УДК 372.854:504; 537.6(075.8)

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ПО ВРЕМЕНАМ РЕЛАКСАЦИИ ПРОТОНОВ

д-р физ.-мат. наук, проф. В.С. КУЗЬМИН
(Международный государственный экологический университет им. А.Д. Сахарова, Минск)

На основе метода импульсного протонного резонанса предложен способ контроля качества питьевой воды, основанный на зависимости времени релаксации протонов от концентрации в ней парамагнитных примесей группы железа и растворенных парамагнитных газов.

Одна из серьезных и важных проблем в настоящее время – обеспечение населения Земли достаточным количеством качественной питьевой воды. Вода при прохождении через гидрологический цикл загрязняется взвешенными и растворенными веществами как природного происхождения, так и отходами человеческой деятельности. Основными методами ее очистки являются биологические, сорбционные и химические (электрохимические, радиационно-химические). Каждый из этих методов обладает своими преимуществами и недостатками, поэтому необходимо после их применения осуществлять контроль качества очищенной воды [1].

В настоящей работе для реализации этого контроля предлагается использовать явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Это явление заключается в избирательном поглощении веществом энергии электромагнитных волн определенной частоты благодаря изменению ориентации магнитных моментов ядер (протонов) [2].

Являясь по природе квантовым эффектом, ЯМР допускает классическое толкование некоторых своих особенностей. Большинство атомных ядер, включая протоны, обладают собственным моментом количества движения $\bar{J} = \hbar\bar{I}$, где $\bar{I}$ – ядерный спин. Этот спин и обусловливает магнитный дипольный момент ядра $\bar{\mu} = \gamma\hbar\bar{I}$, где γ – гиромагнитное отношение (для протона γ_p = 2,675 рад/с). В магнитном поле $\bar{H}_0$ на магнитный дипольный момент действует вращательный момент $\left[\bar{\mu}\,\bar{H}_0\right]$, в результате чего $\bar{\mu}$ вращается вокруг направления $\bar{H}_0$ с частотой $\omega_0 = \gamma H_0$ под неизменным углом φ. Такая прецессия создает переменный магнитный момент, вращающийся в плоскости, перпендикулярной $\bar{H}_0$. Переменное магнитное поле $\bar{H}_1$, вращающееся в этой же плоскости с частотой ω, взаимодействует с магнитным моментом $\bar{\mu}$. Это взаимодействие максимально при $\omega \approx \omega_0$ (резонанс). В этом случае проекция магнитного момента на направление $\bar{H}_0$ изменяется по величине. Согласно квантовой модели компонента $\bar{J}$ спина $\bar{I}$ вдоль оси $\bar{H}_0$ может принимать одно из $2J+1$ целочисленных значений $\varepsilon_h = -\mu H_0 J\cos\varphi$, которое и определяет энергетический зазор между магнитными подуровнями. Другими словами, энергетические уровни ядер, обладающих магнитными моментами, во внешнем магнитном поле расщепляются на магнитные квантовые подуровни, а электромагнитное поле резонансной частоты вызывает переходы ядер с нижних подуровней на верхние [2].

Ядерные моменты кроме взаимодействия с постоянным и переменным магнитными полями испытывают еще взаимодействие между собой и со своим окружением. Эти взаимодействия приводят к обмену энергии спинов с окружением и обуславливают уменьшение поглощаемой ядрами энергии электромагнитного поля. Длительность этого конкурирующего процесса описывается с помощью времени, которое называется временем релаксации. (В общем случае релаксационные процессы в конденсированных средах подразделяются на два вида, один из которых связан с обменом энергии между отдельными спинами и характеризуется временем T_2 (время спин-спиновой релаксации), а другой – с передачей энергии ближайшим лигандам). Этот процесс передачи энергии описывается временем релаксации T_1 (время спин-решеточной релаксации). Однако в жидкостях эти времена очень близки друг к другу, поэтому магнитную ядерную релаксацию в них учитывают с помощью одного временного параметра $T_2 = T_1 = T_i$. В рамках поставленной задачи это время обусловлено парамагнитными примесями и ионами различного вида, существующими в воде. Они приводят к уменьшению этого времени, что автоматически влечет за собой уменьшение величины эффекта ЯМР. В качестве примера можно привести парамагнитный ион Fe^{3+}, увеличение концентрации которого в воде до 10^{18} см$^{-3}$ приводит к уменьшению времени релаксации протонов от 3,6 до 0,1 с [2]. Отсюда вытекает основная идея настоящей работы, которая заключается в сравнении сигнала ЯМР от эталонного образца воды (с минимальным содержанием примесей) с соответствующим сигналом от исследуемого образца с неизвестным содержанием примесей. Отношение амплитуд этих сигналов позволяет сделать вывод о качестве воды [3].

Как известно, импульсный режим наблюдения ЯМР является более информативным и быстродействующим по сравнению со своим стационарным аналогом. В этом режиме возбуждение ядерной подсистемы происходит в результате приложения к образцу электромагнитного поля в виде последовательности двух радиочастотных импульсов длительностями t_1 и t_2, разделенных временным интервалом τ. Тогда спустя время $2\tau + t_1 + t_2$ ядерная подсистема генерирует импульсный сигнал, амплитуда которого и является наблюдаемой величиной. Для надежной регистрации этого сигнала необходимо, чтобы соблюдались неравенства [4]:

$$t_1, t_2 << \tau \le T_i . \quad (1)$$

В противном случае из-за действия релаксации сигнал может иметь небольшую амплитуду, которую трудно будет зафиксировать.

Для теоретического анализа возможности использования ЯМР в контролировании качества воды предположим, что каждое ядро обладает в постоянном магнитном поле H_0 двумя квантовыми уровнями (двухуровневая система). В теории магнитного резонанса наибольшее распространение при нахождении временной зависимости сигнала (отклика) получила система уравнений Блоха [5]:

$$\begin{aligned} &\frac{du}{dt} + (\omega - \omega_0)\upsilon + \frac{u}{T_{ii}} = 0; \\ &\frac{d\upsilon}{dt} + (\omega - \omega_0)u - \frac{1}{2}\omega_1 M_z + \frac{\upsilon}{T_i} = 0; \\ &\frac{dM_z}{dt} + \frac{1}{2}\omega_1\upsilon + \frac{(M_z - M_0)}{T_i} = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где u и υ – поперечные компоненты магнитного момента; M_z – его продольная компонента; $\omega_1 = \gamma H_1$ – частота Раби; $\omega - \omega_0 = \Delta + \delta$; ω – несущая частота импульса; ω_0 – центральная частота квантового перехода; Δ – разброс частот отдельных ядер неоднородно уширенной линии; δ – отстройка между частотами ω и ω_0. Параметр M_0 представляет собой равновесное значение величины магнитного момента в отсутствии поля H_1.

При получении выражения для отклика система уравнений (2) была решена как во время действия импульсов, так и в промежутке между ними. При этом релаксация учитывалась нами лишь в промежутке между импульсами и после окончания второго импульса (вследствие выполнения неравенства (1)). После процедуры сшивания полученных решений для υ-компоненты магнитного момента, которая ответственна за поглощение протонами электромагнитной энергии, имеем следующее выражение [6]:

$$\upsilon(\Delta, t-\tau) = -\frac{M_0\omega_1^2}{2\beta^3}\left[\frac{\Delta}{\beta}(1-cos\beta t_1)\,sin\Delta(t-\tau) + sin\beta t_1\,cos\Delta(t-\tau)\right](1-cos\beta t_2)\,exp\left(-\frac{t-\tau}{T_i}\right), \quad (3)$$

где $\beta = \sqrt{\Delta^2 + \omega_1^2}$; время t отсчитывается от конца второго импульса, т. е $t \Leftrightarrow t - t_1 - t_2 - \tau$. Приведенная выше процедура расчета $\upsilon(\Delta, t-\tau)$ справедлива для одного ядерного магнитного момента, в то время как в эксперименте регистрируется излучение от всей совокупности магнитных ядер (намагниченность). Ее вид зависит от механизма уширения изучаемой линии. Для однородно уширенной линии намагниченность является результатом простого суммирования излучений отдельных центров, в то время как в случае неоднородно уширенной линии для ее получения необходимо усреднить соответствующую компоненту ядерного магнитного момента по контуру неоднородно уширенной линии. В качестве функций, описывающих контур неоднородно уширенной линии, обычно используют либо лоренциан, либо гауссиан. Для однородно уширенной линии Δ следует положить нулю. Указанное обстоятельство играет решающую роль в магнитной импульсной спектроскопии, поскольку именно благодаря неоднородному уширению происходит генерация импульсных сигналов ЯМР.

В приближении узкой линии $\omega_1 >> \Delta$, резонансного режима возбуждения $\delta = 0$ и учете неравенства (1) выражение (3) после усреднения по контуру неоднородно уширенной линии в виде гауссиана, равно:

$$\upsilon(t-\tau) = -\frac{M_0}{2}\sin\theta_1 \sin^2\theta_2 \exp\left[-\frac{t}{T_i} - \sigma^2 (t-\tau)^2\right], \qquad (4)$$

где σ – неоднородная ширина линии ЯМР.

Видно, что отклик имеет максимум при $\omega_1 t_1 = \pi/2, \omega_1 t_2 = \pi$ и в момент времени $t_e = t_1 + t_2 + 2\tau$ его амплитуда пропорциональна экспоненциальному множителю $exp\left(-\frac{t_e}{T_i}\right)$. Соответствующий сигнал называется двухимпульсным эхо-сигналом (ДЭС) [5]. Если при неизменных длительностях импульсов менять задержку между ними, то время релаксации протонов легко можно определить с помощью соотношения:

$$\frac{\upsilon(\tau_1)}{\upsilon(\tau_2)} = \exp\left[-\frac{2}{T_i}(\tau_1 - \tau_2)\right], \qquad (4а),$$

которое при $\tau_1 > \tau_2$ можно записать в форме

$$\ln\frac{\upsilon(\tau_2)}{\upsilon(\tau_1)} = \frac{2(\tau_1 - \tau_2)}{T_i}. \qquad (4б).$$

Для расчета величины отклика в нерезонансном режиме возбуждения в выражении (3) надо произвести замену $\Delta' - \delta \to \Delta$, после чего оно примет вид:

$$\begin{aligned}\upsilon(\Delta', t-\tau) = M_0 \frac{\omega_{11}^3}{2\beta^3} \exp\left(-\frac{t_e}{T_i}\right)\Bigg\{ &-\left[\frac{\Delta'}{\beta}(1-\cos\beta t_1)\sin\Delta'(t-\tau) + \sin\beta t_1 \cos\Delta'(t-\tau)\right]_1 + \\ &+\frac{1}{2}\left[\frac{\Delta'}{\beta}(1-\cos\beta t_3) + \sin\beta t_3 \cos\Delta'(t-\tau)\right]_2 \pm \frac{1}{2}\left[\pm\frac{\Delta'}{\beta}(1-\cos\beta t_4)\sin\Delta'(t-\tau) + \sin\beta t_4 \cos\Delta'(t-\tau)\right]_3 + \\ &+\frac{1}{2}\left[-\frac{\Delta'}{\beta}(1-\cos\beta t_2)\sin\Delta'(t-\tau) + \sin\beta t_2 \cos\Delta'(t-\tau)\right]_4 - \frac{1}{2}\left[\frac{\Delta'}{\beta}(1-\cos\beta t_2)\sin\Delta'(t-\tau) + \sin\beta t_2 \cos\Delta'(t-\tau)\right]_5 \Bigg\},\end{aligned} \qquad (5)$$

где $t_3 = t_1 + t_2, t_4 = t_1 - t_2$, а знаки (±) берутся для t_4 больше или меньше нуля соответственно.

Для усреднения полученного выражения для υ-компоненты по контуру неоднородно уширенной линии $g(\delta)$ необходимо вычислить интеграл типа

$$\langle \upsilon(t-\tau) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \upsilon(\Delta', t-\tau) g(\Delta') d\Delta'. \qquad (6)$$

Вычисление этого интеграла произведем с помощью метода стационарной фазы [6], в котором предполагается наличие большого параметра задачи $\omega_1 t_i \geq 1$. Результат интегрирования представим в виде:

$$\langle \upsilon(t-\tau) \rangle = M_0 \left[\langle R_1(t-\tau) \rangle + \langle R_2(t-\tau) \rangle\right] \exp\left(-\left(\frac{t-\tau}{T_i}\right)\right), \qquad (7)$$

где

$$R_1(t-\tau) =$$

$$= M_0\, sgn(t-\tau)\frac{\omega_1^3 \sigma}{2}\left\{\left[A_1 + \frac{\alpha_- |t-\tau|}{2\omega_1(\alpha_-^2 + 4\delta^2\omega_1^2)}\right] exp(-\omega_1 |t-\tau|) + \left[-A_1 \cos\delta(t-\tau) + B_1 \frac{\delta}{\sigma}\sin\delta|t-\tau|\right] exp(-\sigma|t-\tau|)\right\}, \qquad (8)$$

$$< R_2(t-\tau) >= \frac{\omega_1^2\sqrt{\pi}}{2\sqrt{2}}\left\{-\frac{1}{\beta_1\sqrt{\beta_1 t_1}}\left(1\pm\frac{\Delta_1}{\beta_1}\right)sin\left(\omega_1\sqrt{t_1^2-(t-\tau)^2}+\frac{\pi}{4}\right)G(\Delta_1)\mp\frac{\Delta_2}{2\beta_2^2\sqrt{\beta_2 t_2}}\times\right.$$

$$\times sin\left(\omega_1\sqrt{t_2^2-(t-\tau)^2}+\frac{\pi}{4}\right)G(\Delta_2)+\frac{1}{2\beta_3\sqrt{\beta_3 t_3}}\left(1\pm\frac{\Delta_3}{\beta_3}\right)sin\left(\omega_1\sqrt{t_3^2-(t-\tau)^2}+\frac{\pi}{4}\right)G(\Delta_3)+$$

$$\left.+\frac{1}{2}\frac{sgn(t_4)}{\beta_4\sqrt{\beta_4|t_4|}}\left(1\mp sgn(t_4)\frac{\Delta_4}{\beta_4}\right)sin\left(\omega_1\sqrt{t_4^2-(t-\tau)^2}+\frac{\pi}{4}\right)G(\Delta_4)\right\}, \tag{9}$$

$$A_1 = -\frac{1}{\alpha_-^2+4\delta^2\omega_1^2}\left(1-\frac{4\delta^2\alpha_+}{\alpha_-^2+4\delta^2\omega_1^2}\right),\quad B_1 = \frac{1}{\alpha_-^2+4\delta^2\omega_1^2}\left(1-\frac{4\delta^2\alpha_-}{\alpha_-^2+4\delta^2\omega_1^2}\right),$$

$$\Delta_i = \omega_1|t-\tau|\left[t_i^2-(t-\tau)^2\right]^{-1/2};\quad G(\Delta_i) = g(\Delta_i-\delta)+g(\Delta_i+\delta);\quad \beta_i = \sqrt{\Delta_i^2+\omega_1^2}.$$

При нерезонансном режиме возбуждения область существования каждого из четырех слагаемых (7) (в силу неравенств $t_i^2-(t-t_1-t_2-\tau)^2\ge 0$ ($i=1,\ 2,\ 3,\ 4$)) ограничивается интервалами $(t_1+t_2+2\tau-t_i;\ t_1+t_2+2\tau+t_i)$ соответственно, а мгновенные частоты колебаний Δ_i изменяются от нуля до бесконечности. Тогда на каждом из этих интервалов возникают условия для нулевых биений, которые сводятся к равенствам $\Delta_i=\pm\delta$ (условия максимума форм-факторов $G(x)$). Например, для $i=1$ это условие реализуется в момент времени $t_{1e}=t_1+t_2+2\tau\pm\chi t_1$, где $\chi=\frac{\delta^2}{\sqrt{\delta^2+\omega_1^2}}$. Отсюда можно сделать вывод, что на каждом из упомянутых i-тых интервалов форм-фактор имеет два максимума, что соответствует формированию в моменты времени t_{1e} двух сигналов. Они расположены симметрично относительно момента генерации ДЭС $t_e=t_1+t_2+2\tau$. В итоге в отклике кроме основного сигнала ДЭС формируются восемь сателлитов, расположенных симметрично относительно момента его генерации. Максимальной интенсивностью обладают первые сателлиты, а амплитуда других постепенно уменьшается по мере увеличения временного промежутка t_e-t_i. Таким образом, в данном режиме возбуждения отклика эха будет содержать множественные сигналы, группирующиеся около главного эха. Покажем, что данные сигналы также можно использовать для определения времени релаксации протонов. Для этого обратимся к релаксационной зависимости сателлитов. В соответствии с полученными выше для них временами формирования и формулой (7) амплитуды первых двух сопряженных сателлитов будут иметь вид:

$$A_1^{(\pm)} = \left(\frac{\omega_1^2\sqrt{\pi}}{2\sqrt{2}}\right)\frac{1}{\beta_1\sqrt{\beta_1 t_1}}\left(1\pm\frac{\Delta_1}{\beta_1}\right)sin\left(\omega_1\sqrt{t_1^2-(t-\tau)^2}+\frac{\pi}{4}\right)G(\Delta_1)exp\left(-\frac{t_1+t_2+2\tau\pm\chi t_1}{T_i}\right). \tag{10}$$

Эти сигналы отличаются друг от друга релаксационными сомножителями и амплитудами. Их отношение равно

$$\frac{A_1^{(+)}}{A_1^{(-)}} = \frac{1+\chi}{1-\chi}exp\left(-\frac{2\chi t_1}{T_i}\right). \tag{11}$$

Аналогичный вид имеет соответствующее отношение и для сателлитов $A_3^{(+)}, A_3^{(-)}$, если произвести в (1) замену $t_1\to t_3$. Отношение амплитуд для сателлитов $A_2^{(\pm)}$ равно

$$\frac{A_2^{(+)}}{A_2^{(-)}} = exp\left(-\frac{2\chi t_2}{T_i}\right). \tag{12}$$

Из формул (10) – (12) видно, что для определения времени релаксации по отношению амплитуд сателлитов следует изменять длительности импульсов, а время задержки между ними оставлять постоянным.

Таким образом, при известных длительностях импульсов, отстройки от резонанса и частоте Раби отношение экспериментально определенных амплитуд сопряженных сателлитов дает возможность определить время релаксации квантовой системы.

Применим теперь полученные результаты к задаче, поставленной в начале статьи. Хорошо известно, что парамагнитные ионы в растворах даже в очень малых концентрациях оказывают крайне сильное влияние на время релаксации протонов, поскольку средние значения квадратов магнитных полей на ядрах пропорциональны квадрату электронного магнитного момента. Эти магнитные поля примерно в 10^6 раз больше полей, создаваемых другими ядрами. Для ионов, магнетизм которых чисто спиновый, квадрат магнитного момента определяется выражением:

$$\mu^2 = g^2\beta^2 S(S+1).$$

Для других ионов эта величина должна быть заменена квадратом эффективного магнитного момента μ_{eff}^2. Движение ионов вблизи ядер приводит к уширению линии [7]. Если предположить, что основной вклад в релаксацию протона вносит парамагнитный ион с эффективным магнитным моментом μ_{eff}^2 и находящийся в ближайшем окружении протона, то для времени релаксации протона справедливо следующее соотношение [7]:

$$\frac{1}{T_i} = \frac{16\pi^2}{15h^2kT}\gamma_p^2\ \mu_{eff}^2 N\eta, \qquad (13)$$

где γ_p – гиромагнитное отношение протона; N – число парамагнитных ионов определенного вида в одном кубическом сантиметре; η – вязкость воды; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; T – температура.

В данном выражении вклад в релаксацию протонов, обусловленный ядерными спин-спиновыми взаимодействиями, не учитывался из-за его малости [7].

В выражении (13) неизвестными являются два параметра μ_{eff}^2 и N, поскольку T_i можно легко найти с помощью соотношений (11) – (12). Величины μ_{eff}^2 парамагнитных ионов, определенные с хорошей точностью по измерениям магнитной восприимчивости, приведены во многих монографиях по магнитному резонансу (см., например, [4, с. 308]). Далее, зависимости T_i для протонов в воде от концентрации парамагнитных ионов также приведены в литературе для различных химических элементов (см. [4, с. 61]). По этим зависимостям, которые носят линейный характер вида $(T_i)^{-1} = (T_{i0})^{-1} + \alpha N$, ($T_{i0}$ – значение времени релаксации протонов в чистой воде, $\alpha = \dfrac{16\pi^2\eta}{15h^2kT}\gamma_p^2\ \mu_{eff}^2$) можно определить угловой коэффициент α, а затем, зная температуру и вязкость воды, найти значение μ_{eff}^2. Это позволяет идентифицировать тип парамагнитных ионов, определить их концентрацию и сделать вывод о содержании примесей в воде.

Если в жидкости имеются парамагнитные ионы разных сортов, то в приближении независимости релаксационных каналов соотношение (13) превратится в сумму

$$\frac{1}{T_i} = \sum_{j=1}^{n}\frac{1}{T_j}. \qquad (14)$$

В этом случае без привлечения дополнительных данных о составе воды однозначного вывода о типе парамагнитных примесей и их концентрации сделать затруднительно. Однако если в воде превалирует какой-либо один тип примеси, то ее концентрацию можно оценить по вышеупомянутому способу.

Выражения (10) – (12) позволяют определить более точное значение времени релаксации, поскольку с их помощью можно определить его среднее значение.

Таким образом, в работе теоретически показана возможность проведения контроля питьевой воды с помощью метода ядерного магнитного резонанса на предмет содержания в ней парамагнитных примесей. В рамках предложенной методики можно определять тип и концентрацию ионов группы железа и парамагнитных газов (кислород, окись азота и т.д.), находящихся в воде. Преимуществом данного метода контроля является его быстродействие, высокая точность и неразрушающий характер воздействия на объект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фащевский Б.В. Основы экологической гидрологии. – Мн.: Экоинвест, 1996. – 240 с.
2. Carrington A., McLachlan A.D. Introduction to magnetic resonance. – London: Chapman and Hall, 1979. – 266 p.
3. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. – М.: Мир, 1981. – 448 с.
4. Леше А. Ядерная индукция. – М.: ИИЛ, 1963. – 684 с.
5. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. – М.: Наука, 1975. – 399 с.
6. Кузьмин В.С., Федорук Г.Г. Нестационарные когерентные явления в парамагнитных спиновых системах. – Мн.: БГУ, 2001. – 206 с.
7. Каррингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. – М.: Мир, 1970. – 447 с.