11

О возможности регистрации спектров ядерного магнитного резонанса жидких сред в слабых полях в экспресс-режиме

© В.В. Давыдов,¹ Н.С. Мязин,¹ В.И. Дудкин,² Н.М. Гребеникова¹

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

195251 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,

193232 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: davydov_vadim66@mail.ru

(Поступило в Редакцию 15 января 2018 г. В окончательной редакции 8 мая 2018 г.)

Обоснована необходимость регистрации спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в слабых магнитных полях при экспресс-контроле жидких сред, и определены условия, при которых эта регистрация возможна. Для таких измерений предложена новая схема малогабаритного ЯМР-спектрометра. Представлены результаты экспериментальных исследований некоторых веществ, выполненные по разработанной методике.

DOI: 10.21883/JTF.2018.12.46793.24-18

Введение

В настоящее время круг задач технической физики, для решения которых проводятся различные исследования, чрезвычайно широк [1-6]. Одной из них является создание быстрых и надежных методов экспресс-контроля состояния жидких сред в экспресс-режиме [7-11]. В большинстве случаев разработанные для ее решения приборы используются для измерений на ограниченном числе сред. Например, рентгенофлуоресцентный анализатор "S1 TITAN Bruker" для неразрушающего химического анализа металлов и сплавов или ультразвуковые анализаторы качества молочных продуктов серии "Экомилк М". При использовании их для определения состояния других сред, например, биологических растворов, спирта или сока, выполненные с их помощью измерения вносят необратимые изменения в физическую структуру и химический состав исследуемой среды, а также могут изменять ее вкусовые качества. Совершенствование или использование новых методик в данных приборах для повышения точности измерений ничего не изменяет в этом направлении. Получить подтверждение выявленных отклонений в пробе среды после таких исследований на приборах более высокого разрешения в стационарных лабораториях (например, различных типы спектрометров) невозможно. Также возникают проблемы при использовании после таких исследований сред, находившихся в этих пробах, по их непосредственному назначению [9,10,12–15]. Поэтому при экспресс-контроле в последнее время предпочтение стали отдавать приборам, которые не вносят существенных изменений в исследуемую среду и могут применяться для контроля состояния большого числа различных сред. Например, оптические анализаторы: BALTECHOA-500 для контроля состояния различных типов масел, или измерители, работающие в ИК диапазоне, для определения содержания воды в нефти и нефтепродуктах [16], температуры [17] и т.д. К бесконтактным приборам относятся некоторые электромагнитные измерители, например, IT-1M для определения

содержания воды в углеводородных соединениях или измеритель состояния трансформаторного масла для определения напряжения пробоя [18], а также все модели ядерно-магнитных измерителей [2,3,5,6,10,13,14,19–22]. В работах [10,13,14] подробно рассмотрены преимущества и недостатки этих приборов, а также представлены результаты экспериментальных исследований. Анализ полученных результатов показал, что наиболее универсальными и многофункциональными являются приборы, принцип работы которых основан на явлении ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Исследования различных жидких сред в экспрессрежиме с использованием ранее разработанного нами малогабаритного ЯМР-релаксометра [10,13,14] позволили установить один существенный недостаток методики определения состояния среды по измеренным значениям *T*₁ и *T*₂.

Экспериментально было установлено, что некоторые химические элементы (например, фтор, калий, магний, кальций и т.д.) даже при небольших их концентрациях в воде вызывают значительные отклонения времен релаксации от значений T₁ и T₂, соответствующих ее стандартному состоянию. С повышением температуры воды отмеченная разница между временами релаксации увеличивается. Многочисленные исследования различных ученых показали, что в небольших концентрациях в воде данные химические элементы не представляют опасность для живых организмов. Кроме того, необходимо отметить, что химические элементы (например, фтор, калий, магний и т.д.) довольно часто встречаются в водных средах, особенно в природных условиях при экологическом мониторинге. Установить их наличие в среде по измеренным методом ЯМР константам релаксации Т₁ и Т₂ невозможно.

По этой причине может быть допущена ошибка в определении состояния среды (например, она представляет опасность для живых организмов), и сделано неверное заключении о возможности ее использования

в настоящий момент. На основании этого заключения будет принято решение о проведении дополнительных исследований проб, содержащих эту среду, в стационарных лабораториях с использованием приборов высокого разрешения (ЯМР- или ЭПР-спектрометров) или химическим анализом. Это приведет к необязательным расходам материальных средств на проведение исследования и к потере времени на ожидание их результатов. Одна из основных задач экспресс-контроля не выполнена.

Кроме того, в настоящее время часто возникают ситуации, когда необходимо кроме контроля состояния самой жидкой среды в месте взятия пробы определить соотношение между образующими ее компонентами и незамедлительно принять меры по устранению выявленных отклонений.

Одним из возможных вариантов решения данной задачи является регистрация сигналов ЯМР в слабом магнитном поле на резонансных частотах (спектра) от химических элементов жидкой среды, обладающих магнитным моментом. В первую очередь от ядер фтора, магния, калия, натрия и т. д. Это позволит установить их наличие в исследуемой среде в месте взятия пробы (например, в полевых условия и т. д.), а по амплитуде регистрируемых сигналов ЯМР определить их относительные концентрации в среде. Полученные результаты значительно уменьшают вероятность ошибки при определении состояния среды и возможностей ее дальнейшего использования.

Малогабаритный ядерно-магнитный спектрометр и методика регистрации спектра

В соответствии с принятыми мировыми стандартами вес измерительного прибора для проведения исследования сред в экспресс-режиме должен быть менее 10 kg. Основной вклад в массогабаритные характеристики ЯМР-спектрометров вносят магнитные системы



Рис. 1. Структурная схема малогабаритного ЯМР-спектрометра: 1 — постоянный магнит, 2 — вставки для полюсных наконечников, 3 — нейтраль для размещения и центровки магнитов, 4 — регулировочные винты, 5 — катушки модуляции, 6 — катушка регистрации сигнала ЯМР, 7 — фиксирующее устройство для контейнера с исследуемой средой, 8 — контейнер с исследуемой средой, 9 — радиочастотный генератор, 10 — автодинный детектор, 11 — устройство обработки и управления, 12 — осциллограф.



Рис. 2. Общий вид полюса магнита со вставкой: *1* — полюс магнита, *2* — вставка.

и обслуживающие их устройства [2,3,5,6,10,13,14,19–24]. В состав ранее разработанной конструкции малогабаритного ЯМР релаксометра [10,13,14] кроме магнитной системы, устройств регистрации и обработки сигнала ЯМР также входил ноутбук и автономный источник питания с аккумуляторными батареями. Данные элементы также необходимы и в новой конструкции ЯМР-спектрометра. В сложившейся ситуации для обеспечения мобильности новой конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра для экспресс-контроля вес его магнитных систем не должен превышать 4 kg. Это позволит данному прибору соответствовать мировым стандартам.

Структурная схема с новыми элементами конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра представлена на рис. 1. Малогабаритная магнитная системы была изготовлена с использованием магнитов из материала (Nd-Fe-B) в форме диска 1 с большой остаточной индукцией. В ней при диаметре полюсов магнита $d_M = 92 \,\mathrm{mm}$ и расстоянии между ними $dz = 16 \,\mathrm{mm}$ была обеспечена неоднородность $0.5 \cdot 10^{-3} \, \mathrm{cm}^{-1}$ при индукции *B*₀ = 0.132 Т. Вес магнитной системы составил 2.84 kg, размер 168 × 132 × 114 mm. Это позволяет считать изготовленную нами систему малогабаритной по сравнению с магнитными системами стационарных ЯМР спектрометров и релаксометров, а также других ЯМР измерителей [2,3,5,6,19-24]. Для регистрациисигналов ЯМР с использованием модуляционной методики был разработан измерительный зонд в составе: катушка регистрации 6, катушки модуляции 5 и устройство для размещения контейнера (кюветы) 7 (рис. 1). Внутренний диаметр кюветы 8 составляет 3.2 mm, внешний 4.8 mm. В ЯМР-спектрометрах высокого разрешения минимальные диаметры кювет составляют 3.0 и 4.6 mm соответственно.

Существующие ограничения по массогабаритным характеристикам в приборах для экспресс-контроля не позволяют проводить увеличение B_0 или V_R (объем катушки

регистрации) в малогабаритном ЯМР-спектрометре в больших пределах за счет увеличения d_z или размеров самих магнитов I, чтобы обеспечить отношение сигнал/шум (S/N) > 1.3 при регистрации сигнала ЯМР от различных ядер с малой чувствительностью к методу ЯМР [10,23,24].

Поэтому авторы в новой разработанной малогабаритной магнитной системе ЯМР спектрометра без изменения d_z и размеров полюсов магнитов предложили следующее оригинальное решение: были увеличены значения V_R и B₀ и уменьшена величина неоднородности магнитного поля ΔB . Снижение величины ΔBB при увеличении В₀ было достигнуто использованием разработанных нами вставок 2 в виде ступенек из мягкого магнитного материала, которые размещаются на полюсах магнитов 1 (рис. 1). На рис. 2 представлен вид разработанной вставки 2, размещенной на полюсе магнита $1 (L_P = 12 \text{ mm})$. Вставка изготовлена из Армкожелеза. Размер каждой вставки по оси z составляет $L_B = 8 \text{ mm}$, по оси у — $d_M = 92 \text{ mm}$. На вставке размещены две ступеньки со следующими размерами: $L_1 = 6 \text{ mm}, L_2 = 4 \text{ mm}, d_1 = 43 \text{ mm}, d_2 = 40 \text{ mm}.$ Внутри вставки (рис. 2) образовалось свободное пространство по оси *z* в виде впадины (цилиндрической формы) глубиной 8 mm. Проведенные эксперименты показали, что оптимальным вариантом в данной конструкции магнитной системы является размещение катушек модуляции на каркасах в образовавшемся пространстве (во впадинах) вставок 2 (рис. 1). Расстояние между полюсами магнитов d_z в этом случае увеличивается всего на 10 mm для размещения изготовленных вставок 2. Новое значение d_z составляет 26 mm ($L_A = 6$ mm). Это позволило использовать для регистрации сигнала ЯМР ранее разработанный зонд [25].

Проведенные экспериментальные исследования показали, что использование изготовленных нами специальной конструкции вставок на полюсах магнитов



Рис. 3. Зависимость амплитуды U_s регистрируемого сигнала ЯМР водного раствора хлорида магния от изменения частоты автодинного детектора f_a при T = 19.5°C: 1 — сигнал поглощения ЯМР на ядрах магния, 2 — на ядрах хлора, 3 — на протонах.



Рис. 4. Зависимость амплитуды U_s регистрируемого сигнала ЯМР жидкого геля (фторид калия с водой) от изменения частоты автодинного детектора f_a при T = 19.3°С: I — сигнал поглощения ЯМР на ядрах калия, 2 — на ядрах фтора, 3 — на протонах.

позволило увеличить B_0 в зоне размещения катушки регистрации 6 до 0.167 T и уменьшить неоднородность магнитного поля до 0.4 · 10⁻⁴ cm⁻¹. В ранее разработанном ЯМР-релаксометре [10,13,14] было получено поле с $B_0 = 0.064$ T при неоднородности 0.6 · 10⁻³ cm⁻¹ при значении $d_z = 16$ mm. Использование вставок позволило увеличить V_R более чем в 10 раз по сравнению с ранее используемой магнитной системой без них. Неоднородность магнитного поля в новом объеме катушки регистрации V_R осталась не хуже 0.5 · 10⁻³ cm⁻¹. Изменение значений V_R и B_0 позволило увеличить более чем в 20 раз отношение S/N регистрируемого сигнала ЯМР от исследуемых сред по сравнению с магнитной системой без вставок.

В отличие от стационарных ЯМР-спектрометров (с индукцией поля $B_0 > 7 \text{ T}$) в разработанной конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра для регистрации сигнала ЯМР от различных ядер, содержащихся в исследуемой среде, можно реализовать только перестройку частоты автодинного детектора (генератора слабых колебаний). Резонансная частота f_{nmr} регистрации сигнала ЯМР определяется следующим соотношением [10,13,14,22–25]:

$$f_{nmr} = \gamma B_0, \tag{1}$$

где у — гиромагнитное отношение ядра.

Наибольшая чувствительность при регистрации сигнала ЯМР от среды достигается при настойке f_{nmr} на частоту протонов [19,20,23–25]. Поскольку у протонов значение γ по сравнению с другими ядрами самое высокое, то перестройку f_{nmr} в соответствии с (1) необходимо реализовать только в сторону уменьшения ее значения с поддержанием необходимого уровня ге-



Рис. 5. a — зависимость амплитуды U_s , регистрируемого сигнала ЯМР водного раствора хромата калия от изменения частоты автодинного детектора f_a при $T = 19.4^{\circ}$ С: I — сигнал поглощения ЯМР на ядрах калия, 2 — на ядрах хрома, 3 — на протонах; b — зависимость амплитуды U_s регистрируемого сигнала ЯМР от 10% водного раствора глюконата кальция с 1% дикарбоновой кислоты от изменения частоты автодинного детекора f_a при $T = 19.4^{\circ}$ С: I — сигнал поглощения ЯМР на ядрах калия, 2 — на ядрах хрома, 3 — на протонах; b — зависимость амплитуды U_s регистрируемого сигнала ЯМР от 10% водного раствора глюконата кальция с 1% дикарбоновой кислоты от изменения частоты автодинного детекора f_a при $T = 19.4^{\circ}$ С: I — сигнал поглощения ЯМР на ядрах кальция, 2 — на протонах.

нерации поля *H*₁ в катушке регистрации сигнала ЯМР (см. рис. 1).

Для регистрации сигналов ЯМР от различных ядер с низкой чувствительностью к методу ЯМР была разработана и собрана новая схема автодинного детектора 10 (генератора слабых колебаний) на основе усилительного каскада со стоковым детектированием сигнала ЯМР и последующим его усилением ультрапрецизионным малошумящим операционным усилителем МАХ44246. В разработанной конструкции автодинного детектора создавался минимальный уровень колебаний в приемопередающем контуре автодина, что необходимо для получения наибольшей чувствительности (изменение амплитуды генерации в контуре к изменению его добротности) при регистрации сигнала ЯМР. Это позволяет регистрировать сигнал ЯМР в широком диапазоне частот.

Для новой конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра нами была разработана и собрана на микроконтроллере STM32 (ядро ARM Cortex M3 — STM32F100RBT6B) новая схема обработки и управления 11 (см. рис. 1). На базе STM32 были реализованы новые схемы: АПЧ f_a на резонанс, автоподстройки уровня генерации (величины поля H_1) автодинного детектора, частоты f_m и амплитуды H_m поля модуляции B_0 по максимальному отношению S/N, а также схема накопления сигнала ЯМР.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Реализованные авторами новые технические решения в малогабаритной конструкции ЯМР-спектрометра на основании проведенных экспериментальных исследований позволили регистрировать спектр — изменение амплитуды U_s регистрируемого сигнала ЯМР от ядер с магнитными моментами, содержащимися в исследуемой среде, при перестройке частоты автодинного детектора f_a . Наибольшее внимание было уделено регистрации сигналов ЯМР в различных средах по ядрам фтора, магния, натрия, калия и кальция, так как они входят в состав различных смесей и веществ, которые непосредственно использует человек. С данными химическими элементами также сталкиваются другие живые организмы.

На рис. 3 в качестве примера представлен зарегистрированный спектр ЯМР от водного раствора хлорида магния. Полученный результат показывает, что по регистрируемому в слабом поле спектру можно установить наличие важных для человека химических элементов в исследуемой среде.

На рис. 4 в качестве примера представлен спектр жидкого геля (например, зубная паста) — фторид калия с водой. Полученный результат показывает, что предложенный нами метод позволяет получить разрешение в спектре по резонансным частотам от различных ядер с близкими значениями γ , несмотря на регистрацию сигнала ЯМР в слабом поле в широкой полосе.

На рис. 5 в качестве примера представлены спектры ЯМР от растворов, которые применяются в медицине, биологии и т. д. Анализ спектров ЯМР позволяет установить концентрацию хрома, калия, кальция в данных растворах. Полученные нами результаты совпали в пределах погрешностей измерения с данными о концентрациях этих элементов в исследуемых растворах, которые были определены на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Varian-500 (компания Agilent).

Кроме того, проведенные экспериментальные исследования позволили установить, что большое значение γ или магнитного момента ядра μ при небольшом объеме V_R в слабом поле B_0 не гарантирует регистрацию сигнала ЯМР от таких ядер по сравнению с ядрами с меньшим γ [23,24]. Например, в промышленных стационарных спектрометрах с $B_0 \ge 7$ Т наибольшее применение получила спектроскопия на ядрах углерода-13 (¹³C) и азота-15 (¹⁵N) [22–24], а в слабых магнитных полях регистрация от них сигнала ЯМР является трудно реализуемой задачей в отличие от ядер натрия-23 (²³Na) или бора-11 (¹¹B), у которых γ имеет значения, близкие к значениям ядер углерода-13 (¹³C).

Кроме того, экспериментальные результаты позволили установить некоторые полезные соотношения (особенность регистрации сигнала ЯМР в слабых полях). Например, если в исследуемой среде количество ядер $N_{\rm F}$ фтора превышает N_p протонов в 2 раза, то сигнал ЯМР для измерения констант релаксации T_1 и T_2 предпочтительнее регистрировать на резонансной частоте ядер фтора $f_{\rm F} = 6697731$ Hz ($B_0 = 0.167$ T), так как в этом случае S/N от них в 1.3 раза выше, чем от протонов. На резонансной частоте ядер лития $f_{\rm Li} = 2765740$ Hz ($B_0 = 0.167$ T), если в среде $N_{\rm Li} > N_p/4$, от ядер натрия — $N_{\rm Na} > N_p/15$ и т.д. Выявленную нами новую особенность необходимо учитывать при регистрации сигналов ЯМР в слабых магнитных полях.

Заключение

Реализованная в новой разработанной конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра перестройка частоты автодинного детектора f_a с АПЧ на резонанс обеспечила возможность проводить экспресс-контроль состояния значительно большего числа жидких сред, чем рассмотренных в работах [10,13,14] малогабаритным ЯМР-релаксометром. Причем часть из этих сред ранее была недоступна для исследований ЯМР-релаксометром, например, хлорид натрия и т.д.

Установлено, что регистрация спектра ЯМР при экспресс-контроле состояния среды позволяет исключить значительную часть возникавших ошибок при ее исследованиях. Кроме того, в некоторых случаях полученные результаты на основании зарегистрированного спектра ЯМР в слабом поле позволяют устранить выявленные отклонения в исследуемой среде на месте взятия пробы и использовать ее сразу по непосредственному назначению для решения других задач технической физики.

Анализ полученных результатов в ходе проведенных исследований показал, что такими функциональными возможностями как по числу исследуемых сред, так и по числу измеряемых параметров среды (времена релаксации, кислотность среды (pH), относительные концентрации компонент и т.д.) другие приборы, предназначенные для экспресс-контроля состояния жидкой среды в отличие от малогабаритного ЯМР-спектрометра не обладают.

Единственным недостатком разработанного нами малогабаритного ЯМР-спектрометра можно считать невозможность проводить им измерения констант релаксации T_1 и T_2 жидкой среды с погрешностью менее 1.0%

при временах поперечной релаксации $T_2 > 2.5$ s. Это является еще одной, установленной нами, особенностью регистрации сигнала ЯМР в слабых магнитных полях. Поэтому авторы будут продолжать исследования, направленные на решение этой сложной задачи технической физики, ограничивающей возможности регистрации спектра ЯМР в слабом магнитном поле.

Список литературы

- Вейнгер А.И., Забродский А.Г., Тиснек Т.В., Голощапов С.И., Семенихин П.В. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 12. С. 103–108.
- 2] Волобуев А.Н. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 130–135.
- [3] Жерновой А.И., Дьяченко С.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып 4. С. 118–122.
- [4] Иванов М.Ф., Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Зайченко В.М. // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 147–150.
- Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // ЖТФ. 2015.
 Т. 85. Вып. З. С. 138–143.
- [6] Дьяченко С.В., Кондрашкова И.С., Жерновой А.И. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 10. С. 1596–1598.
- [7] Калиничев А.А., Борисов Е.Н., Поволоцкий А.В., Иванова Т.Ю., Иванов Д.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 9. С. 156–158.
- [8] Коган В.Т., Антонов А.С., Лебедев Д.С., Власов С.А., Краснюк А.Д. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 132–139.
- [9] Вендик И.Б., Вендик О.Г., Козлов Д.С., Мунина И.В., Плескачев В.В., Русаков А.С., Туральчук П.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 1. С. 1–26.
- [10] Давыдов В.В., Величко Е.Н., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // ПТЭ. 2015. № 2. С. 72–76.
- [11] Елизаров А.Ю., Левшанков А.И. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 149–152.
- [12] Коган В.Т., Козленок А.В., Чичагов Ю.В., Антонов А.С., Лебедев Д.С., Богданов А.А., Морошкин В.С., Березина А.В., Викторова-Леклерк О.С., Власов С.А., Тубольцев Ю.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 135–140.
- [13] Karseev A.Yu., Vologdin V.A., Davydov V.V. // J. Phys. Conf. Ser. 2015. Vol. 643. N 1. P. 012108.
- [14] Давыдов В.В., Мязин Н.С. // Измерительная техника. 2017. № 2. С. 58-62.
- [15] Архипов В.В. // ПТЭ. 2012. № 6. С. 91-92.
- [16] Богданович М.В., Кабанов Д.М., Лебедок Е.В., Шпак П.В., Рябцев А.Г., Рябцев Г.И., Щемелев М.А., Андреев И.А., Куницына Е.В., Иванов Э.В., Яковлев Ю.П. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 315–317.
- [17] Дубас Л.Г. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 1. С. 134–139.
- [18] Гаджиев М.Х., Исакаев Э.Х., Тюфтяев А.С., Акимов П.Л., Юсупов Д.И., Куликов Ю.М., Панов В.А. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 156–158.
- [19] Жерновой А.И., Комлев А.А., Дьяченко С.В. //ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 146–148.
- [20] Давыдов В.В., Дудкин В.И. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 7. С. 154—158.
- [21] Бузоверя М.Э., Шишпор И.В., Щербак Ю.П. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 9. С. 1423–1428.
- [22] Dalitz F., Kreckel L., Maiwald M., Guthausen G. // Appl. Magn. Res. 2014. Vol. 45. N 3. P. 411-425.
- [23] Леше А. Ядерная индукция. М.: ИЛ, 1963. 684 с.
- [24] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // ПТЭ. 2015. № 6. С. 84—90.
- [25] Myazin N.S., Logunov S.E., Davydov V.V., Rud' V.Yu., Grebenikova N.M., Yushkova V.V. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. Vol. 929. N 1. P. 012164.