



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 22 11 76
(21) [PV 7498-76]

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 06 82

195898

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 27/28

(75)

Autor vynálezu

ŠVĚDA KAREL ing. CSc., BRNO

(54) Zapojení ke kompenzaci vlivu vzájemných vazeb mezi měřicí a stabilizační cívkou v měřicí hlavici zařízení využívajících nukleární magnetickou rezonanci

1

Vynález se týká zapojení ke kompenzaci vlivu vzájemné vazby mezi měřicím a stabilizačním obvodem v měřicí hlavici zařízení využívající nukleární magnetickou rezonanci.

V hlavici přístrojů detekujících signály nukleární magnetické rezonance — zvláště pak v hlavici spektrometrů s velkým rozlišením je běžně čtyři až pět signálů. Dva, respektive tři z nich o vzájemně různých kmitočtech slouží k buzení jednotlivých částí spinového systému jednak pro účely vlastního měření, jednak pro stabilizaci polarizačního stejnosměrného magnetického pole a konečně pro ozařování při eventuální aplikaci metod vícenásobných rezonancí. Amplitudy uvedených budicích signálů jsou o několik řádů větší než amplitudy dvou zbývajících — detekovaných — signálů, a to detekovaného měřeného a stabilizačního signálu. Minimální vzájemné ovlivňování všech uvedených signálů a jejich obvodů je jedním ze základních požadavků; k jeho realizaci slouží různá kompenzační zapojení, uspořádání os použitých cívek do vzájemně kolmých směrů a časové oddělení buzení spinového systému od detekce jeho odezvy u některých pulsních metod. Pro orientaci os všech cívek lze však použít pouze dva vzájemně kolmé směry v rovině kolmé k

2

polarizačnímu stejnosměrnému magnetickému poli, protože pouze v této rovině lze spinový systém budit a je možné detekovat transverzální složky jeho magnetizace. Zpravidla se jeden směr vyhradí měřicímu kanálu (pro buzení i detekci) a druhý ozařovacímu signálu, což usnadňuje sledování vlivu radiofrekvenčního ozáření určité části spinového systému na odezvu jeho měřené části. Jeden z obou směrů je však nutno použít ještě i pro signály stabilizační a tím dochází k vzájemnému ovlivňování obvodů obou kanálů aplikovaných v tomto směru.

Pro stabilizaci slouží některá vhodná spektrální čára obvykle referenční látky buď přímo v měřeném vzorku, jednovzorková či inertní stabilizace, nebo ve speciálním prostrově odděleném vzorku, dvouvzorková neboli externí stabilizace. Ze vzájemného oddělení obou vzorků u externí stabilizace vyplývají její výhody i nevýhody oproti inertní stabilizaci. K jejím výhodám patří: a) vzájemné ovlivňování obvodů obou signálových kanálů je účinně potlačeno a to dovoluje jejich nezávislou optimalizaci; b) polarizační stejnosměrné magnetické pole zůstane stabilizované i při výměně vzorku; c) při sledování teplotních závislostí spekter měřené látky se mění při vhodné konstrukci měřicí hlavičky teplota referenční látky pro sta-

bilizaci jen nepatrně; d) koncentrace měřené látky není snižována stabilizační látkou a naopak, což v obou případech zlepšuje poměr signál/šum; e) podstatně se snižuje spotřeba nákladných deuterovaných rozpouštědel při stabilizaci signálem deuteria ^2H . Nevýhody jsou: a) stejnosměrné polarizační magnetické pole je stabilizováno v místě stabilizačního vzorku, při tom se však nepatrně může měnit v prostoru měřeného vzorku a to znehodnocuje zejména dlouhodobá měření látek se slabou koncentrací a s jemnou strukturou spektra; b) dva relativně dosti vzdálené vzorky zvětšují nároky na homogenitu polarizačního stejnosměrného magnetického pole.

Z hlediska přísného dodržení základních fyzikálních podmínek pro vznik signálu nukleární magnetické rezonance je nejdokonalější inertní stabilizace, která používá k měření i stabilizaci signály z téhož vzorku a obvykle i z téhož prostoru; vzorek obsahuje vedle měřené látky i látku stabilizační ve vhodném poměru. Obě uvedené látky mohou být ve vzorku rozděleny zcela homogenně, například navzájem se dobře mísící roztoky, nebo heterogenně, například stabilizační látka je uvnitř zatavené mikrokovety. Interní stabilizace je homonukleární, jsou-li měřené a stabilizační signály vyvolány chemicky neekvivalentními spiny jader téhož izotopu.

V tomto případě se kmitočty měřeného a stabilizačního signálu liší relativně zcela nepatrně, cca 0,1 až 10 kHz při pracovním kmitočtu 10 až 100 MHz, obě části spinového systému lze budít a jejich odezvu lze detekovat pro oba kanály společnými obvody, které lze optimálně navrhnout. Není však vždy možné používat homonukleární stabilizaci; v převážné většině současných zařízení je však aplikována heteronukleární stabilizace, která dovoluje měřit izotopy například uhlíku ^{13}C při současném koheretním či nekoheretním ozařování protonů ^1H a stabilizaci pomocí deuteria ^2H . V uvedeném příkladě měřicí cívkou v měřicí hlavici spektrometru současně snímá signály o kmitočtu cca 25,1 MHz (^{13}C) a cca 15,3 MHz (^2H) při stejnosměrném polarizačním magnetickém poli 2,35 T a nemůže být proto v podstatě optimálně navržena. Přes různé vazebné členy a filtry jsou detekované signály přiváděny k vstupním zesilovačům naladěným na uvedené kmitočty. Vlivem vazby přes společnou měřicí cívku se vstupní obvody vzájemně ovlivňují. Tomu se nelze vyhnout ani použitím dvou oddělených cívek (měřicí a stabilizační), které jsou vázány vzájemnou indukčností. Při nastavení osy jedné z nich, například stabilizační do směru o 90° pootočeného vzhledem k ose měřicí cívky, dochází ke vzájemnému ovlivňování stabilizačního kanálu s kanálem ozařovacím a vzhledem k možným velkým budicím proudům v tomto kanálu často k zahlcení vstupního zesilovače pro stabilizaci i přes podstatně odlišný

kmitočet. Vzájemná vazba mezi obvody, respektive mezi cívkami komplikuje jejich správné nastavení a snižuje i efektivní činitel jakosti cívek.

Tyto nevýhody spojené s kompromisní volbou měřicí cívky u inertní heteronukleární stabilizace, se snížením jejího efektivního činitele jakosti, se vzájemným ovlivňováním vstupních radiofrekvenčních obvodů, s jejich pracným nastavováním a eventuálním zahlcováním odstraňuje zapojení ke kompenzaci vlivu vzájemných vazeb mezi měřicí a stabilizační cívkou v měřicí hlavici zařízení nukleární magnetické rezonance — zejména spektrometrů s velkým rozlišením, jehož podstatou je, že měřicí hlavice je mimo měřicí a stabilizační cívky opatřena prostorově oddělenou kompenzační cívkou, která je vinutím zapojena v opačném smyslu než stabilizační cívka.

Výhodou předloženého zapojení je to, že kompenzace vzájemného vlivu dvojice cívek stabilizační — kompenzační a cívky měřicí umožňuje volit jejich indukčnosti navzájem nezávisle a z hlediska používaných kmitočtů optimálně, činitel jakosti měřicí cívky není zhoršován systémem vinutí stabilizačního a kompenzačního a naopak, kompenzační cívka působí vzhledem k symetrickému uspořádání jako druhá stabilizační cívka, a proto je výsledný stabilizační signál zhruba dvojnásobný než s pouze jednou cívkou stabilizační. Uvedené nevýhody vedou ke zlepšení poměru signál/šum v měřicím i stabilizačním kanálu spektrometru; to dovoluje zvýšit koncentraci měřené látky a snižovat koncentraci stabilizační látky, která je v případě deuterovaných rozpouštědel velmi nákladná.

Výsledky blíže objasní přiložené výkresy, kde na obr. 1 je uvedeno základní uspořádání zapojení cívek v měřicí hlavici spektrometru nukleární magnetické rezonance s elektromagnetem nebo permanentním magnetem, na obr. 2 je naznačen příklad prostorového provedení cívek a jejich zapojení v hlavici supravodivého solenoidu, na obr. 3 je znázorněna závislost radiofrekvenčních budicích polí stabilizačního a měřicího jako funkce osové vzdálenosti od středu měřicí cívky pro uspořádání podle obr. 1 a na obr. 4 a 5 jsou graficky vyznačena indukovaná napětí.

Na obr. 1 je znázorněno uspořádání cívek v měřicí hlavici spektrometru nukleární magnetické rezonance, umístěné mezi pólovými nástavci 6 a 7 elektromagnetu nebo permanentního magnetu. Vlastní konstrukční provedení měřicí hlavice není pro přehlednost naznačeno. Vinutí se středem 0 tvoří měřicí cívku 1, jejíž osa je totožná s osou y kvety 4 se vzorkem, obsahujícím jak vlastní měřenu látku, tak i látku pro stabilizaci. Stabilizační cívka 2 a kompenzační cívka 3 jsou umístěny souose symetricky po obou stranách měřicí cívky 1 ve vzdálenosti $d/2$ od středu 0 a jsou vzájem-

ně propojeny tak, aby se jimi vytvářená magnetická pole odečítala. Vzhledem k symetrii naznačené na výkrese vyplývá, že lze i naopak považovat kompenzační cívku **3** za cívku stabilizační a stabilizační cívku **2** za cívku kompenzační. Na obr. 2 je naznačeno prostorové uspořádání cívek v hlavici spektrometru nukleární magnetické rezonance se supravodivým solenoidem. Vlastní měřicí cívka **1** je tvořena dvěma segmenty **1a**, **1b**, umístěnými ve válcové ploše s osou symetrie **z** a propojenými tak, aby jimi protékal proud ve směru naznačeném šipkami. Osa **z** je rovněž osou kyvety se vzorkem obsahujícím jak měřenou, tak i stabilizační látku. Stabilizační cívka **2** a kompenzační cívka **3** jsou rovněž vytvořeny ze segmentů **2a**, **2b**, **3a**, **3b** zapojených tak, aby jimi protékal proud ve směrech naznačených šipkami. Vinutí obou cívek **2** a **3** stabilizační a kompenzační jsou opět symetricky umístěna na válcové ploše s osou rotační symetrie **z** ve vzdálenosti $d/2$ od středu **O** měřicí cívky **1**. Jak je z výkresu zřejmé, opět lze vzájemně zaměnit funkci vinutí cívek **2** a **3** stabilizační a kompenzační. Tyto cívky mohou být i pootočený okolo osy **z** o 90° ; v tomto případě se budou kompenzovat vlivy vazeb s cívkou **8** ozařovací, pro aplikaci metod dvojné rezonance, složenou opět ze segmentů **8a**, **8b**. Naznačené prostorové uspořádání cívek pro kompenzaci vazby mezi dvojicí cívek **2** a **3** stabilizační — kompenzační a cívkou **8** ozařovací lze užít i v uspořádání podle obr. 1. Závislost osové složky **By** radiofrekvenčního budicího pole jako funkce vzdálenosti **y** od středu **O** je naznačena křivkou **23** na obr. 3 pro případ, kdy uvedené pole je vyvoláno tokem proudu v soustavě cívek **2** a **3** stabilizační a kompenzační z obr. 1 a křivkou **21** na obr. 3 pro případ pole vyvolaného proudem v měřicí cívkě **1** z obr. 1. V soustavě cívek **2** a **3** stabilizační a kompenzační z obr. 1 stabilizačním nukleárním spinovým systémem indukované elektromotorické napětí při průběhu budicího pole podle křivky **23** z obr. 3 je úměrné šrafované ploše **42** na obr. 4; obdobně v měřicí cívkě **1** z obr. 1 měřeným nukleárním spinovým systémem indukované elektromotorické napětí při průběhu budicího pole podle křivky **21** z obr. 3 je úměrné šrafované ploše **41** na obr. 5. Křivky **32**, respektive **33** na obr. 4 naznačují závislost indukovaného elektromagnetického napětí **E** vyvolaného radiofrekvenční magnetizací elementárního objemu ve vzdálenosti **y** od středu **O** ve stabilizačním, respektive kompenzačním vinutí cívek **2** a **3** z obr. 1 při jistém zvoleném maximálním činiteli syčení stabilizačního nukleárního spinového systému; křivka **31** na obr. 5 naznačuje tutéž závislost pro měřený nukleární systém v měřicí cívkě **1** z obr. 1.

Změnou oproti klasické interní stabilizaci je snímání stabilizačního signálu ze dvou prostorově oddělených míst jediného vzor-

ku s měřenou i stabilizační látkou, čímž se pochopitelně zvětšují nároky na homogenitu stejnosměrného polarizačního magnetického pole, ovšem v podstatně menší míře než u externí stabilizace. K efektivní homogenitě tohoto polarizačního pole přispívá — jak je to často běžné u inertní stabilizace — i rotace vzorku, která se zpravidla neuplatňuje u externí stabilizace. Homogenitu stejnosměrného polarizačního magnetického pole ovlivňuje i susceptibilita materiálů použitých pro vinutí i nosné tělísko cívek a jejich jisté prostorové střídání; z obr. 1 a 2 je zřejmé, že podle vynálezu při aplikaci stabilizační a kompenzační cívek **2** a **3** uvedené střídání materiálů pokračuje dále za rozsah měřicí cívky **1** a to může přispívat ke zlepšení homogenity polarizačního stejnosměrného magnetického pole.

Funkce uspořádání je v následujícím popsána podle zapojení z obr. 1. Budicí radiofrekvenční proud o kmitočtu, odpovídajícím v daném polarizačním stejnosměrném magnetickém poli rezonanci stabilizační látky, prochází trvale nebo pulsně vinutím stabilizační cívky **2** a **3** a vytváří radiofrekvenční magnetické pole. Pro výklad činnosti zapojení stačí charakterizovat uvedené pole oscovou složkou radiofrekvenční magnetické indukce, jejíž závislost na vzdálenosti **y** od středu **O** je naznačena křivkou **23** na obr. 3. Z průběhu uvedené křivky plyne, že radiofrekvenční magnetická indukce, respektive magnetický tok, je ve středu **O** nulový a v místech od něho na obě strany podél osy **y** stejně vzdálených, má stejné hodnoty avšak opačná znaménka. V symetricky od středu **O** vzdálených závitech měřicí cívky **1** z obr. 1 se tímto radiofrekvenčním magnetickým tokem vyvolávají elektromagnetická napětí opačných znamének, která se vzájemně ruší. Budicí radiofrekvenční proud o kmitočtu, odpovídajícím v daném polarizačním stejnosměrném magnetickém poli rezonanci měřené látky, prochází trvale nebo pulsně vinutím měřicí cívky **1** z obr. 1 a vytváří radiofrekvenční magnetické pole o indukci, jejíž závislost na vzdálenosti **y** od středu **O** je naznačena křivkou **21** na obr. 3. Uvedené magnetické pole je symetrické vzhledem ke středu **O** a vyvolává v symetrických po obou stranách umístěných cívkách **2** a **3** stabilizační a kompenzační elektromagnetická napětí stejné hodnoty, která se však vzájemně kompenzují vzhledem k obrácenému smyslu vinutí u cívky **3** kompenzační. Uvedeným způsobem jsou tedy kompenzovány vzájemné vazby mezi měřicí cívkou **1** a dvojicí cívek **2** a **3** stabilizační a kompenzační.

Vlivem uvedených radiofrekvenčních magnetických polí se při splnění známých rezonančních podmínek budí ve vzorku v kyvetě **4** na obr. 1 nukleární spinový systém, měřená i stabilizační látka se magnetizují. Výsledná radiofrekvenční magnetizace je obecně nelineárně závislá na radiofrekvenční magnetické indukci. Na základě průběhu

křivky 21 lze ukázat, že závislost radiofrekvenční magnetizace měřené látky na vzdálenosti y je vzhledem ke středu 0 symetrická a má stále stejné znaménko, zatímco z křivky 23 vyplývá, že magnetizace stabilizační látky ve stejně vzdálených místech od středu 0 má tutéž absolutní hodnotu avšak změněné znaménko. Vlivem radiofrekvenční magnetizace měřené látky se indukují elektromotorická napětí ve všech cívkách 1, 2 a 3 na obr. 1. Napětí na měřicí cívce 1 má jistou hodnotu, která je naznačena šrafovanou plochou 41 na obr. 5, omezenou křivkou 31 a osou y . Křivka 31 znázorňuje závislost napětí indukovaného v měřicí cívce 1 z obr. 1 nukleárními spiny měřené látky umístěnými ve vzdálenosti y od středu 0, jestliže maximální radiofrekvenční magnetická indukce naznačená křivkou 21 na obr. 3, dosáhne určité hodnoty; pro jinou zvolenou hodnotu maximální indukce se průběh změny, zůstává však symetrický. Elektromotorická napětí indukovaná měřeným spinovým systémem v cívkách 2 a 3 stabilizační a kompenzační z obr. 1 se vzájemně kompenzují vzhledem k symetrii jejich umístění i konstrukce a jejich zapojení proti sobě. Jak bylo uvedeno, má výsledná radiofrekvenční magnetizace stabilizační látky v prostoru kompenzační cívky 3 opačné znaménko než v prostoru stabi-

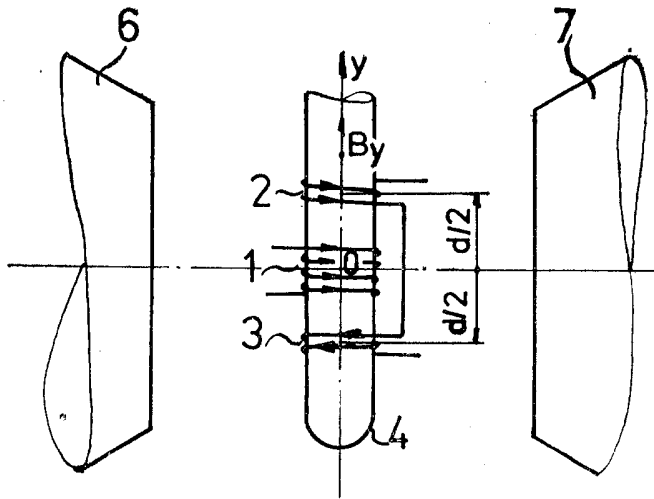
lizační cívky 2 z obr. 1. Výsledné magnetizace spinového systému pro stabilizaci v prostoru uvedených cívek 2 a 3 stabilizační a kompenzační indukují ve vinutích všech tří cívek 1, 2 i 3 opět elektromotorická napětí, která se v měřicí cívce 1 vzájemně ruší, v cívkách 2 a 3 stabilizační a kompenzační se však vzhledem k jejich zapojení v obráceném smyslu sečítají. Součet napětí indukovaných v cívkách 2 a 3 stabilizační a kompenzační je naznačen šrafovanou plochou 43, na obr. 4 omezenou křivkami 32 a 33; křivka 32, respektive 33 znázorňuje závislost napětí indukovaného vybuzenými spiny stabilizační látky, umístěnými ve vzdálenosti y od středu 0 ve stabilizační cívce 2, respektive kompenzační cívce 3 opět při jisté zvolené maximální hodnotě radiofrekvenční magnetické indukce z křivky 23 na obr. 3. Signál nukleární magnetické rezonance měřené látky se tedy objevuje pouze na svorkách měřicí cívky 1, signál stabilizační je pouze na vývodech soustavy cívek 2 stabilizační a v opačném smyslu v sérii zapojené cívky 3 kompenzační. Kompenzační cívka 3 je konstrukčně shodně provedená jako stabilizační cívka 2, přispívá 50 % k celkové amplitudě stabilizačního signálu. Funkce zapojení podle obr. 2 je totožná s funkcí zapojení podle obr. 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

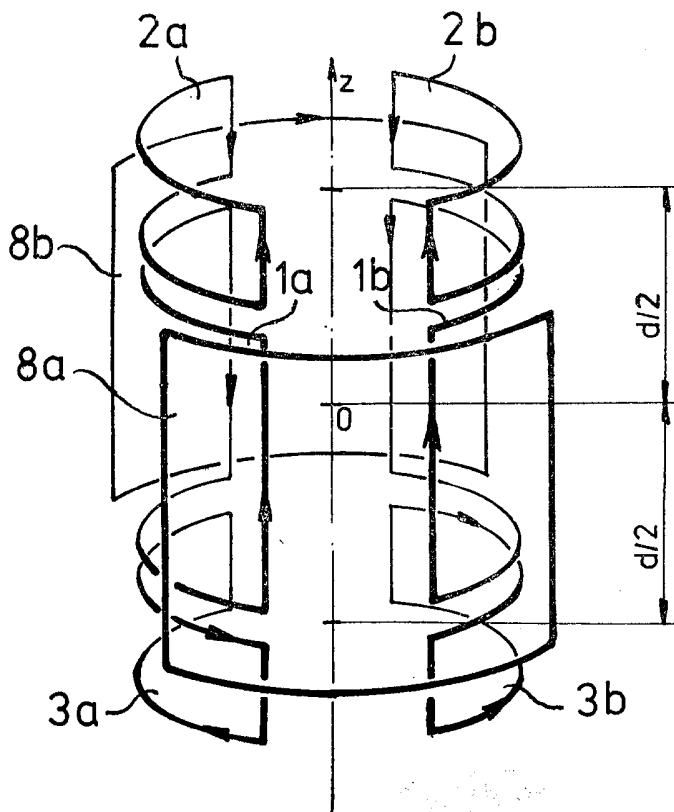
Zapojení ke kompenzaci vlivu vzájemných vazeb mezi měřicí a stabilizační cívkou v měřicí hlavici zařízení využívajících nukleární magnetickou rezonanci — zejména spektrometrů s velkým rozlišením, vyznače-

né tím, že měřicí hlavice je mimo měřicí (1) a stabilizační (2), cívky opatřena prostoro-
vě oddělenou kompenzační cívkou (3), která je vinutím zapojena v opačném smyslu než stabilizační cívka (2).

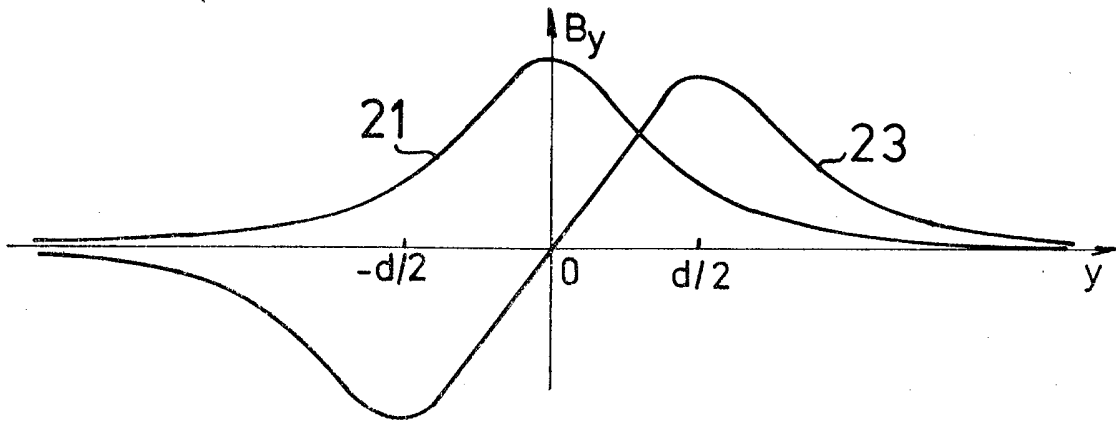
2 listy výkresů



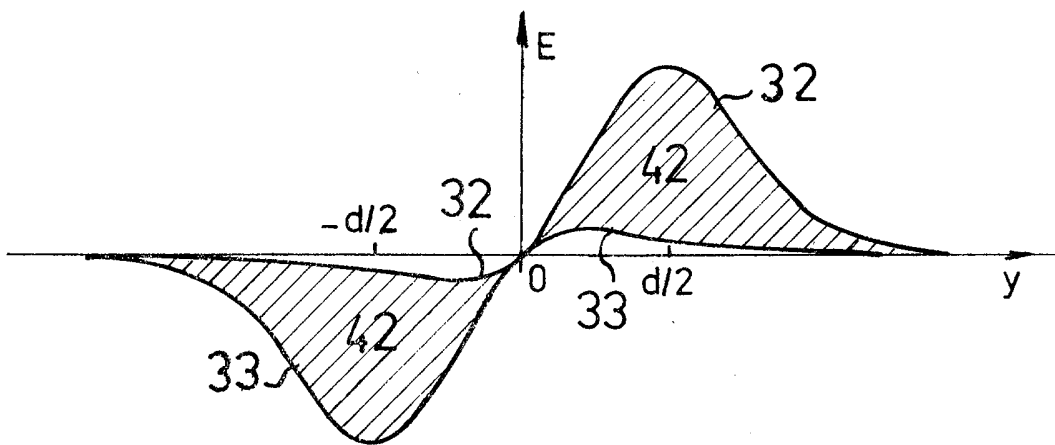
Obr. 1



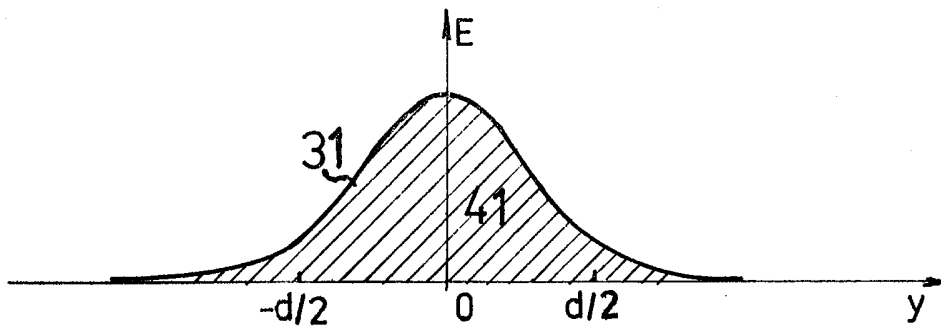
Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5