

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА  
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ

проф. Валерій Антонович Скришевський

Протокол № \_\_\_\_ засідання кафедри

від “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2022р.

**ВИМІРЮВАННЯ ЧАСУ РЕЛАКСАЦІЇ ЯДЕР В РОЗЧИНАХ СПИРТУ  
МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра  
студента спеціальності 105 Прикладна фізика та  
наноматеріали

ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології»

**Блищика Романа Вікторовича**

Науковий керівник:

доцент кафедри нанофізики конденсованих  
середовищ,

**к.ф.-м.н. Гаврильченко Ірина Валеріївна**

Оцінка захисту роботи

---

Київ – 2022 р.

## АНОТАЦІЯ

Блищик Р.В. Вимірювання часу релаксації в розчинах спирту методом ядерного магнітного резонансу. – Випускна кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології».

У роботі проведено вимірювання часу поздовжньої та поперечної релаксації ядер у різноконцентрованих розчинах віскі, коньяку та арманьяку методом ядерного магнітного резонансу. Для вимірювань було використано установку Relaxometer Bruker The Minispec mq 60. Побудовано та проаналізовано відповідні графіки. Також досліджено вплив концентрації задіяних спиртних речовин на значення сталої часу релаксації.

Встановлено, що час поздовжньої релаксації в розчинах віскі, незалежно від концентрації розчину, зростає при збільшенні ступеню намагніченості ядер речовини. Одночасно з цим поперечна релаксація має інший характер, а саме прослідковується що швидкість поперечної релаксації тим більша, чим більша намагніченість ядер в заданому розчині. Для віскі встановлено, що максимальна концентрація досліджуваної речовини сприяє незначному збільшенню швидкості процесу поздовжньої релаксації ядер. В цей же час збільшення концентрації віскі в розчині сповільнює процес поперечної релаксації. Для коньяку та арманьяку залежності часу поздовжньої релаксації виявились такого ж характеру та більш різкими. В той час як поперечна релаксація виявила складний для однозначного опису характер.

Отримані результати можуть бути використані для розробки технологій по додатковому контролю якості спиртних напоїв на виробництві, для розпізнавання та перевірки на оригінальність при проходженні митниці, для контролю перевезення небезпечних речовин, тощо.

**Ключові слова:** ядерний магнітний резонанс, релаксація, спіні, намагніченість.

**Зміст**

ВСТУП.....	4
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	5
1.1 Основні принципи ЯМР .....	5
1.2 Магнітна релаксація МНЧ.....	8
1.3 Ультранизькочастотна ЯМР-релаксометрія.....	11
1.4 ЯМР-релаксометрія в біосенсориці.....	13
ОПИС УСТАНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ.....	16
2.1 Опис установки: Relaxometer Bruker The Minispec mq 60 .....	16
2.2 Результати вимірювань .....	17
ВИСНОВКИ.....	24
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	25

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Останнім часом популярності набирають нові способи та методи для аналізу речовин. Важливими перевагами нових методів стають швидкість, точність, універсальність, відсутність руйнацій зразків та неінвазивність. Ці показники мають важливу роль у технологічному прогресі. Одними з найбільш перспективних методів зараз є методи, що засновані на явищі ядерного магнітного резонансу, насамперед тому, що ЯМР відмінно розрізняє рідини та гелі на основі хімічних властивостей. Приклад цього чітко ілюструє магнітно-резонансна томографія (МРТ), яка просторово кодується ЯМР: МРТ є чудовою медичною діагностикою відмінностей у м'яких тканинах.

Численні методи, засновані на ЯМР, які спираються на один або кілька параметрів релаксації або параметри ЯМР релаксації з дифузією, виявилися ефективними для відрізнення вибухових від доброякісних рідин у лабораторних дослідженнях. У цій роботі представлені дослідження щодо параметрів магнітної релаксації ядер в розчинах спирту, що в майбутньому можуть зайняти свою нішу у технологічних розробках по контролю якості речовин на підприємствах, ідентифікації на оригінальність, тощо. Метод ядерного магнітного резонансу дозволяє проводити й більш складні та вузькоспеціалізовані дослідження, що робить його вивчення особливо корисним.

**Метою роботи** є виміряти залежності часу повздожньої та поперечної релаксацій від намагніченості ядер речовин та від концентрації досліджуваних спиртних розчинів ( в роботі використовуються розчини віскі, коньяку, арманьяку); проаналізувати отримані дані; знайти закономірності, що мають практичне значення для науки та подальшого вивчення цього напрямку; виходячи з усього вищеперерахованого зробити висновки щодо виконаної роботи.

## ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1 Основні принципи ЯМР

ЯМР (ядерний магнітний резонанс) стає можливим завдяки властивостям, якими володіють деякі атоми, завдяки яким їх ядра (частина кожного атома) мають магнітний момент. Атомом, який найчастіше досліджують за допомогою ЯМР, є Гідроген ( $^1\text{H}$ ), ядро якого складається з одного протона. Водень присутній у багатьох природних і синтетичних речовинах, таких як олія, вода, полімери, фармацевтика та харчові продукти. У сильному зовнішньому магнітному полі (званому поляризаційним полем), створеному постійними магнітами в магнітному блоці, магнітні моменти можуть бути орієнтовані, і векторна сума всіх моментів призводить до макроскопічної намагніченості. Величина намагніченості залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля та температури.

Радіочастотні імпульси (РЧ) відповідної частоти можуть впливати на намагніченість зразка. У ЯМР ця резонансна частота, яка називається частотою Лармора, залежить від напруженості поля зовнішнього магнітного поля та досліджуваного ядра. Наприклад, при напруженості поля 0,47 Тесла протони ( $^1\text{H}$ ) мають резонансну частоту 20 МГц. Орієнтація магнітного поля, створюваного РЧ-імпульсом, перпендикулярна до статичного зовнішнього поляризаційного поля.

Коли, наприклад, зразок, що містить ЯМР-активні ядра, піддається впливу сильного зовнішнього магнітного поля шляхом введення зразка в отвір для зразка магніту, процес нарощування макроскопічної намагніченості почнеться негайно, але потрібен деякий час, поки встановиться рівновага. Постійна часу цього процесу нарощування називається поздовжнім часом релаксації  $T_1$  (див. рисунок 1.1).

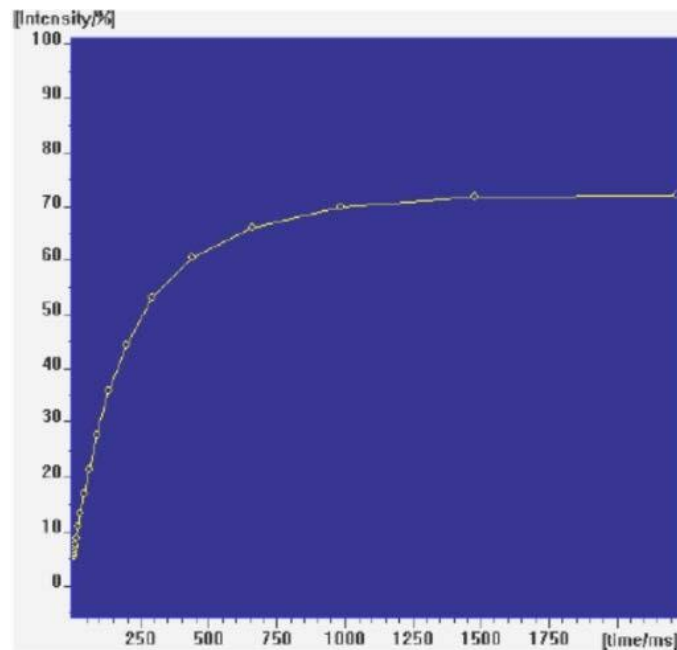


Рисунок 1.1 Збільшення сигналу ЯМР через поздовжню релаксацію

За допомогою вмілих послідовностей RF-імпульсів (генерованим електронним блоком керування та переданих до зразка через зонд) можна впливати на макроскопічну намагніченість. Однією з можливостей є створення так званої поперечної намагніченості. Це нерівноважний стан, тому виникають різні релаксаційні процеси. Поперечна намагніченість все ще векторною сумою дискретних атомних магнітних моментів. Кожен із цих моментів лежить в основі певної еволюції в часі, що призводить до втрати фазової когерентності. Часовий масштаб цієї втрати намагніченості описується часом поперечної релаксації  $T_2$  (див. рисунок 1.2) у найпростішому випадку.

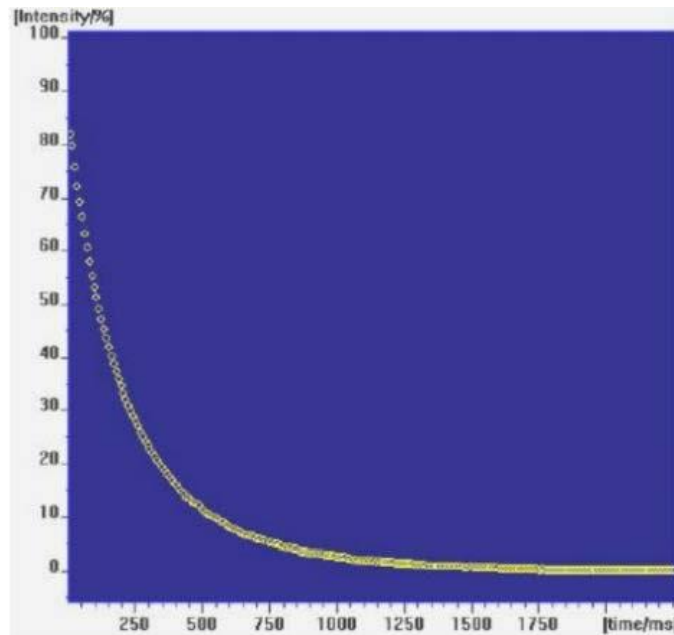


Рисунок 1.2 Зниження сигналу ЯМР через поперечну релаксацію

По-друге, система, природно, прагне розслабитися назад до теплової рівноваги. Цей процес еквівалентний процесу поляризації, описаним вище, і відбувається з постійною часу  $T_1$ . Різні інші процеси відомі з теорії ЯМР, залежно від імпульсних послідовностей, які використовуються для маніпулювання намагніченістю. Ці процеси описуються різними часами релаксації, деякі приклади –  $T_{1\rho}$ ,  $T_{1D}$  і  $T_{2e}$ .

Речовини та матеріали можна охарактеризувати за допомогою вимірювань релаксації, оскільки час релаксації дуже чутливий до молекулярних властивостей. Наприклад, вони можуть бути датчиками для різних діапазонів молекулярних рухів. Великий діапазон рухів, які можна охарактеризувати за допомогою ЯМР, є основним моментом, який робить ЯМР таким цінним інструментом в аналізі. Наприклад, через їх різну релаксаційну поведінку тверді та рідкі частини в одному зразку можна чітко розрізнити та визначити їх кількість, як при вимірюванні вмісту твердого жиру. Як наслідок, можна досліджувати такі матеріали, як продукти харчування, косметика, хімічні продукти та багато іншого. Крім того, інтенсивність сигналу ЯМР є функцією кількості атомних моментів, які сприяють макроскопічній намагніченості. Отже, сигнал є мірою кількості ядер у зразку.

Підсумовуючи, ЯМР використовує ядра в речовинах як датчики їх оточення, надаючи важливу інформацію про цю матерію. Оскільки як збудження, так і виявлення здійснюються за допомогою електромагнітних хвиль у радіочастотній області, цей аналітичний метод є безконтактним, неруйнівним і швидким.

## 1.2 Магнітна релаксація МНЧ

Елемент, у ядрі якого міститься непарна кількість протонів та/або нейтронів, наприклад  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{31}\text{P}$  тощо, має власний магнітний момент (а саме спіні), який є первинним походженням сигналу магнітного резонансу. Однопротонний водень  $^1\text{H}$  є одним із найбільш сприятливих елементів для застосування ядерного магнітного резонансу (ЯМР) та магнітнорезонансної томографії (МРТ) через його високу внутрішню чутливість та велику кількість у воді та молекулах ліпідів. Наприклад, сигнали магнітного резонансу від води або жиру в тканинах пацієнта моніторяться для застосування МРТ, ці сигнали магнітного резонансу надходять від  $^1\text{H}$ , який міститься у великій кількості у молекулах води та ліпідів<sup>83</sup>. Хоча ЯМР має відносно низьку чутливість, МНЧ забезпечує притаманне посилення сигналу до ЯМР, оскільки кожен кластер МНЧ впливає на мільярди сусідніх протонів води. Таким чином, МНЧ широко використовуються як контрастні речовини в ЯМР і МРТ<sup>84, 85</sup>.

Під впливом зовнішнього статичного магнітного поля ( $H_0$  вздовж напрямку  $z$ ) ядра протонів води вирівнюються паралельно  $H_0$  і прецесують з частотою Лармора. Як показано на рисунку 1.3 (а), коли резонансний радіочастотний (РЧ) імпульс подається перпендикулярно  $H_0$ , ці ядра збуджуються до антипаралельних станів. Після видалення радіочастотного імпульсу ці ядра розслабляються до рівноважних станів. У присутності МНЧ дипольне магнітне поле збільшує локальну неоднорідність поля. Коли молекули води дифундують до периферії МНЧ, когерентні прецесії спінів

протонів води порушуються. В результаті кінцевий ефект є зміною сигналу магнітного резонансу, який можна виміряти як скорочення часу поздовжньої та поперечної релаксації обертів протонів води. Час поздовжньої релаксації  $T_1$  (також відома як спін-граткова або релаксація в  $z$ -напрямку), як показано на малюнку 1.3 (б), є мірою часу, необхідного для  $z$ -компоненти намагніченості ядерного спіну,  $M_z$ , повернутися до значення теплової рівноваги  $M_0$ :

$$M_z(t) = M_0 - \left( M_0 - M_z(t=0) \right) \cdot e^{-t/T_1} \quad (1)$$

де  $z$ -компонента намагніченості відновлюється до 63% свого рівноважного значення протягом періоду часу  $T_1$ . З іншого боку, час поперечної релаксації  $T_2$  (також відома як спін-спінова або релаксація в площині  $x$ - $y$ ), як показано на малюнку 1.3 (в), є константою затухання чистої намагніченості  $M_{xy}$  (намагніченість перпендикулярна до  $H_0$ ):

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(t=0) \cdot e^{-t/T_2} \quad (2)$$

де поперечна намагніченість падає до 37% від початкової величини протягом періоду часу  $T_2$ . Відповідно, поздовжня та поперечна швидкості релаксації є зворотними значенням  $T_1$  і  $T_2$ :

$$R_1 = \frac{1}{T_1} \quad (3)$$

$$R_2 = \frac{1}{T_2} \quad (4)$$

Магнітна релаксація є внутрішньою властивістю контрастної речовини МНЧ, вона відображає здатність МНЧ збільшувати поздовжню та поперечну швидкості релаксації навколишніх ядерних спінів, позначених як  $r_1$  і  $r_2$  відповідно:

$$r_1 = \frac{\Delta R_1}{\Delta C} \quad (5)$$

$$r_2 = \frac{\Delta R_2}{\Delta C} \quad (6)$$

Де,  $C$  – концентрація МНЧ. Таким чином, релаксації  $r_1$  і  $r_2$  мають одиниці  $\text{нМ}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

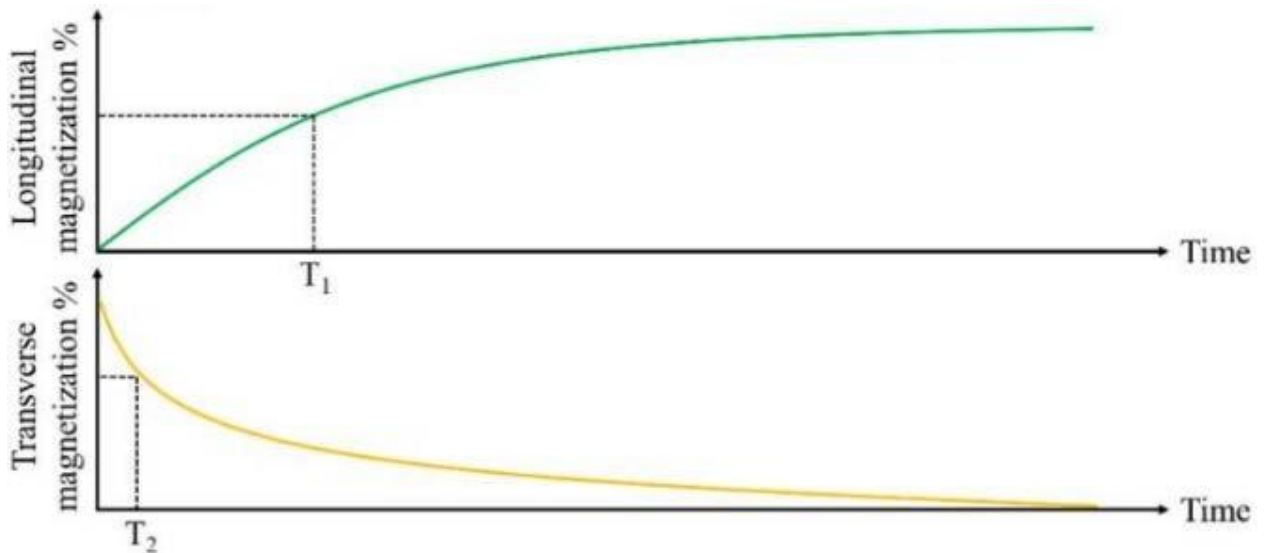
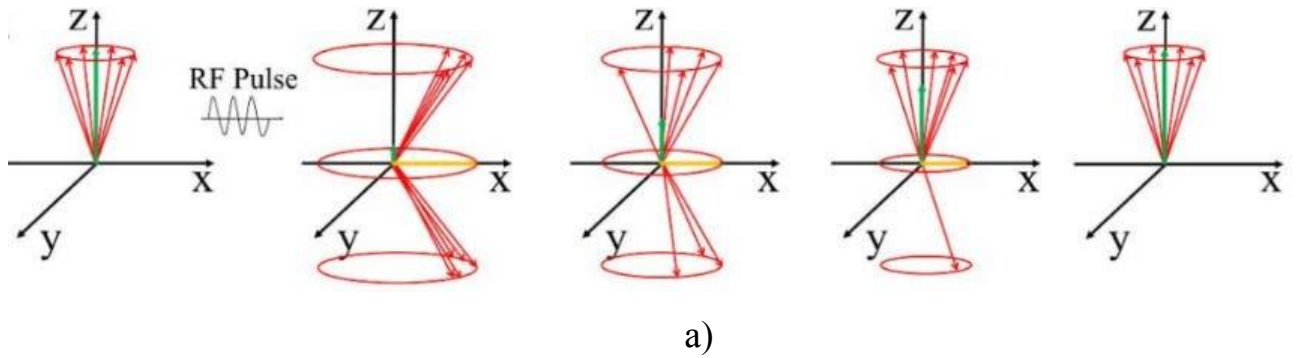


Рисунок 1.3 (а) Перехід з паралельного стану в антипаралельний при застосуванні РЧ-імпульсу. (б) Час поздовжньої релаксації  $T_1$ . (в) Час поперечної релаксації  $T_2$

Чутливість ЯМР і МРТ значною мірою залежить від релаксації контрастних речовин МНЧ. Як правило, значення поперечної релаксації  $r_2$  МНЧ більші, ніж поздовжня релаксація  $r_1$ , тому МНЧ в основному використовуються як  $T_2$ -модулюючий агент, а МНЧ з вищим  $r_2$  є кращими для цих застосувань<sup>86</sup>. Крім того, релаксація також залежить від величини  $H_0$ <sup>87</sup>, температури та розчинника (наприклад, кров, вода, плазма). Повідомляється, що магнітні властивості МНЧ, такі як намагніченість насичення, розмір<sup>88</sup> і форма<sup>89-91</sup>, впливають на релаксація. Крім того, агреговані та рівномірно дисперговані МНЧ також можуть призвести до змін  $T_2$ . У реальних експериментах ЯМР вимірний час поперечної релаксації (позначається як  $T_2^*$ )

завжди менший або дорівнює  $T_2$ , що виникає через неоднорідності в основному магнітному полі. Останніми роками було проведено велику роботу зі збільшення  $r$  контрастних речовин з метою підвищення чутливості ЯМР та МРТ<sup>92-94</sup>.

Діагностика на основі ЯМР використовує МНЧ як датчики наближення (контрастні речовини), які модулюють  $T_2$  молекул води, прилеглих до агрегатів цільового МНЧ. Коли МНЧ специфічно зв'язуються зі своїми цільовими молекулами за допомогою споріднених лігандів, вони утворюють магнітні кластери, які призводять до швидшого розпаду сигналу ЯМР або меншого часу поперечної релаксації  $T_2$  навколишніх протонів води. Технологія біосенсору на основі ЯМР збирає сигнали безпосередньо з усього об'єму зразка (біосенсор на основі об'єму), що ефективно скорочує час імуноаналізу, ніж у поверхневих датчиків, таких як датчики GMR, MTJ та  $\mu$ Hall. Цей клас датчиків (біосенсорів на основі об'єму) є більш гнучкими, меншими за розміром і придатними для діагностики на місці.

### 1.3 Ультранизькочастотна ЯМР-релаксометрія

Сигнал ЯМР виникає внаслідок маніпуляції зі спін-поляризованими ядрами в об'єкті. Спочатку магнітне поле прикладається вздовж деякого напрямку, щоб залучити деяку частку ядерних спінів. Назвемо це кроком перед поляризацією. Рівноважна намагніченість спінів визначається як

$$M_{eq} = \frac{N\hbar^2\gamma^2 I(I+1)B_p}{3k_B T}, \quad (7)$$

де  $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$  Дж/К і  $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34}$  Дж·с, а  $\gamma$  поданий в формі рад/Т·с ( $267.513 \cdot 10^6$  для протонів зі спіном  $I = \frac{1}{2}$ ),  $B_p$  – поле передполяризації,  $T$  – температура.

При досягненні цієї рівноваги намагніченість розвивається з часом як

$$M(t) = M_{eq} \left( 1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad (8)$$

де  $T_1$  – час спін-граткової релаксації, який описує, скільки часу потрібно для розвитку намагніченості. У рівнянні (8)  $T_1$  відноситься до значення в полі  $B_p$ .

Сигнал ЯМР, який можна виміряти, виходить із прецесії намагніченості, коли спіни нахиляються таким чином, що існує компонента намагніченості, поперечна до прикладеного магнітного поля. Цей процес описується рівняннями Блоха:

$$\frac{\partial M(t)}{\partial t} = \gamma M(t) \times B(t) - \frac{M(t) - M_{eq}}{T_1} z + \frac{M(t)}{T_2} x + \frac{M(t)}{T_2} y, \quad (9)$$

Тут ми приймаємо умову, що спіни прецесують навколо вимірювального магнітного поля, яке вирівняно вздовж осі  $z$ .  $T_2$  — час спін-спінової релаксації. Перший член описує прецесію щодо будь-якої поперечної намагніченості, а другий описує ефекти спінової релаксації. Зауважимо також, що у виразі (7) поле — це поле попередньої поляризації, тут  $B$  — поле вимірювання (орієнтоване в напрямку  $z$ ). Зазначимо також, що у виразі (9)  $T_1$  і  $T_2$  відносяться до значень у полі  $B_m$ . Поля  $B_p$  і  $B_m$  можуть бути однаковими за силою, а можуть і не бути однаковими (зазвичай  $B_p$  становить 10–100 мТл, а  $B_m$  – 10–100 Тл) і, ймовірно, не генеруються одним магнітом.

Принципом ЯМР є резонансне рівняння, яке показує, що Ларморова (резонансна) частота  $\omega$  спіну пропорційна магнітному полю,  $B_z$ , вона виражається:

$$\omega = \gamma B_z, \quad (10)$$

де  $\gamma$  – гіромагнітне відношення. У нашому випадку ми зосереджуємось на водні в рідинах, таким чином вимірюючи протонний резонанс. У класичних релаксометрів поле поляризації, яке використовується для досягнення рівноважної намагніченості (див. рівняння 7), відрізняється від поля вимірювання, яке з'являється в рівняннях Блоха. Використання більшого  $B_p$  поля дозволяє досягти більш високого сигналу, тоді як використання нижчого поля вимірювання дає переваги низької частоти Лармора, що дозволяє сигналу проникати крізь метал.

Класичним методом ЯМР для визначення хімічних речовин є спектроскопія хімічного зсуву, яка вимірює невеликі зміни частоти прецесії через зміни в локальному магнітному полі, що виникають із хімічного середовища. Хоча хімічний зсув є прямим впливом хімічної структури, він, як правило, становить кілька ppm, а пов'язані зсуви частоти залежать від поля вимірювання. На УНЧ ці зрушення неможливо зчитати. Наш підхід до УНЧ-спектроскопії ґрунтується на вимірюванні параметрів релаксації,  $T_1$  і  $T_2$ , щоб надати інформацію про локальне магнітне поле, що оточує прецесуючі ядра, і, отже, фізичні та хімічні властивості зразка, підхід, відомий як релаксометрія.

Локальні флуктуації магнітного поля, наприклад, через рух частинок, збігаються зі спіновою частотою Лармора, викликають релаксацію. Поздовжня або спін-решіткова релаксація,  $T_1$ , включає перерозподіл заселення ядерних спінових станів для досягнення розподілу теплової рівноваги шляхом обміну енергією з їх оточенням. Поперечна або спін-спінова релаксація  $T_2$  відповідає декогеренції поперечної ядерної спінової намагніченості, викликаній випадковими флуктуаціями локального магнітного поля. Релаксація  $T_1$ , як правило, сильно залежить від напруженості магнітного поля. Це актуально для підходу УНЧ-релаксометра, де поля поляризації та вимірювання є незалежними за силою та орієнтацією, а поле вимірювання можна легко змінювати для отримання додаткової інформації на основі дисперсії. Релаксометрія при низьких полях  $>0,1$  Тл часто використовується в промислових застосуваннях. Деякі з таких релаксометрів також використовують різні магнітні поля для поляризації, еволюції спіну та вимірювання, метод, відомий як ЯМР із циклічними полями.

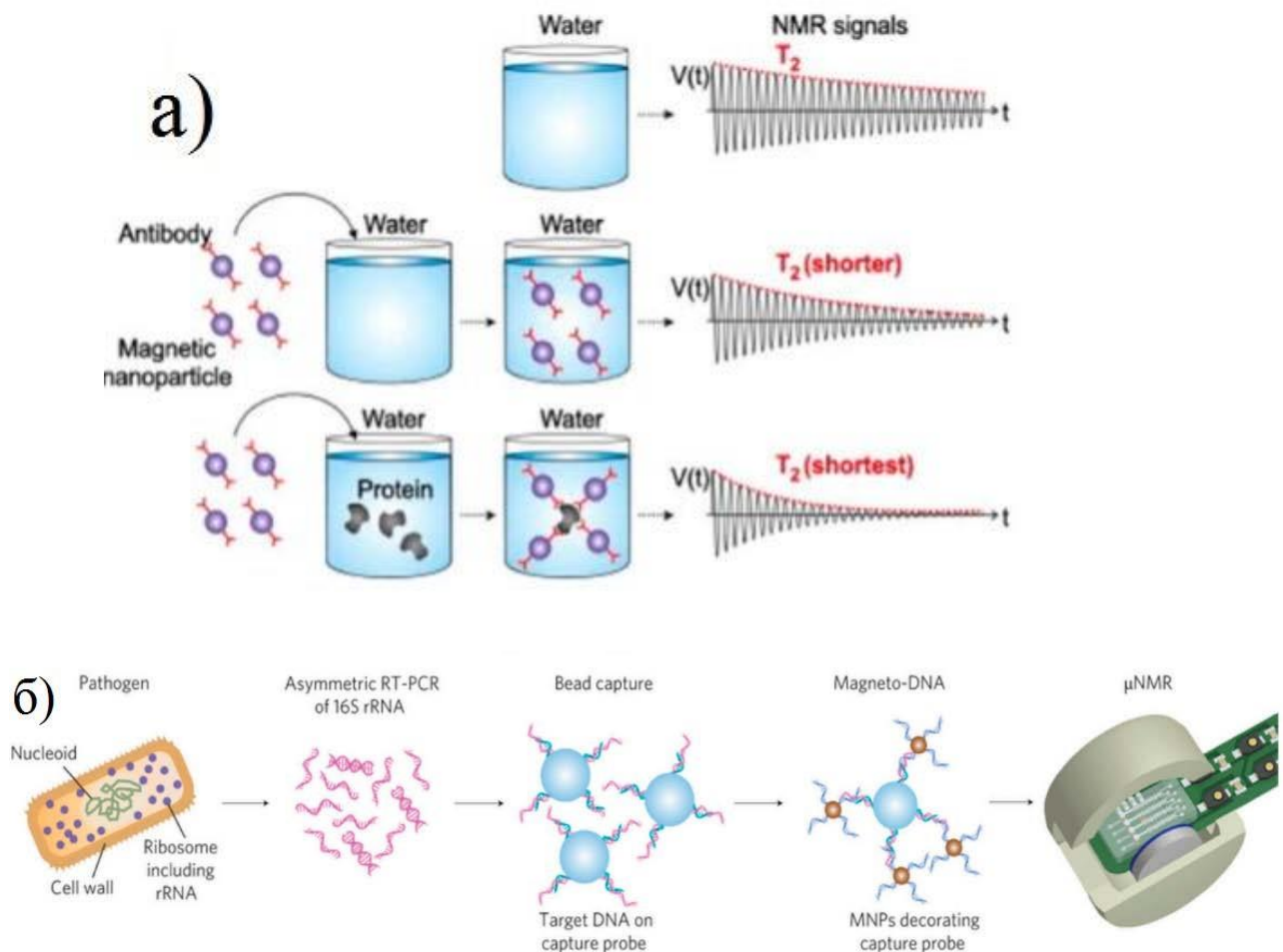
#### 1.4 ЯМР-релаксометрія в біосенсориці

Ядерний магнітний резонанс є потужним магнітним явищем, яке можна використовувати для ідентифікації, зображення та виявлення молекул. На відміну від поверхневих датчиків, таких як GMR, ЯМР здатен виміряти весь

об'єм зразка. ЯМР для виявлення МЧ (магнітних часинок) заснований на зміні ядерної спінової релаксації, індукованої магнітним полем МЧ: чим вище швидкість поперечної релаксації ( $R_2$ ), тим вище концентрація МЧ. Одним з найбільш перспективних застосувань ЯМР у біосенсоріці на основі МЧ є магнітно-резонансна томографія (МРТ) локалізованих МЧ-мічених молекул. Використання МЧ в МРТ є неінвазивним клінічним методом візуалізації на молекулярному рівні. МЧ відіграють подвійну роль як специфічних тегів, так і контрастних речовин. Найвідоміші та комерційно доступні контрастні речовини на основі МЧ містять парамагнітні або суперпарамагнітні матеріали (наприклад, Mn-DPDP на основі марганцю та Lumirem на основі магнетиту, відповідно).

Мультимодальне маркування МЧ може подолати декілька обмежень одноцільового використання, які з'являються при оптичному відбілюванні та/або просторовій роздільній здатності в оптичному зображенні. Наприклад, багатофункціональні магнітофлуоресцентні МЧ у тримодальній візуалізації поєднують МРТ (ядро з оксиду заліза), зондування позитронемісійної томографії (ПЕТ) (хелаторний ліганд утворює комплекс радіоіндикаторного Cu) та флуоресценцію (VivoTag-680). Більше того, МЧ можуть відігравати багато функціональних ролей, таких як контрастні речовини для МРТ, радіонуклідні індикатори, цільові фрагменти та оптичні мітки (наприклад, флуоресцентні барвники, квантові точки та поглиначі БК). Принцип ЯМР також широко використовується в перемикачах магнітної релаксації та релаксаційних датчиках на основі МЧ. Наноперемикачі магнітної релаксації (рис. 1.4 (а)), запропоновані групою Вайсследера, засновані на самозбірці 3–5 нм МЧ для аналізу молекул і викликають зміну часу спін-спінової релаксації сусідніх молекул води. Зміна релаксації  $T_2$  фіксується настільним ЯМР релаксометром і може бути використана для виявлення різноманітних біомолекул, таких як ДНК, білки та ферменти. З удосконаленням електроніки, що зумовлено використанням інтегральних мікросхем і котушок детектування мікрометрового розміру, тепер можна мати портативні та мініатюрні пристрої

ЯМР. Мініатюризований ЯМР ( $\mu\text{NMR}$ ) забезпечує високочутливу діагностику на місці і може бути інтегрований з мікрофлюїдними системами. Застосування  $\mu\text{ЯМР}$  у перемикачах магнітної релаксації просунулося від молекулярного зондування до клінічної діагностики. Молекулярне зондування включає цілі клітини, білки, ДНК/мРНК, метаболіти, ліки, віруси та бактерії. Наприклад, рисунок 1.4 (б,в) ілюструє аналіз магніто-ДНК на основі  $\mu\text{ЯМР}$ , який використовувався для виявлення та фенотипування бактерій. У клінічних дослідженнях  $\mu\text{ЯМР}$  успішно використовувався для кількісної оцінки та характеристики клітин пухлини легенів у первинних зразках крові та для моніторингу терапії гліобластоми із зразків крові пацієнтів.



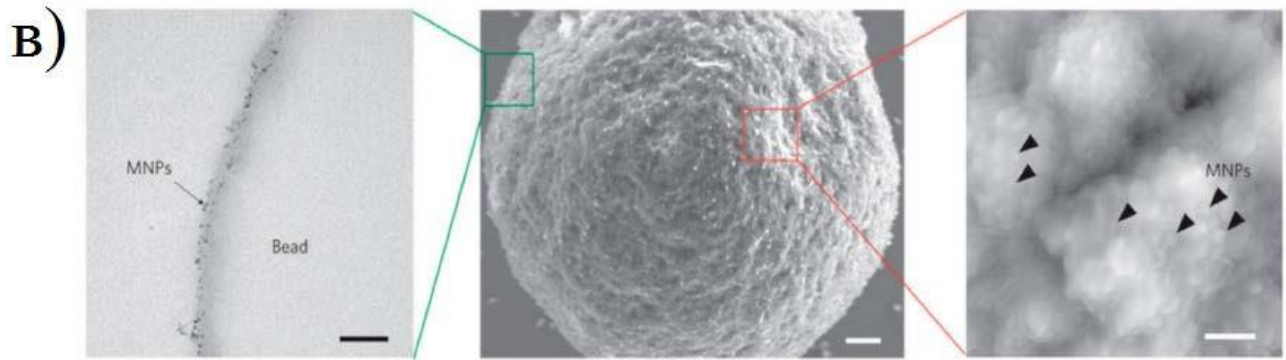


Рисунок 1.4 а) релаксаційний біосенсор в ЯМР, б) застосування магнітного перемикача в аналізі магнітної ДНК, в) захоплення кульки та зонда МЧ.

## ОПИС УСТАНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ

### 2.1 Опис установки: Relaxometer Bruker The Minispec mq 60

Minispec — це імпульсний ЯМР-аналізатор у часовій області, який використовується для моніторингу ядер, сприйнятливих до ЯМР, зокрема водню, фтору та фосфору, але іноді й інших ядер. Цей продукт призначений для використання виключно для вимірювань на промислових зразках.

ЯМР - це фізичне явище, коли ядра під впливом магнітного поля поглинують та повторно випромінюють електромагнітне випромінювання на певній резонансній частоті, яка залежить від сили магнітного поля, а також від ізотопів атомів. Виходячи з цього явища, дві специфічні константи часу релаксації  $T_1$  і  $T_2$  можна виявити за допомогою ЯМР релаксометрії.  $T_1$  і  $T_2$  були виміряні за допомогою ЯМР релаксометра Bruker minispec mq 60. За допомогою цього релаксометра можна проводити неруйнівні і неінвазивні вимірювання в діапазоні температур від 100 °С до 200 °С. Minispec mq 60 є чутливим до кольору і текстури поверхні матеріалу, тому немає необхідності у спеціальній підготовці проб. Minispec mq 60 використовує постійне магнітне поле 1,41 Тл і ВЧ енергію 60 МГц. Установка дозволяє проводити релаксаційний та дифузійний аналіз.



Рисунок 2.1 Магнітний блок miniSpec mq (ліворуч) та електронний блок керування (праворуч)

## 2.2 Результати вимірювань

Для вимірювань було відібрано 0,5 мл досліджуваної речовини. Цей зразок зберігався в соломинці.

Щоб визначити постійні часу релаксації  $T_2$  зразків, були проведені моноекспоненціальні та біекспоненційні наближення.

### 1) Виміри для розчину Віскі

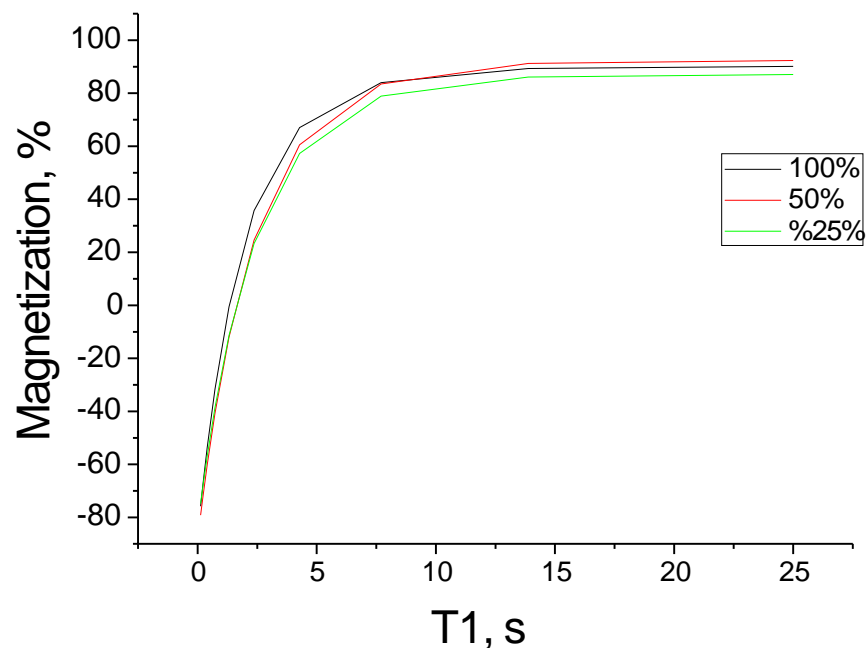


Рис. 2.1 Обернений графік залежності  $T_1$  від намагніченості ядер для трьох концентрацій розчину Віскі

На рисунку 2.1 представлені графіки що описують залежність часу релаксації  $T_1$  від намагніченості ядер речовини (у відсотках) при декількох різних концентраціях розчинів Віскі, а саме розчини 25%, 50%, 100%. Для всіх трьох зображених на графіку залежностей справедливо, що  $T_1$  параболічно збільшується при збільшенні відсотку намагніченості ядер досліджуваної речовини.

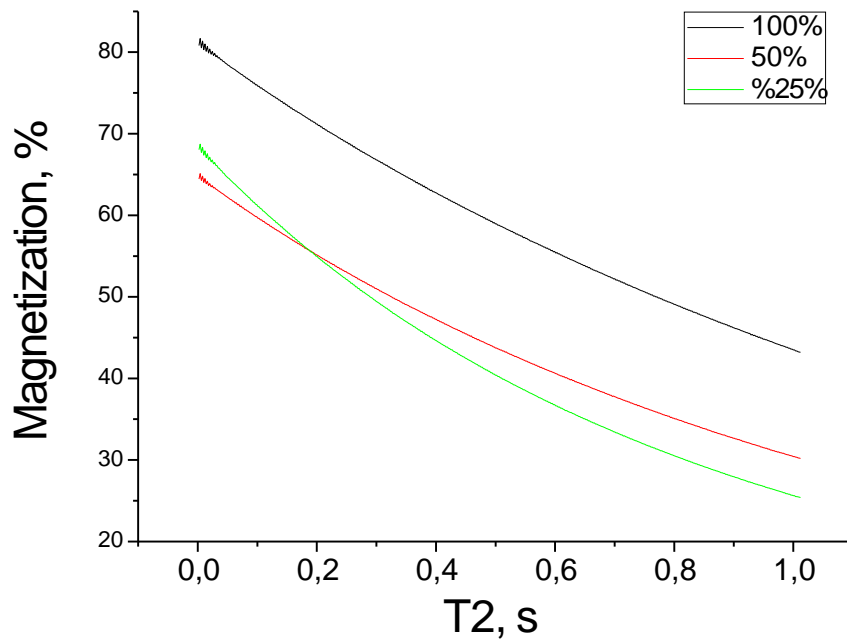


Рис. 2.2 Обернений графік залежності  $T_2$  від намагніченості ядер для трьох концентрацій розчину Віскі

На рисунку 2.2 графічно показані залежності часу поперечної релаксації  $T_2$  від ступеня намагніченості ядер в розчинах Віскі в трьох різних концентраціях: 25%, 50%, 100%. Прослідковується, що швидкість поперечної релаксації тим більша, чим більша намагніченість ядер в заданому розчині. Також

спостерігається відмінність у формі кривих на графіку для різних концентрацій розчинів.

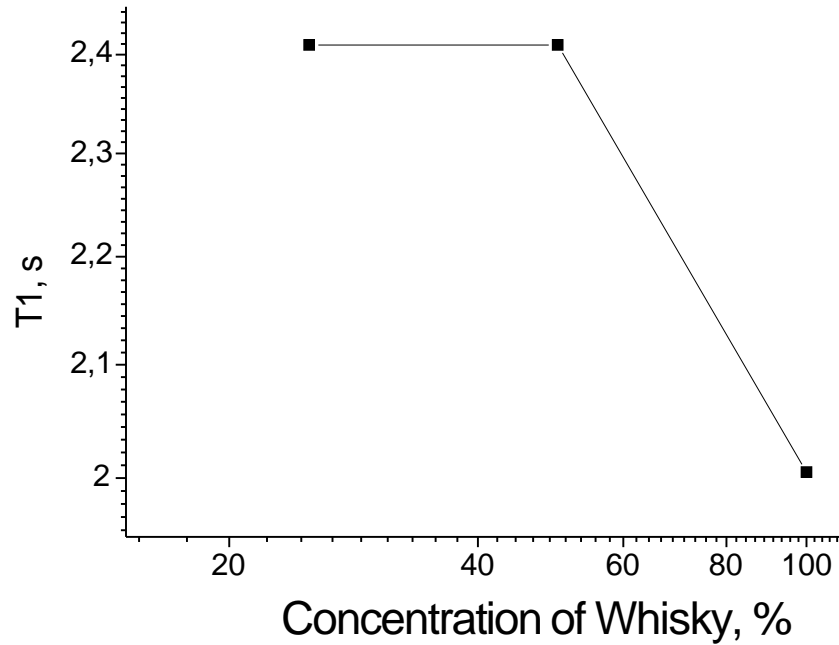


Рисунок 2.3 Графік сталої часу релаксації  $T_1$  від концентрації Віскі в розчині

На рисунку 2.3 спостерігаємо графік з трьох точок, що відповідає вимірам часу поздовжньої релаксації  $T_1$  у розчинах з концентраціями Віскі 25%, 50%, 100%. З рисунку видно, що максимальна концентрація досліджуваної речовини сприяє незначному збільшенню швидкості процесу релаксації ядер.



Рисунок 2.4 Графік сталої часу релаксації  $T_2$  від концентрації Віскі в розчині

На рисунку 2.4 можемо бачити графік залежності часу поперечної релаксації  $T_2$  від декількох концентрацій розчину Віскі. З рисунку простежується, що зі збільшенням концентрації задіяної речовини уповільнюється фізичний процес поперечної релаксації цієї речовини.

2) Виміри для розчинів Віскі, Арманьяк, Коньяк

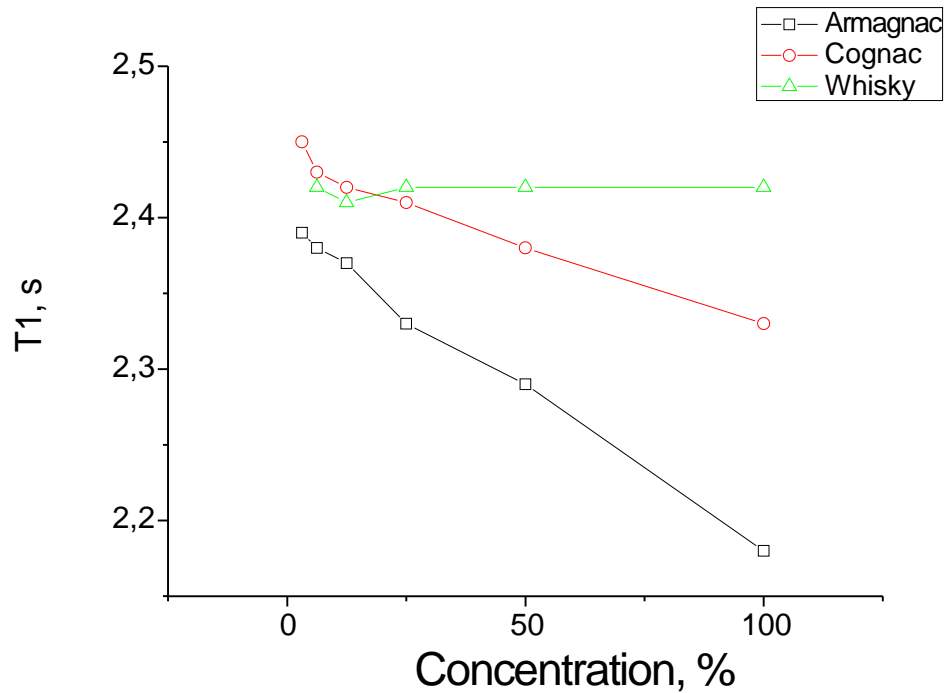


Рисунок 2.5 Графіки залежностей часу релаксації  $T_1$  від концентрації розчинів віскі, коньяку, арманьяку

На рисунку 2.5 спостерігаємо пришвидшення поздовжньої релаксації ядер у трьох окремо взятих розчинах віскі, коньяку та арманьяку при збільшенні концентрацій цих речовин у розчинах. Графік, що відповідає розчину віскі, в данному випадку не має явної залежності  $T_1$  від концентрації розчину.

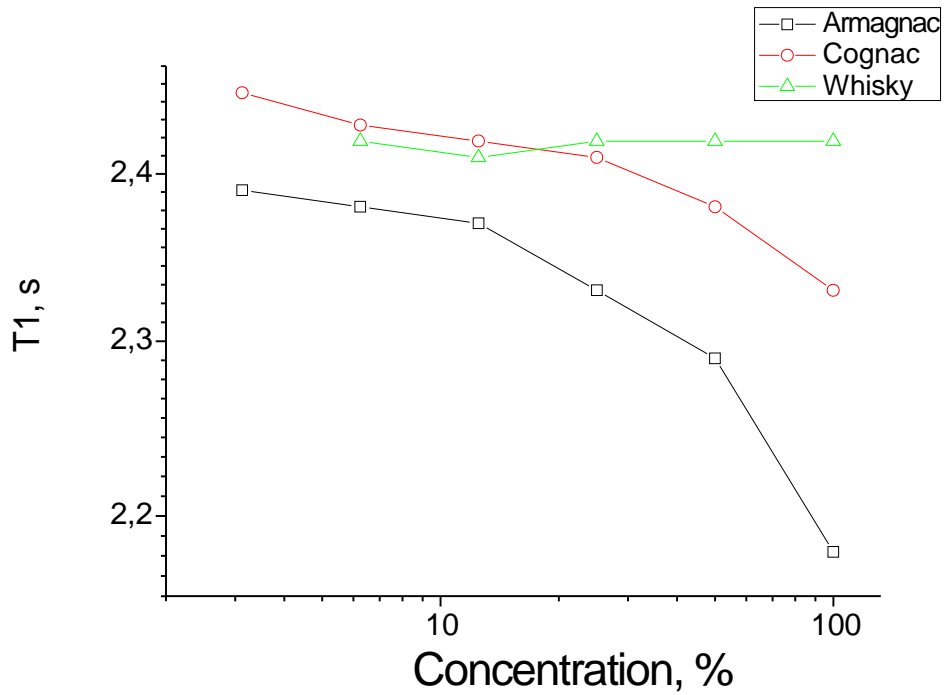


Рисунок 2.6 Графіки залежностей часу релаксації  $T_1$  від концентрації розчинів віскі, коньяку, арманьяку в напівлогарифмічному масштабі

На рисунку 2.6 бачимо ті ж самі залежності, що й на рисунку 2.5, тільки в іншому масштабі. Спостерігаються ті самі закономірності.

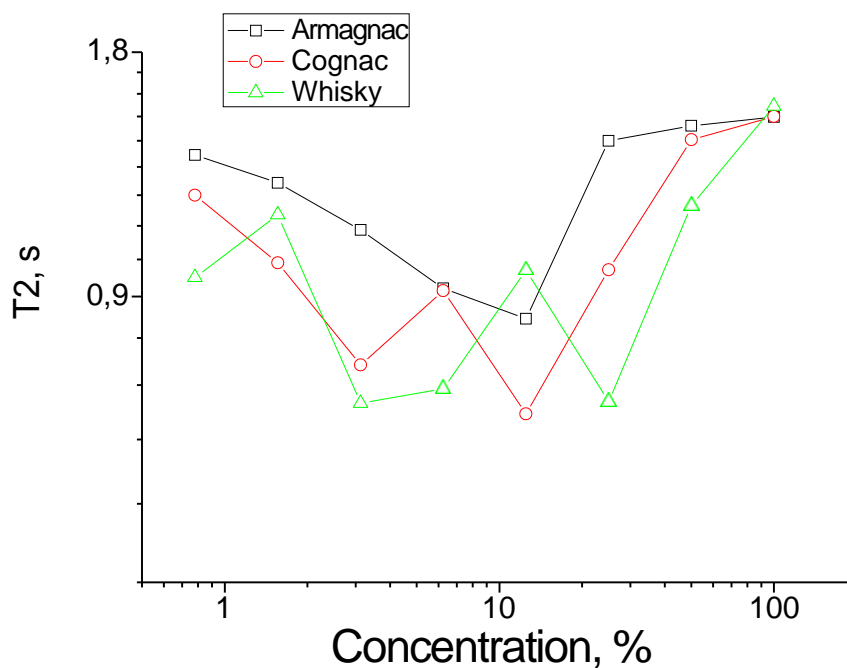


Рисунок 2.7 Графіки залежностей часу релаксації  $T_2$  від концентрації розчинів віскі, коньяку, арманьяку в напівлогарифмічному масштабі

На рисунку 2.7 можна бачити графіки залежностей часу поперечної релаксації  $T_2$  від концентрацій досліджуваних спиртних напоїв у розчинах. Графіки на рисунку мають складний вигляд, що у контексті невеликої кількості точок не дає можливості однозначної інтерпретації цих даних.

## **ВИСНОВКИ:**

За результатами виконання даної роботи було зроблено наступні висновки:

1. Проведено вимірювання часу релаксації ядер у розчинах віскі, коньяку та арманьяку при декількох значеннях концентрації. Проаналізовано отримані графіки, а саме характер поведінки залежності часу поздовжньої та поперечної релаксацій від намагніченості ядер та від концентрації спиртних розчинів що досліджувалися.
2. З'ясовано, що поведінка часу релаксації в залежності від концентрації має монотонний характер (у випадку поздовжньої релаксації), тому може в подальшому використовуватись для розробки технологій по додатковому контролю якості спиртних напоїв на виробництві, для розпізнавання та перевірки на оригінальність при проходженні митниці, для контролю перевезення небезпечних речовин, тощо.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *AIC. Minispec mq-Series User Manual / Version 001 October 20, 2015*  
Bruker Corporation p.63-64.
2. *Kai Wu, Diqing Su, Jinming Liu, Renata Saha, Jian-Ping Wang. Magnetic Nanoparticles in Nanomedicine. - University of Minnesota, Minneapolis, November 4, 2018, p. 10-11, p.30.*
3. *Robert Austin. MagViz: A Bottled Liquids Scanner Using Ultra-low field NMR Relaxometry // Robert Austin, Michelle Espy, Andrei Matlashov, Henrik Sandin, Larry Schultz, Algis Urbaitis, and Petr Volegov. MagViz: A Bottled Liquids Scanner Using Ultra-Low Field NMR Relaxometry / Florida Polytechnic University, 2014, p.100-103.*
4. *Yi-Ting Chen, Arati G. Kolhatkar, Oussama Zenasni, Shoujun Xu and T. Randall Lee. Biosensing Using Magnetic Particle Detection Techniques // University of Houston, Houston, 2017, p.17-19.*