

脉冲核磁共振测油脂的弛豫时间

陈才干¹, 俞熹²

(上海市邯郸路 220 号, 复旦大学, 200433)

摘要: 本实验通过使用脉冲核磁共振信号, 使用饱和恢复法和反转恢复法测得多种油脂中质子的纵向弛豫时间, 用硬脉冲 CPMG 测得了质子横向弛豫时间。

关键词: 脉冲核磁共振 油脂 弛豫时间

中图分类号:

文献标识码:

核磁共振是指电磁波作用的原子核系统在外磁场中磁能级之间发生共振跃迁的现象。1939 年首次被 I. I. Rabi 在高真空中的氢分子束实验中观察到, 并用于测量核磁矩, 因而获得了 1944 年的诺贝尔物理学奖。经发展, 1977 年研制成人体核磁共振断层扫描仪, 可得到人体软组织的清晰图像。¹

0 实验原理

0.1 核磁共振基本理论

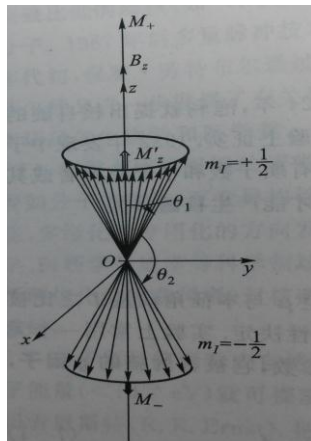


Fig-1 质子的核磁矩系统的矢量和

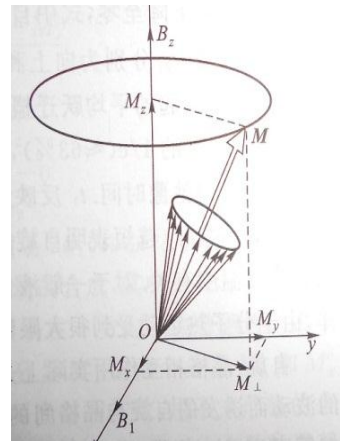


Fig-2 M 的运动

核磁共振的基本要求是原子核的自旋。只有当质子数和中子数至少一个是奇数时, 核自旋才不为零, 外场下才能发生核磁共振。如 Fig-1 所示, 质子的核自旋为 $\frac{1}{2}$, 在外场 B_z 下分裂为上下两个能级, 热平衡时, 各能级上的核自旋粒子数遵循玻尔兹曼统计分布, 定义 M 为单位体积内 N 个核磁矩的矢量和。若在垂直于 B_z 的平面上加一个圆频率为 ω_0 的射频磁场 B_1 , 使自旋体系处于非平衡态, 如图 Fig-2 所示, 此时, M 绕 B_1 进动, 横向分量 M_{\perp} 不为零, 可通过探测器测得其强度。当射频停止作用后, 核自旋系统将自动恢复到平衡态。¹

0.2 弛豫

射频停止作用后, 核自旋系统自动恢复平衡态的过程为弛豫。

0.2.1 纵向弛豫过程

¹ 作者简介: 陈才干, 复旦大学物理系 08 级本科生

² 辅导老师: 俞熹, 复旦大学物理实验中心副主任

纵向弛豫起因于自旋核与周围的分子（晶格）交换能量，将自旋的能量转变为晶格的热能。纵向弛豫时间 T_1 是指粒子数差上升到平衡值的 $1/e$ ， T_1 的大小与核的种类、样品的状态和温度有关，实验中使用的油则主要考虑分子的布朗运动的影响。

0.2.2 横向弛豫过程

横向弛豫起因于自旋核与相邻自旋核之间交换能量，自旋体系的总能量不变。对于液体，相互作用主要来自核自旋产生的局部磁场。横向弛豫时间 T_2 表征由于非平衡态进动相位相关产生的不为零的磁化强度的横向分量 M_{\perp} 恢复到平衡时相位无关（相位随即分布）所需要的特征时间。²

1 实验器材

NM2011 梯度放大器、NM2010 射频单元、核磁共振分析仪、计算机、样品（食用油（大豆油）、橄榄油、玉米油、芝麻油）

2 实验结果

2.1 纵向弛豫时间 T_1

2.1.1 反转恢复法³

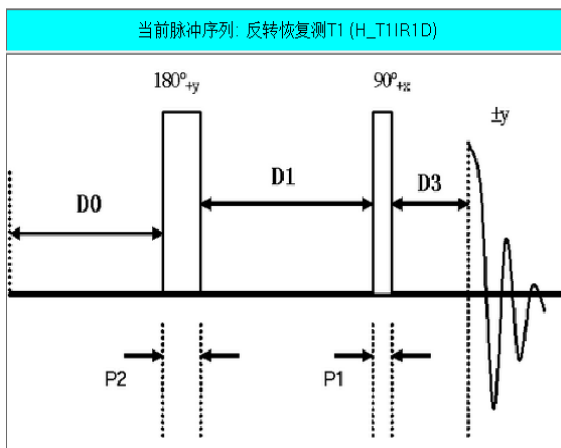


Fig-3 反转恢复法序列脉冲

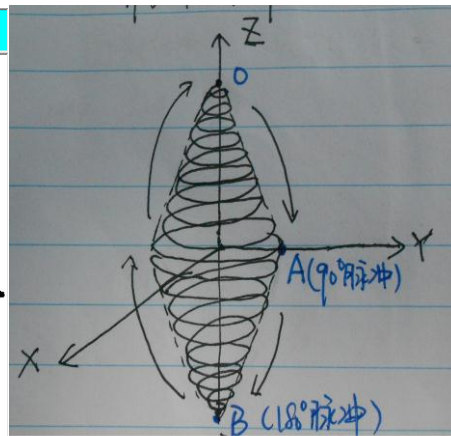
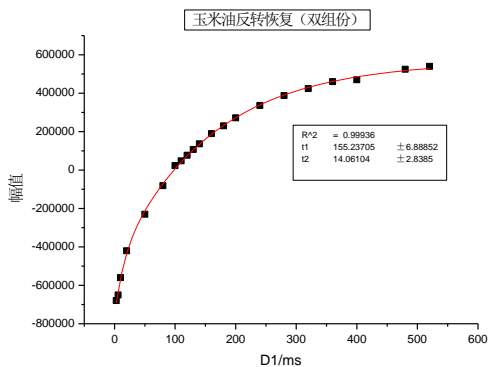
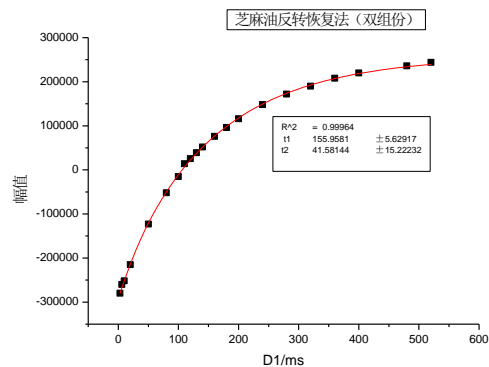


Fig-4 M 的偏转过程

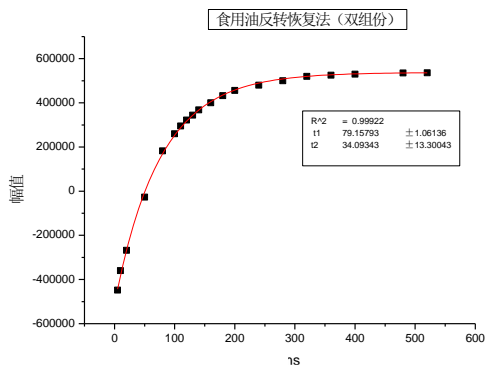
图中所示， 180° 脉冲使 M_z 从 Z 方向偏转到 $-Z$ 方向， 90° 脉冲使 M_z 从 Z 方向偏转到 XY 平面。再测得自由感应衰减信号 FID，其幅值与 M 的变化有指数衰减的变化规律。实验结果如下：



(a)

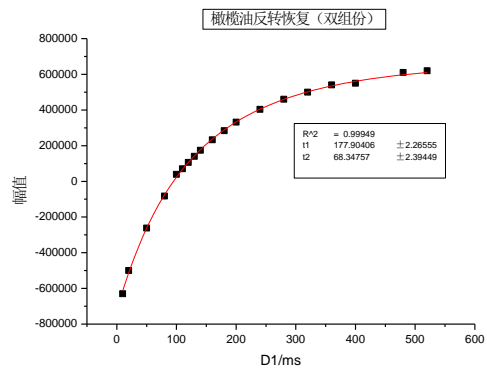


(b)



(c)

Fig-5 反转恢复法拟合曲线



(d)

- (a)为玉米油，用双组份拟合得到 $T_1=156.24\text{ms}$ ， $T_2=14.06\text{ms}$ 。
 (b)为芝麻油，用双组份拟合得到 $T_1=155.96\text{ms}$ ， $T_2=41.58\text{ms}$ 。
 (c)为大豆油，用双组份拟合得到 $T_1=79.16\text{ms}$ ， $T_2=34.09\text{ms}$ 。
 (d)为橄榄油，用双组份拟合得到 $T_1=177.90\text{ms}$ ， $T_2=68.35\text{ms}$ 。

2.1.2 饱和恢复法³

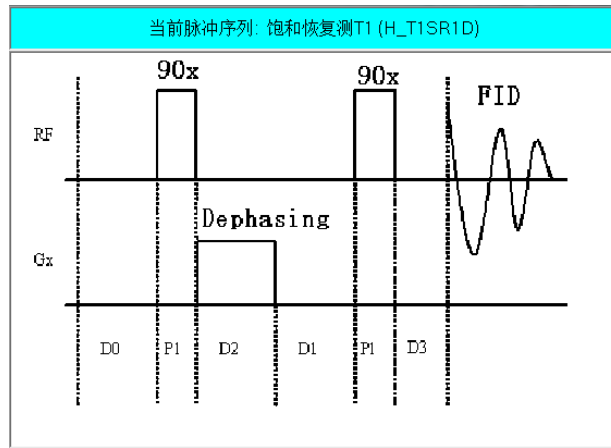
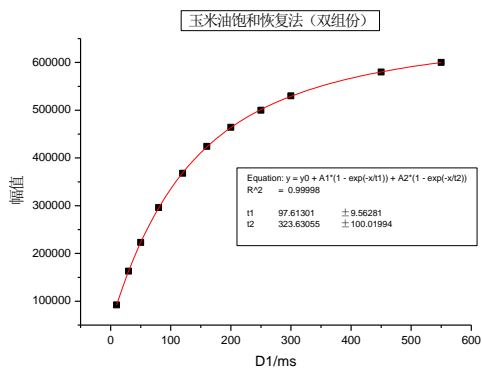
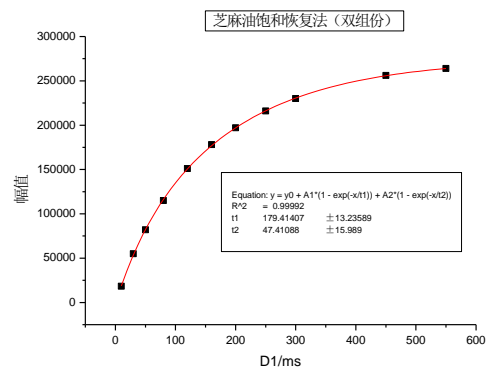


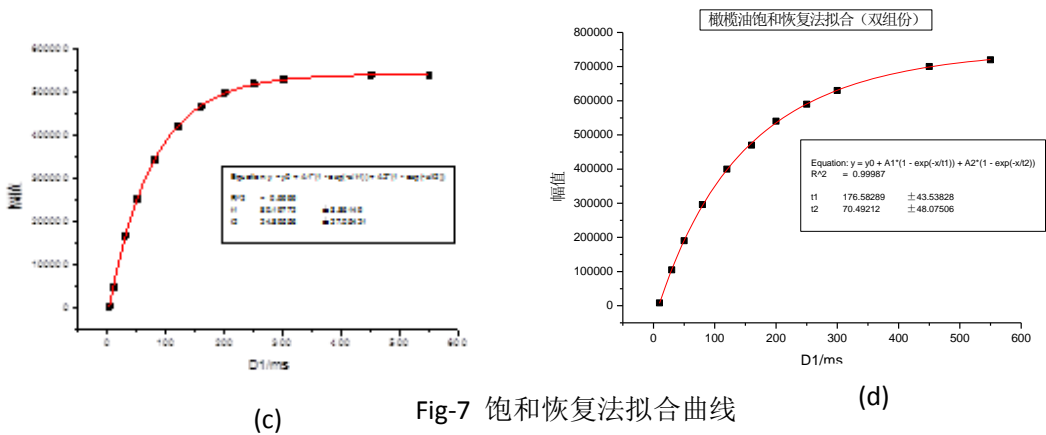
Fig-6 饱和和恢复序列



(a)



(b)



- (a)玉米油，用双组份拟合得到 $T_1=97.61\text{ms}$, $T_2=323.63\text{ms}$ 。
- (b)为芝麻油，用双组份拟合得到 $T_1=179.41\text{ms}$, $T_2=47.41\text{ms}$ 。
- (c)为大豆油，用双组份拟合得到 $T_1=80.19\text{ms}$, $T_2=24.90\text{ms}$ 。
- (d)为橄榄油，用双组份拟合得到 $T_1=176.58\text{ms}$, $T_2=70.49\text{ms}$ 。

查得，上述 4 种油主要成分都是油酸和亚油酸，四种油的油酸和亚油酸的占比不同。油酸只有一个双键，亚油酸有两个双键，根据分子轨道理论，亚油酸的转动要受到 π 键的阻碍，所以热运动较缓慢，即对应 T_1 较大。⁴

2.2 横向弛豫时间 T_2 (硬脉冲 CPMG 方法)³

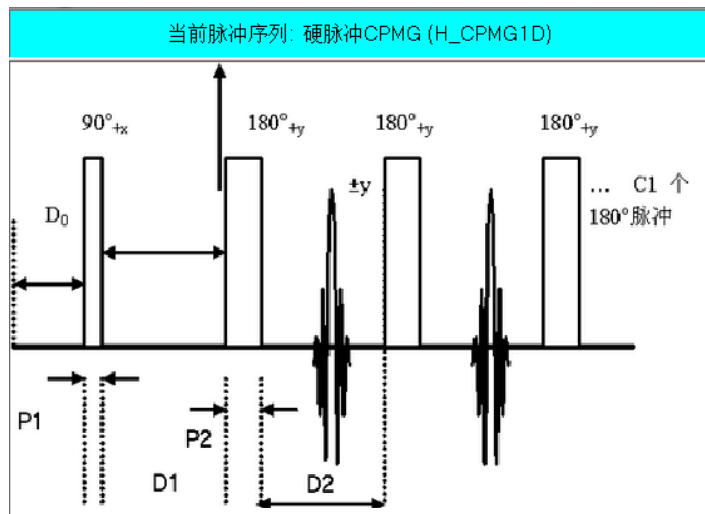
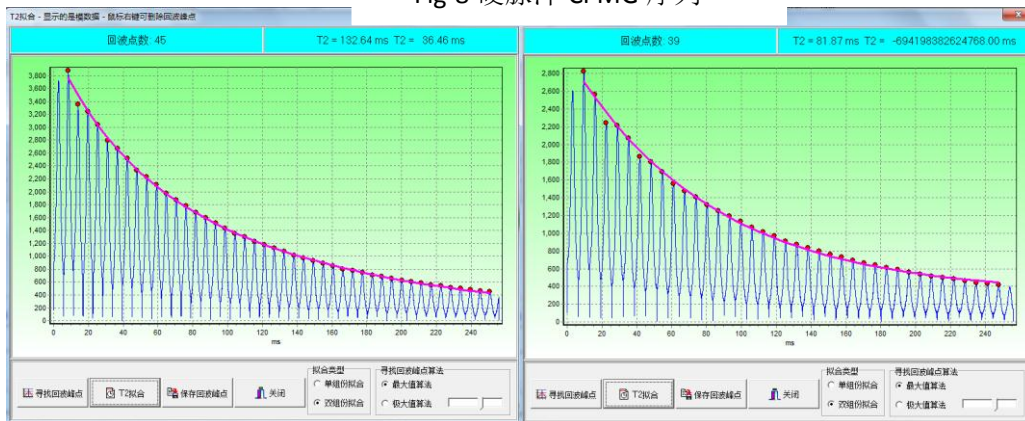
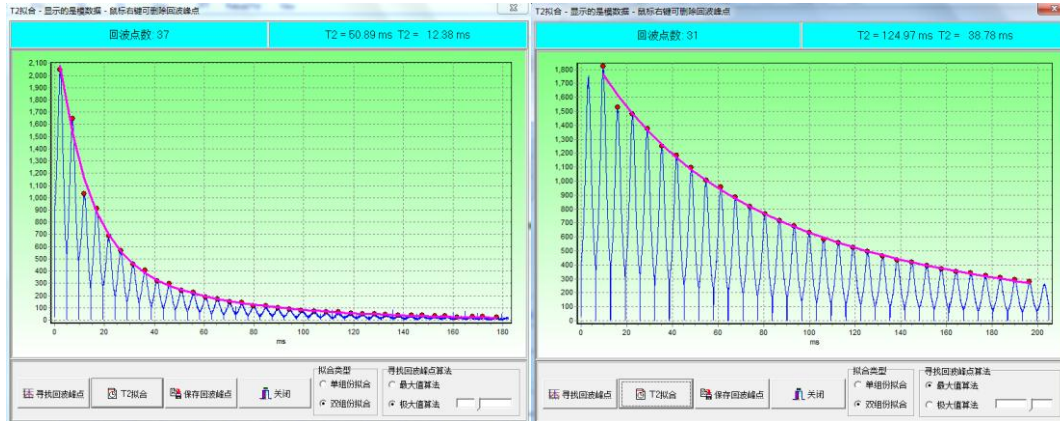


Fig-8 硬脉冲 CPMG 序列



(a)

(b)



(c) Fig-9 T_2 拟合曲线 (d)

(a)玉米油，用双组份拟合得到 $T_2=132.64\text{ms}$ ， $T_2=36.46\text{ms}$ 。

(b)为芝麻油，用双组份拟合得到 $T_2=81.87\text{ms}$ ， $T_2=-694198382624768\text{ms}$ 。

(c)为大豆油，用双组份拟合得到 $T_2=50.894\text{ms}$ ， $T_2=12.38\text{ms}$ 。

(d)为橄榄油，用双组份拟合得到 $T_2=124.97\text{ms}$ ， $T_2=38.78\text{ms}$ 。

T_2 拟合结果表明芝麻油两种组份的横向弛豫作用相当,对比每种样品的 T_2 和 T_1 可得到一般情况下, $T_1 > T_2$ 。弛豫时间与亚油酸和油酸的比例有关,亚油酸的比例越大,弛豫时间也越大。油酸和亚油酸的所占比差值越大,则双组份拟合得到的弛豫时间差值也越大。

饱和恢复法和反转恢复法的区别:

因为横向弛豫一般比纵向弛豫快得多,所以如 Fig-4 所示,饱和恢复法从 B 点附近开始采集信号,此时信号很弱,且可能有辐射阻尼的影响干扰采集,而反转恢复法从 A 点附近开始采集信号,所以反转恢复法比只是用于测量纵向弛豫时间的饱和恢复法精度更高。

3 总结

本实验通过脉冲核磁共振的波谱分析,通过观察自由感应衰减信号幅值的变化来了解磁化强度 M 的指数变化规律,测得四种油(玉米油、芝麻油、大豆油、橄榄油)的横向弛豫时间和纵向弛豫时间,得到对同一样品,纵向弛豫时间一般大于横向弛豫时间。对于油样品,弛豫时间与亚油酸和油酸的比例有关,亚油酸的比例越大,弛豫时间也越大。油酸和亚油酸的所占比差值越大,则双组份拟合得到的弛豫时间差值也越大。

4 致谢

感谢俞熹老师的热情指导,不断加深我对核磁共振实验的理解。感谢查帅同学在实验中的交流和帮助,感谢其他所有对核磁共振实验提供帮助的老师和同学。

¹ 《近代物理实验》(第二版),戴道宣主编,高等教育出版社

² 《NMR Spectroscopy》,Michael Hunger、Eike Brunner

³ 《核磁共振成像技术实验教程》,汪红志等编著,科学出版社

⁴ 《现代化学原理》,金若水等主编,高等教育出版社