

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРАХ

УДК 53.082.79

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКИХ СРЕД МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В СЛАБОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2021 г. В. В. Давыдов^{а, *}, В. И. Дудкин^б, Д. И. Николаев^а, А. В. Мороз^а, Р. В. Давыдов^а

^аСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Российская Федерация

^бСанкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,
просп. Большевиков, 22, корп. 1, Санкт-Петербург, 193232 Российская Федерация

*E-mail: davydov_vadim66@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2018 г.

После доработки 28.08.2020 г.

Принята к публикации 01.10.2020 г.

Рассмотрены особенности регистрации сигнала ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в слабом магнитном поле от малого объема конденсированной среды (менее 0.2 мл) с использованием модуляционной методики. Определены соотношения между параметрами поля модуляции H_m и f_m , полем генерации H_1 автодинного детектора и степенью неоднородности магнитного поля H_0 для регистрации сигнала ЯМР от исследуемой среды с отношением сигнал/шум не менее 1.3. Для расширения функциональных возможностей малогабаритного ЯМР-спектрометра разработана и реализована новая конструкция магнитной системы с использованием вставок в виде ступенек из мягкого магнитного материала.

DOI: 10.31857/S0033849421070020

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных задач является создание быстрых и надежных методов экспресс-контроля конденсированных сред, которые позволяют в месте проведения измерения получать информацию о степени отклонения исследуемой среды от стандартного состояния [1–4].

Резкое ухудшение как экологического состояния окружающей среды, так и качества производимой или ввозимой в страну продукции привело к тому, что к методам экспресс-контроля стали проявлять большой интерес и, вследствие этого, предъявлять повышенные требования. Кроме традиционных требований к точности измерения и универсальности используемого метода (применим для исследования большого числа сред), появилось еще одно, которое в настоящее время является первостепенным. Проведенное исследование вовремя экспресс-контроля не должно изменять химический состав и физическую структуру исследуемой среды. Одним из таких методов является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

С целью решения поставленной задачи экспресс-контроля жидкой среды авторами созданы экспериментальные образцы малогабаритных ЯМР-спектрометров для проведения экспресс-контроля целого ряда сред [1, 3, 5].

Но в малогабаритном ЯМР-спектрометре исследование осуществляются в слабых магнитных полях (с индукцией $B_0 \leq 0.12$ Тл) от малого объема ($V_R \leq 0.2$ мл) жидкого образца, что определяет ряд особенностей, возникающих как при регистрации сигнала ЯМР, так и при проведении самих исследований, отличающих его от промышленных стационарных ЯМР-спектрометров [5–10]. Поэтому целью работы является подробный анализ особенностей присущих методу ЯМР-спектроскопии в слабых магнитных полях и учет их в конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра для улучшения его функциональных возможностей.

1. ОСОБЕННОСТИ РЕГИСТРАЦИИ СИГНАЛОВ ЯМР В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Одним из основных элементов малогабаритного ЯМР-спектрометра является магнитная система и датчик регистрации сигнала ядерного магнитного резонанса [9–16]. Требования к весу и размерам магнитной системы мобильного ЯМР-спектрометра накладывают ряд ограничений при выборе конструкции датчика и магнита. С учетом этих требований была изготовлена новая малогабаритная магнитная системы с использованием

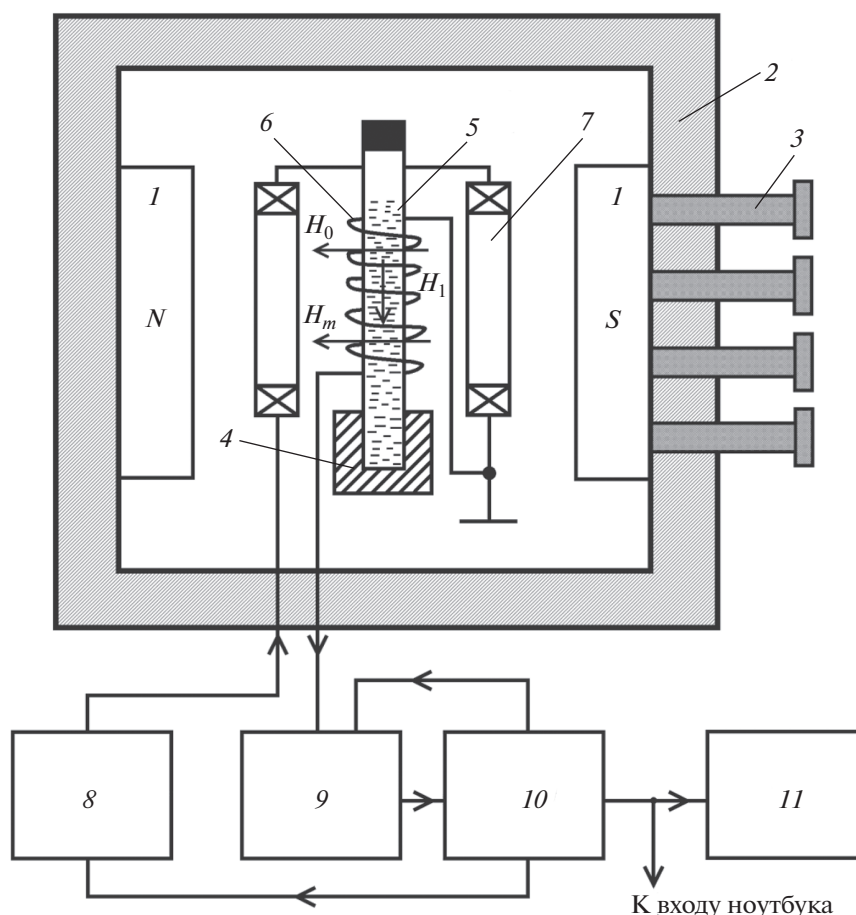


Рис. 1. Структурная схема малогабаритного ЯМР спектрометра: 1 – постоянный магнит; 2 – нейтраль для размещения и центровки магнитов; 3 – регулировочные винты; 4 – фиксирующее устройство для контейнера с исследуемой средой; 5 – контейнер с исследуемой средой; 6 – катушка регистрации сигнала ЯМР; 7 – катушки модуляции; 8 – радиочастотный генератор; 9 – автодинный детектор (генератор слабых колебаний); 10 – устройство обработки и управления; 11 – осциллограф Tektronix TDS 1012.

магнитов из материала (Nd–Fe–B) в форме диска с большой остаточной индукцией. Опытным путем было установлено, что для получения поля с индукцией B_0 порядка 0.12 Тл и неоднородностью не хуже $0.5 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ в зазоре между полюсами магнитов, расстояние между ними не должно превышать 1.5 см при их диаметре 8...10 см.

На рис. 1 представлена структурная схема разработанного малогабаритного ЯМР-спектрометра. Конструкция предусматривает возможность юстировки взаимного расположения полюсов магнитной системы (винты 3). Магнитопровод 2 был изготовлен из материала (Сталь 3). Размеры магнита $13.6 \times 12.4 \times 9.4 \text{ см}$. В данной конструкции при ее массе порядка 2.9 кг удалось достичь требуемой однородности магнитного поля $0.5 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ в объеме катушки регистрации 6 при $B_0 = 108 \text{ мТл}$ (частота регистрации сигнала ЯМР $f_{\text{ЯМР}} = 4597.6 \text{ кГц}$ – на протонах).

На рис. 2 представлен внешний вид одного из ЯМР-датчиков, в состав которого входит катушка регистрации сигнала ЯМР 6, катушки модуляции 7 и устройство фиксации контейнера 4 для размещения исследуемого материала. Также на этом рисунке показан контейнер (кювета) для исследуемого образца 5. Внешний диаметр кюветы 4.8 мм, внутренний – 3.2 мм. Размеры кюветы не больше, чем у кювет, используемых в ЯМР-спектрометрах фирмы Bruker.

При регистрации сигналов ЯМР в слабых магнитных полях от малого объема исследуемой среды нами выбрана модуляционная методика [3, 8, 9]. Импульсные методы, как более энергоемкие, не использовались. Основу схемы регистрации сигналов ЯМР составляет автодинный детектор 9 с использованием малошумящих операционных усилителей, что обеспечило его стабильную работу и хорошее подавление синфазных помех [11–13, 17]. Устройство обработки и управления 10 было реа-

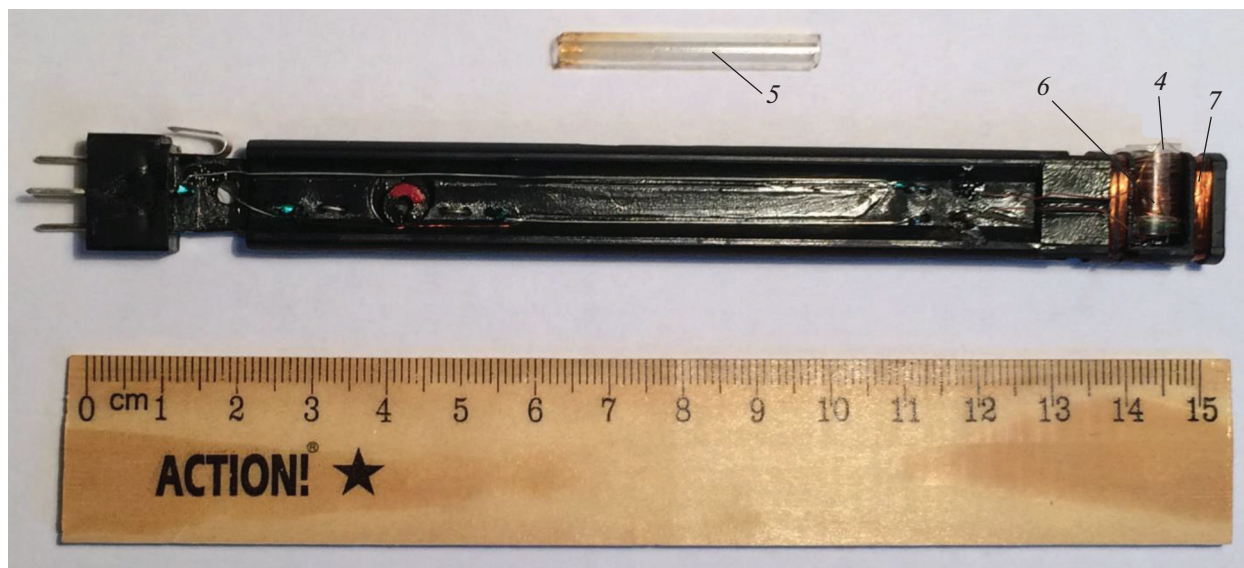


Рис. 2. Фотография измерительного зонда с кюветой (линейка для сравнения).

лизовано на основе микроконтроллера STM32. Данное устройство осуществляет подстройку частоты и уровня генерации (величины поля H_1) автодинного детектора для обеспечения оптимальных условий во время регистрации ЯМР-сигнала — максимальное отношения сигнал/шум (S/N) при совпадении резонансной частоты контура регистрации с резонансной частотой протонов в магнитном поле, в котором расположена исследуемая среда. Кроме того, она осуществляет подстройку частоты f_m и амплитуды H_m поля модуляции по максимальному сигналу регистрации. В режиме измерения времени продольной релаксации T_1 [3, 8, 9, 13] устройство 10 осуществляет управление частотой модуляции f_m и автоподстройку амплитуды поля модуляции H_m для получения максимального значения амплитуды сигнала ЯМР.

В этом случае регистрируемый сигнал представляет собой затухающее по экспоненциальному закону во времени колебание (“вигли”). Частота сигнала ЯМР $f_{\text{ЯМР}}$ связана с индукцией магнитного поля B_0 следующим образом [13–20]:

$$f_{\text{ЯМР}} = \gamma B_0, \quad (1)$$

где γ — гиромагнитное отношение.

Ранее разработанный малогабаритный ЯМР-спектрометр [1, 3, 8, 9] был настроен на регистрацию сигнала ЯМР от протонов ($\gamma = 42.57637513$ МГц/Тл).

В новой конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометре была реализована перестройка частоты $f_{\text{ЯМР}}$ с целью регистрации сигналов ЯМР от ядер фтора, фосфора, лития, бора, натрия, хлора, а также ртути и свинца.

Экспериментальные исследования позволили установить, что если в исследуемой среде количество ядер фтора N_F превышает количество ядер протонов N_p в два раза, то сигнал ЯМР надо регистрировать от ядер фтора, так как в этом случае отношение сигнал/шум от них в 1.3 раза выше, чем от протонов. От ядер лития сигнал ЯМР следует регистрировать, если в среде $N_{Li} > N_p/4$, для ядер натрия — $N_{Na} > N_p/15$. Поэтому если в образце содержится несколько типов ядер, обладающих магнитным моментом, то следует выбрать резонансную частоту генератора слабых колебаний (автодина) для тех ядер, от которых будет регистрироваться сигнал ЯМР с наибольшим отношением S/N .

На рис. 3 в качестве примера представлены сигналы ЯМР от различных сред при температуре $T = 18.5^\circ\text{C}$. На основании проведенных исследований можно сделать следующий вывод. Амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР в первую очередь зависит от чувствительности ядер к методу ЯМР, от количества ядер N в объеме катушки регистрации V_R , от которых регистрируется резонанс. Большое значение γ или магнитного момента ядра μ при небольшом объеме V_R и слабом поле B_0 не гарантирует регистрацию сигнала ЯМР от таких ядер по сравнению с ядрами с меньшим γ , но большей концентрации.

Методика определения состояния конденсированных сред в режиме экспресс-контроля методом ЯМР в большинстве случаев заключается в измерении констант релаксации (времени продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации) и сравнении их значений со стандартными. Время поперечной релаксации T_2 конденсированной среды

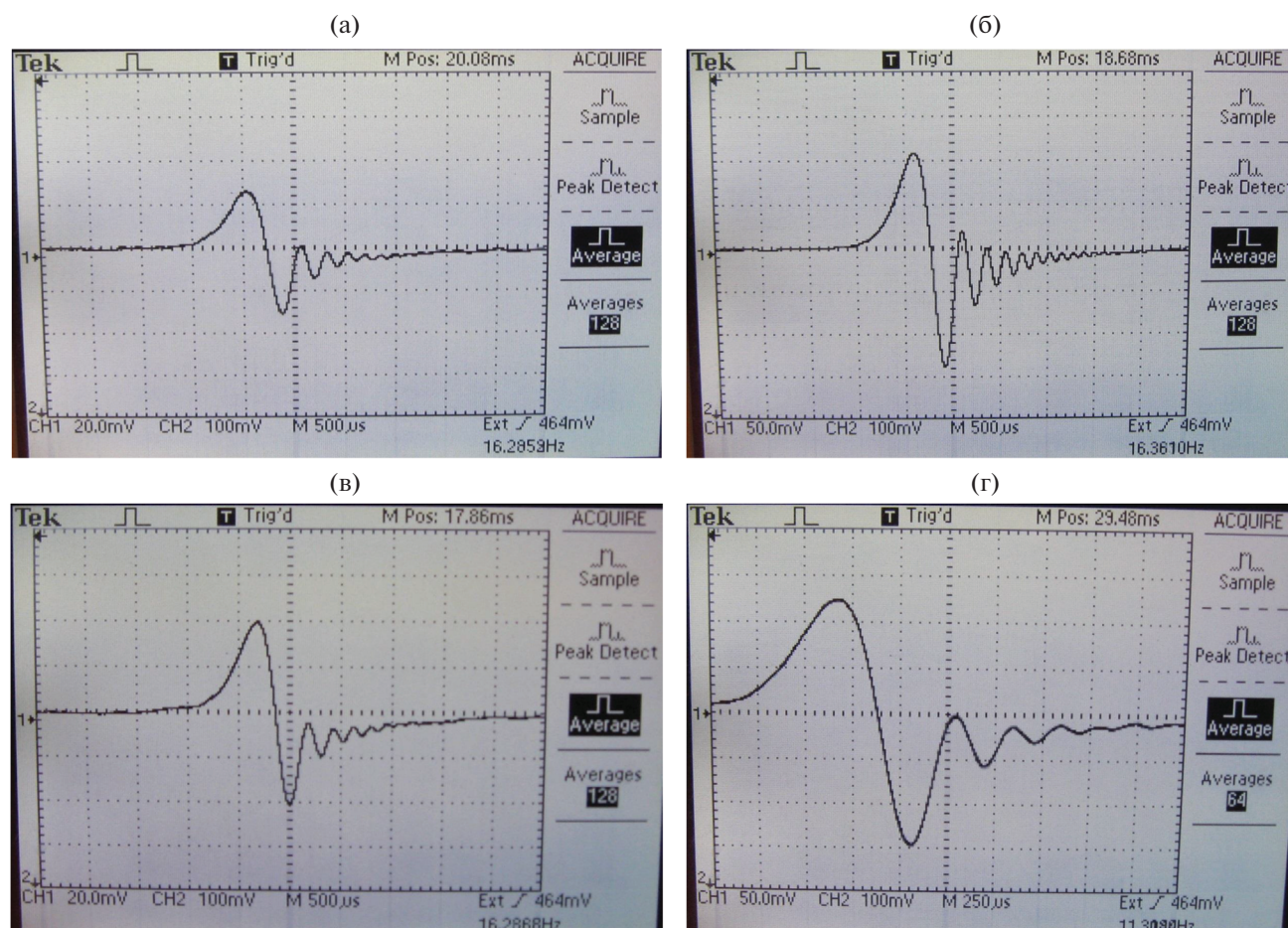


Рис. 3. Регистрируемый сигнал ЯМР (скриншот) при температуре $T = 18.6^\circ\text{C}$ на выходе схемы накопления соответствует: а – водопроводной воде, б – керосину, в – технической резине, г – вазелиновому маслу.

по регистрируемому сигналу ЯМР с помощью модуляционной методики определяется с использованием следующей формулы [3, 8, 9, 18, 20]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B}{\pi}, \quad (2)$$

где T_2^* – эффективное время поперечной релаксации, измеряемое по спаду огибающей сигнала ЯМР, ΔB – неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки регистрации б (см. рис. 1).

Улучшение однородности магнитного поля в зоне размещения катушки регистрации б увеличивает число “виглей” (осциллирующих пиков) в сигнале ЯМР. Так как T_2^* определяют по спаду огибающей сигнала ЯМР, проходящей по вершинам осциллирующих пиков, то с увеличением их числа погрешность определения T_2^* уменьшается. При заданном значении неоднородности магнитного поля уменьшение размеров катушки датчика ЯМР приводит к сужению линии поглощения сигнала магнитного резонанса, что приводит к росту

числа регистрируемых пиков виглей. Вместе с тем уменьшение размеров катушки приводит к снижению амплитуды сигнала ЯМР. Поэтому оптимальные размеры катушки датчика определяют экспериментально. Оптимизация условий регистрации в спектрометре достигается за счет повышения степени однородности магнитного поля.

Уменьшение степени неоднородности магнитного поля удалось достичь размещением на полюсах магнитов вставок в виде ступенек (шиммов) из магнитомягкого материала [22, 23]. На рис. 4 представлен вид такой вставки 2 для полюсных наконечников магнитной системы малогабаритного ЯМР-спектрометра в форме диска, размещенной на полюсе магнита 1 ($L_{п.м} = 12$ мм). Вставка изготовлена из Армко-железа. Размер каждой вставки по оси z составляет $L_v = 8$ мм, по оси $y - d_m = 92$ мм. На вставке размещены две ступеньки с каждой стороны (в мм): $L_1 = 6$, $L_2 = 4$, $d_1 = 43$, $d_2 = 40$.

Как показали экспериментальные исследования, после размещения изготовленных вставок

(шиммов) на полюсах магнитов с $d_{п.м} = 2(L_B + L_A) = 28$ мм индукция B_0 в зоне размещения катушки регистрации практически не изменилась по сравнению со случаем, когда те же самые полюса были расположены без вставок на расстоянии 12 мм, а неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки регистрации 6 (см. рис. 1) уменьшилась до 0.4×10^{-4} см $^{-1}$.

Это позволило увеличить V_R более чем в 10 раз при этом неоднородность магнитного поля в новом объеме катушки регистрации осталась не хуже 0.5×10^{-3} см $^{-1}$. Отношение S/N регистрируемого сигнала ЯМР от исследуемых сред увеличилось минимум в 10 раз, что и позволило успешно реализовать перестройку частоты $f_{ЯМР}$.

Опытным путем было установлено, что для регистрации сигнала ЯМР в слабом магнитном поле с использованием модуляционной методики должно выполняться следующее соотношение:

$$\gamma H_m > 10 \Delta f_{ЯМР}, \quad (3)$$

где H_m — амплитуда поля модуляции.

Кроме того, авторами экспериментально было установлено, что при исследовании сред с $T_2 \leq 100$ мкс (например, глицерин или 2,3-диметилпентан) частота модуляции f_m поля B_0 должна быть не менее 200 Гц. А для некоторых растворов солей металлов (например, раствор гетероцентрового комплекса ионов меди и никеля с винной кислотой — $T_2 = 12.3$ мкс) — f_m должна быть не менее 500 Гц.

С учетом удобства эксплуатации и обеспечения требуемых технических характеристик спектрометра была выбрана длина зазора между полюсами магнитной системы 15 мм. Наличие корректирующих вставок (шиммов) обеспечило требуемую степень неоднородности магнитного поля в объеме кюветы с исследуемым веществом и тем самым позволило достичь требуемого отношения $S/N \geq 1.3$ регистрируемого сигнала ЯМР с числом “виглей” в нем не менее пяти для измерения T_2 с погрешностью не выше 1.0% [1, 3, 8, 9].

Для получения формы сигнала с нужным числом виглей, с последующей процедурой определения времени поперечной релаксации T_2 необходимо выполнить условие

$$T_m > 5T_2, \quad (4)$$

где T_m — период модуляции поля B_0 .

Установленное нами соотношение (4) является еще одной особенностью регистрации сигнала ЯМР в слабых магнитных полях при использовании описанной выше методики.

Проведенные исследования жидких сред с разными константами релаксации при одинаковой температуре в лаборатории показали, что уменьшение частоты модуляции f_m , чтобы обеспечить вы-

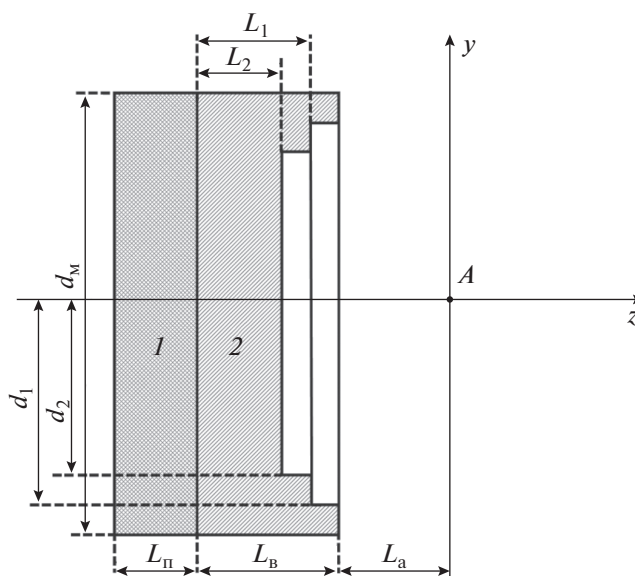


Рис. 4. Общий вид полюса магнита со вставкой: 1 — полюс магнита, 2 — вставка.

полнение (4) в случае регистрации сигналов ЯМР от сред с большим T_2 , приводит к уменьшению отношения S/N , которое до определенного момента можно компенсировать увеличением H_1 и H_m .

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве одного из актуальных примеров работы разработанного малогабаритного ЯМР-спектрометра по экспресс-контролю жидких сред можно привести зарегистрированные сигналы ЯМР (рис. 5) от бензина АИ-95 и его смесей с бензином А-76, керосином и метиловым спиртом в пропорциях 0.75 к 0.25 при температуре $T = 17.9^\circ\text{C}$.

Полученные авторами смеси бензина АИ-95 с указанными жидкостями по внешнему виду и запаху ничем не отличаются от бензина АИ-95. На основании полученных экспериментальных данных (см. рис. 5а) можно сделать вывод — бензин АИ-95 высокого качества, измеренные его константы релаксации совпадают со стандартными значениями. Кроме того, даже без измерения констант релаксации по зарегистрированным сигналам ЯМР от бензина АИ-95 с добавками А-76 и метилового спирта (см. рис. 5б и 5г) видно, что они отличаются от сигнала ЯМР, полученного от эталонного образца бензина АИ-95. При добавлении в бензин АИ-95 керосина (см. рис. 5в) достаточно сложно установить наличие в нем примесей по зарегистрированным сигналам ЯМР — надо измерять константы релаксации. Измеренные значения времен релаксации T_1 и T_2 от представленных сред

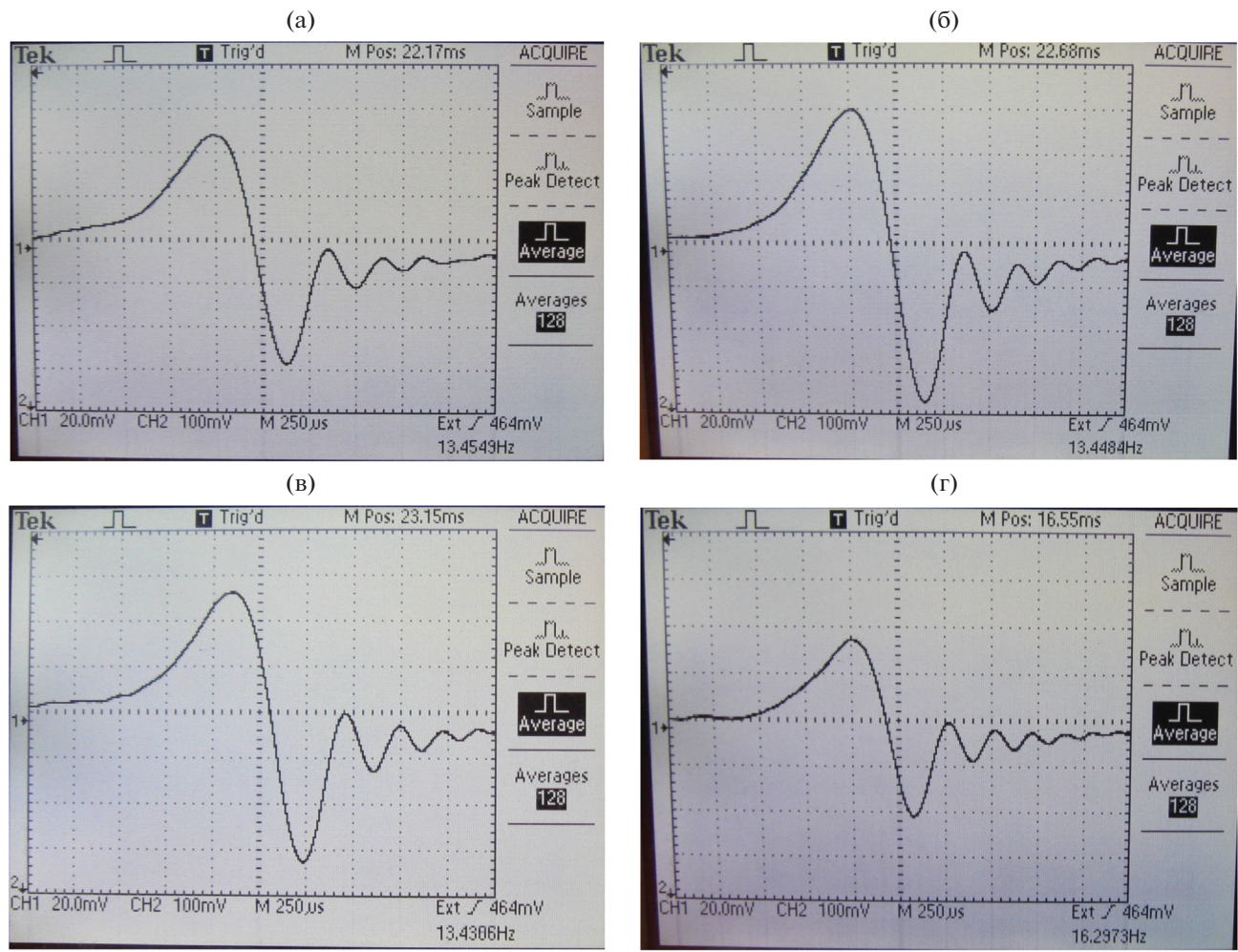


Рис. 5. Регистрируемый сигнал ЯМР (скриншот) при температуре $T = 17.9^{\circ}\text{C}$ на выходе схемы накопления соответствует бензину АИ-95 (а) и смесям в пропорции 75 : 25%: бензинов АИ-95 и А-76 (б), бензина АИ-95 и керосина (в), бензина АИ-95 и метилового спирта (г).

(см. рис. 5б–5г) подтвердили наличие в бензине АИ-95 примесей, которые вызвали в нем значительные отклонения T_1 и T_2 по сравнению со стандартными значениями.

Чтобы подтвердить обоснованность реализации предложенных авторами методик исследования жидких сред с учетом отмеченных особенностей ре-

гистрации сигнала ЯМР в слабых магнитных полях, сравнили константы релаксации исследуемых сред (см. рис. 5), полученные разработанным малогабаритным ЯМР-спектрометром, и значения T_1 и T_2 , полученные на стационарном ЯМР-релаксометре Minispec mq 20 (компания BRUKER). Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1. Времена продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации бензина АИ-95 и его смесей с другими жидкостями

Среда (смеси в пропорции 75% : 25%)	Ядерно-магнитный малогабаритный спектрометр		Ядерно-магнитный релаксометр Minispec mq 20	
	T_1 , с	T_2 , мкс	T_1 , с	T_2 , мкс
Бензин АИ-95	3.192 ± 0.015	411.72 ± 1.97	3.1796 ± 0.0062	410.13 ± 0.82
Смесь бензинов АИ-95 и А-76	2.307 ± 0.011	310.05 ± 1.48	2.2956 ± 0.0046	309.12 ± 0.61
Смесь бензина АИ-95 и керосина	2.821 ± 0.014	296.66 ± 1.42	2.8186 ± 0.0055	295.51 ± 0.58
Смесь бензина АИ-95 и метилового спирта	4.143 ± 0.019	446.34 ± 2.10	4.1384 ± 0.0082	444.87 ± 0.88

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учет особенностей регистрации сигнала ЯМР в слабых магнитных полях в разработанном нами малогабаритном ЯМР-спектрометре позволил проводить исследования значительно большего числа конденсированных сред, чем ранее используемых. Кроме того, для части конденсированных сред время измерения констант релаксации T_1 и T_2 в новой конструкции прибора с погрешностью не выше 1.0% уменьшилось в 10 раз (за счет уменьшения числа накоплений сигнала ЯМР в схеме обработки) по сравнению с ранее используемым. Перестройка частоты $f_{\text{ЯМР}}$ для регистрации сигналов ЯМР от различных ядер в исследуемой среде позволяет в экспресс-режиме впервые определять в слабых магнитных полях наличие при концентрациях K_i , достаточных для регистрации сигнала с отношением $S/N > 1.3$, а также измерять относительные значения K_i , как это происходит в промышленных ЯМР-спектрометрах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davydov V.V., Myazin N.S. // Measurement Techniques. 2017. V. 60. № 2. P. 183.
2. Кашаев Р.С., Газизов Э.Г. // Журн. прикл. спектроскопии. 2010. Т. 77. № 3. С. 347.
3. Karseev A. Yu., Vologdin V.A., Davydov V.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 643. № 1. P. 012108.
4. Alexandrov A.S., Archipov R.V., Ivanov A.A. etc. // Appl. Magnetic Resonance. 2014. V. 45. № 11. P. 1275.
5. Поденко Л.С., Нестеров А.Н., Комиссарова Н.С. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 2011. Т. 78. № 2. С. 282.
6. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 2012. Т. 79. № 3. С. 482.
7. Жерновой А.И., Комлев А.А., Дьяченко С.В. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 2. С. 146.
8. Davydov V.V., Dudkin V.I., Velichko E.N., Karseev A. Yu. // Instruments and Experim. Techn. 2015. V. 52. № 2. P. 234.
9. Davydov V.V., Dudkin V.I., Karseev A. Yu. // Measurement Techn. 2014. V. 57. № 8. P. 912.
10. Жерновой А.И., Дьяченко С.В. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 1. С. 119.
11. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 2. С. 8.
12. Давыдов В.В., Семенов В.В. // РЭ. 1999. Т. 44. № 12. С. 1528.
13. Myazin N.S., Davydov V.V., Yushkova V.V., Rud V. Yu. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1038. № 1. P. 012088.
14. Жерновой А.И., Дьяченко С.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 4. С. 118.
15. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Мязин Н.С. // РЭ. 2016. Т. 61. № 10. С. 1026.
16. Gizatullin B., Gafurov M., Rodionov A. etc. // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 11. P. 11261.
17. Davydov V.V., Dudkin V.I., Karseev A. Yu. // Techn. Phys. 2015. V. 60. № 3. P. 456.
18. Леше А. Ядерная индукция. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
19. Alexandrov A.S., Ivanov A.A., Archipov R.V. etc. // Magnetic Resonance in Solids. 2019. V. 21. № 2. P. 19203.
20. Chiarotti G., Cristiani G., Giulotto L. // Phys. Rev. 1954. V. 93. P. 1241.
21. Fukuda R., Hirai A. // J. Phys. Soc. Jap. 2013. V. 81. № 6. P. 1499.
22. Rose M.E. Phys. Rev. 1938. V. 53. № 2. P. 715.
23. Bjorken J.D., Bitter F. // Rev. Sci. Instr. 1956. V. 27. № 12. P. 1005.
24. Барановский Э.А., Дудкин В.И., Трофимов О.С., Успенский Л.И. // Вопросы судостроения. Сер. Акустика. 1986. № 27. С. 97.