

А.И. ТОРЯНИК, доктор хим. наук, ХГАТП,
А.Г. ДЬЯКОВ, канд. техн. наук, ХГАТП,
А.Ф. ДАНИЛЕНКО, канд. техн. наук, НТУ "ХПИ",
А.А. ФИОФИЛОВА (г. Харьков)

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ СПЕКТРОМЕТРОМ ЯМР

Запропоновано і обгрунтовано підхід для автоматизованого визначення коефіцієнта самодифузії методом спінової луни. Основна увага зроблена на застосування комп'ютерних технологій при виконанні досліджень шляхом спрощення методики вимірювань. Показано, що запропонований метод дозволяє обійти складні обчислення визначення коефіцієнта самодифузії та зменшити вимоги до технічних параметрів вимірювальної системи установки ЯМР.

The automated determination of coefficient of self-diffusion by the method of spinecho is offered and grounded. Basic attention is spared to application of computer technologies at to conducting of researches by simplification of measuring method. It is shown, that the offered method allows going round the difficult calculations of determination of coefficient of self-diffusion and lowering the requirements to the technical parameters of the measuring system of the NMR setting.

Постановка проблемы и анализ литературы. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из современных методов исследования свойств веществ. Учитывая сложность проведения данных исследований, в настоящее время ведутся интенсивные работы по их автоматизации на основе использования компьютерных технологий [1]. Однако непосредственное их применение без учета особенностей проведения измерений вызывает значительные сложности. Примером таких измерений является определение коэффициента самодиффузии, который позволяет оценить молекулярную подвижность в исследуемых веществах.

В соответствии с теоретическими положениями, приведенными в [2], для измерения коэффициента самодиффузии исследуемый образец помещают в радиочастотную катушку, которая находится в постоянном магнитном поле. Сигнал спинового эха появляется после воздействия на образец двух радиочастотных импульсов, следующих друг за другом через интервал времени τ , частота заполнения, которых ω соответствует резонансной частоте ядер исследуемого вещества в образце и определяется из соотношения:

$$\omega = \gamma H_0, \quad (1)$$

где γ – гиромагнитное отношение ядер спиновой системы исследуемого образца (в данном спектрометре производятся исследования на ядрах водорода); H_0 – напряженность внешнего магнитного поля в образце.

Длительность радиочастотных импульсов, подаваемых на катушку с помещенным в нее образцом, определяется известными соотношениями [2, 3].

Амплитуда эхо-сигнала, возникающего в приемной катушке после импульсного воздействия магнитного поля, через время 2τ , определяется функциональной зависимостью:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2} - \frac{2}{3}\gamma^2 G^2 D\tau^3\right), \quad (2)$$

где τ – время между первым и вторым радиочастотным импульсом; T_2 – время спин-спиновой релаксации; D – искомый коэффициент самодиффузии; G – градиент магнитного поля.

После логарифмирования и преобразования выражение (2) можно представить в виде:

$$y(\tau) = y_0 + k_1\tau + k_2\tau^3, \quad (3)$$

где $y(\tau) = \ln A(\tau)$ – амплитуда эхо-сигнала; $y_0 = \ln A_0$ – постоянный для данного образца коэффициент; $k_1 = 2/T_2$ – коэффициент, определяющий значение T_2 ; k_2 – коэффициент, определяющий значение коэффициента самодиффузии D .

Выражение (3) линейно относительно неизвестных коэффициентов y_0 , k_1 и k_2 , которые легко можно определить после проведения серии испытаний с различными значениями τ регрессионными методами [4].

Принимая во внимание традиционный подход определения коэффициента самодиффузии [5], оценим возможность его реализации с применением компьютерных технологий.

На каждом отдельном образце проводится измерение эхо-сигнала A_1 и A_2 при определенном значении τ между первым и вторым импульсом и при различных значениях градиента постоянного магнитного поля G_1 и G_2 . Взяв отношение A_1 к A_2 можно получить значение для D в виде:

$$D = \frac{3}{2\gamma^2\tau^3} \cdot \frac{\ln(A_1 / A_2)}{(G_2^2 - G_1^2)}. \quad (4)$$

Таким образом, коэффициент самодиффузии можно определить путем измерения времени τ между первым и вторым радиоимпульсами, градиентов магнитного поля G_1 и G_2 и амплитуд сигналов спинового эха A_1 и A_2 . Наиболее сложной задачей для данной методики проведения исследования является определение градиентов магнитного поля. Градиент поля создается двумя катушками Гельмгольца, которые включены встречно. Сложность его определения состоит в том, что помимо градиента, создаваемого катушками, необходимо учесть и естественный градиент в зазоре постоянного магнита. Существующие методики таких измерений требуют применения дополнительной аппаратуры, эталонных образцов, изготовленных с высокой точностью, и высокой квалификации исследователя.

Целью работы является рассмотрение вопросов разработки автоматизированной измерительной системы определения относительных коэффициентов самодиффузии для исследуемых образцов без предварительной градуировки градиента постоянного магнитного поля.

Решение проблемы. Предпосылкой разработки данного метода является то, что в подавляющем большинстве случаев (например, при исследовании технологических параметров пищевых продуктов) необходимо знать не абсолютное значение коэффициента самодиффузии, а соотношение этих коэффициентов между некоторым эталоном и исследуемым образцом. Таким образом, можно определить тенденцию изменения качественных показателей образца в зависимости от его структуры.

Вопросы автоматизации процесса определения параметров вещества с применением спектрометра ЯМР достаточно полно рассмотрены в [6 – 7]. При этом предполагалось, что время τ , используемое при проведении исследований, мало и коэффициент k_2 можно не учитывать в расчетах.

Вопрос о применении подобного подхода для оценки значения D может быть решен только после дополнительного анализа влияния погрешностей измерения амплитуды на коэффициент самодиффузии, обусловленных воздействием внешних помех, что требует дальнейших изысканий. Подробный анализ этого в рамках данной работы не проводился. Запишем выражения для коэффициента самодиффузии известного образца D_E и исследуемого D_X :

$$D_E = \frac{3}{2\gamma^2 \tau^3} \cdot \frac{\ln(A_{1E} / A_{2E})}{(G_2^2 - G_1^2)}; \quad (5)$$

$$D_X = \frac{3}{2\gamma^2 \tau^3} \cdot \frac{\ln(A_{1X} / A_{2X})}{(G_2^2 - G_1^2)}. \quad (6)$$

Взяв отношение величин (5) и (6) получим:

$$\frac{D_X}{D_E} = \frac{\ln(A_{1X} / A_{2X})}{\ln(A_{1E} / A_{2E})}. \quad (7)$$

Следовательно, величина

$$K = \frac{\ln(A_{1X} / A_{2X})}{\ln(A_{1E} / A_{2E})} \quad (8)$$

определяет относительное изменение коэффициента самодиффузии по отношению к эталону. Для автоматизации проведения измерений аппаратная часть измерительной системы ЯМР должна быть дополнена генератором стабильного тока для создания необходимого постоянного значения градиента. В данной системе генератор тока подключен к источнику питания и

управляется от сигналов, получаемых от ПК, благодаря параллельному порту последнего. Преобразование кода в необходимое значение тока для задания величины градиента осуществляется ЦАП непосредственно в самом генераторе тока.

Предлагаемый подход требует определенной переработки и дополнения измерительной системы ЯМР, предложенной в [8]. В этом случае и программное обеспечение дополнено модулями, позволяющими производить вычисления по приведенным выше математическим соотношениям. Обобщенная структурная схема разработанной измерительной системы приведена на рис. 1.

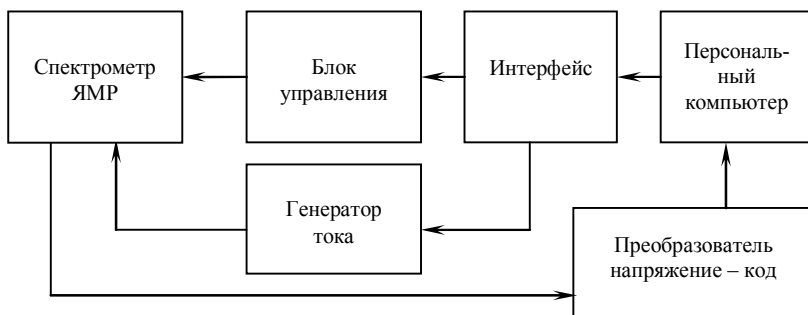


Рис. 1. Структурная схема измерительной системы ЯМР

Особенностью проводимых измерений является то, что при изменении градиента происходит изменение формы импульса (пример изменения приведен на рис. 2).

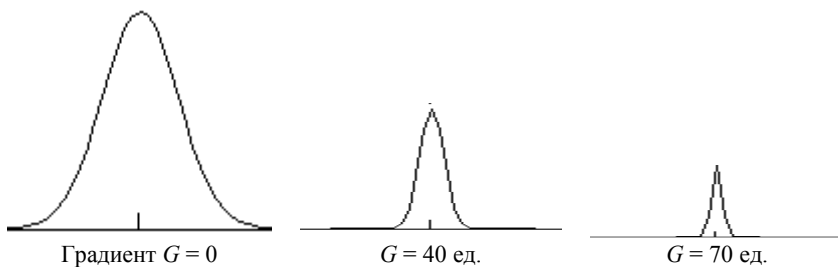


Рис. 2. Импульсы эхо-сигнала при различных значениях градиента

Из приведенных на рис. 2 графиков можно сделать вывод, что сигнал с нулевым градиентом поля, очевидно, имеет более узкий спектр, чем сигналы, фиксируемые при наличии градиента. Эта особенность приводит к необходимости проведения дополнительного анализа частотных свойств измерительного канала с целью исключения ограничения спектра

исследуемых импульсов, что могло бы привести к ошибкам определения амплитуд измеряемых сигналов. Для устранения возможных возникающих погрешностей предлагается следующий подход: при возможности выбора АЦП желательнее использовать такой, который имеет максимально высокое быстродействие, возможно даже за счет уменьшения дискретности преобразования. Опытная эксплуатация измерительной системы, с учетом указанных рекомендаций, показала ее работоспособность и проверена при исследовании растворов сахарозы на установке ЯМР

Выводы. Обоснован и предложен подход для определения коэффициента самодиффузии веществ, реализуемый на спектрометре ЯМР. Показано, что при определенных допущениях можно исключить необходимость точного измерения градиента магнитного поля в зоне исследуемого образца и ограничиться измерением относительного коэффициента самодиффузии. Установлено, что в этом случае погрешность определения коэффициента самодиффузии определяется только погрешностью измерения амплитуды эхосигнала, которая, в свою очередь, может зависеть от спектра пропускания измерительного канала.

Предложенный подход не снижает ценности получаемых результатов и существенно упрощает процесс измерения коэффициента самодиффузии вещества. В целом подобная методика сокращает время измерений и повышает эффективность проведения исследований.

Список литературы: 1. Байбалов С.П., Гаун Д.Д. Управление установкой импульсного спектрометра ЯМР // Электронный журнал "ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ", <http://zhurnal.ape.relam.ru/articles/2001/068.pdf>. 2. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. – М.: Мир, 1973. – 164. 3. Вацман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и её применение в химической физике. – М.: Наука, 1979. – 223. 4. Методы исследований и организация экспериментов / Под ред. проф. К.П. Власова – Х.: Изд-во "Гуманитарный Центр", 2002. – 256 с. 5. Торяник А.И. Методы измерения коэффициентов диффузии // Экспериментальные методы химии растворов. Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы. – М.: Наука, 1997. – С. 308 – 343. 6. Дьяков А.Г., Даниленко А.Ф. Информационно-измерительная система установки ЯМР // Вестник НТУ "ХПИ". – Х.: НТУ "ХПИ", 2003. – № 19. – С. 69 – 72. 7. Дьяков А.Г., Даниленко А.Ф. Система управления спектрометром ЯМР // Вестник НТУ "ХПИ". – Х.: НТУ "ХПИ", 2004. – № 26. – С. 119 – 123. 8. Дьяков А.Г., Даниленко А.Ф. Повышение точности измерений в ЯМР спектрометре // Вестник НТУ "ХПИ". – Х.: НТУ "ХПИ", 2005. – № 46. – С. 83 – 86.

Поступила в редакцию 28.03.2007