

利用核磁共振测量芝麻的含油率

查帅

(复旦大学, 上海, 200433)

摘要: 传统的油籽含油率检测方法有着诸多弊端, 利用核磁共振技术可以简便快速的进行含油率测量实验, 因而被广泛使用。实验分别利用硬脉冲 FID 序列和硬脉冲回波序列测量黑白芝麻的含油率。实验证实, 由于芝麻中含有多种组份, 自由衰减信号并非完全由液态油脂产生。通过自旋回波信号进行测量可以有效消除其他组份的影响。

关键词: 核磁共振, 含油率, 自由衰减信号, 自旋回波

Measurement of Oil Content in Sesame by Pulsed NMR techniques

Abstract: Traditional methods for measuring oil content in oilseeds have several disadvantages. A new method is by NMR techniques. This has been widely used. This experiment used FID series and echo series to measure the oil content in sesame. Because there are several components in sesame, the FID signal is not all from oil in the sesame. Measurement by spin echo signal can eliminate the influence of other components effectively.

Key words: nuclear magnetic resonance, oil content, free induction decay, spin echo

0. 引言

传统检测油籽含油率的方法是基础是索氏抽提(萃取)技术, 需要使用有机溶剂和超临界流体。由于其过程复杂、耗时长、使用有机物危害环境等原因, 逐渐被核磁共振方法所替代。核磁共振方法直接以油籽液态有机物中的 H^1 核作为探针, 无需破坏样品, 且操作简便快速, 因而被人们广泛使用。实验证明, 此种方法具有良好的可重复性, 其误差主要来源于校准油定标的结果。通过自旋回波信号进行测量可以有效排除其他组份的影响。

1. 基本理论

1.1 核磁共振现象

自旋量子数 I 不为零的原子核具有自旋磁矩 μ 。在 z 方向上加外磁场 B_z , 自旋角动量在 z 方向上的投影分量 I_z 只能取相差为 1 的不连续值, 即 $I_z = -I, -I+1, \dots, I-1, I$, 即磁矩共有 $2I+1$ 种可能取向, 对应的 z 方向的磁矩 μ_z 为:

$$\mu_z = \gamma \hbar I_z \quad (1)$$

其中 γ 为核旋磁比。磁矩与磁场 B_z 之间相互作用能为:

$$E = -\mu_z B_z \quad (2)$$

因此自旋量子数为 I 的原子核放在静止磁场 B_z 中时, 能级分裂为 $2I+1$ 个子能级, 相邻能级之间的能级差为:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_z \quad (3)$$

自旋为 $1/2$ 的 H^1 核, 其能级分裂为 2 个子能级。热平衡条件下, 各能级上粒子数服从波尔兹曼分布, 下能级粒子数多于上能级粒子数。在垂直于外磁场方向施加射频电磁波, 当射频频率满足:

$$\omega = \gamma B_z \quad (4)$$

时, 下能级粒子可以吸收电磁波能量跃迁到上能级, 从而改变粒子的分布。

1.2 经典处理

核磁共振研究大量的自旋核的集合, 引入宏观磁化矢量 M :

$$M = \sum \mu \quad (5)$$

在无外磁场的条件下, 不同自旋核的磁矩取向杂乱无章, 宏观磁化强度为零。在静磁场中, 任一自旋磁矩方向只能平行或反平行于磁场方向, 宏观磁化矢量亦如此。

对置于外磁场中的自旋核系统, 沿垂直于外场方向施加频率 $\omega = \gamma B_z$ 的射频电磁场 B_1 , 宏观磁化矢量将以 B_1 为轴做章动。脉冲核磁共振中, 施加的射频脉冲使磁化矢量偏离 Z 方向一个角度 θ :

$$\theta = \gamma B_1 \tau \quad (6)$$

偏转角度取决于射频场强度 B_1 和脉冲宽度 τ 。 $\theta = 90^\circ$ 的射频脉冲称为 90° 脉冲, 同样可以定义 180° 脉冲。

1.3 弛豫

自旋核系统在受到射频激励后, 宏观磁化矢量失去平衡, Z 方向分量 M_z 减小, 同时出现横向磁化分量 M_{xy} 。射频停止后, 系统经历弛豫过程恢复到平衡态, 包括纵向和横向分量恢复过程, 宏观磁化矢量呈螺旋线的运动过程 (如图 1a 所示)。在系统外环绕一封闭线圈, 则将感生出微弱的电动势:

$$V(t) \propto M_0 \sin \theta \cos(\omega_0 t) e^{-t/T_2^*} \quad (7)$$

其中 T_2^* 为不均匀外场下的横向弛豫时间。依据式 (7), 核磁共振信号应该一个自由振荡衰减的信号 (FID), 如图 1b

所示。由于磁场的非均匀性引起的横向磁化分量的散相， T_2^* 往往远小于 T_2 ，若在第一个 90° 脉冲之后再施加 180° 脉冲，使横向分量重新聚集在一起，则会出现如图2所示的自旋回波信号。在实际实验中，信号先通过混频电路(起旋转坐标系的作用)，然后被采集到。当混频频率正好等于拉莫尔频率时，得到的是指数形式衰减的信号。

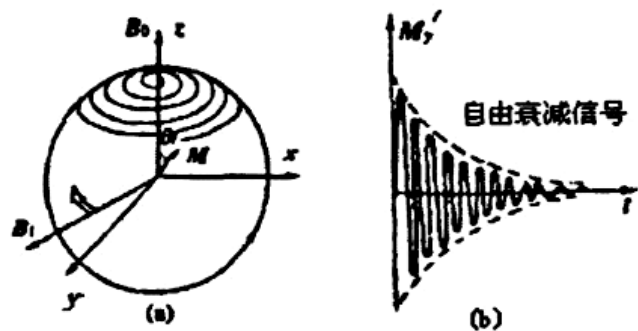


图 1 自由振荡衰减信号

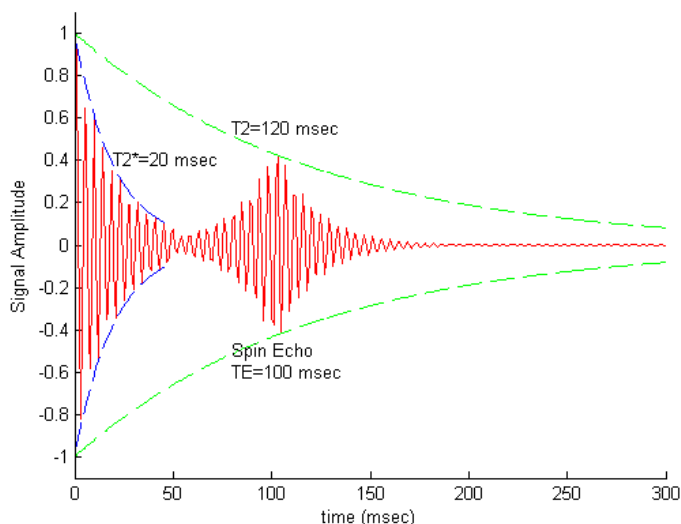


图 2 自旋回波信号

2. 实验方法

脉冲 NMR 法是利用油籽中液体有机物 H^1 核、在低分辨率脉冲核磁共振分析仪产生的核磁共振信号为测定依据，即 NMR 信号的大小与油籽中含油率成正比。利用已知质量的校准油为标样，测其 NMR 信号，做出定标曲线，然后在相同条件下测得已知质量的试样的 NMR 信号，两者比较即可求得试样的含油率。

3. 实验结果和数据分析

3.1 FID 信号测量结果

图 3 中 a、b 分别为校准油的定标结果和芝麻含油率的测量结果。标样油的质量分别为 0.63g、0.79g、1.05g、1.36g，信号值为自由衰减信号与横轴之间的面积，黑芝麻的质量为 1.00g，白芝麻的质量为 1.36g。依据实验原理，定标直线应该通过原点，表示样品为 0g 时没有信号，a 图中拟合

直线与纵轴交点偏离原点约 100，原因主要有三点：样品中存在杂质；样品上质量的测量不准确；部分油滴附着在试管壁上而未被检测到。因此，含油率测量的偏差部分来源于定标结果的好坏。b 图展示 12 次重复测量得到的含油率结果，其平均值和不确定度分别为：白芝麻 ($53.6 \pm 0.2\%$)，黑芝麻 ($50.0 \pm 0.2\%$)。结果与已知的白芝麻含油率高于黑芝麻的事实相符。数据点偏离平均线均不超过 0.4%，表明核磁共振实验具有良好的重复性。

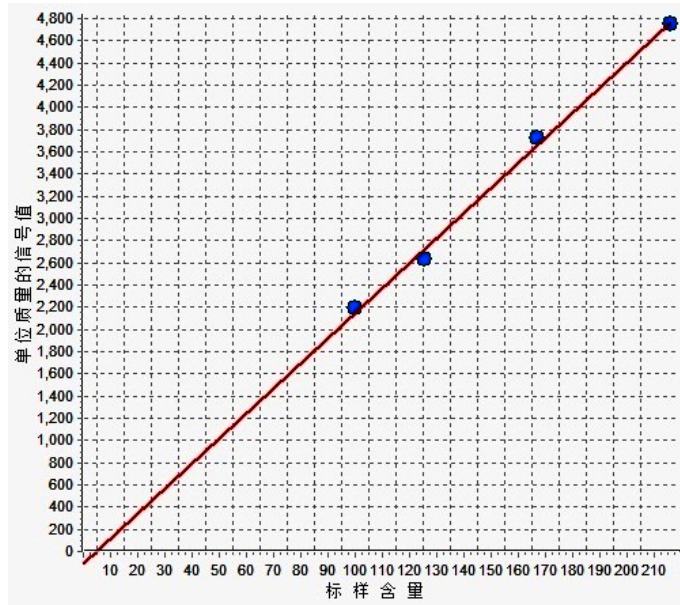


图 3 (a) 校准油定标曲线 (FID 信号下)

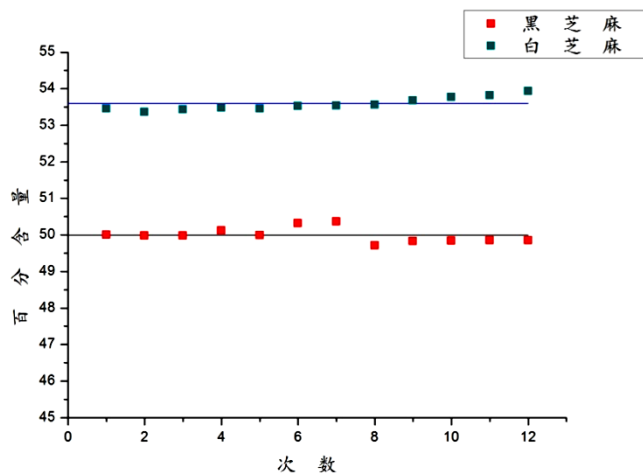


图 3 (b) 含油率测量结果 (FID 信号下)

然而，自由衰减信号表征的是样品中所有 H^1 核的信息，芝麻中其他组份同样可能对信号产生贡献。图 4 中 a、b 分别为校准油和芝麻在相同条件下的核磁共振信号，使用单一组分拟合公式：

$$M = M_0 \exp(-t/T_2^*) \quad (8)$$

分别进行拟合求 T_2^* 。结果显示，芝麻的 T_2^* 弛豫时间为 1.16ms (白)、1.27ms (黑)，小于标样芝麻油的 T_2^* (约为 1.80ms)。依据横向弛豫机制，相同分子具有相同的弛豫时间。此处，横向弛豫时间的不同表明芝麻的自由衰

减信号确实包含了其他组份的信息。

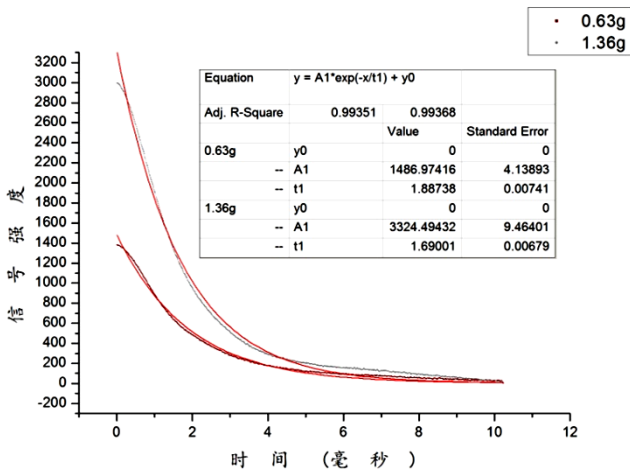


图 4 (a) 校准油信号拟合结果

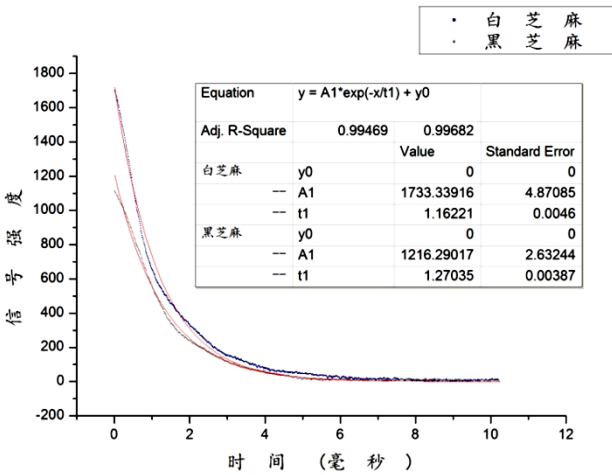


图 4 (b) 芝麻信号单组分拟合结果

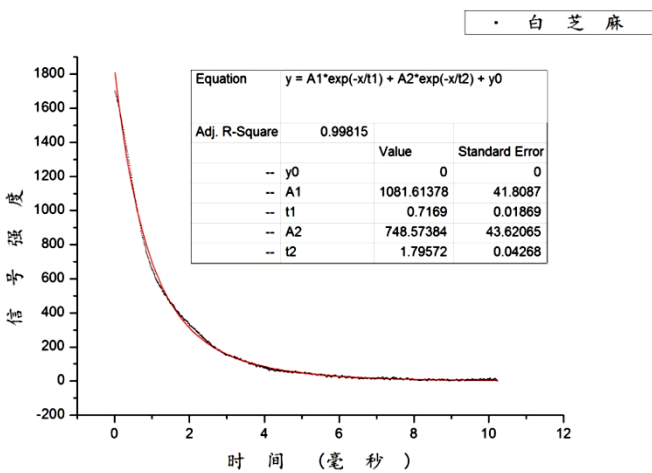


图 5 白芝麻 FID 信号 (双组分拟合)

芝麻的自由衰减信号可以使用多组份进行拟合, 以将其他组份信号排除。此处使用双组份拟合公式:

$$M = M_{10} \exp(-t/T_{21}^*) + M_{20} \exp(-t/T_{22}^*) \quad (9)$$

进行拟合。白芝麻的双组份拟合结果如图 5 所示, 两种组份的 T_2^* 分别为 0.72ms 和 1.80ms, 其中较大的 T_2^* 与标样油的 T_2^* 相同, 而另一组份则小很多。这进一步说明, 芝麻的中含有与校准油相同的组份, 同时其他横向弛豫时间较短的组份。根据拟合结果, 利用信号的初始幅度来估算芝麻中校准油的含量。图 5 中 T_2^* 为 1.80ms 组份的信号初始幅度为 748.6, 而 0.63g、1.36g 校准油信号此值为 1487、3324, 估算得到白芝麻中校准油含量为 0.31g, 百分含量约为 22.8%。

3.2 自旋回波信号测量结果

以上结果表明, 芝麻中液态油脂和其他组份的横向弛豫时间有较大的不同。因此自旋回波信号可以只显示弛豫时间较长的组份的贡献, 即待其他组份的横向磁化矢量恢复到平衡状态后施加 180° 射频脉冲, 使油脂横向磁化矢量重新聚集。实验中 90° 和 180° 脉冲之间的间隔时间为 10ms, 图 6 为实验结果, 含油率分别为: 白芝麻 ($43.6 \pm 0.3\%$), 黑芝麻 ($33.9 \pm 0.2\%$)。结果仍然有良好的可重复性。含油率结果比 FID 信号测量结果低, 表明自旋回波信号确实可以消除部分其他组份对信号的贡献。可以预见, 当脉冲间隔时间达到一定值时, 含油率测量结果不再随之改变, 此时的含油率结果最为精确。

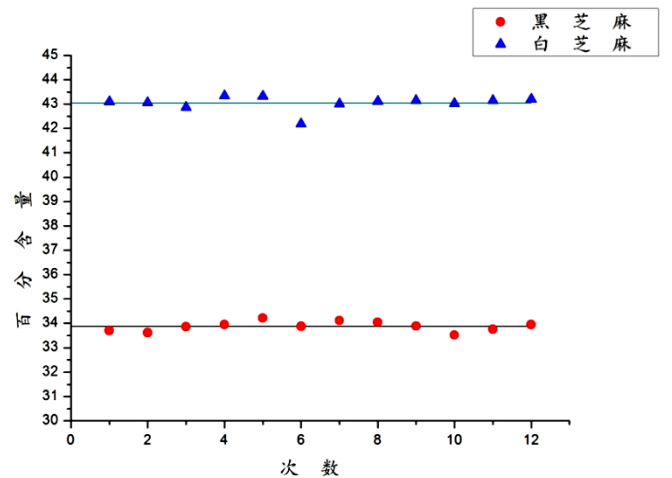


图 6 芝麻含油率测量结果 (自旋回波信号下)

4. 结论

核磁共振技术测量芝麻含有率操作简便快捷, 且结果有良好的可重复性, 是进行此方面分析的最佳手段。实验结果表明, 白芝麻含油率高于黑芝麻, 估算出白芝麻中校准油组份的百分含量为 22.8%。自旋回波的测量结果表明, 这种方法可以精确测量某一特定组份的含量。

5. 致谢

感谢俞熹老师在实验过程中耐心地为我们的讲解的一些实验原理以及数据采集的知识, 这些对完成实验有很大的帮助。

6. 参考文献

【1】《近代物理实验》，戴道宣，戴乐山主编，高等教育出版社；

【2】《核磁共振成像技术实验教程》，汪红志等编著，科学出版社；

【3】脉冲核磁共振实验自由衰减信号分析，罗湘南，湖南科技学院学报；

【4】核磁共振百科，www.nmrwiki.com；

【5】百度百科，芝麻，
<http://baike.baidu.com/view/36058.htm>。