

И.О. Оробей, доц., канд. техн. наук;
В.В. Сарока, доц., канд. техн. наук;
М.А. Анкуда, ст. преп.
(БГТУ, г. Минск)

ПРОТОЧНЫЙ ЯМР-АНАЛИЗАТОР

В настоящее время важной задачей измерительной техники является разработка быстрых методов анализа качественных и количественных характеристик технологических потоков на различных стадиях производства, а также при проведении лабораторного анализа различных физических и химических свойств среды.

Определение содержания протонов водорода, углерода и других элементов в различных веществах представляет собой одно из наиболее перспективных применений ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Использование явления 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.

Метод ямр позволяет производить быстрый анализ, причем результаты измерений поступают в виде электрических сигналов, что дает возможность автоматического регулирования процесса переработки. Поэтому для достижения необходимого уровня контроля качественных параметров был предложен ямр-анализатор состава вещества.

В работе описан ЯМР-анализатор протоносодержащих веществ, принцип работы которого состоит в следующем. Трубка, по которой протекает исследуемое вещество помещают, помещается между полюсами постоянного магнита внутри катушки регистрации, которая одновременно является и источником радиочастотного воздействия [1].

Трубка, подключенная параллельно некоторому участку технологического трубопровода с исследуемой средой, имеет на входе и выходе запорные устройства, которые обеспечивают отбор образца для исследования и его последующую замену.

Под воздействием радиочастотного поля начинает наблюдаться сигнал ЯМР. Полученный сигнал поступает на спиновый детектор. В качестве спинового детектора использована автодинная схема. Структурная схема анализатора представлена на рисунке 1.

Ось измерительной катушки ортогональна магнитному полю постоянных магнитов с индукцией B_0 . Для регистрации сигнала ЯМР необходимо отклонить макроскопическую намагниченность на угол 90° .

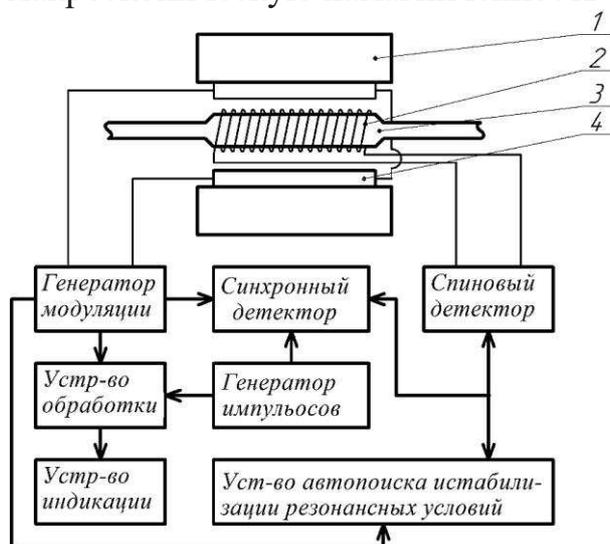


Рисунок 1 – структурная схема ЯМР-анализатора: 1 – постоянный магнит; 2 – катушка регистрации; 3 – трубка с исследуемым веществом; 4 – катушка модуляции

Основными уравнениями ЯМР являются уравнения Блоха, описывающие поведение компонент макроскопического вектора намагниченности образца M . Если подачей поля B_1 вывести M из равновесия, то после выключения B_1 равновесное значение M_z будет устанавливаться по закону:

$$dM_z/dt = (M_0 - M_z)/T_1,$$

где $M_0 = \chi_0 \cdot H_0$ – равновесное значение намагниченности; χ_0 – статическая ядерная магнитная восприимчивость (при связи намагниченности с напряженностью χ_0 – безразмерная величина).

Равновесное значение $M_x = M_y = 0$. Эти компоненты стремятся к равновесию с поперечным временем релаксации T_2 :

$$dM_x/dt = -M_x/T_2; dM_y/dt = -M_y/T_2$$

При воздействии на образец радиочастотного поля резонансной частоты на вектор M действует эффективное поле $B_{эф} = i \cdot B_1$, направленное по x' , и M вращается вокруг x' в плоскости $z'Oy'$ с $\omega_1 = \gamma \cdot B_1$. При включении поля B_1 на время t_n вектор момента повернется на угол $\Theta = \omega_1 \cdot t_n$. Если t_n выбрать из условия $\Theta = \omega_1 \cdot t_n = \pi$, то после импульса момент будет ориентирован антипараллельно B_0 . После $\pi/2$ -импульса момент ориентируется параллельно оси y' , и сразу после включения B_1 магнитный момент во вращающейся системе координат будет

покоиться. В лабораторной системе он прецессирует с угловой частотой $\omega = \gamma \cdot B_0$ перпендикулярно B_0 . Если образец находится в катушке, ось которой лежит в плоскости XOY (перпендикулярной постоянному магнитному полю), то в результате прецессии в ней наводится ЭДС. Если бы спины были независимы и прецессировали с одной частотой, то ЭДС оказалась бы постоянной. Из-за взаимодействия с окружением спины имеют разные частоты. При этом происходит расфазировка спинов в XOY , и сигнал спадает до нуля. Этот процесс описывается как $M_{\perp} = M_0 \cdot \exp(-t/T_2)$.

В лабораторной системе координат временная зависимость поперечной намагниченности будет иметь вид

$$M_{\perp} = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cdot \sin \omega t.$$

Для наблюдения спинового эха используют уширение линии введением неоднородности поля в образце ΔB_0 , чему отвечает частотный интервал $\Delta\omega = \gamma \cdot \Delta B_0$. Если $1/\gamma\Delta B_0 = T_2' \ll T_2$, то спад сигнала определяется эффективным временем релаксации $T_2' \ll T_2$:

$$1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_2' = 1/T_2 + \gamma\Delta B_0$$

После $\pi/2$ -импульса вектор M , состоящий из некоторых трех спинов «1», «2» и «3», направлен по оси y' вращающейся системы координат. Через время в несколько T_2 произойдет расфазировка в плоскости XOY . Пусть спин «2» прецессирует с частотой $\omega_0 = \gamma B_0$, а спины «1» и «3» – с частотами $\omega_1 > \omega_0 > \omega_3$. Если через время τ подать π -импульс, то это приведет к повороту каждого из векторов на 180° вокруг x' . Положение спинов поменяется: впереди будет более медленный, а наиболее быстрый сзади. Векторы сфазированы через время 2τ от начала цикла, и получится сигнал эха. Если π -импульсы подавать через $\tau, 3\tau, \dots (2n-1)\tau$, то импульсы эха возникают при $t = 2\tau, 4\tau, \dots 2n\tau$ (последовательность радиочастотных импульсов Карра-Пурселла-Мейбума-Гилла). Их амплитуда спадает по экспоненте с истинным T_2 . Время τ обычно выбирается так, чтобы $\tau \ll T_1$, восстановлением продольной компоненты намагниченности при этом можно пренебречь. После импульса система возвращается в исходное состояние за счет релаксации, в приемной катушке индуцируется сигнал, пропорциональный намагниченности. Начальная амплитуда сигнала пропорциональна количеству ядер в веществе, т.е. количеству вещества:

$$A = A_0 \exp(-\tau/T), A = \sum_{i=1}^n A_{0i} \exp(-\tau/T_i),$$

где A – амплитуда сигнала ЯМР, B ; A_0 – начальная амплитуда сигнала

ЯМР, V ; T – время релаксации, с; n – число компонент.

Для регистрации времени продольной релаксации T_1 используется иная импульсная последовательность, которая состоит из двух радиочастотных $\pi/2$ -импульсов. До воздействия первого $\pi/2$ импульса, суммарная намагниченность M_0 системы ядер ориентирована параллельно оси z , направление которой совпадает с направлением постоянного магнитного поля B_0 . Первый $\pi/2$ -импульс поворачивает суммарную намагниченность в плоскость XOY , перпендикулярную направлению постоянного магнитного поля. Во вращающейся вокруг оси z' системе координат суммарная намагниченность после воздействия первого $\pi/2$ -импульса будет параллельна оси y' . В процессе восстановления продольной компоненты намагниченности к равновесному состоянию (продольной релаксации) к моменту времени τ_1 суммарная намагниченность повернется на некоторый угол вокруг оси x' . Воздействуя в момент времени τ_1 вторым $\pi/2$ -импульсом, можно перевести продольную компоненту намагниченности M_1 в плоскость XOY , в которой она может быть измерена.. Время продольной релаксации T_1 определяют по зависимости значения M_1 от времени между импульсами τ_1 в серии измерений с различными значениями τ_1 :

$$M_1(\tau_1) = M_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{\tau_1}{T_1}}\right)$$

Для получения большой амплитуды сигнала необходимо применять магнитную систему, которая обеспечит однородность магнитного поля с величиной индукции до нескольких десятых долей тесла (Тл).

Время релаксации зависит от состава, температуры и содержания примесей. Определение состава сводится к разложению релаксационной кривой на экспоненты, отвечающие отдельным компонентам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анкуда, М. А. Первичный измерительный преобразователь спектрометра ЯМР для нефтепродуктов / М. А. Анкуда, И. О. Оробей, В. В. Сарока // Материалы LIX отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2020 год : в 3-х ч. - Воронеж : Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2021. – Ч. 2. – С. 107–109.

2. Ядерный магнитный резонанс. Учебное пособие / Бородин П.М. [и др.]; под ред. П. М. Бородина. –Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1982. – 344 с.