	BCU-II	-40C까지 가능
	LN2 evaporator	-150 C까지 가능

Appendix C. 온도 보정

시료	온도 범위
80 % Ethylene Glycol in DMSO-d6	300 ~ 380 K
100 % Ethylene Glycol	300 ~ 380 K
4% MeOH in MeOD	180 ~ 320 K
100% MeOH	180 ~ 320 K

보정방법

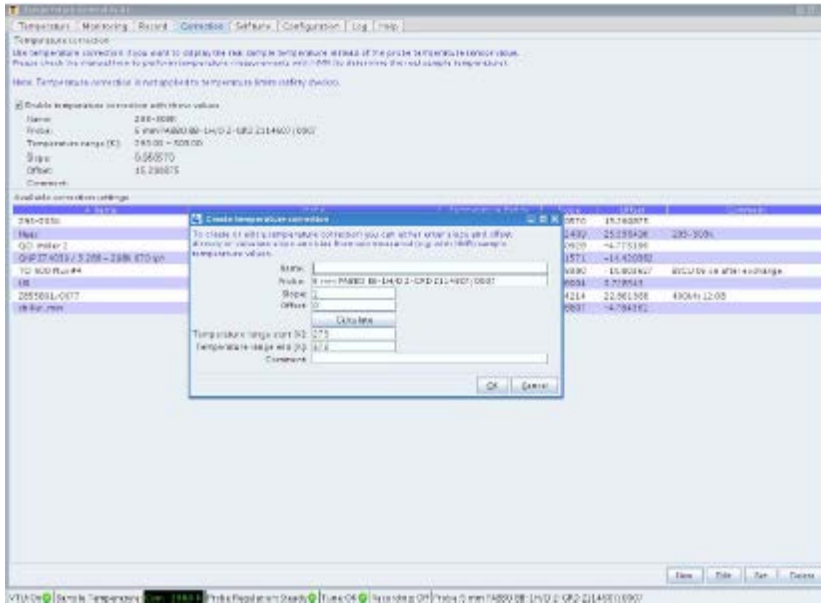
1. 원하는 온도에서 1H 스펙트럼을 찍은후 efp → apk → absn 을 하여 프로세싱한다.
2. topspin 에서 calctemp 를 실행한다.



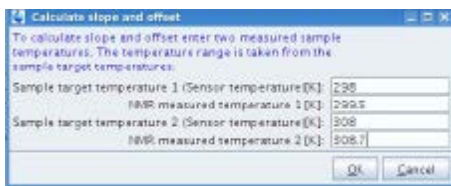
3. 사용한 시료의 축약어를 입력한다. (예> M)



4. sensor 온도(설정된 온도) actual 온도(계산된 온도)를 적어둔다.
5. 온도를 바꾸어 1-4 의 과정을 반복한다.
6. edte 창에서 correction 탭에서 "New"(topspin 3.x), 또는 "Manual"(topspin 4.x)를 클릭한다.



7. Name 을 적당히 기재한다. (보통 온도범위와 gas flow 속도를 많이 적음)
8. calculate 를 클릭한다.



9. 2 개의 온도에 대한 설정한 값(sensor)과 계산한 값(measured) 온도를 입력한다.
10. Ok 를 눌러 완료한다.

Appendix D. 온도 제어 원리

