

## ЯМР-АНАЛИЗАТОР ВЛАЖНОСТИ

The article considers the way of the measurement to moisture by method NMR. It is paid attention particularity of the method, possibility of the determination to moisture in loose material. The presented circuitry spin-echo detector and drawing of the primary measuring converter NMR meter to moisture. Brought signals of the absorption and dispersions NMR at measurement of moisture.

Определение содержания воды в различных веществах представляет собой одно из наиболее перспективных применений ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1]. Стандартные методы определения содержания влаги в сельскохозяйственных материалах, продуктах питания, в бумажной массе и изделиях из бумаги требуют значительного времени для проведения анализа и имеют ряд других недостатков. В основе применения эффекта ЯМР для анализа влажности лежит тот факт, что молекулы воды, содержащиеся в материале, относительно подвижны по сравнению с молекулами основного водородсодержащего вещества, которое обычно представляет собой твердое тело (кристаллическое или аморфное) или вязкую жидкость. Поэтому спектр протонного резонанса таких материалов имеет вид широкого сигнала с наложенной на него узкой линией от протонов сорбированной воды (рис. 1).

В большинстве случаев сигнал от сорбированной воды в 2–3 раза шире сигнала от чистой жидкой воды, в то время как ширина сигнала от основного материала может быть в 10–100 раз больше, поэтому поглощение, обусловленное протонами части образца, которая не содержит воды, можно считать постоянным в той узкой области частот или полей, где расположен сигнал от воды.

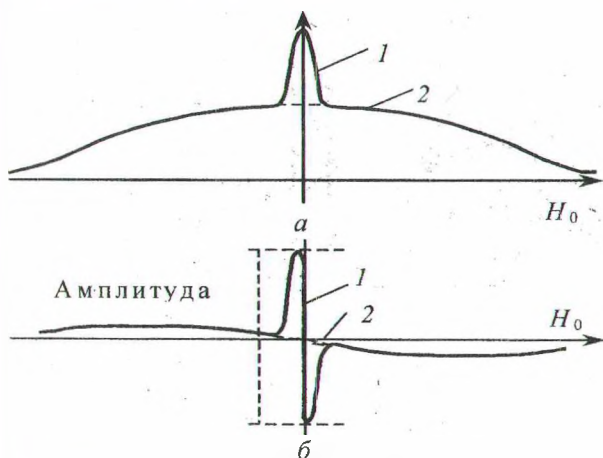


Рис. 1. Схематическое изображение сигналов протонного резонанса в веществах: а – поглощения; б – дисперсии; 1 – сигнал сорбированной воды; 2 – сигнал твердого вещества

Интенсивность сигнала поглощения пропорциональна числу резонирующих ядер, что позволяет пользоваться сигналом ЯМР для измерения количества данного вещества. Интенсивности сигнала могут дать следующие данные: 1) отношение интенсивностей сигналов для одного и того же спектра; 2) сравнение интенсивностей для различных спектров (например, сравнение сигналов от растворов различных концентраций). Для получения этих данных предпочтительнее измерять площади сигналов. Площадь сигнала поглощения описывается выражением

$$A_a = \frac{\chi_0 H_1}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}}, \quad (1)$$

Для амплитуды соответствующего сигнала можно записать

$$S_{a \max} = \frac{\chi_0 H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (2)$$

где  $\chi_0$  – объемная магнитная восприимчивость;  $H_1$  – напряженность магнитного поля;  $T_1$ ,  $T_2$  – времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации;  $\gamma$  – гиромагнитное отношение

На практике часто более удобно пользоваться производной сигнала поглощения, совпадающей по внешнему виду с кривой дисперсии (рис. 1, б), и измерять амплитудное значение сигнала. При таком способе анализа вещества обычно применяется калибровочная кривая, построенная по образцам с известным содержанием влаги. Калибровочная кривая влажности для гранулированного крахмала изображена на рис. 2.

Поскольку метод ЯМР позволяет производить быстрый анализ, не разрушающий вещества, причем результаты измерений поступают в виде электрических сигналов, возможна автоматическая регулировка сушки и смешивания веществ. Использование метода не зависит от размеров частиц; он применим к исследованию значительного числа веществ при содержании влаги от нескольких процентов до 100%. Точность определения содержания влаги порядка  $\pm 0,1\%$  или выше. Абсолютная точность определяется точностью калибровочной кривой.

В разработанном спектрометре ЯМР для измерения влажности применяется электромагнит с полем 0,15 Тл.

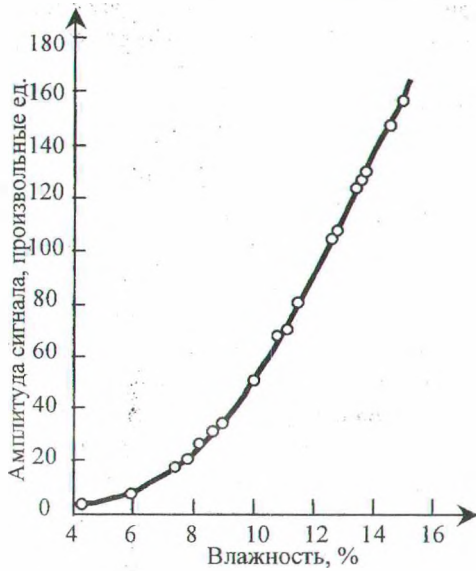


Рис. 2. Калибровочная кривая для гранулированного крахмала

Повышение чувствительности достигается с помощью узкополосной системы записи. Производная сигнала поглощения получается при помощи модуляции поля и фазочувствительного детектирования. Необходимо отметить, что калибровочная кривая, изображенная на рис. 2, нелинейна при малом содержании влаги. Это характерно для многих веществ и обусловлено тем, что при этом условии

сорбированная вода сильно взаимодействует с остальной частью вещества. В результате сигнал воды уширяется и амплитуда сигнала уже не зависит линейно от содержания воды. Для крахмала, содержащего около 15% влаги, ширина сигнала воды примерно в два раза больше ширины сигнала чистой воды. При уменьшении влагосодержания крахмала ширина сигнала поглощения быстро возрастает. Существует возможность измерять ширину сигнала воды в качестве другого варианта анализа содержания влаги. Применение этого метода ограничено условием малого содержания воды. Однако он имеет то преимущество, что менее чувствителен к регулировке спектрометра и к другим факторам, например к уплотнению образца.

Первичный измерительный преобразователь ЯМР влагомера построен на основе скрещенных катушек Блоха. [3] Устройство первичного преобразователя ЯМР сигнала влажности представлено на рис. 3. Он содержит приемную катушку 1; катушки электромагнита 2, 3; полусные наконечники 4, 5; токовые шиммы 6, 7; корпус кюветы 8 из органического стекла; катушку возбуждения 9; клемные колодки 10, 11; латунный корпус кюветы 12; ярмо магнитной системы 13; ферромагнитные вставки 14, 15; приемный усилитель 16; блок управления вектором намагниченности 17; датчик Холла 18 [4]. Магнитная система первичного преобразователя состоит из ярма броневого типа 19; системы управления полем, создаваемого электромагнитами 20.

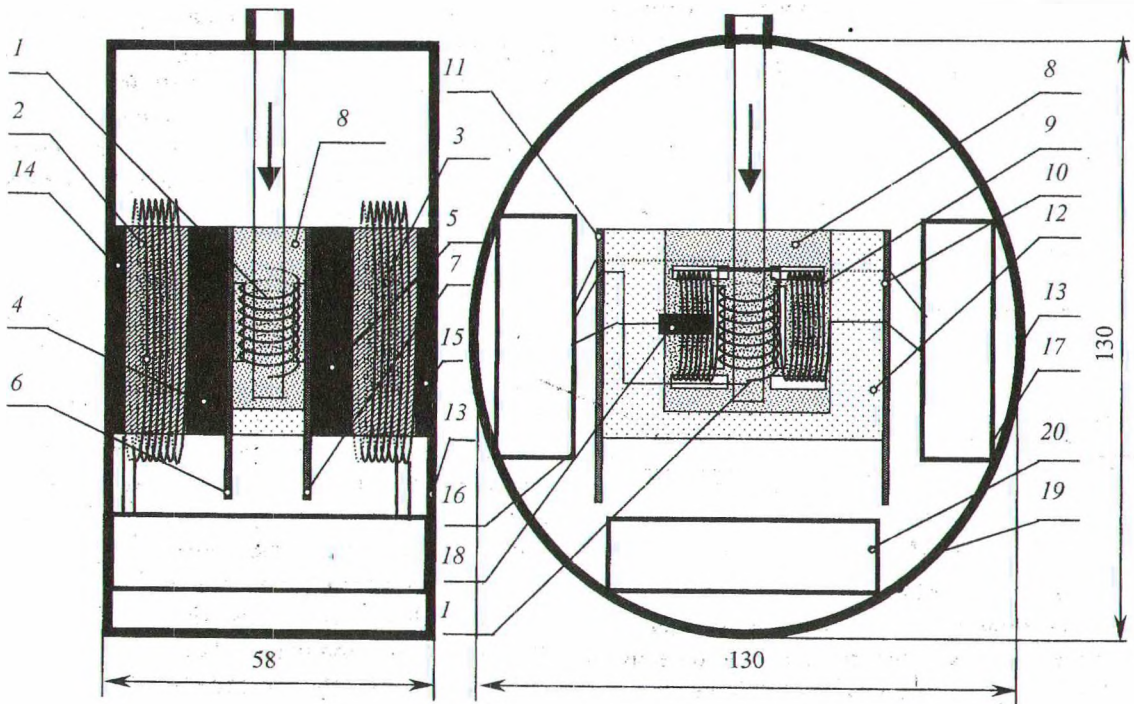


Рис. 3. Первичный измерительный преобразователь ЯМР-влагомера

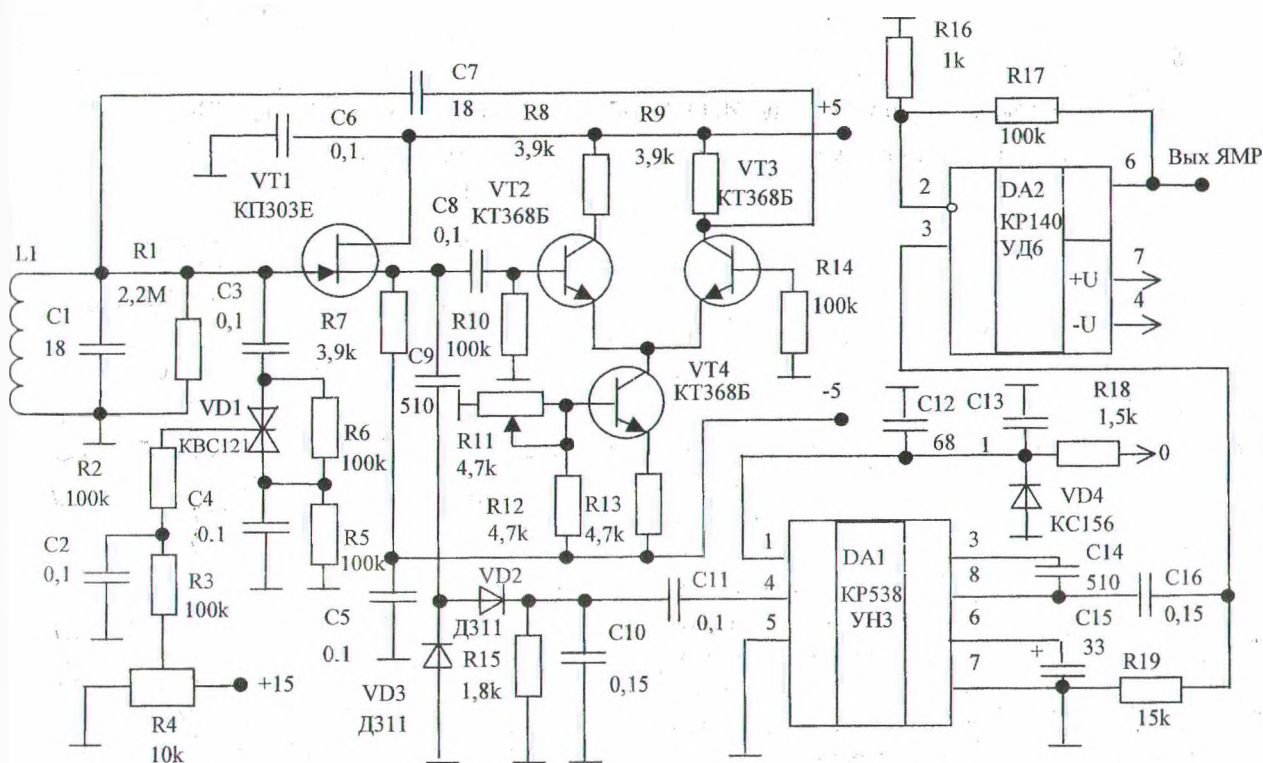


Рис. 4. Принципиальная схема автодинного детектора

В качестве спинового детектора в установке применен автодин. В основе принципа действия автодинного спинового детектора лежит использование одного и того же колебательного контура для генерирования напряжения резонансной частоты и получения сигнала, обусловленного движением вектора ядерной намагниченности. Для этого параллельный колебательный контур, в катушке индуктивности которого помещено исследуемое вещество, включается в цепь частотнозависимой дополнительной обратной связи широкополосного усилителя. Усилитель таким образом превращается в генератор, работающий на собственной частоте колебательного контура. Если частота колебаний равна резонансной частоте вещества, то наступает явление магнитного резонанса. При этом изменяются амплитуда и частота генерируемых колебаний (изменение частоты мало и не приводит к нарушению резонансных условий). Принципиальная схема автодина показана на рис. 4.

Автодин представляет собой  $L - C$ -генератор, выполненный на основе дифференциального усилителя на транзисторах VT2 и VT3, с частотно зависимой положительной обратной связью. Полевой транзистор VT1 обеспечивает высокое входное сопротивление дифференциального усилителя, что увеличивает добротность контура и улучшает отношение сигнал / шум на

выходе автодина. Высокочастотное напряжение на колебательном контуре модулируется по амплитуде сигналом ЯМР, для выделения которого служит детектор на диодах VD2, VD3. Продетектированный сигнал ЯМР усиливается усилителями DA1 и DA2.

Применение специализированных спектрометров ЯМР позволяет производить анализ влагосодержания различных веществ. К достоинствам данного метода можно отнести точность, быстрое получение результата, отсутствие необходимости предварительной подготовки анализируемого образца, возможность использования ЯМР-влажномеров для построения систем автоматического контроля и регулирования.

### Литература

1. Попл Дж. и др. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения; Пер. с англ. – М.: ИИЛ, 1962.
2. Леше А. Ядерная индукция; Пер. с нем. – М.: ИИЛ, 1963.
3. Оробей И. О., Сарока В. В. Первичный преобразователь импульсного ЯМР-спектрометра для систем управления // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2002. – Вып. X. – С. 136–138.
4. Оробей И. О., Кузьмицкий И. Ф., Гринюк Д. А., Жарский С. Е., Сарока В. В., Максимова М. В. // ПТЭ. – 1997. – № 2. – С. 141.