УДК 519.873, 53.088.6, 537.635

ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ T_2 НА ІМПУЛЬСНОМУ ЯМР

О.Г. Дьяков, Д.О. Торяник, І.М. Павлюк

Проведено дослідження обробки даних сигналу імпульсного ЯМР із метою попередньої оцінки якості виміру часу спін-спінової релаксації T_2. Запропоновано підхід до оцінки якості проведених вимірювань шляхом обчислення додаткового коефіцієнта в залежності амплітуди сигналу від часу, який дозволить оцінити точність результатів дослідження.

Ключові слова: *ЯМР, статистика, метод Хьюбера, обробка даних.*

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ T_2 НА ИМПУЛЬСНОМ ЯМР

А.Г. Дьяков, Д.А. Торяник, И.Н. Павлюк

Проведено исследование обработки данных сигнала импульсного ЯМР с целью предварительной оценки качества измерения времени спин-спиновой релаксации T_2. Предложен подход к оценке качества проведенных измерений путем вычисления дополнительного коэффициента в зависимости амплитуды сигнала от времени, который позволит оценить точность результатов исследования.

Ключевые слова: *ЯМР, статистика, метод Хьюбера, обработка данных.*

FEATURES OF DEFINITIONS T_2 AT THE PULSED NMR

A. Diakov, D. Toryanik, I. Pavliuk

The relevance of this work is related to the problems of data processing and improvement of the accuracy of the experiment, these problems' solution requires new methods of processing statistics. Trends of modern science, its orientation to new technologies require a differentiated approach to conducting experiments and training. Using the latest methods of data processing are intended to provide clear and sufficiently accurate results that can be used in the future. In this regard, this article discusses the goals, objectives and requirements posed to the experimenter who works in modern science.

This article presents one of the mathematical methods for improving accuracy of the data and comparative analysis of the described method with other popular methods of mathematical statistics.

The authors studied data processing obtained by pulsed NMR for preliminary assessment of the quality of spin-spin relaxation time T_2 measurements. They propose an approach for assessing quality of the measurements by calculating additional coefficient for signals amplitude depending on time. This coefficient will assess accuracy of the results of the study. As example, one of the calculations

© Дьяков О.Г., Торяник Д.О., Павлюк І.М., 2016

shows the consistency of the proposed method for data processing. All measurements are carried out in the body of Mathcad softwar, due to its convenience and high accuracy.

The article results in some conclusions and recommendations regarding data processing. Thus an additional method that improves the measurement accuracy is obtained, but it's worth remember that this method is not absolutely universal and has its own limitations.

Keywords: *NMR, statistics, Huber method, data processing.*

Постановка проблеми у загальному вигляді. Під час проведення досліджень харчових продуктів із метою отримання певних властивостей широко використовується методика, заснована на застосуванні імпульсного методу ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Він дає можливість оцінити стан води в продукті, що є одним із основних параметрів, який береться до уваги під час оцінки якості готового продукту.

Харчові продукти мають широкий діапазон вмісту вологи від одиниць відсотків до ста відсотків у напоях. Основним інформативним параметром під час проведення цих вимірів є час спін-спінової релаксації T_2, який залежить від молекулярної рухливості молекул води. У системах із малою молекулярною рухливістю величина T_2 мала, а в насичених водних системах величина T_2 наближається до показників води.

Під час дослідження води в харчових продуктах головними є два показники: кількість води та її стан. Необхідно відзначити, що терміни «вільна» і «зв'язана вода» досить умовні, оскільки чіткого поділу між цими поняттями не існує. Вода в харчових продуктах може мати широкий спектр «пов'язаності», тому що може перебувати в мікрокапілярах, мікропорожнинах, а також у інших видах. Метод ЯМР дає можливість визначити сумарну кількість води, яка за складом ближче до вільної, тобто є більш рухомою.

Величина сигналу ЯМР пропорційна кількості резонуючих ядер у зразку. У використовуваному спектрометрі ЯМР резонуючими ядрами є ядра водню − протони. Визначивши величину сигналу ЯМР, можна оцінити кількість ядер, що резонують, і оцінити стан води в продукті. Особливостям визначення значення T_2 у харчових продуктах і наближеної оцінки якості вимірювань присвячено це дослідження.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Обробка результатів вимірювань сигналу ЯМР у харчових продуктах показала, що значення T_2 можуть значно коливатися. Причиною цього можуть бути як вплив зовнішніх чинників, так і порушення в роботі вимірювальної системи. Дослідження проводилися за методом Хана [1; 2]. На досліджуваний

зразок, що знаходиться в постійному магнітному полі, впливають двома радіочастотними імпульсами, що мають різну тривалість з інтервалом τ. Після закінчення дії імпульсів через час 2τ з'являється сигнал луни, за амплітудою якого можна обчислити значення T_2. Провівши низку вимірювань із різними значеннями τ, можна знайти і побудувати залежність амплітуди сигналу від τ і за нею визначити значення T_2.

Відповідно до методу Хана амплітуда сигналу луни пов'язана з часом T_2 таким співвідношенням:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left[- 2\tau / T_2 \right], \qquad (1)$$

де A_0 – початкова амплітуда сигналу спаду вільної індукції,

$A(\tau)$ − амплітуда спінової луни в момент часу τ.

Слід зазначити, що метод Хана дозволяє визначити значення T_2 коли за час T_2, молекули води практично не зрушуються, тобто за малих коефіцієнтів самодифузії. У разі великого вмісту вологи ця умова не виконується, і формула (1) не застосовується. У цьому випадку в ступінь експоненти формули (1) має бути додано доданок, пропорційний третьому ступеню τ, що відповідає за дифузію. Крім того, на результати визначення T_2 можуть впливати зовнішні чинники, такі як зміна параметрів імпульсного генератора, виникнення завад в каналі вимірювання та низка інших. Тому питання визначення T_2 є досить актуальними.

Підвищити точність визначення T_2 можна двома шляхами: автоматизацією реєстрації даних вимірювань або шляхом проведення попереднього аналізу отриманої інформації за деяким показником, з метою прийняття рішення про можливість застосування отриманих даних для подальшого використання.

Під час проведення досліджень харчових продуктів часто виникає завдання не точного визначення величини T_2, а тенденції її зміни для групи зразків, які мають різні технологічні добавки, тобто провести порівняльний аналіз ефективності застосування тієї чи іншої добавки.

Найбільш простий спосіб обчислення T_2 складається з аналізу сукупностей виміряних сигналів спінової луни, отриманих у різні моменти часу τ із побудови прямих $\ln A_0 - \ln A(\tau) = 2\tau / T_2$ з подальшим визначенням тангенса кута нахилу цих прямих до осі τ, зворотне значення якого дає шуканий час [2]. У дослідженні [3] пропонується проінтегрувати отриману сукупність сигналів спінової луни

апаратними засобами та потім визначити величину T_2. При цьому питання оцінки точності отриманих результатів не розглядаються.

На сьогодні знаходять застосування методи, що підвищують точність обчислення шляхом застосування робастного підходу, суть якого полягає в зменшенні розрахункової ваги виміряної величини, якщо вона не повною мірою відповідає певним критеріям [4]. Практично це зводиться до обчислення матриці вагових коефіцієнтів і подальшого обчислення необхідних значень шляхом використання зваженого методу найменших квадратів [4]. Основна складність застосування цього підходу полягає в отриманні необхідних співвідношень для оцінки вагових коефіцієнтів. У працях [5; 6] запропоновано низку підходів з оцінки вагомості отриманих вимірювань із метою зниження впливу помилкових вимірювань на кінцевий результат обчислень.

Проте подібний підхід пов'язаний із досить складними аналітичними дослідженнями і ще не знайшов широкого застосування в технічних системах.

У ряді випадків можна за допомогою простих критеріїв досить просто оцінити отриману групу вимірювань, і якщо деякі не відповідають визначеним показникам, то їх слід відкинути або провести заново вимірювання. Подібний підхід є досить простим і може знайти застосування, особливо під час проведення попередніх досліджень з метою скорочення витрат часу.

Мета статті − розглянути особливості обробки інформації під час проведення досліджень на імпульсному спектрометрі ЯМР при визначенні часу спін-спінової релаксації T_2 і запропонувати показник, який у цілому може приблизно оцінити якість проведення дослідження.

Додамо у формулу (1) додатковий член $c\tau^2$ и перепишемо її у вигляді

$$A(\tau) = A_0 \exp\left[- 2\tau / T_2 + c\tau^2 \right]. \qquad (2)$$

Величина c в разі точних вимірювань і якісної роботи спектрометра повинна бути незначною, оскільки вона не відповідає фізичній суті процесів впливу імпульсної послідовності. У той же час, якщо в процесі проведення вимірювань були допущені неточні вимірювання, обумовлені різними факторами, величина c буде відносно великою. Вимірявши ряд зразків й обчисливши коефіцієнт c

можна, порівнявши його з даними інших вимірів, прийняти рішення про доцільність їх використання в подальших дослідженнях.

Розглянемо моделювання в середовищі MATHCAD. На рисунку наведено графік зміни амплітуди спінової луни від інтервалу між зондувальними імпульсами τ.

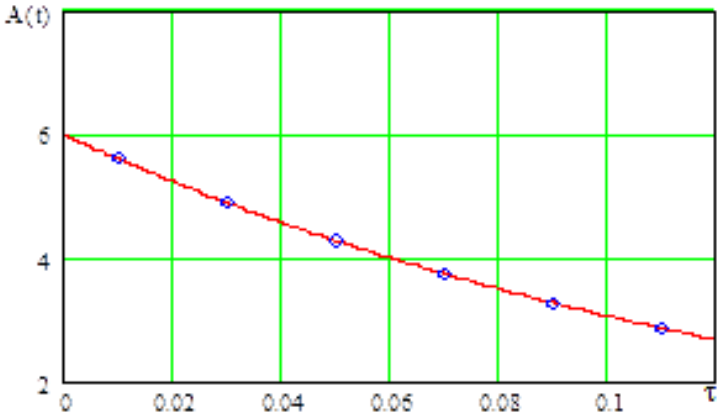

Рис. Зміна амплітуди спінової луни залежно від інтервалу між зондувальними імпульсами

За експериментальними даними були визначені такі значення коефіцієнтів для формули (1): T_2=0,3 с, A_0=5,995 В. За використання формули (2) були отримані такі значення: T_2=0,298 с, A_0=5,999 В, c=0,3091 1/c^2.

Якщо на дані вимірювань накласти заваду, розподілену за рівномірним законом, то результати обчислень будуть мати такі значення: за формулою (1) T_2=0,294 с, A_0=6,04 В; за формулою (2) − T_2=0,302 с, A_0=6,018 В, c=–1,494 1/c^2.

У цьому випадку коефіцієнт *c* збільшився, оскільки виміряні значення містили помилку. Його величина залежить від характеру завад, діючих під час проведення вимірювань. Проте якщо виміри проводяться в обмеженому інтервалі часу, то можна припустити, що завади мають приблизно однаковий вплив на всі зразки, і коефіцієнти для всіх зразків не будуть суттєво відрізнятися. Якщо ж якийсь коефіцієнт виділяється порівняно з іншими, то цілком ймовірно мав місце або вплив завади, або збій у каналі вимірювання. У цьому випадку експеримент бажано повторити.

Для реалізації такого підходу необхідно якомога точніше проводити вимірювання поточної амплітуди сигналу луни, що можливо тільки в разі застосування комп'ютеризованої вимірювальної системи.

Висновки. Запропонований підхід дає можливість побічно оцінити якість проведення експерименту на стадії проведення попередніх досліджень і уточнити умови проведення подальших досліджень. Для його реалізації запропоновано обчислювати додатковий коефіцієнт *c*, який побічно характеризує точність отриманих результатів.

На величину коефіцієнта впливає як характер впливу завад, так і можливі збої в роботі вимірювальної системи під час вимірювання амплітуди сигналу спінової луни. При цьому необхідно також враховувати, що особливістю проведення вимірювань на імпульсному спектрометрі ЯМР є вимірювання на тлі впливу зовнішніх електромагнітних завад.

Тому питання про те, яке значення коефіцієнта *c* можна вважати допустимим для прийняття рішення про якісність вимірювання, вимагає подальшого вивчення та накопичення відповідного статистичного матеріалу.

Список джерел інформації / References

1. Лёше А. Ядерная индукция : [пер. с нем.] / А. Лёше. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1963. − 684 с.

Lyoshe, A. (1963), [Yadernaya indukciya], Izdatel'stvo inostrannoj literatury, Moscow, 684 p.

2. Фаррар Т. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР / Т. Фаррар, Э. Беккер. − М. : Мир, 1973.

Farrar, T. Bekker, E.H. (1973), [Impul'snaya i Fur'e-spektroskopiya YAMR], Mir, Moscow, 1973.

3. Гейст А. Г. Автоматизированный способ измерения времен ядерной релаксации / А. Г. Гейст, Р. К. Мапзитов // ПТЭ. – 1988. − № 6. − С. 115.

Gejst, A.G., Mapzitov, R.K. (1988), [Avtomatizirovannyj sposob izmereniya vremen yadernoj relaksacii], PTEH, No. 6, p. 115.

4. Дрейпер Н. Прикладной регрессионный анализ / Н. Дрейпер, Г. Смит. – М. : Издательский дом «Вильямс», 2007. – 912 с.

Drejper, N., Smit, G. (2007), [Prikladnoj regressionnyj analiz], Izdatel'skij dom «Vil'yams», Moscow, 912 p.

5. Peter J. Huber (1964), "Robust Estimation of a Location Parameter", *The Annals of Mathematical Statistics*, Vol. 35, No. 1, pp. 73-101.

Peter J. Huber (1964), "Robust Estimation of a Location Parameter", *The Annals of Mathematical Statistics*, Vol. 35, No. 1, pp. 73-101.

6. Хьюбер П. Робастность в статистике / П. Хьюбер. – М. : Мир, 1984.

H'yuber, P. (1984), *Robastnost' v statistike*, Mir, Moscow.

Дьяков Олександр Георгійович, канд. техн. наук, доц., кафедра фізико-математичних та інженерно-технічних дисциплін, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-00; e-mail: dyakov_ag@mail.ru.

Дьяков Александр Георгиевич, канд. техн. наук, доц., кафедра физико-математических и инженерно-технических дисциплин, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-00; e-mail: dyakov_ag@mail.ru.

Diakov Alexsandr, PhD, assosiate professor, department of physical, mathematical and engineering sciences, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-00; e-mail: dyakov_ag@mail.ru.

Торяник Дмитро Олександрович, канд. техн. наук, доц., кафедра фізико-математичних та інженерно-технічних дисциплін, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-00.

Торяник Дмитрий Александрович, канд. техн. наук, доц., кафедра физико-математических и инженерно-технических дисциплин, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-00.

Toryanik Dmitriy, PhD, assosiate professor, department of physical, mathematical and engineering sciences, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-00.

Павлюк Ігор Миколайович, асист., кафедра фізико-математичних та інженерно-технічних дисциплін, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-00.

Павлюк Игорь Николаевич, ассист., кафедра физико-математических и инженерно-технических дисциплин, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-00.

Pavliuk Igor, assistant of the department of physical, mathematical and engineering sciences, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-00.

Рекомендовано до публікації д-ром техн. наук, проф. В.О. Потаповим.
Отримано 15.03.2016. ХДУХТ, Харків.