

О.І. Торяник, д-р хім. наук

О.Г. Дьяков, канд. техн. наук

А.Ю. Некрасова, студ.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МОЛЕКУЛЯРНОЇ РУХЛИВОСТІ НА ВИМІРЮВАННЯ ЧАСУ СПІН-СПІНОВОЇ РЕЛАКСАЦІЇ

Проведено дослідження водяних розчинів гліцерину як модельної системи для визначення впливу молекулярної рухливості на вимірювання часу спин-спінової релаксації.

Проведено исследование водных растворов глицерина как модельной системы для выяснения влияния молекулярной подвижности на измерение времени спин-спиновой релаксации.

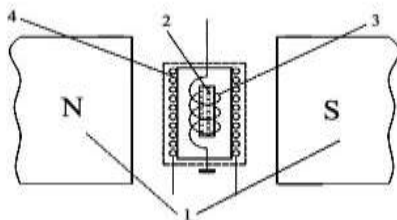
The researches of glycerin water solutions as model system for find out the influence of molecular mobility on measuring of the spin-spin relaxation time were conducted.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Харчові продукти мають широкий спектр вологовмісту від одиниць відсотків у висушених продуктах до майже 100 відсотків у напоях. Великий обсяг інформації щодо стану вологи в харчових продуктах дає метод ядерного магнітного резонансу. Інформативним вимірювальним параметром є час спин-спінової релаксації T_2 , значення якого суттєво залежить від молекулярної рухливості молекул води в досліджуваному зразку. У системах із малою молекулярною рухливістю час спин-спінової релаксації T_2 має малу величину, у той час як у системах із великою молекулярною рухливістю час T_2 значно зростає. Таким чином, ураховуючи, що зв'язана волога в харчовому продукті має малу рухливість, а вільна велику, то за даними вимірювання часу спин-спінової релаксації можна робити висновки щодо наявності в продукті зв'язаної чи вільної вологи. Для цього треба мати достовірні дані часу спин-спінової релаксації T_2 , під час вимірювання якого в зразках із великою молекулярною рухливістю виникають певні проблеми, вирішення яких розглянуто в даній роботі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Ядерний магнітний резонанс спостерігають на ядрах, які мають спин I та власний магнітний момент μ [1; 2]. У постійному магнітному полі H_0 магнітні моменти ядер можуть займати певні енергетичні рівні, кількість яких визначається як $(2I+1)$. Ядерне спінове число I може бути цілим або

напівцілим. Під час дослідження харчових продуктів найбільше цікавлять ядра водню, тобто протони, ядерне спінове число яких складає 1/2. Таким чином, ядерні моменти протонів у постійному магнітному полі будуть займати два енергетичні рівні. Якщо в магнітне поле помістити не один протон, а систему протонів, тобто речовину, що містить ядра водню, то частина їх займе верхній, а частина нижній енергетичний рівень, заселеність яких визначатиметься термодинамічними умовами. Якщо ззовні подавати енергію, то здійснюється перехід ядерних магнітних моментів із нижнього на верхній енергетичний рівень за рахунок поглинання енергії. Після припинення подачі енергії система ядер повертатиметься в початковий рівноважний термодинамічний стан. Цей процес називається релаксацією.

Спостереження ядерного магнітного резонансу проводять на спектрометрах ЯМР, спрощену схему вимірювального блока яких наведено на рис. 1.



**Рисунок 1 – Схема вимірювального блока спектрометра ЯМР:
1 – постійний магніт; 2 – зразок; 3 – радіочастотна котушка;
4 – термостат**

Магнітний момент μ , що знаходиться в постійному магнітному полі H_0 обертається навколо H_0 з частотою ларморової прецесії

$$\omega_0 = \gamma H_0,$$

де γ – гіромагнітне відношення резонуючих ядер.

Перпендикулярно до напрямку H_0 прикладено змінне магнітне поле H_1 , що створюється радіочастотною котушкою 3 і опромінює зразок 2. Якщо частота змінного магнітного поля H_1 дорівнюватиме частоті ларморової прецесії магнітних моментів, то буде спостерігатися резонанс і поглинання енергії магнітного поля H_1

системою спінів, тобто відбудеться зміна заселеності енергетичних рівнів, що відповідає порушенню рівноважного стану. Після вимкнення змінного магнітного поля H_1 система спінів буде повертатися до рівноважного стану. Розрізняють два види релаксійних процесів: спін-граткову та спін-спінову релаксацію.

Час спін-спінової релаксації T_2 є часом, що характеризує, розфазування магнітних моментів за рахунок створення локального магнітного поля найближчими сусідами. Поле, що створене магнітним диполем μ на відстані r , має величину порядку μr^{-3} . Для нерухомого ядерного магнетона μ_0 на відстані $r = 1 \text{ \AA}$ локальне магнітне поле складає величину близько 5 ерстед. Наведені параметри відповідають молекулі води в льоду, у якій два атома водню знаходяться на вказаній відстані. За таких умов проміжок часу спін-спінової релаксації буде малий. Для рідкої води величина локального магнітного поля буде істотно меншою за рахунок інтенсивного теплового руху молекул, а проміжок часу спін-спінової релаксації значно більшим. Отже, T_2 може бути використано для оцінки агрегатного стану речовини.

Існують стаціонарні та нестаціонарні процеси спостереження ядерного магнітного резонансу. Нестационарні процеси виникають під час вмикання або вимкання радіочастотного поля H_1 . Одним із нестаціонарних методів є метод спінової луни відкритий Ханом [3]. Цей метод з успіхом використовується для вивчення релаксацийних процесів та молекулярної рухливості в рідинах.

За методом Хана на досліджуваній зразок, що знаходиться в магнітному полі, подається два радіочастотних імпульси з інтервалом часу τ після чого на відстані 2τ виникає сигнал спінової луни з амплітудою

$$A = A_0 \exp \left[-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3} \gamma^2 G^2 D \tau^3 \right],$$

де T_2 – час спін-спінової релаксації; γ – гіромагнітне відношення досліджуваних ядер; G – градієнт постійного магнітного поля; D – коефіцієнт самодифузії.

Таким чином, розглянутий двоімпульсний метод спінової луни можна використовувати для дослідження часу спін-спінової релаксації T_2 і коефіцієнта самодифузії D .

Мета та завдання статті. У наведеній вище формулі показник експоненти має дві складові, одна з яких релаксацийний член, а друга – дифузійний. Таким чином залежність амплітуди спінової луни A від часу τ є досить складною. Для зразків із малим проміжком часу T_2

амплітуда спінової луни спадає швидко, тобто при малих значеннях τ і дифузійною складовою можна знехтувати. Під час дослідження одержуємо залежність A від τ як дійсну експоненту, із якої легко розрахувати T_2 . Для зразків із великою рухливістю та великим значенням T_2 амплітуда спінової луни спадає повільно і це призводить до того, що дифузійний член суттєво впливає на спад амплітуди спінової луни від τ . Із такої залежності неможливо розрахувати час спин-спінової релаксації, бо вона не є дійсною експонентою. На таку поведінку спаду амплітуди спінової луни вперше звернув увагу Льюше [2], але він розглядав цей випадок лише в принциповому плані.

Метою статті є знаходження значення молекулярної рухливості, до якої з експериментальних даних можна з достовірною точністю розрахувати час спин-спінової релаксації.

Виклад основного матеріалу дослідження. Молекулярна рухливість експериментально відображається коефіцієнтом самодифузії D . У той же час в'язкість рідин η і коефіцієнт самодифузії зв'язані між собою відомим співвідношенням Стокса-Ейнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta},$$

де r – радіус дифундуючої частинки. Із наведеного співвідношення витікає, що молекулярна рухливість зростає за умови зменшення в'язкості. Таким чином, молекулярну рухливість можна оцінити за даними в'язкості.

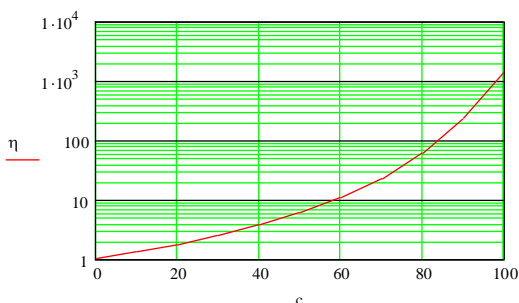


Рисунок 2 – Залежність в'язкості водяних розчинів гліцерину від концентрації

Для проведення досліджень було обрано водяні розчини гліцерину як модельну систему, тому, що в'язкість розчинів гліцерину можна змінювати в широких межах. На рис. 2 наведено залежність в'язкості водяних розчинів гліцерину від концентрації [4].

Вимірювання спаду амплітуди спінової луни проведено в зразках чистої води, чистого гліцерину та концентрацій гліцерину у воді 40, 60 та 80 відсотків. Результати вимірювань наведено на рис. 3.

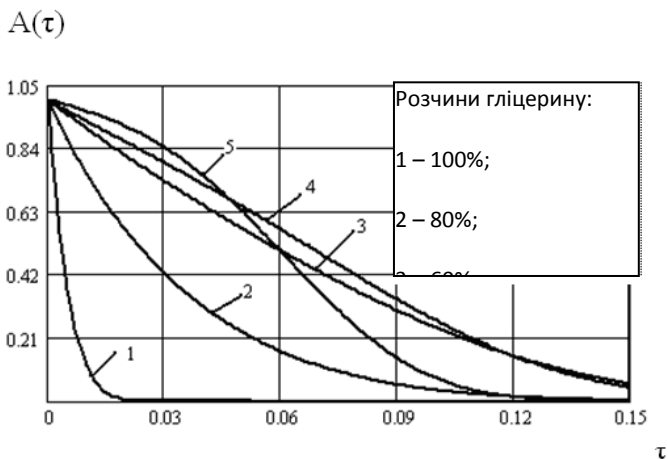


Рисунок 3 – Залежність спаду амплітуди спінової луни від τ для водяних розчинів гліцерину різних концентрацій

На наведеному графіку видно, що дійсна експонента спаду амплітуди спінової луни від τ спостерігається для зразків від чистого гліцерину до 60-відсоткового розчину, в'язкість якого складає біля 11 сп. Час спін-спінової релаксації для таких зразків можна розраховувати за спрощеною формулою без урахування дифузійного члена

$$A = A_0 \exp\left[-2\tau/T_2\right].$$

Висновки. Вимірювання часу спін-спінової релаксації T_2 доцільно проводити двоімпульсним методом Хана в харчових продуктах, в'язкість яких складає 11 сп і вище, що забезпечує достовірні результати.

Дану роботу проведено в рамках держбюджетної теми 2–11 ФБ «Дослідження стану та структури вологи в харчових продуктах методами ЯМР та ЕПР-спектроскопії», яка виконується в Харківському державному університеті харчування та торгівлі.

Список літератури

1. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс / Э. Эндрю ; пер. с англ. – М. : Из-во иностр. лит-ры, 1957. – 299 с.
2. Лёше А. Ядерная индукция / А. Лёше ; пер. с нем. – М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 684 с.
3. Фаррар Т. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР / Т. Фаррар, Э. Беккер. – М. : Мир, 1973.
4. Справочник химика. Т. 3. – М. : Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1952. – 1190 с.

Отримано 30.10.2012. ХДУХТ, Харків.

© О.І. Торяник, О.Г. Дьяков, А.Ю. Некрасова, 2012.

УДК 664.39:639.64

О.Г. Дьяков, канд. техн. наук, доц. (*ХДУХТ, Харків*)

О.І. Торяник, д-р хім. наук, проф. (*ХДУХТ, Харків*)

К.В. Свідло, канд. техн. наук, доц. (*ХТЕІ КНТЕУ, Харків*)

ДОСЛІДЖЕННЯ ВОЛОГОВІСТУ ШРОТУ ОЛІЙНИХ РОСЛИН

Подано дослідження зміни вологовістуну шроту вівса та льону залежно від технологічних режимів обробки. Відповідно до отриманих даних побудовано математичні моделі. Установлено, що на величину вологовістуну впливає хімічний склад шроту.

Представлены исследования зависимости влагосодержания шрота овса и льна в зависимости от технологического режима обработки. На основании полученных данных построены математические модели. Установлено, что на величину влагосодержания влияет химический состав шрота.

This article presents a study on moisture flakes of oats and flax, depending on the processing mode processing. On the basis of the received data mathematical models. Found that the amount of moisture dependent on chemical composition of oilseeds meals.