

X-射线单晶衍射仪 XtaLAB Pro 的低温系统改造

马 宣, 孙爱君, 张 云

(中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301)

摘要: X-射线单晶衍射作为一种可以精确测定分子三维空间结构的物理方式, 是现代化学研究中重要的技术手段之一, 广泛应用于生物、化学等领域. 低温系统是 X-射线单晶衍射仪中重要的配件系统, 晶体在低温液氮条件下测试, 能够避免风化和开裂, 同时减少晶体中原子的热运动, 从而得到更好的测试数据. 改造了一款 X-射线单晶衍射仪 XtaLAB Pro 的低温系统, 实现了实时监测杜瓦瓶内液氮液位高度、液氮自动补给以及远程报警功能, 减少频繁手动添加液氮的麻烦, 提升效率, 节省时间与成本.

关键词: X-射线单晶衍射; 低温系统; 改造; 自动补液; 远程报警

中图分类号: O657

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2023)02-0227-03

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2023.02.014

Modification of Cryogenic System of X-ray Single Crystal Diffractometer XtaLAB Pro

MA Xuan, SUN Aijun, ZHANG Yun

(South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China)

Abstract: X-ray single crystal diffractometer is a physical method that can accurately determine the three-dimensional structure of molecules. It is one of the important technical means in modern chemical research and is widely used in biology, chemistry and other fields. The cryogenic system is an important accessory system in the X-ray single crystal diffractometer. Crystals tested under low-temperature liquid nitrogen conditions can avoid the weathering and cracking, and reduce the thermal movement of atoms in the crystal, thus better test data are obtained. The cryogenic system of XtaLAB Pro, an X-ray single crystal diffractometer was modified to realize the real-time monitoring of liquid nitrogen in the Dewar flask, the automatic rehydration and the remote alarm, which reduce the frequently manual addition of liquid nitrogen, improve the efficiency, save time and cost.

Key words: X-ray single crystal diffractometer; cryogenic system; modification; automatic rehydration; remote alarm

X-射线单晶衍射仪是化学和生命科学领域用来解析小分子和酶等生物大分子结构的有力工具. 通过 X-射线单晶衍射仪可以获得原子的种类、化合状态、位置分布, 原子间相互结合的方式, 准确的原子坐标、键长键角等信息, 特别是手性绝对构型、分子构象等其他表征手段难以提供的精确信息, 从而进行价态分析、功能研究等, 广泛用于无机小分子化合物、复杂天然有机小分子绝对构型测定以及生物

大分子(蛋白、核酸、糖类)研究领域^[1-3]. 低温冷却系统是单晶衍射仪的重要组成部分, 某些不稳定的晶体在常温下测试会出现开裂、风化等问题, 在试验过程中产生的衍射点被拉长或者呈粉末化, 无法得到理想的试验数据^[4]. 因此在低温条件下, 晶体较稳定, 而且低温可以减少化合物中原子的热运动, 有助于消除或减少无序性^[5].

目前, 常用的低温系统主要采用低温液氮对晶

收稿日期: 2023-02-20; 修订日期: 2023-04-13.

作者简介: 马宣(1991-), 女, 工程师, 主要从事质谱光谱等仪器测试与管理工作, E-mail: maxuan@scsio.ac.cn.

体降温,低温系统主要包括以下几个模块:(1)液氮存储供应模块,(2)低温泵模块,(3)流量控制器,(4)干燥气系统,(5)Cryoscream 冷头。其中,液氮存储供应模块主要是杜瓦瓶,瓶内液氮为低温系统提供冷源。低温泵模块将液氮从无压的杜瓦瓶中通过灵活的真空绝缘传输线,流入 Cryoscream 冷头。液氮通过加热器,大部分液体被蒸发成气体,气体沿着热交换器的一条路径向外流动,通过温度和流量控制器到达泵。此时气体流回 Cryostream 冷头,沿着热交换器的第二条路径重新冷却,气体温度在进入 Cryostream 喷嘴前由加热器和传感器调节,沿着等温喷嘴流动,在样品上方流出。仪器长时间运作,需要不断向杜瓦瓶内加入液氮保证低温系统正常运行。杜瓦瓶要求无压,瓶口处密封性不强,当杜瓦瓶内充满液氮时,由于液氮温度较低,易挥发,导致杜瓦瓶口一直处于结冰的状态。每次手动向瓶内加入液氮打开瓶口时,瓶口的冰块很容易掉入瓶底,冰块被吸入到液氮管路,堵塞管路,此时整个低温系统无法达到降温的目的。需要将杜瓦瓶中的液氮管拿出,在室温或者加热条件下使冰块融化,频繁加液氮导致管路堵塞的频率会更高,此过程会浪费大量的时间。另外,在试验过程中,由于不能实时监测杜瓦瓶内液氮使用情况,当剩余液氮量较少时,无法及时补充液氮,迫使试验终止,影响试验进度。本文主要对仪器的低温系统液氮存储模块进行简单改造,能够实时监测杜瓦瓶内液氮液面高度,达到杜瓦瓶内液氮自动补给并远程报警的目的。

1 试验部分

1.1 仪器

X-射线单晶衍射仪 XtaLAB Pro, 日本理学公司生产。

1.2 低温系统改造

低温系统改造后的示意图如图 1 所示,主要包括 6 个方面:(1)自增压液氮罐。增加液氮存储体积,延长液氮使用时间。(2)电磁阀。在自增压液氮罐出口处安装电磁阀,电磁阀连通补液灌和控制器。当液位低于设置的补液液位时,电磁阀打开,开始补液。当液位到达设置的停止补液液位时,电磁阀关闭,停止补液,从而实现液氮的自动补给。(3)液位传感器。电容式液位计,能够在低温容器中对液氮等低温液体进行连续的高度测量,通过金属杆内的液位传感器感应当前液位,为控制器提供当前液位值。(4)法兰。在杜瓦瓶瓶口安装法兰盖,法兰盖上面设置液氮出口、入口、液位传感器与安全阀接口,减少液氮瓶口频繁打开。(5)远程报警模块。当杜瓦瓶内的液氮液面高度低于设置的液面高度时,控制器会触发报警,同时远程报警模块将远程发送信息或打电话提醒仪器管理人员。(6)控制器系统。控制器是一切的终端,LED 触摸屏直接显示当前液位,可以设置补液液位和停止补液液位。

以上配件中自增压液氮罐生产厂家为成都米兰低温科技有限公司;电磁阀为 ASCO 品牌,型号为 2/2-210 系列;液位计型号为 LL-445,由四川赛尔

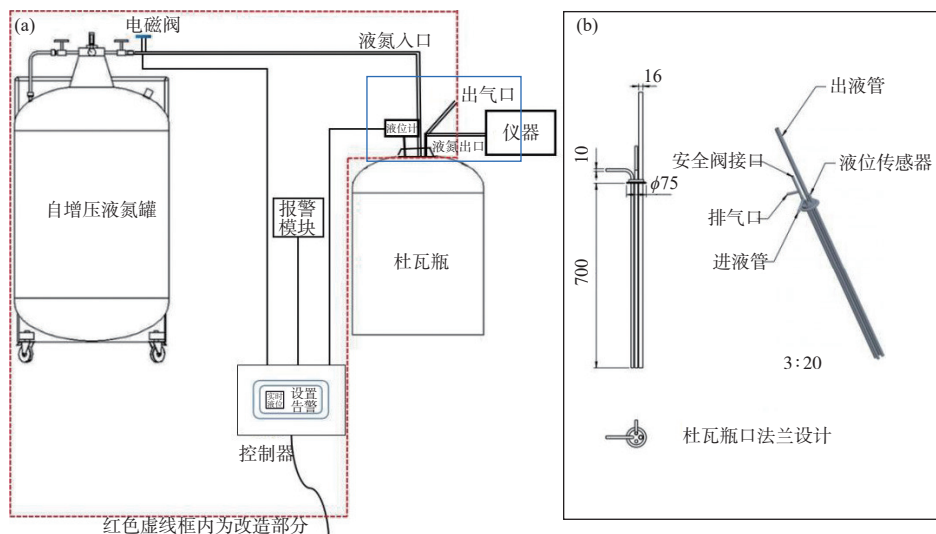


图 1 (a) 低温系统改造后示意图, (b) 图 (a) 中蓝色框部分的尺寸和具体构造

Fig. 1 (a) Diagram of modification of cryogenic system, (b) size and construction of blue section in figure (a)

微讯科技有限公司定制;法兰型号为 FT-B45、远程报警模块型号为 BMT/GSM-2、控制器系统型号为 MLT-200B,均由广州倍玛特仪器设备有限公司生产。

2 结果与讨论

低温系统在样品测试过程中发挥着重要的作用,小分子以及蛋白大分子样品在低温下测试,减少晶体开裂,提高数据质量。针对该仪器低温系统存在的不足加以改进,并增加了其他功能,与改造前相比:(1)改造前液氮 3~5 d 需手动添加一次,改造后 2 周添加一次,延长液氮使用时间,减少液氮补充次数。(2)改造后通过控制器界面可实时查看杜瓦瓶内的液氮液位高度。(3)由手动向杜瓦瓶中添加液氮升级为自动补充。(4)实现远程报警功能,当杜瓦瓶内液氮低于补液液位时,报警模块会触发报警,通过电话或短信告知仪器管理者。(5)此设计不需要打开杜瓦瓶口就能够向瓶内添加液氮,因此避免了冰块堵塞液氮管的风险,相关测试结果已表明(如图 2 所示)。



图2 相关测试情况

(a) 杜瓦瓶内液氮实时液位, (b) 设置自动补液高度与停止补液高度, (c) 法兰实物图, 无需打开法兰即可添加液氮, (d) 远程报警短信

Fig. 2 Results of relevant test

(a) liquid level of liquid nitrogen in Dewar vessel, (b) set automatic fluid replenishment height and stop fluid replenishment height, (c) physical design of flange cover, no need to open flange cover to add liquid nitrogen, (d) remote alarm message

3 结论

本文主要改造了 X-射线单晶衍射仪低温系统中的液氮存储模块,解决了测试过程中冰块堵塞管路问题,防止因管路堵塞或者无法及时补充液氮导致试验终止的现象,节省了时间,提高了效率,同时实现液氮液位监测与自动补充的目的。目前仪器公司对于 X-射线单晶衍射仪的改进部分主要集中在主机部分,但其他配件对于仪器的运行也非常重要,例如低温系统、循环冷却系统等,其存在的问题可能会影响仪器的正常运行。本文改造的低温系统能够保证单晶样品(尤其是不稳定样品以及大分子蛋白晶体等)的稳定性(防止开裂和风化)与测试数据的高质量性。测试结果表明改造后的低温系统能够流畅运行,具有较高的实用性,对其他领域类似仪器低温系统使用者具有借鉴意义。

参考文献:

- [1] 李国武. CCD平面探测X射线单晶衍射新技术开发及在调制结构研究中的应用[D]. 北京: 中国地质大学, 2005. [LI Guowu. New techniques development for CCD detector X-ray single crystal diffraction and application in modulated structure[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2005.]
- [2] 武佳颖, 于碧辉. X射线单晶衍射仪远程控制系统消息通信系统[J]. 计算机系统应用, 2017, 26(2): 43-50. [WU Jiaying, YU Bihui. Communication system of X-ray single crystal diffraction remote control system[J]. Computer Systems & Applications, 2017, 26(2): 43-50.]
- [3] 陈小明, 蔡继文. 单晶结构分析原理与实践[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 2007.
- [4] 杨培菊, 沈志强, 黄晓卷, 等. X-射线单晶衍射仪易风化晶体低温显微上样系统的研制[J]. 分析测试技术与仪器, 2019, 25(2): 111-113. [YANG Peiju, SHEN Zhiqiang, HUANG Xiaojuan, et al. Development of microscopic selecting and sampling system in low-temperature environments for single crystal X-ray diffractometer to test weathering-suspected crystals[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2019, 25(2): 111-113.]
- [5] Muller P, Herbst-Irmer R, Spek A L, 等. 晶体结构精修: 晶体学者的SHELXL软件指南[M]. 陈昊鸿, 译. 北京: 高等教育出版社, 2010.