

05

## Некоторые особенности регистрации спектра конденсированной среды методом ядерного магнитного резонанса в слабом поле

© В.В. Давыдов<sup>1,2,3</sup>, Н.С. Мязин<sup>1</sup>, Е.Н. Величко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

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

<sup>3</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Московская область

E-mail: Davydov\_vadim66@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 декабря 2016 г.

Рассмотрены особенности регистрации сигналов ядерного магнитного резонанса в слабом магнитном поле от малого объема исследуемой среды. Учет установленных нами особенностей в новой разработанной конструкции магнитной системы для малогабаритного ядерно-магнитного спектрометра, а также в методике регистрации сигнала ЯМР позволяет значительно расширить возможности применения явления ядерного магнитного резонанса для исследования конденсированных сред в экспресс-режиме. Представлены результаты экспериментальных исследований различных сред.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.13.44809.16654

В настоящее время одним из актуальных направлений физики конденсированных сред является разработка быстрых и надежных методов их исследования в экспресс-режиме [1–3]. Данные исследования особенно востребованы для контроля состояния среды перед проведением различных физических и химических экспериментов после ее длительного хранения или транспортировки, во время экологического мониторинга труднодоступных мест водных объектов и их прибрежных зон, а также в случаях контроля качества продукции и т.д. [2–4].

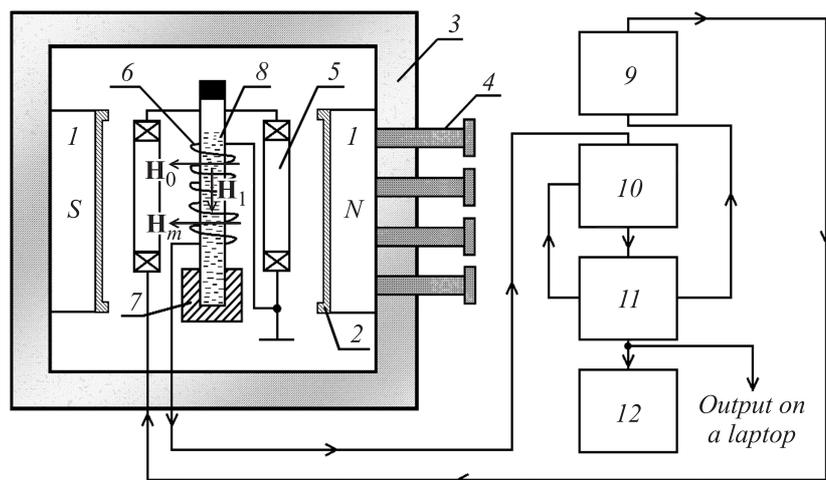
Одним из основных достоинств измерителей, принцип работы которых основан на явлении ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [5–9], является то, что проведенные с их помощью исследования не вы-

зывают изменений в химическом составе и физической структуре пробы конденсированной среды. Это первостепенное из требований, которые сейчас предъявляются к методам экспресс-контроля [1,4,9–11]. Выполнение данного требования позволяет получать подтверждения выявленного отклонения в пробе разработанными малогабаритными ЯМР-измерителями (релаксометрами) при дальнейшем ее исследовании в спектрометрах высокого разрешения в стационарных лабораториях, что особенно важно, например, при таможенном контроле или проверке качества продукции. Данный факт делает эти приборы очень востребованными для экспресс-контроля.

Но разработанные ранее малогабаритные ЯМР-измерители [4,11], как показали проведенные нами исследования, имеют ряд ограничений в работе, связанных с регистрацией сигнала ЯМР от малого объема ( $V_R \leq 0.2$  ml) исследуемой среды в магнитных полях с индукцией  $B_0 \leq 0.15$  Т, называемых в ядерно-магнитной спектроскопии слабыми по отношению к полям стационарных ЯМР-спектрометров, в которых значения  $B_0$  изменяются от 7 до 40 Т [1–3]. Поэтому, чтобы сохранить достаточно широкий диапазон их применения, они были настроены 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, обладающие наибольшей чувствительностью к методу ЯМР по сравнению с другими ядрами, содержащими магнитный момент [1,3,4,10–15]. Контроль состояния остальных сред, в которых отсутствовали протоны, с их использованием проводить было достаточно сложно. Кроме того, во время экспресс-исследования конденсированных сред часто стали возникать задачи по определению относительных концентраций их компонентов (например, NaCl), их кислотности (рН) и т. д.

Поэтому целью работы является разработка новой малогабаритной магнитной системы, определение особенностей, возникающих при регистрации сигналов ЯМР в слабых магнитных полях от малого  $V_R$ , и учет их в конструкции ЯМР-спектрометра для получения возможности исследования спектрального состава среды в экспресс-режиме.

Для исследования конденсированных сред в экспресс-режиме был собран макет малогабаритного ЯМР-спектрометра, его структурная схема представлена на рис. 1. Новая магнитная система была изготовлена на основе магнитов в форме диска 1 из материала (Nd–Fe–B),



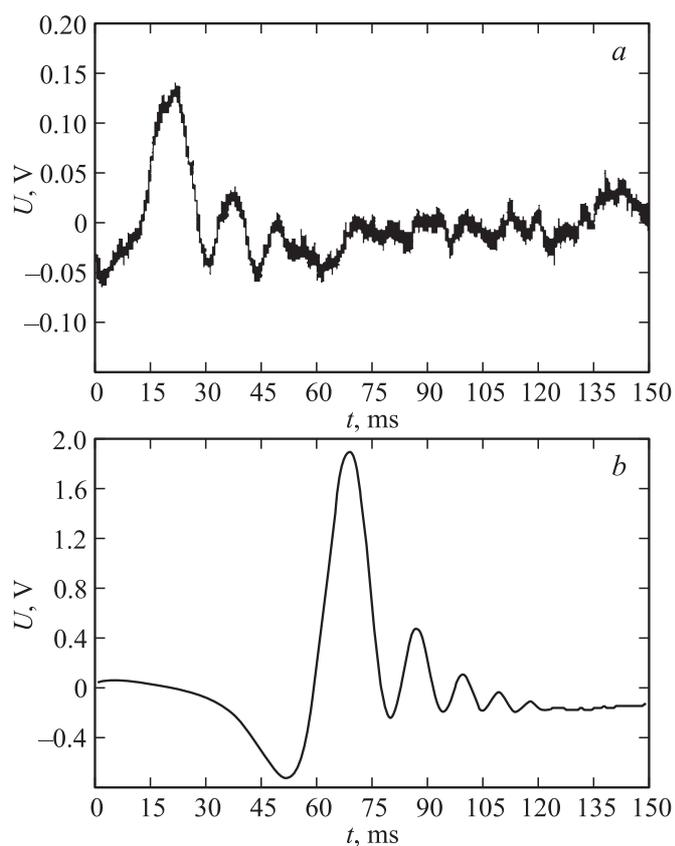
**Рис. 1.** Структурная схема малогабаритного ЯМР-спектрометра: 1 — постоянный магнит; 2 — вставки (шиммы); 3 — нейтраль для размещения и центровки магнитов; 4 — регулировочные винты; 5 — катушки модуляции; 6 — катушка регистрации сигнала ЯМР; 7 — фиксирующее устройство для контейнера с исследуемой средой;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

обладающего большой остаточной индукцией. Уменьшение степени неоднородности магнитного поля  $B_0$ , а также увеличение значения ее индукции удалось достичь размещением на полюсах магнитов 1 вставок 2 в виде ступенек (шиммов) из мягкого магнитного материала (Армко-железо). В разработанной конструкции механическая юстировка взаимного расположения полюсных наконечников 1 осуществляется с помощью регулировочных винтов 4. Это позволило в новой магнитной системе при диаметре полюсов  $d_p = 92 \text{ mm}$  и расстоянии между ними  $d_s = 26 \text{ mm}$  (размер вставки  $92 \times 8 \text{ mm}$ ) обеспечить неоднородность магнитного поля  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  при  $B_0 = 0.134 \text{ T}$ . Вес магнитной системы с катушками модуляции 5 и регистрации 6, а также фиксирующим устройством контейнера 7 составил не более 3.9 kg.

Проведенные исследования показали, что регистрация сигналов ЯМР в магнитных полях с  $B_0 \leq 0.15 \text{ Т}$  от малого  $V_R$  может осуществляться только с помощью модуляционной методики [1,4,7,13]. Для ее реализации была разработана и собрана новая схема автодинного детектора 10 на основе малошумящих дифференциальных усилителей, что обеспечило его стабильную работу и подавление синфазных помех. Схема обработки и управления 11 была разработана и реализована на основе микроконтроллера STM32. Она осуществляет подстройку частоты регистрации  $f_{nmr}$  и уровня генерации (поле  $H_1$ ) автодинного детектора для обеспечения максимального отношения сигнал/шум ( $S/N$ ).

На рис. 2 в качестве примера представлены зарегистрированные сигналы ЯМР от соляной кислоты HCl по ядрам хлора. В ранее разработанном малогабаритном ЯМР-релаксометре [4,11] исследование в экспресс-режиме HCl с использованием сигнала ЯМР было возможно только на резонансной частоте  $f_p$  протонов. Анализ представленных на рис. 2 сигналов ЯМР показывает, что при их регистрации на резонансной частоте  $f_{nmr}$  ядер хлора отношение  $S/N > 1.3$ . Это позволяет осуществлять при регистрации сигнала ЯМР автоматическую подстройку частоты (АПЧ)  $f_{nmr}$  на резонанс [1,2,4–6]. Но отношение  $S/N < 3.0$  (рис. 2, *a*), на пиках также присутствуют шумы. Проводить в таких условиях измерения констант релаксации с погрешностью не выше 1.0% для определения состояния среды невозможно [1–4,8–13]. Последующее накопление сигнала ЯМР позволяет получить отношение  $S/N > 10.0$  (рис. 2, *b*), а также форму сигнала, обеспечивающие измерение времен продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  релаксации с необходимой точностью.

Полученный результат показал, что использование разработанной нами магнитной системы, а также модернизированных электронных схем автодина и обработки сигнала ЯМР позволило реализовать в малогабаритном ЯМР-спектрометре перестройку частоты  $f_{nmr}$  для регистрации сигналов ЯМР от ядер фтора, фосфора, лития, бора, натрия, хлора, марганца, свинца, ртути и т.д. Проведенные экспериментальные исследования показали, что если в исследуемой среде количество ядер  $N_F$  фтора превышает  $N_p$  протонов в 1.5 раза, то сигнал ЯМР надо регистрировать от ядер фтора, так как в этом случае отношение  $S/N$  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 —  $N_{Na} > N_p/12$ . Для сред, в которых протоны отсутствуют, установленные нами соотношения между концентрациями



**Рис. 2.** Регистрируемый сигнал ЯМР от соляной кислоты при  $T = 291.3$  К:  $a$  — без накопления;  $b$  — на выходе схемы накопления.

ядер с магнитными моментами также необходимо учитывать при регистрации сигнала ЯМР для получения  $S/N > 1.3$ , которое позволяет использовать для настройки  $f_{nmr}$  на резонанс схему АПЧ. Например, в новой разработанной конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра сигнал ЯМР от хлорида железа 3 ( $FeCl_3$ ) можно регистрировать только по ядрам хлора. Так как в силу малости  $V_R$  регистрируемые

сигналы ЯМР от других ядер будут в большинстве случаев обладать отношением  $S/N < 1.3$ , что не позволяет использовать схему АПЧ на резонансную  $f_{nmr}$  с последующей синхронизацией регистрируемого сигнала ЯМР для его накопления, чтобы проводить измерения с необходимой точностью [1,4,11,15]. Это является одной из особенностей регистрации сигналов ЯМР в слабых полях спектрометра при экспресс-контроле им состояния конденсированных сред.

Поэтому в разработанной нами конструкции ЯМР-спектрометра, учитывая эту особенность, был достигнут оптимум между значениями  $B_0$ ,  $\Delta B_0$  (неоднородность магнитного поля), регулируя расстояние между полюсами  $I$  и их взаимное расположение и  $V_R$  по максимальной величине отношения  $S/N$ . Кроме того, проведенные экспериментальные исследования показали, что для регистрации сигнала ЯМР в магнитном поле с  $B_0 \leq 0.15$  Т с использованием модуляционной методики должно выполняться следующее соотношение:

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

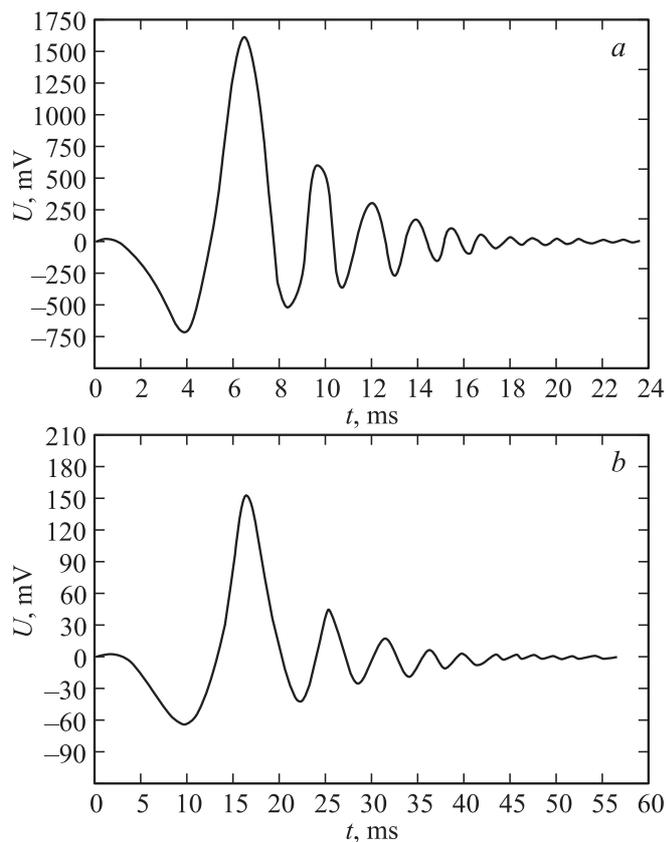
где  $H_m$  — амплитуда поля модуляции.

Полученное соотношение (1) накладывает ряд ограничений как на размер и конфигурацию катушек модуляции  $S$ , так и на значение  $H_m$ , что необходимо учитывать в конструкции малогабаритного ЯМР-спектрометра. Это является еще одной особенностью регистрации сигнала ЯМР в слабом магнитном поле спектрометра. Экспериментально также было установлено, что для проведения измерения времени поперечной релаксации  $T_2$  по спаду огибающей регистрируемого сигнала ЯМР с погрешностью менее 1.0% необходимо также выполнение следующего соотношения:

$$T_m > 5T_2, \quad (2)$$

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

Установленное нами соотношение (2) является еще одной особенностью регистрации сигнала ЯМР в слабых магнитных полях. Проведенные исследования жидких сред с различными константами релаксации при одинаковой температуре в лаборатории показали, что уменьшение частоты модуляции  $f_m$ , чтобы обеспечить выполнение (2) в случае регистрации сигналов ЯМР от сред с большим  $T_2$ , приводит к уменьшению отношения  $S/N$ , которое до определенного момента можно компенсировать увеличением  $H_1$  (амплитуда поля в катушке



**Рис. 3.** Регистрируемый сигнал ЯМР от водного раствора гидроксида натрия: *a* — от протонов; *b* — от ядер натрия на выходе схемы накопления.

регистрации) и  $H_m$ . Но так как размер катушек регистрации и модуляции ограничен по причине жестких требований к массогабаритным 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 данного метода.

На рис. 3 в качестве примера представлены зарегистрированные сигналы ЯМР на протонах и ядрах натрия водного раствора NaOH при  $T = 281.6$  К, частота  $f_m = 5$  Hz. Схема накопления сигнала ЯМР (100 накоплений) использовалась только при регистрации сигнала ЯМР по ядрам натрия (рис. 3, *b*). Полученные экспериментальные результаты показывают, что в отличие от спектрометров высокого разрешения ( $B_0 > 7$  Т) большое значение  $\gamma$  или магнитного момента ядра  $\mu$  при малом  $V_R$  и слабом поле  $B_0$  не гарантирует регистрацию сигнала ЯМР от этих ядер по сравнению с ядрами с меньшим  $\gamma$ .

Например, в спектрометрах высокого разрешения с  $B_0 > 7$  Т наибольшее применение получила спектроскопия на ядрах углерода — 13 ( $^{13}\text{C}$ ) и азота — 15 ( $^{15}\text{N}$ ) [1–4,9], а в слабых магнитных полях зарегистрировать от них сигнал ЯМР — трудно реализуемая задача в отличие от ядер хлора — 37 ( $^{37}\text{Cl}$ ) или ртути — 199 ( $^{199}\text{Hg}$ ), у которых  $\gamma$  меньше, чем у ядер углерода — 13 ( $^{13}\text{C}$ ) и азота — 15 ( $^{15}\text{N}$ ).

Проведенные эксперименты показали, что учет установленных особенностей регистрации сигнала ЯМР в слабых магнитных полях в разработанном малогабаритном ЯМР-спектрометре позволил проводить исследования значительно большего числа конденсированных сред с решением различных задач (определением концентраций компонент среды, их кислотности и т. д.), чем ранее применяемых.

## Список литературы

- [1] Дудкин В.И., Пахомов Л.Н. // Квантовая электроника. СПб.: СПбПУ, 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. // Magn. Reson. Chem. 2012. V. 50. N 2. P. 114.
- [4] Karseev A.Yu., Vologdin V.A., Davydov V.V. // J. Phys.: Conference Ser. 2015. V. 643. P. 012108.
- [5] Fukuda R., Hirai A. // J. Phys. Soc. Jpn. 2013. V. 81. N 6. P. 1499.
- [6] Singer J.R. // J. Phys. E: Sci. Instr. 2012. V. 45. N 1. P. 104.
- [7] Жерновой А.И., Дьяченко С.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 4. С. 118.
- [8] Chiarotti G., Cristiani G., Giolotto L. // Phys. Rev. 1954. V. 93. P. 1241.
- [9] Бричков А.С., Козик В.В. // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 7-2. С. 26.
- [10] Agruzov P.M., Pleshakov I.V. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. N 7. P. 071108-4.
- [11] Давыдов В.В., Величко Е.Н., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // ПТЭ. 2015. № 2. С. 72.

- [12] *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: Иностр. лит., 1967. 686 с.
- [13] *Леше А.* Ядерная индукция. М.: Иностр. лит. 1963. 684 с.
- [14] *Давыдов В.В., Петров А.А., Мязин Н.С.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 13. С. 64.
- [15] *Бородин П.М., Вологдин М.И., Москалев В.В., Морозов А.А.* Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. 344 с.