

## Особенности регистрации спектра ядерного магнитного резонанса конденсированной среды при экспресс-контроле ее состояния

© В.В. Давыдов<sup>1</sup>, А.В. Мороз<sup>1</sup>, Н.С. Мязин<sup>1</sup>, С.С. Макеев<sup>1</sup>, В.И. Дудкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,  
193232 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: Davydov\_vadim66@mail.ru

Поступила в Редакцию 16.02.2020 г.

В окончательной редакции 19.02.2020 г.

Принята к публикации 03.07.2020 г.

Обоснована необходимость регистрации спектра ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в слабом поле от конденсированной среды при экспресс-контроле ее состояния. Установлены условия, которые позволяют реализовать регистрацию спектров ЯМР в слабом поле. Разработана новая конструкция малогабаритного ядерно-магнитного спектрометра для регистрации спектра ЯМР в слабом магнитном поле от объема конденсированной среды порядка 3.0 ml. Представлены результаты экспериментальных исследований различных сред.

**Ключевые слова:** малогабаритный спектрометр, ядерный магнитный резонанс.

DOI: 10.21883/OS.2020.10.50031.102-20

### Введение

В настоящее время одной из актуальных задач прикладной физики является разработка быстрых и надежных методов экспресс-контроля состояния конденсированных сред [1–4]. Исследования различных сред в экспресс-режиме наиболее востребованы для контроля их состояния перед проведением различных физических и химических экспериментов (особенно после длительного хранения среды, перемены емкости или транспортировки), во время экологического мониторинга труднодоступных мест водных объектов и их прибрежных зон, а также в случаях контроля качества продукции и т.д. [4–8].

Для проведения исследований конденсированных сред в экспресс-режиме разработано большое количество приборов с использованием различных физических явлений [1–8]. Но большинство из них могут применяться только для контроля состояния небольшого числа конденсированных сред или предназначены для решения достаточно узкого круга задач. Например, экспресс-анализатор „ИТ-1“ для определения процентного содержания воды в моторном, трансформаторном масле и дизельном топливе или анализатор LactoStar для экспресс-анализа качества молочных продуктов. Поэтому наибольшее применение с точки зрения функциональных возможностей в экспресс-контроле получили оптические приборы: спектрофотометры, фотометры, фотоколориметры и т.д. [9,10]. Например, экспресс-спектрофотометр ЮНИКО 1201 (1201) (работает в спектральном интервале 325–1000 nm, позволяет определять содержание и концентрацию в растворах достаточно боль-

шого числа элементов, вес 8.5 kg, потребляемая мощность  $P_n = 200$  W) или оптический экспресс-анализатор SPRINT для определения содержания белка и азота в различных веществах (длина волны 480 nm, вес 12.6 kg,  $P_n$  более 300 W). Массо-габаритные и энергетические характеристики приборов такого типа позволяют их успешно эксплуатировать только в условиях стационарной или мобильной лаборатории. Перенос их на значительные расстояния, а также использование в полевых условиях (питание от аккумуляторов) создают большие сложности как в эксплуатации, так и в проведении измерений. Портативные фотометры (весом менее 4 kg) и флуориметрические индикаторы в большинстве случаев предназначены для экспресс-исследования в полевых условиях состояния определенной среды илио обладают ограничениями в использовании. Например, портативный фотометр рНотоFlex (для определения состояния воды и pH), портативный спектрофотометр DR 190 видимого диапазона (фирмы HACH-LANGE) для контроля состояния жидких сред с мутностью не более 10 FNU (при более высоких FNU погрешность измерения увеличивается до 10% и выше) или флуориметрический индикатор нефтепродуктов „СОЛАР“ ИНПФ-01 ЭП. Использование их в качестве универсального прибора для надежного экспресс-контроля состояния различных конденсированных сред (жидких, гелеобразных, мало-прозрачных, порошков и т.д.) невозможно.

В последнее время по различным причинам к методам экспресс-контроля стали предъявлять повышенные требования, среди которых кроме высокой точности измерения (погрешность не выше 1.5%) и универсальности используемого метода (применим для исследо-

вания большого числа сред) появилось еще одно. Оно в большинстве случаев стало первостепенным. Проведенное исследование при экспресс-контроле не должно изменять химический состав и физическую структуру исследуемой среды [1–6,8–10]. Это необходимо для получения подтверждения выявленного отклонения в данной пробе конденсированной среды (особенно это актуально в таможенном контроле или при проверке качества продукции) при ее исследовании в спектрометрах высокого разрешения (например, многофункциональные рентгеновские, оптические или магнито-резонансные). Результаты исследования среды в таких приборах дают исчерпывающую информацию о ее составе. Но данные приборы располагаются только в стационарных лабораториях (на значительном удалении от места проведения экспресс-контроля). Они являются дорогостоящим оборудованием, которое требует специальных условий эксплуатации и значительных материальных затрат на обслуживание [4–9,11–13]. Поэтому загружать их желательно только образцами, в которых выявлено отклонение от стандартного состояния с целью подтверждения результатов экспресс-контроля.

Такие высокие требования наложили значительные ограничения на использование большинства применяемых в экспресс-контроле методов. Например, при использовании экспресс-спектрофотометров для исследования жидких сред с повышенной мутностью необходимо увеличить мощность лазерного излучения [1,9,13,14]. Это может привести к повышению температуры в среде, что будет сопровождаться структурными изменениями (в некоторых случаях необратимыми), в биологических растворах могут погибнуть живые организмы и т.д.

Использование для экспресс-контроля явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из возможных вариантов решения данной задачи, так как исследования, проводимые методом ядерно-магнитной спектроскопии, не вносят необратимых изменений в физическую структуру и химический состав исследуемой среды. Но как показали проведенные нами исследования, малогабаритные ЯМР-измерители, рассмотренные в [5–8] для определения состояния среды по измеренным константам релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , имеют ряд ограничений в работе, которые в первую очередь связаны с регистрацией сигнала ЯМР от малого объема исследуемой среды ( $V_R < 0.3$  ml) в слабом магнитном поле ( $B_0 < 0.1$  T). Основное ограничение — это невозможность использования системы автоматической подстройки частоты (АПЧ)  $f_{\text{nmr}}$  на резонанс из-за низкого отношения сигнал/шум ( $S/N \leq 1.3$  [15]) регистрируемого сигнала ЯМР от различных ядер, кроме протонов. Поэтому, чтобы сохранить достаточно широкий диапазон применения, разработанный ранее малогабаритный ЯМР-релаксометр [4,6,8] был настроен на частоту регистрации сигналов ЯМР от протонов  $f_p$  (что соответствует гиромагнитному соотношению  $\gamma = 42.57637513$  МГц/Т). Это являлось единственным эффективным решением, так как более 85% жидких сред содержат в своем составе

протоны, которые обладают наибольшей чувствительностью к методу ЯМР по сравнению с другими ядрами, имеющими магнитный момент [8,12,16,17]. Для компенсации низкого отношения  $S/N$  в нем при проведении измерений  $T_1$  и  $T_2$  использовалась схема накопления сигнала ЯМР.

В последние годы в различных областях науки и техники используется достаточно большое количество конденсированных сред (например, NaF, FeCl<sub>3</sub>, MnS и т.д.), в которых не содержатся протоны, но в них есть ядра, обладающие магнитным моментом: Na, F, Fe, Cl, Mn, S и т.д. Эти среды в различных случаях перед использованием также необходимо исследовать в экспресс-режиме.

Для таких сред нами было установлено, что в случае перестройки частоты  $f_{\text{nmr}}$  в ранее разработанном малогабаритном ЯМР-релаксометре [4,6,8] с резонанса протонов  $f_p$  (если его первоначально настроили на эту частоту регистрации сигналов ЯМР), например, на резонансную частоту  $f_{\text{Cl}}$  ядер хлора работа системы АПЧ может быть затруднена. Это связано с тем, что отношение  $S/N$  на  $f_{\text{Cl}}$  меньше 1.3.

Проведенные эксперименты показали, что использование схемы накопления сигнала ЯМР при АПЧ на резонанс в случае перестройки частоты регистрации  $f_{\text{nmr}}$  с одних ядер на другие при  $S/N < 1.3$  нецелесообразно, так как в этом случае время  $t_R$  измерения констант релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , по которым определяется состояние среды [1,4,6,8,17], увеличивается до 20 min и более. При таких временах эффективность определения состояния исследуемой среды ЯМР-релаксометром в экспресс-режиме значительно снижается. Кроме того, при использовании ЯМР-релаксометра в полевых условиях [4,6,8] за такой промежуток времени ( $t_R \geq 1200$  s) возможны изменения окружающей среды (например, температуры и т.д.), которые могут привести к увеличению погрешности измерения констант релаксации  $T_1$  и  $T_2$  до 10%. В случае таможенного экспресс-контроля подобные времена измерения  $t_R$  недопустимы [4,6,9].

Для получения достоверных результатов [5,6,9,14] в некоторых случаях перед их использованием (как для проведения исследований, так и для других целей) кроме состояния конденсированной среды необходимо определить концентрацию в ней компонент, из которых она состоит (например, HCl, NaF, NaOH или FeCl<sub>3</sub>), кислотность (pH) и т.д. Как показали эксперименты, это особенно важно, если среда используется после длительного хранения, перемены емкости и т.д. [6,8,9,13,14]. Рассмотренные ранее портативные фотометры позволяют определять только pH жидких сред в экспресс-режиме.

Для решения этих задач в экспресс-режиме с использованием метода ядерно-магнитной спектроскопии были разработаны и собраны: новая малогабаритная магнитная система, схемы регистрации сигнала ЯМР, обработки и управления. Их использование привело к появлению ряда особенностей, возникающих как при регистрации сигнала ЯМР, так и при проведении самих

измерений, в отличие от тех, которые были ранее рассмотрены в [4,6,8].

Поэтому целью работы является уточнение наиболее важных из них и учет их в конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра для увеличения его функциональных возможностей — в первую очередь по регистрации спектральных линий на резонансных частотах ядер элементов, входящих в состав конденсированной среды.

## Конструкция ЯМР-спектрометра и особенности регистрации сигналов ЯМР

Проведенные авторами исследования показали, что чтобы сохранить мобильность малогабаритного ЯМР-спектрометра, вес магнитной системы прибора не должен превышать 4 kg [1,4,6,8]. Кроме того, для определения констант релаксации (времен продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  релаксации) с погрешностью не выше 1.0% неоднородность магнитного поля в катушке регистрации сигнала ЯМР должна быть не хуже  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$  [1,4,6,8,17].

На рис. 1 представлена структурная схема малогабаритного ЯМР-спектрометра с разработанными нами новыми элементами конструкции. Малогабаритная магнитная система была изготовлена с использованием магнитов из материала (Nd—Fe—В) в форме диска 1 с большой остаточной индукцией. В ней при диаметре полюсов магнита  $d_M = 92 \text{ mm}$  и расстоянии между ними  $d_z = 16 \text{ mm}$  была обеспечена неоднородность  $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  при индукции  $B_0 = 0.102 \text{ T}$ . Вес магнитной системы с катушками модуляции 5 и регистрации 6, с фиксирующим устройством контейнера 7 составил 3.21 kg. На рис. 2 в качестве примера представлены зарегистрированные сигналы ЯМР от соляной кислоты HCl по ядрам хлора. В ранее разработанной конструкции малогабаритного ЯМР-релаксометра [4,6,8] исследование соляной кислоты было возможно только с использованием сигнала ЯМР, регистрируемого на резонансной частоте  $f_p$  протонов. Анализ представленных на рис. 2 сигналов ЯМР показывает, что при их регистрации на резонансной частоте ядер хлора  $f_{Cl}$  отношение  $S/N > 1.3$ . Это позволяет осуществлять АПЧ  $f_{nmr}$  на резонанс по ядрам хлора. Но без использования схемы накопления для измерения констант релаксации  $T_1$  и  $T_2$  с погрешностью не выше 1.0%, позволяющее однозначно определять состояния среды [1–4,6,8], пока не обойтись, так как отношение  $S/N < 3.0$  (рис. 2, а). Кроме того, на пиках сигнала ЯМР присутствуют шумы. Последующее накопление сигнала ЯМР позволяет получить отношение  $S/N > 10.0$  (рис. 2, б), обеспечивающее измерение  $T_1$  и  $T_2$  с необходимой точностью.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что только за счет улучшения параметров магнитной системы спектрометра не удастся добиться регистрации сигналов ЯМР с  $S/N$  не ниже 1.3 от ядер

с низкой чувствительностью к методу ЯМР в слабых магнитных полях. Для решения этой задачи необходимо поиск новых решений и методик. Стандартные — увеличение  $B_0$  или объема катушки регистрации  $V_R$  в малогабаритных ЯМР-измерителях — исчерпали все свои возможности. Это связано с тем, что для регистрации сигналов в малогабаритном ЯМР-спектрометре в слабых магнитных полях используется модуляционная методика [1,4,6,8,15]. В этом случае между полюсами магнитов кроме контейнера с исследуемой средой и катушкой регистрации 6 размещаются катушки модуляции 5, занимающие часть объема межполюсного пространства. Поэтому, например, стандартное увеличение значения  $B_0$  для повышения  $S/N$  за счет уменьшения расстояния между полюсами магнитов в данной конструкции спектрометра возможно только за счет уменьшения габаритов катушек модуляции — использование бескорпусных катушек. В случае увеличения  $V_R$  также придется уменьшать размеры катушек модуляции 5.

Но проведенные экспериментальные исследования показали, что для регистрации сигнала ЯМР в слабом магнитном поле с использованием модуляционной методики должно выполняться следующее соотношение:

$$\gamma H_m > 10 f_{nmr}, \quad (1)$$

где  $H_m$  — амплитуда поля модуляции,  $\Delta f_{nmr}$  — естественная ширина линии сигнала ЯМР.

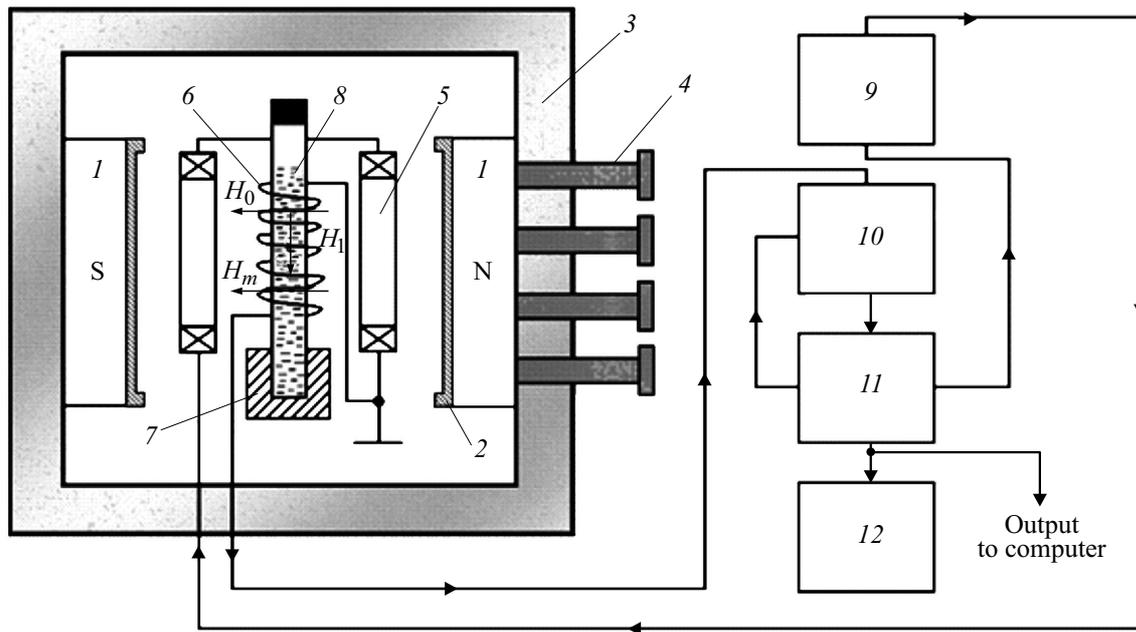
В слабых магнитных полях с высокой степенью однородности величина  $\Delta f_{nmr}$  определяется следующим соотношением [16,17]:

$$\Delta f_{nmr} = 1/T_2. \quad (2)$$

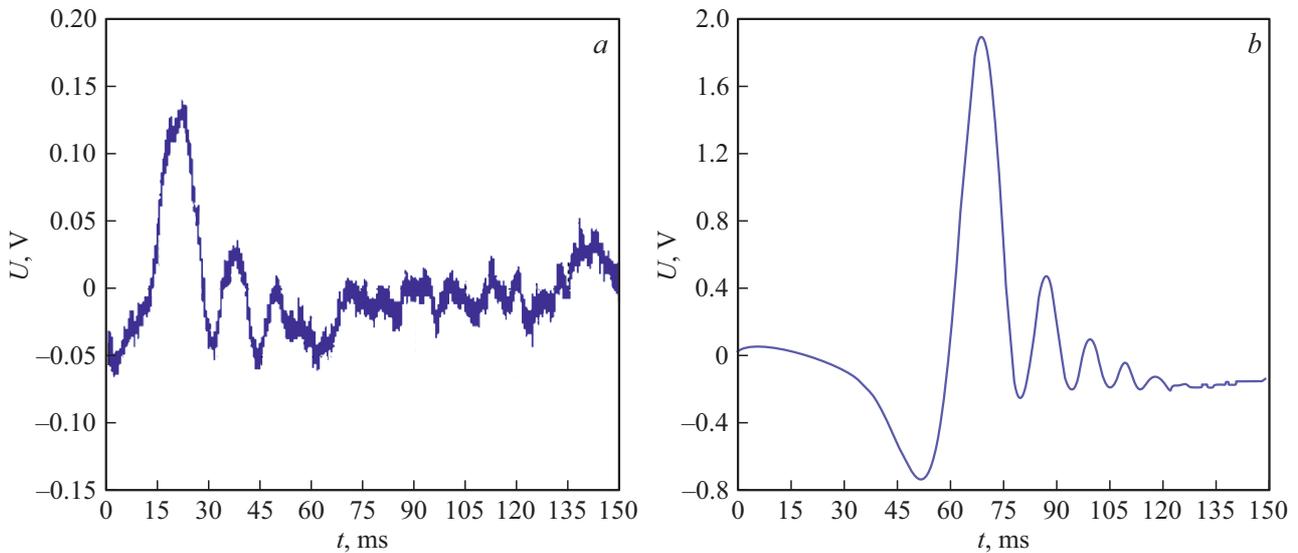
Полученное соотношение (1) накладывает ряд ограничений как на размеры и конфигурацию катушек модуляции 5, так и на значение  $H_m$ , что является одной из особенностей регистрации сигналов ЯМР в слабых полях. Данная особенность в случае миниатюризации катушек модуляции создаст большие сложности с получением в них необходимой величины  $H_m$ , когда малогабаритным ЯМР-спектрометром будут исследоваться среды с  $T_2 < 1 \text{ ms}$ .

Поэтому авторы в новой разработанной магнитной системе предложили следующее решение: был увеличен  $V_R$  и уменьшена величина  $\Delta B$ . При этом был достигнут оптимум между значениями  $B_0$ ,  $\Delta B$  и  $V_R$ , позволяющий получать  $S/N > 1.3$  регистрируемого сигнала от различных ядер исследуемых сред с низкой чувствительностью к методу ЯМР, а также числом пиков („виглей“) в сигнале ЯМР не менее 5 (рис. 2, б), которое позволяет проводить измерения  $T_2$  с погрешностью не выше 1.0% [1,4,6,8,17].

Уменьшение степени неоднородности магнитного поля удалось достичь размещением на полюсах магнитов вставок 2 (рис. 1) в виде ступенек (шиммов) из мягкого магнитного материала (Армко-железа). Разработанные нами вставки представляют собой диски с диаметром



**Рис. 1.** Структурная схема малогабаритного ЯМР-спектрометра: 1 — постоянный магнит; 2 — вставки (шиммы); 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 — генератор низкой частоты; 10 — автодинный детектор; 11 — устройство обработки и управления; 12 — осциллограф.



**Рис. 2.** Регистрируемый сигнал ЯМР от соляной кислоты при  $T = 18.3^{\circ}\text{C}$ : без накопления (a), на выходе схемы накопления (b).

92 mm и толщиной 8 mm. От края диска по его диаметру были сделаны две полоски в виде ступенек с углублением к центру (ширина каждой ступеньки 3 mm, высота 2 mm). В результате этого внутри каждой из вставок 2 (рис. 1) образовалось свободное пространство по оси действия поля  $B_0$  в виде впадин (цилиндрической формы, глубиной 4 mm, диаметром 80 mm), в них и были размещены каркасы с катушками модуляции. Поэтому расстояние  $d_z$  между полюсами магнитов 1 увеличили только на 10 mm по сравнению с первоначальным

( $d_z = 16$  mm) для размещения изготовленных вставок. Оно составило  $d_z = 26$  mm. В новой разработанной конструкции магнитной системы также была сохранена возможность механической юстировки взаимного расположения полюсных наконечников, применяемая ранее в работах [4,6,8,15,17].

Как показали экспериментальные исследования после размещения изготовленных вставок (шиммов), на полюсах магнитов индукция  $B_0$  в зоне размещения катушки регистрации увеличилась до 0.132 T, а неоднородность

Значения продольного  $T_1$  и поперечного  $T_2$  времен релаксации в растворе воды с хлоридом железа-3 при различных концентрациях между ними

Соотношение между концентрациями воды и хлорида железа-3 в растворе	$T_1$ , s	$T_2$ , ms
80% к 20%	$2.343 \pm 0.021$	$1.432 \pm 0.013$
75% к 25%	$1.924 \pm 0.017$	$1.323 \pm 0.012$
66.66% к 33.33%	$1.483 \pm 0.013$	$1.253 \pm 0.011$
50% к 50%	$0.882 \pm 0.008$	$1.161 \pm 0.010$

магнитного поля уменьшилась до  $0.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Использование вставок дало возможность увеличить  $V_R$  более чем в 10 раз. Изменение значений  $V_R$  и  $B_0$  позволило увеличить более чем в 11 раз отношение  $S/N$  регистрируемого сигнала ЯМР от исследуемых сред по сравнению с магнитной системой без вставок.

В новой конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра АПЧ  $f_{ad}$  на резонанс реализована на микроконтроллере STM32 (ядро ARM Cortex M3 — STM32F100RBT6B). Также на его базе были реализованы новые схемы автоподстройки уровня генерации (поля  $H_1$ ) автодинного детектора, частоты  $f_m$  и амплитуды  $H_m$  поля модуляции  $B_0$  по максимальному отношению  $S/N$ .

Для обеспечения измерения констант релаксации с погрешностью не выше 1.0% на базе микроконтроллера была реализована схема накопления сигнала ЯМР. В разработанной конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра после АПЧ на резонанс перед измерением  $T_1$  и  $T_2$  осуществлялось 32 накопления сигнала ЯМР. Этого было вполне достаточно для того, чтобы  $S/N$  регистрируемого сигнала ЯМР от большинства ядер стал выше 3.0. Остальной резерв схемы накопления (более  $10^4$ ) был предназначен для реализации возможности регистрации в исключительных случаях сигналов ЯМР от ядер с очень низкой чувствительностью (например, серы и т.д.). Необходимо отметить, что использование 32 накоплений незначительно увеличивает время измерения  $t_R$  констант релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , например при  $f_m = 10 \text{ Hz}$  — на 4 с.

С использованием зарегистрированных сигналов ЯМР (рис. 2) и разработанных методик для измерения времен релаксации, представленных в работах [4,6,18,19], были определены значения  $T_1 = 1.27 \pm 0.01 \text{ s}$  и  $T_2 = 33.2 \pm 0.03 \text{ ms}$  для соляной кислоты.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что для измерения времени поперечной релаксации  $T_2$  по спаду огибающей регистрируемого сигнала ЯМР с погрешностью менее 1.0% необходимо также выполнение следующего соотношения:

$$T_m > 5T_2, \quad (3)$$

где  $T_m = 1/f_m$  — период модуляции поля  $B_0$ .

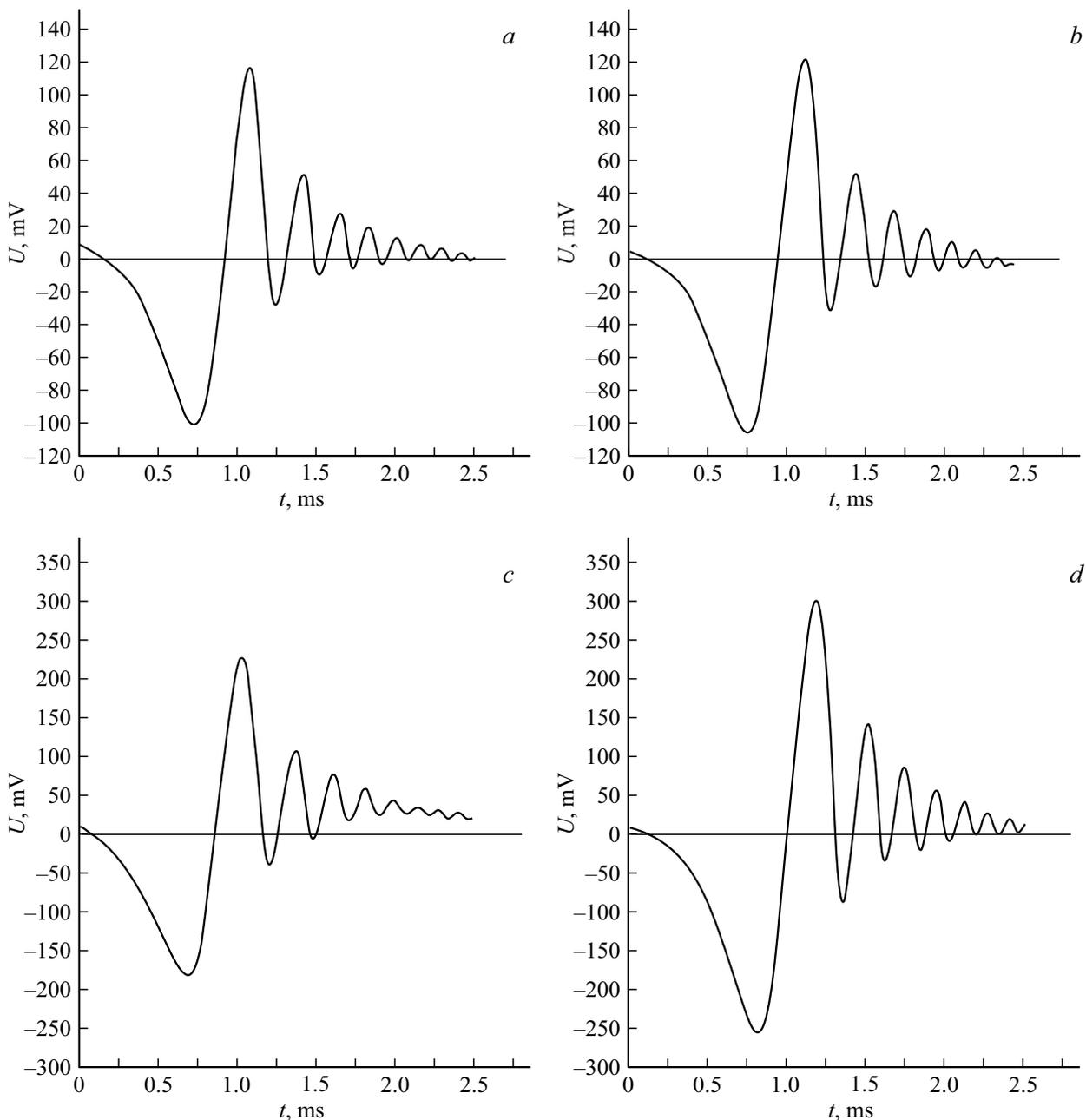
Полученное нами соотношение (3) является еще одной особенностью регистрации сигнала ЯМР в слабых магнитных полях.

Проведенные исследования конденсированных сред с различными константами релаксации при одинаковой температуре в лаборатории показали, что уменьшение частоты модуляции  $f_m$  (чтобы обеспечить выполнение (3) в случае регистрации сигналов ЯМР от сред с большим  $T_2$ ) приводит к уменьшению отношения  $S/N$ . Данное уменьшение до определенного момента можно компенсировать увеличением  $H_1$  и  $H_m$ . Но так как размер катушек регистрации и модуляции ограничен по причине жестких требований к массо-габаритным характеристикам магнитной системы для сохранения мобильности малогабаритного ЯМР-спектрометра, то это приводит к ограничению возможностей по исследованию им конденсированных сред, что также является еще одной особенностью метода ЯМР в слабых полях.

## Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

На рис. 3 в качестве примера представлены зарегистрированные сигналы ЯМР на резонансной частоте ядер хлора  $f_{Cl}$  в разработанной конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра от раствора воды с хлоридом железа-3 при различных концентрациях между ними.

Анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что даже незначительное изменение концентрации ядер хлора при изменении соотношения между компонентами в растворе приводит к изменению амплитуды пиков („виглей“) в регистрируемом сигнале ЯМР и расстоянию между ними. Это означает, что система АПЧ-спектрометра произвела точную настройку частоты регистрации сигнала ЯМР на резонанс по ядрам хлора. Стоит также отметить, что ядра хлора обладают не самой высокой чувствительностью к методу ЯМР [15–17]. Но полученный результат позволяет сделать следующий вывод. Так как после 10 накоплений сигнала ЯМР отношение  $S/N$  больше 25 (без накопления оно было бы меньше 8), то разработанный нами малогабаритный ЯМР-спектрометр можно использовать



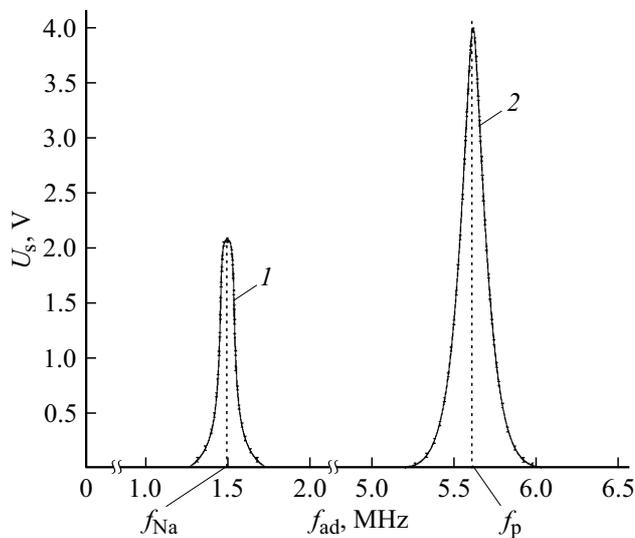
**Рис. 3.** Регистрируемый сигнал ЯМР при температуре  $T = 18.2^{\circ}\text{C}$  от раствора воды с хлоридом железа-3 на выходе схемы накопления: соответствует смеси воды и хлорида железа-3 в пропорции (a) 80% к 20%, (b) 75% к 25%, (c) 66.66% к 33.33%, (d) 50% к 50%.

для исследования сред по ядрам с чувствительностью, меньшей не более чем в 3 раза по сравнению с ядрами хлора (увеличение чувствительности, например, в два раза увеличивает отношение  $S/N$  также в два раза при регистрации сигнала ЯМР). Устойчивая работа системы АПЧ  $f_{ad}$  на резонанс обеспечивается при  $S/N > 2.0$ . С использованием разработанных методик для измерения времен релаксации, представленных в [4,6,18,19], были определены значения  $T_1$  и  $T_2$  для этих растворов (таблица).

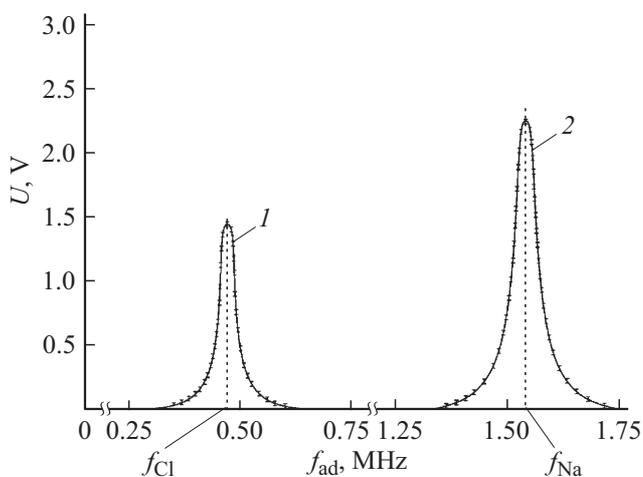
Регистрация спектра в новой разработанной нами конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра была реализована следующим образом. При постоянной величине индукции магнитного поля  $B_0$  измеряется изменение амплитуды  $U_s$  регистрируемого сигнала ЯМР от изменения частоты регистрации сигнала ЯМР  $f_{ad}$  (автодинного детектора  $I0$ ). Тем самым происходит регистрация спектра поглощения исследуемой среды от ядер, обладающих магнитными моментами, содержащимися в исследуемой среде. На рис. 4–6 в качестве

примера представлена зависимость изменения амплитуды  $U_s$  регистрируемого сигнала ЯМР от частоты  $f_{ad}$  водного раствора гидроксида натрия, хлорида натрия и соляной кислоты при  $B_0 = 0.132$  Т.

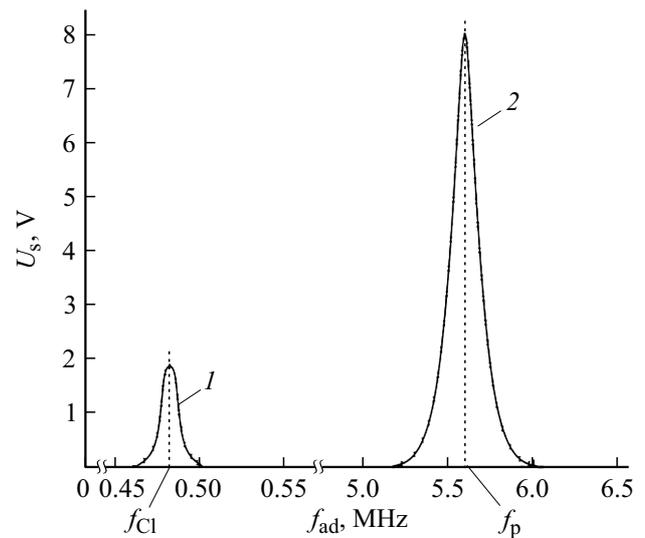
По полученным на рис. 4, 5 зависимостям  $U_s$  от  $f_{ad}$  (спектры поглощения) можно определить, какие ядра с магнитными моментами присутствуют в исследуемой среде и их относительные концентрации. Аналогичные зависимости для исследования различных сред регистрируются в стационарных, а также настольных импульсных ЯМР-спектрометрах высокого разрешения.



**Рис. 4.** Спектр поглощения водного раствора гидроксида натрия при температуре  $T = 20.3^\circ\text{C}$ . Кривая 1 соответствует регистрации сигнала ЯМР в зоне расстройки частоты автодинного детектора  $f_{ad}$  от резонансной частоты ядер натрия  $f_{Na}$ , кривая 2 — протонов  $f_p$ .



**Рис. 5.** Спектр поглощения хлорида натрия при температуре  $T = 20.4^\circ\text{C}$ . Кривая 1 соответствует регистрации сигнала ЯМР в зоне расстройки частоты автодинного детектора  $f_{ad}$  от резонансной частоты ядер хлора  $f_{Cl}$ , кривая 2 — натрия  $f_{Na}$ .



**Рис. 6.** Спектр поглощения водного раствора соляной кислоты при температуре  $T = 20.2^\circ\text{C}$ . Кривая 1 соответствует регистрации сигнала ЯМР в зоне расстройки частоты автодинного детектора  $f_{ad}$  от резонансной частоты ядер натрия  $f_{Cl}$ , кривая 2 — протонов  $f_p$ .

## Заключение

Полученные экспериментальные результаты показали, что разработанный с учетом установленных нами особенностей регистрации сигнала ЯМР в слабых полях малогабаритный ЯМР-спектрометр позволяет регистрировать спектры ЯМР, что существенно расширяет возможности экспресс-контроля состояния конденсированных сред по сравнению с ранее разработанными приборами [4,6,8].

Впервые была реализована возможность широкой перестройки частоты  $f_{ad}$  с АПЧ на резонанс для регистрации спектров ЯМР в слабом поле, которая позволила определять наличие различных ядер в исследуемой среде и их относительные концентрации.

В исключительных случаях разработанным малогабаритным ЯМР-спектрометром в условиях лаборатории возможно реализовать регистрацию сигналов ЯМР от ядер углерода и серы с использованием большого числа накоплений (например,  $10^4$  и более) при работе системы АПЧ. Отметим, что при исследовании сред в промышленных ЯМР-спектрометрах наиболее востребованная информация — это информация, получаемая при регистрации сигнала от ядер углерода-13 ( $^{13}\text{C}$ ) [3,5,8,12]. Однако значительное число накоплений при работе системы АПЧ создает большие трудности в использовании данного прибора в полевых условиях.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Дудкин В.И., Пахомов Л.Н. Квантовая электроника. СПб.: Издательство Политехнического университета, 2012. 496 с.
- [2] Кашаев Р.С., Газизов Э.Г. // ЖПС. 2010. Т. 77. № 3. С. 347.
- [3] Filippov A.V., Rudakova M.A., Skirda V.D. // Magnetic Resonance in Chemistry. 2012. V. 50. N 2. P. 114.
- [4] Karseev A.Yu., Vologdin V.A., Davydov V.V. // J. Physics: Conference Series. 2015. V. 643(1). P. 012108.
- [5] Бричков А.С., Козик В.В. // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 7-2. С. 26.
- [6] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // ПТЭ. 2015. № 2. С. 72.
- [7] Толсторожев Г.Б., Бельков М.В., Райченко Т.Ф., Скорняков И.В., Шадыро О.И., Бринкевич С.Д., Самович С.Н., Базыль О.К., Артюхов В.В., Майер Г.В. // Опт. и спектр. 2013. Т. 115. № 5. С. 807.
- [8] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // Измерительная техника. 2014. № 8. С. 44.
- [9] Вольфганг Д. Современная лазерная спектроскопия. М.: Издательство Интеллект, 2014. 1072 с.
- [10] Panchenko P.A., Fedorov Y.V., Perevalov V.P., Jonusauskas G., Fedorova O.A. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. N 12. P. 4118.
- [11] Николаева М.В., Пузык М.В. // Опт. и спектр. 2014. Т. 116. № 2. С. 227.
- [12] Erdogru Y., Manimaran D., Gulluolu M.T., Amalanathan M., Hubert Joe I., Yurdakul N. // Опт. и спектр. 2013. Т. 113. № 4. С. 573.
- [13] Порхун В.И. // Известия вузов. Приборостроение. 2010. Т. 53. № 10. С. 65.
- [14] Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых сред. М.: Издательство МАИ, 1999. 856 с.
- [15] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // ПТЭ. 2015. № 6. С. 84.
- [16] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Иностранная лит-ра, 1963. 612 с.
- [17] Леше А. Ядерная индукция. М.: Иностранная лит-ра, 1963. 684 с.
- [18] Давыдов В.В. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. № 1. С. 18.
- [19] Davydov V.V., Cheremiskina A.V., Velichko E.N., Karseev A.Yu. // J. Physics: Conference Series. 2014. V. 541(1). P. 012006.