

Введение в метод низкоразрешающего ЯМР

ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР НИЗКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

1. Краткая теория ЯМР низкого разрешения

В основе ЯМР низкого разрешения лежит взаимодействие ядер водорода с электромагнитным полем. Для описания процесса можно представить ядра водорода в виде маленьких магнитиков-диполей, полюсы которых хаотично направлены в пространстве (рис.1).

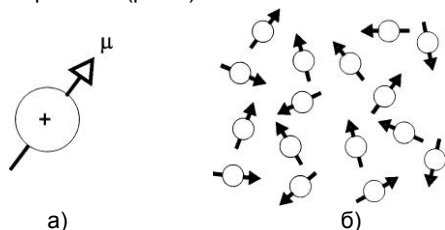


Рис. 1. а) Схематичное изображение атома водорода в виде маленького магнитика; б) Отсутствие намагнитченности вне постоянного магнитного поля

При помещении вещества между полюсами постоянного магнита, диполи ориентируются, выстраиваясь вдоль силовых линий магнитного поля и создавая тем самым суммарный вектор намагнитченности.

Затем на вещество подается кратковременный электромагнитный импульс, заставляющий повернуться магнитные диполи на 90 градусов (рис. 2).

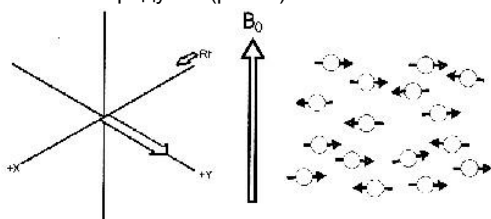


Рис. 2. Выстраивание спинов перпендикулярно силовым линиям под действием электромагнитного поля

После прекращения действия импульса поглотившие энергию ядра водорода стремятся вернуться в равновесное состояние, снова выстраиваясь вдоль силовых линий постоянного магнитного поля. Такой процесс называют релаксацией. В процессе релаксации протонами выделяется небольшая энергия, которая регистрируется датчиком (рис. 3). То есть, датчик фиксирует, как быстро спины «забывают» направление, в которое их сориентировал кратковременный электромагнитный импульс.

Экспериментально установлено следующее:



Рис. 3. Вид релаксационной кривой T_2 .

- 1) Интенсивность сигнала в начальный момент времени пропорциональна общему количеству ядер водорода в образце.

- 2) Сигналы протонов в различном агрегатном состоянии спадают с разной скоростью.
- 3) Время релаксации твердой фазы намного быстрее (микросекунды), чем жидкой (миллисекунды или секунды).

2. ЯМР-спектрометр низкого разрешения

ЯМР-спектрометр низкого разрешения служит инструментом регистрирования спада свободной индукции. Прибор компании Bruker состоит из двух модулей (рис. 4): блока электроники (маленький блок справа) и магнитной системы (большой блок слева).



Рис. 4. ЯМР-релаксометр minispec

В блоке магнитной системы находится постоянный магнит. Между полюсами магнита находится воздушный зазор, где расположен датчик (спиралевидная катушка). Внутри нее размещается образец в специальной пробирке. Катушка служит для передачи возбуждающего импульса к образцу. Для того, чтобы нивелировать влияние атмосферных колебаний внутри помещения на однородность магнитного поля, магнит прибора имеет постоянную рабочую температуру 37 °C. Однако датчики со специальными модулями позволяют работать при температурах от -100 до +200 °C.

Магнитные системы с частотами 40-60 МГц применяются в научных исследованиях для анализа времен релаксации T_1 . Релаксометры с рабочей частотой 10-20 МГц применяются в пищевой промышленности, в сельском хозяйстве, в полимерной и топливной индустриях.

Важной особенностью ЯМР-релаксометров по сравнению с ЯМР-спектрометрами является отсутствие необходимости использования жидкого гелия для работы с магнитом. ЯМР-релаксометры в буквальном смысле работают только от электрической сети. Они просты в управлении и не требуют от оператора специальных навыков. В зависимости от поставленных задач подбирается конфигурация с соответствующим датчиком.

3. Пример эксперимента

Рассмотрим применение ЯМР-релаксометров для анализа времени релаксации T_2 .

3.1. Анализ содержания твердого жира (СТЖ) в пищевых продуктах.

Константы T_2 твердой и жидкой фаз, к примеру, маргарина достаточно разнесены во времени для того, чтобы избежать перекрытия сигналов S_{S+L} и S_L (рис. 5).

При этом сигнал S_{S+L} отвечает за общее содержание протонов в образце, а сигнал S_L пропорционален содержанию лишь жидкой фазы, так как за время, соответствующее S_L , все протоны твердой фазы успевают вернуться в равновесное состо-

Введение в метод низкоразрешающего ЯМР

яние и, следовательно, не делают вклад в сигнал интенсивности.

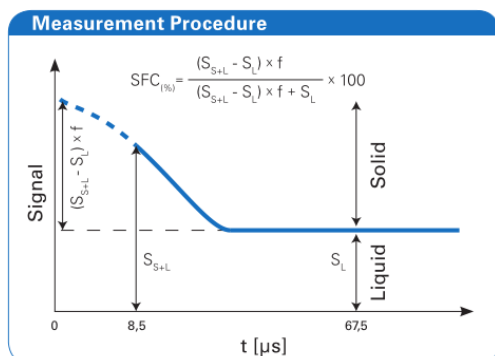


Рис. 5. Измерение содержания твердого жира. Вводя поправку на мертвое время, прибор рассчитывает процентное содержание твердого жира, например, в маргарине:

$$SFC_{(\%)} = \frac{(S_{S+L} - S_L) \times f}{(S_{S+L} - S_L) \times f + S_L} \times 100$$

Здесь SFC – содержание твердого жира в образце, S_L – сигнал жидкой фазы, S_{S+L} – сигнал общего содержания протонов, f – поправочный коэффициент.

3.2. Абсолютные измерения.

Интенсивность сигнала может быть нормирована на единицу массы образца. Данный тип измерений применяется, когда необходимо определить массовую долю компонента. Такие измерения называются абсолютными. К примеру, в сельском хозяйстве важно одновременно контролировать уровень влажности и масличности культур. Сложность заключается в необходимости оценить время релаксации сразу двух жидких компонент: масло и вода. Для решения данной задачи применяется специальная методика «спин-эхо» (рис. 6).

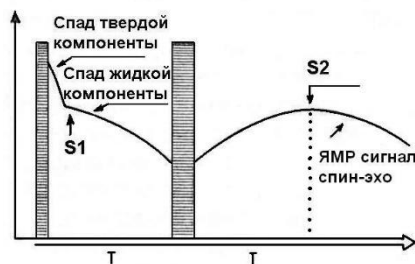


Рис. 6. Техника "спин-эхо"

Вначале образец взаимодействует со стандартным импульсом, поворачивающим спины на 90 градусов. Через время T на пробу подается импульс, разворачивающий в этот момент теряющие энергию спины, на 180 градусов. Иллюстрацией может служить забег группы легкоатлетов, когда через некоторое время после старта подается команда развернуться и бежать назад.

3.3. Измерение времен релаксации

Измерение времен релаксации требует создания сложных импульсных последовательностей, поэтому данный метод измерений часто применяется в научных исследованиях. В некоторых случаях времена релаксации коррелируют с физическими свойствами образца (например, анализ объема пор). Также релаксационная кривая может быть обработана математически. Это позволяет получить информацию о каждом из

компонентов, если таковых в образце несколько.

4. Калибровка

Работа на ЯМР-анализаторе требует построения калибровочных кривых. Для измерений СТЖ калибровочные стандарты входят в комплектацию прибора. При абсолютных измерениях, например, масличности, пользователь выстраивает калибровки самостоятельно в соответствии с руководством. Обычно для анализа зерновых используют или чистое масло, или отборную партию с точно известным содержанием масла. Для построения калибровочных кривых достаточно 3-5 образцов. Коэффициент корреляции, как правило, близок к единице. При этом линейный регрессионный анализ прибор проводит автоматически.

5. Пробоподготовка

Пробоподготовка состоит лишь из процедуры темперирования – выдерживания образца в специальном алюминиевом блоке при определенной температуре (оценка СТЖ). Это необходимо для улучшения гомогенности распределения протонов в образце.

При анализе зерновых важно следить за тем, чтобы уровень влаги не превышал 12% от массы. Содержание воды выше 12% приводит к ускоренному разрушению образца, поэтому сырье для входного контроля заранее подсушено.

6. Применение.

Метод ЯМР низкого разрешения широко применяется в пищевой промышленности, где необходимо быстро и надежно проводить контроль качества. К примеру, определение СТЖ в маргаринах занимает порядка 30 с. Более того, в работе ЯМР-анализатора отсутствуют расходные материалы, и, как отмечалось выше, от оператора не требуется специальных знаний и навыков.

Среди важных применений ЯМР-анализаторов необходимо отметить анализ масличности и влажности зерновых. В полимерной индустрии ЯМР низкого разрешения помогает определять степень кристалличности полиэтилена, рассчитывать содержание растворимых в ксилоле фракций в полипропилене. В нефтехимической промышленности ЯМР-релаксометры применяются для анализа содержания водорода в углеводородном топливе.

ЯМР-релаксометры Bruker внесены в реестр средств измерений РФ. Приборы также отвечают следующим ГОСТам:

- 1) ГОСТ Р 53158-2008 – Определение содержания твердого жира методом ядерно-магнитного резонанса.
- 2) ГОСТ 8.597-2010 ГСИ - Измерение масличности и влажности методом импульсного ЯМР.
- 3) ГОСТ Р 54657-2011 – Определение массовой доли твердых жиров в эквивалентах масла какао, улучшителей масла какао SOS-типа, заменителей масла какао POP-типа.
- 4) ISO/CD 10565 – Семена масличных культур. Одновременное определение содержания масла и воды. Метод спектроскопии импульсного ЯМР
- 5) ISO/CD 10632 – Продукты переработки семян масличных культур. Одновременное определение содержания масла и воды. Метод, основанный на принципе импульсного ЯМР.

www.avanta.by ЗАО "Аванта и К"



г. Минск, ул. Свердлова, д. 24
Тел. +375 (29) 197-43-99
+375 (17) 328-48-06
Факс +375 (17) 240-10-66
Менеджер Герасименко Александра
e-mail: gerasimenko@avanta.by