

УДК 621.317

М. А. Анкуда, ассистент (БГТУ)

### ЯМР-СПЕКТРОМЕТР НЕРАЗРУШАЮЩЕГО АНАЛИЗА СОСТАВА ВЕЩЕСТВА

В статье рассмотрены темы, которые связаны с актуальными вопросами создания спектрометров, основанных на эффекте ядерного магнитного резонанса, а также с возможными алгоритмами и системами обработки полученной информации. Предложен способ построения первичного преобразователя, который позволяет фиксировать сигналы даже малой интенсивности без предварительной подготовки образца. Рассмотрен алгоритм спектрального анализа состава вещества, который дает возможность за относительно небольшие промежутки времени обрабатывать полученную информацию.

In article themes which are connected with pressing questions of creation of the spectrometers based on effect of a nuclear magnetic resonance, and also with possible algorithms and systems of processing of the received information are considered. The way of construction of the primary converter which allows to fix signals even small intensity without preliminary preparation of the sample is offered. The algorithm of the spectral analysis of structure of substance which gives the chance to process the received information for rather small time intervals is considered.

**Введение.** Процесс нефтепереработки является одним из наиболее сложных и энергоемких производственных процессов. Первоначальная информация о качественном составе сырья позволяет своевременно скорректировать параметры технологического процесса, что в свою очередь приведет к увеличению выхода готовой продукции. Определение содержания протонов водорода, углерода и других элементов в различных веществах представляет собой одно из наиболее перспективных применений метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1]. Стандартные способы определения являются чаще всего разрушающими и требуют значительного времени для проведения анализа, а также имеют при этом ряд других недостатков. Предложенный метод спектрального определения состава вещества с использованием эффекта ЯМР позволяет производить быстрый анализ, причем результаты измерений поступают в виде электрических сигналов, что дает возможность автоматически регулировать процесс переработки. Поэтому для достижения необходимого

уровня контроля качественных параметров целесообразно рассмотреть предложенный ЯМР-спектрометр неразрушающего анализа.

**Основная часть.** Принцип действия данного ЯМР-спектрометра, структурная схема которого приведена на рис. 1, состоит в следующем. Ампула с образцом помещается между полюсами постоянного магнита внутри катушки регистрации, которая одновременно является составной частью системы катушек Блоха [3].

Для получения необходимого сигнала напряженность магнитного поля в месте расположения образца должна быть не менее 0,13 Тл [2]. Поэтому наиболее критичным узлом является первичный преобразователь. Для использования в жестких условиях технологического процесса преобразователь должен обладать высокой помехоустойчивостью к электромагнитным и механическим воздействиям и малым энергопотреблением. Этим требованиям удовлетворяет первичный преобразователь на основе постоянных магнитов с ярмом броневого типа.

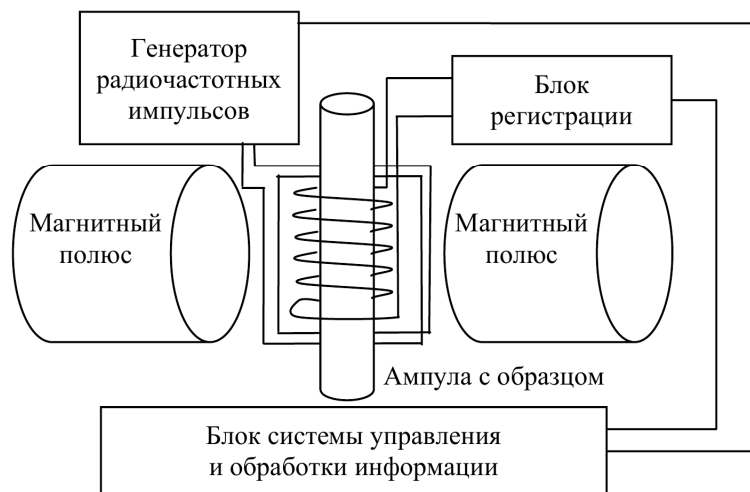


Рис. 1. Структурная схема системы регистрации

Необходимая индукция в рабочем зазоре достигается включением боковых магнитов, состыкованных одноименными полюсами с боковыми гранями центральных магнитов и полюсных наконечников. Концентрация магнитного потока боковых магнитов в рабочем зазоре между полюсными наконечниками, имеющем размеры  $60 \times 60 \times 10$  мм, обеспечивает индукцию  $B_a = 0,21$  Тл в месте расположения катушки регистрации. В рабочем зазоре между полюсными наконечниками и корпусом анализатора располагаются плоские катушки градиента. Катушки градиента (токовые шиммы) обеспечивают юстировку поля анализатора в центральной части рабочего зазора в месте расположения катушки регистрации [4].

Кювета с анализируемым образцом проходит через пятно однородности. Радиочастотная часть спектрометра выполнена на основе скрещенных катушек Блоха, оси которых расположены под углом  $90^\circ$ . Рабочий объем кюветы с образцом находится в центре скрещенных катушек Блоха в пределах пятна однородности поля. Катушка возбуждения содержит 160 витков провода ПЭВ 0,2 мм и имеет индуктивность 134,5  $\mu$ Н, сопротивление – 9,8 Ом. Ее ось ортогональна оси кюветы с образцом. Приемная катушка содержит 100 витков ПЭВ 0,2 мм, имеет индуктивность 46  $\mu$ Н, сопротивление – 2,13 Ом. Она располагается соосно с кюветой.

Кювета с катушками Блоха монтируется на латунный корпус, имеющий плоскопараллельные рабочие поверхности, к которым прижимаются полюсные наконечники. Начальная однородность магнитного поля обеспечивается за счет параллельности плоскостей латунного корпуса. Окончательная юстировка поля осуществляется при помощи токовых шиммов, расположенных между полюсными наконечниками. Шиммы позволяют изменять градиент магнитного поля в двух ортогональных направлениях, что обеспечивает компенсацию остаточного или установку необходимого градиента при помощи управляемых источников постоянного тока. Катушки экранированы медной фольгой, присоединенной к корпусу [3].

Выводы катушек и шиммов присоединяются к платам с электронными компонентами, которые смонтированы внутри ядра магнитной системы, что позволило уменьшить паразитные емкости и микрофонный эффект.

Под действием статического магнитного поля постоянных магнитов образец получает некоторую макроскопическую намагниченность [5]:

$$M_z^{eq} = \frac{P\gamma^2 B_0}{4k_B T}, \quad (1)$$

где  $P$  – число ядер образца;  $\gamma$  – гиромагнитная постоянная;  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Суммарный вектор намагниченности  $M_z^{eq}$  имеет то же направление, что и вектор магнитной индукции  $B_0$  постоянного поля (по умолчанию направление совпадает с осью  $z$ ). На передающую обмотку подается радиочастотный сигнал, который воздействует на магнитные моменты ядер посредством своего магнитного поля, что вызывает нутацию векторов ядерной намагниченности вещества в ампуле. При этом происходит отклонение вектора намагниченности, которое приводит к возникновению в перпендикулярной плоскости  $OXY$  проекций  $M_x$  и  $M_y$ . Мгновенные значения этих векторов можно представить в следующем виде:

$$M_x(t) = A \cos(\omega_0 t + \varphi) e^{-\frac{t}{T_2}}, \quad (2)$$

$$M_y(t) = A \sin(\omega_0 t + \varphi) e^{-\frac{t}{T_2}}, \quad (3)$$

где  $A$  – некоторый параметр, который включает в себя значение равновесной намагниченности  $M_z^{eq}$ ;  $T_2$  – время поперечной релаксации.

При этом изменение векторов ядерной намагниченности с учетом всех возможных результатов будет описываться системой дифференциальных уравнений Блоха [5]:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= M_y \Omega_0 - \frac{1}{T_2} M_x, \\ \frac{dM_y}{dt} &= M_z \Omega_1 - M_x \Omega_0 - \frac{1}{T_2} M_y, \\ \frac{dM_z}{dt} &= M_y \Omega_1 - \frac{M_z - M_z^{eq}}{T_1} M_z, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\Omega_0$  – разница между резонансной частотой ядер  $\omega_0 = \gamma B_0$  и частотой электромагнитного импульса;  $\Omega_1$  – частота, которая образуется под действием переменного магнитного поля;  $T_1$  – время продольной релаксации;  $T_2$  – время поперечной релаксации.

В результате под действием вектора ядерной намагниченности в регистрирующей обмотке должен наводиться некоторый электрический сигнал. Решение уравнений Блоха должно давать ту самую величину намагниченности, которая индуцирует сигнал, зависящий от свойств и концентрации ядер вещества в образце. Однако подобное решение требует больших математических мощностей.

Поскольку в ЯМР-спектрометре на передающую катушку подаются радиочастотные импульсы короткой длительности (порядка нескольких микросекунд), что несоизмеримо мало по отношению к величинам времени релаксации для протонсодержащих веществ (от нескольких миллисекунд до секунд), то будет законным

не учитывать релаксацию на протяжении радиочастотного импульса. Тогда для обнаружения состояний намагниченности можно будет воспользоваться квазиуравнениями Блоха:

$$\begin{aligned} M_x &= 0, \\ M_y &= \frac{M_z^{eq} \Omega_1 T_2}{1 + \Omega_1^2 T_1 T_2}, \\ M_z &= \frac{M_z^{eq}}{1 + \Omega_1^2 T_1 T_2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Исходя из всего перечисленного, определение зависимости электрического сигнала на определенной резонансной частоте, который обусловлен движением вектора ядерной намагниченности, сводится к простой математической операции:

$$\begin{aligned} e(t) &= K \frac{dM}{dt} = \\ &= K A e^{-\frac{t}{T_2}} \left( \omega_0 \sin(\omega_0 t + \varphi) - \frac{1}{T_2} \cos(\omega_0 t + \varphi) \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где коэффициент  $K$  учитывает все геометрические факторы, которые связаны с образцом, катушкой регистрации и определенными элементами системы обработки данных.

Таким образом, электрический сигнал на выходе катушки регистрации  $e(t)$  представляет собой сумму двух синусоидальных функций, вносящих различные частные эффекты в суммарное составляющее сигнала. Первое слагаемое пропорционально резонансной частоте ядер образца, а второе обратно пропорционально времени поперечной релаксации. Очевидно, что второе слагаемое на несколько порядков ниже первой составляющей. Поскольку оно является незначительной, то результирующее значение электрического сигнала на катушке регистрации можно представить в виде выражения, которое учитывает влияние только существенной первой составляющей (6). Тогда электрический сигнал на выходе катушки регистрации можно представить следующей зависимостью:

$$e(t) = K_1 e^{-\frac{t}{T_2}} \omega_0 \sin(\omega_0 t + \varphi). \quad (7)$$

Любая первоначальная фиксация и обработка подобного сигнала должна проводиться аналоговыми электронными схемами. Поскольку сигнал  $e(t)$  имеет изначальный уровень в несколько микровольт и содержит набор определенных резонансных частот, измеряемых в диапазоне от нескольких десятков до сотен мегагерц, то его возможное предварительное усиление и преобразование в цифровой код является бессмысленным.

В большинстве случаев необходимо определение не самой резонансной частоты изучаемых

ядер, а сравнение ее с некоторой справочной величиной, что дает возможность изучать химические смещения. Поэтому выходной сигнал удобно представлять в виде разницы сигналов от генератора радиочастотных импульсов и с выхода катушки регистрации. Подобная процедура позволяет снизить частоты итогового выходного сигнала с сохранением его фазы. Сохранение фазы сигнала даст возможность при последующей его обработке увеличить соотношение сигнала к шуму. Таким образом, на выходе уже получим радиочастотный сигнал, который в последующем может быть отградуирован и преобразован в цифровую форму.

После процедуры детектирования обязательным будет переход от временных синусоидальных зависимостей к частотным спектрам с последующим их анализом. Операция перехода от определенного цифрового сигнала к цифровому спектру по существу является линейной и осуществляется различными методами преобразования. Среди различных методов наибольшее распространение получил метод быстрого преобразования Фурье, который позволяет значительно снизить время преобразования сигналов, при этом не предъявляя высоких требований к вычислительным средствам [6]. Таким образом, проводя спектральный анализ сигналов, которые были получены с регистрирующей катушки по методу быстрого преобразования Фурье, можно за относительно короткие промежутки времени определять качественный и количественный состав вещества.

Поскольку в процессе нефтепереработки практически всегда имеет место работа с определенными смесями, растворами протоносодержащих веществ, то любой образец, помещенный в первичный преобразователь ЯМР-спектрометра, будет давать на выходе регистрирующей катушки определенный набор различных синусоидальных сигналов, наложенных друг на друга (рис. 2).

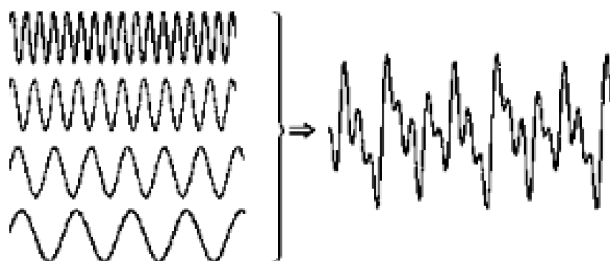


Рис. 2. Наложение сигналов в регистрирующей катушке

Подобное явление приведет к получению спектрального набора резонансных частот различной интенсивности, которые соответствуют всем представленным примесям, т. е. происходит «растекание» спектра по причине наложения друг на друга основных и второстепенных

резонансных частот от ядер различных веществ. Подобное явление весьма усложняет процесс спектрального анализа.

Для решения данной проблемы был предложен следующий метод. В качестве тестового сигнала на передающую катушку подается радиочастотный сигнал определенной частоты и продолжительности. Сквозность и форму данного сигнала можно легко изменять. Если подавать на вход сигнал с максимально широкой полосой, то на приемной катушке будет выходной сигнал, который соответствует резонансной частоте наиболее представленных ядер протонсодержащего вещества в смеси. С целью выявления четких резонансных частот других веществ образца необходимо последовательно снижать продолжительность подаваемого радиочастотного импульса. Поскольку входной сигнал становится все ближе к идеальному импульсу, то результирующий спектр постепенно включает в себя резонансные частоты всех примесей образца, которые являются менее представленными в исходном материале и дают сигнал меньшей интенсивности. С одновременным вычитанием из нового спектра резонансных частот, спектральные свойства которых уже определены на предыдущих тестовых сигналах, можно последовательно проходить путь уточнения качественного состава образца. Подобное последовательное вычитание спектров позволяет исключить влияние эховых сигналов на второстепенных частотах, которые могут перекрываться с основными резонансными частотами менее представленных веществ. Причем спектральные свойства определяются с большой точностью в независимости от концентрации различных протонсодержащих веществ.

Следовательно, изменяя сквозность подаваемого сигнала в некоторых пределах с соблюдением определенной его формы, а также вычитая резонансные частоты от предыдущих входных импульсов большей продолжительности, можно с высокой точностью определять качественный состав вещества. Одновременно с этим, фиксируя интенсивность сигнала на регистрирующей катушке с последующей его об-

работкой, можно непосредственно судить о концентрации изучаемого вещества.

**Заключение.** Устройства по регистрации качественных и количественных параметров вещества играют существенную роль в технологическом процессе. В ходе проведенной работы была рассмотрена структура первичного преобразователя ЯМР-спектрометра, позволяющего получать информацию наиболее оптимальным образом. Были составлены основные математические зависимости, касающиеся системы регистрации спектрометра, которые позволяют существенно облегчить задачу получения информации о составе протонсодержащего вещества. Приведен метод спектральной обработки, дающий возможность за относительно небольшие промежутки времени анализировать полученную информацию и выдавать ее в удобной форме для последующего преобразования. Все это является весьма актуальным для создания устройств спектрального анализа, а также для возможного синтеза систем автоматического управления технологическими процессами.

#### Литература

1. Сергеев, Н. М. Спектроскопия ЯМР (для химиков-органиков) / Н. М. Сергеев. – М.: Изд-во Москов. ун-та, 1981. – 289 с.
2. Оробей, И. О. Первичный преобразователь импульсного ЯМР-спектрометра для систем управления / И. О. Оробей, В. В. Сарока // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2002. – Вып. X. – С. 136–138.
3. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения / Дж. Попл [и др.]; пер. с англ. – М.: ИИЛ, 1962. – 574 с.
4. Гордон, А. В. Электромагниты переменного тока / А. В. Гордон, А. Г. Сливинская. – М.: Энергия, 1968. – 458 с.
5. Леше, А. Ядерная индукция / А. Леше; пер. с нем. – М.: ИИЛ, 1963. – 584 с.
6. Сергиенко, А. Б. Цифровая обработка сигналов / А. Б. Сергиенко. – СПб.: Питер, 2002. – 608 с.

*Поступила в редакцию 31.03.2010*