

# 油料种子含油含水率的 CPMG 序列核磁共振测量

马彦宁 钱建强 回朝阳 杜云逸 陈梦实

(北京航空航天大学 物理科学与核能工程学院 北京 100191)

**摘要:** 油料种子含油含水率是衡量其品质的重要标准,核磁共振作为测量油料种子含油含水率的一种新方法,越来越受到重视.本文利用低场核磁共振教学实验仪,在没有已知含油含水率油料种子的情况下,提出了采用 CPMG 序列作为测量序列的新方法,并用该方法测量了油料种子的含油含水率,扩充并改良了脉冲核磁共振学生实验,可以让学生对于核磁共振的应用有更深刻的理解.

**关键词:** 低场核磁共振; CPMG 序列; 油料种子; 含油含水率

中图分类号: O 482.523

文献标识码: A

文章编号: 1000-0712(2018)07-0078-04

【DOI】10.16854/j.cnki.1000-0712.170518

油料种子的含油率是衡量其商用价值的重要标准.检测油料种子含油量的传统方法是萃取抽提检测技术,而萃取中需要使用有机溶剂和超临界流体,这些溶剂对于测试人员与生态环境存在着一定的损害.而且萃取抽提技术不能将种子中全部油分萃取出来,故精确度受到一定的影响.

油料种子内部的自由水,可以利用 103 °C 恒重法进行测量,但是此方法会破坏种子的内部结构,使种子失去发芽的能力.由于经过晾晒,油料种子内部水分大多以非自由水的形式存在.非自由水是种子的重要组成部分,其含量是评价油料种子质量的重要指标(本文中所述含水率均指非自由水含量).但是油料种子非自由水含量的测量鲜有工作涉及.

核磁共振法是新兴的含油含水率测量方法,因其准确度高、操作简便、测量快速、对被测样品无损伤,而受到重视<sup>[1]</sup>.低场脉冲核磁共振分析测量仪器采用价格低廉的钕铁硼永磁材料作为场源,降低背景场强均匀性要求,放弃对于化学位移的分辨,利用脉冲序列实现定量分析,具有快速、准确、无损的特点<sup>[2,3]</sup>.其在测量含油含水率方面的应用成为发展的热点.

现有的核磁共振测量种子含油含水率的方法普遍采用自由感应衰减(FID)序列作为脉冲序列.样品产生的 FID 信号被覆盖在 90°脉冲之中,故在测量含油量时需要在第一个 90°脉冲之后,经过等待时间后再增加一个 90°脉冲来去除固相成分与水分对于含油量的影响.本文采用自旋回波(CPMG)序

列进行测量,即用多个同方向的 180°脉冲产生自旋回波信号进行测量.这种方法避免了使用不同方向脉冲所引入的误差,减小了磁场不稳定对于实验的影响.再通过分析所测得的共振信号的样品反演谱,便可得到样品各组分弛豫时间.

通过对比 FID 序列与 CPMG 序列对于花生油共振信号反演峰的峰面积测量结果的标准差,可以对比磁场稳定性对于两种序列测量结果的影响.用两种序列分别测量 10 次反演峰面积,计算标准差  $\sigma$ ,得到的测试结果为: FID 序列的标准差为 25.618 2 a. u., CPMG 序列的标准差为 5.412 3 a. u..由实验数据可以看出磁场不稳定性对于 CPMG 序列的影响小于 FID 序列.

在脉冲核磁共振学生实验探究各序列的组成与应用的基础上,本文对于序列的应用进行了探究,丰富了学生实验内容.实验利用 CPMG 序列对油料种子含油含水率进行了测量,在不使用已知含油含水率油料种子作为标样的情况下,测量出了油料种子的含油含水率.

## 1 测量原理

### 1.1 脉冲核磁共振原理

磁矩不为零的原子核在静磁场中被磁化分裂出塞曼能级,若在垂直于静磁场  $B_0$  的方向上施加一射频磁场  $B_1$  (如图 1),当射频场的电磁波频率满足  $h\omega_0/2\pi$  正好等于塞曼能级间距  $\gamma hB_0/2\pi$  时,原子核

收稿日期: 2017-09-15; 修回日期: 2018-01-24

作者简介: 马彦宁(1996—)男,北京人,北京航空航天大学物理科学与核能工程学院 2014 级本科生.

通信作者: 钱建强, E-mail: qianjq@buaa.edu.cn

会从射频场吸收能量从低能态跃迁到高能态产生核磁共振现象,由此得出共振条件  $\omega_0 = \gamma B_0$ 。又由玻尔兹曼分布可知热平衡时处于低能态上的粒子数略多于处于高能态的粒子数,如果用射频场作用于微观粒子体系,发生共振时就会产生净吸收,这样就能够测量到核磁共振信号。当射频场为脉冲信号时,就产生了脉冲核磁共振,从而观察到磁化矢量衰减的信号。

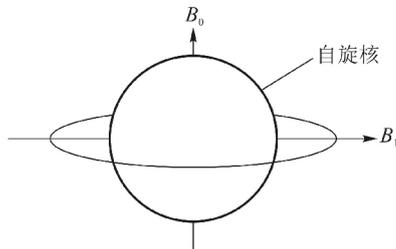


图 1 各磁场的施加位置图

## 1.2 CPMG 序列

CPMG 脉冲序列以自旋回波脉冲序列为基础,在  $(90^\circ)_x$  脉冲之后连续施加一系列等间隔偶数个  $(180^\circ)_y$  脉冲。该序列是由 Carr, Purcell, Meiboom, Gill 在 Hahn 回波测量序列的基础上发展起来的。该 CPMG 脉冲序列不仅消除了磁场不均匀性对  $T_2$  的影响,而且当间隔  $\tau$  取得非常小,可排除扩散对  $T_2$  测量的干扰。同时因为偶数个  $180^\circ$  脉冲有补偿不准确度的功能,该脉冲序列对  $180^\circ$  脉冲的不准确表现出不敏感<sup>[4]</sup>。故实验采用 CPMG 脉冲序列:

$(90^\circ)_x \rightarrow [\tau \rightarrow (180^\circ)_y \rightarrow \tau \rightarrow \text{echo}] \rightarrow \text{FID}$   
(echo 为多个  $180^\circ$  脉冲)<sup>[5]</sup> 作为测量序列来测量样品含油含水率。

样品内部存在着不同的成分,可以利用各成分弛豫时间不同的特点来加以区分。横向弛豫时间  $T_2$  主要取决于外部静磁场与分子内部的附加磁场的均匀性。在外部磁场稳定的情况下,  $T_2$  只与分子内部的磁场有关。这就使得我们可以用  $T_2$  来区分不同的物质。本实验使用 CPMG 序列来观测样品内部组分的分布情况。

## 1.3 含油含水率测量原理

通过实验发现样品内部各组分的存在状态决定了  $T_2$  弛豫时间的长短,其中固态最短,固液两态的物质次之,最长的是液态物质。不同弛豫时间下回波信号的强度与各组分的含量成正比,故可通过测量各弛豫时间下的回波信号强度来测量各组分含量。经过研究发现,油料作物种子主要由蛋白质、碳水

化合物、水分和油这 4 种成分组成,这些物质中都含有氢核,可以发生核磁共振。蛋白质和碳水化合物固态分子的横向弛豫时间相对于自由水和油而言短得多,而且对于回波信号的贡献微乎其微。油与非自由水的弛豫时间也不同,利用这种差别可用不同的弛豫时间检测非自由水与油信号<sup>[6,7]</sup>(由于种子内部几乎全部为非自由水,故可将非自由水含量看做种子的含水量)。将油的回波信号强度读出,回波信号强度与对应的物质的质量成正比,即可通过计算得知该物质的含量,再经过分析与处理即可得到含油率与含水率。

## 2 仪器与方法

### 2.1 测量仪器

本实验采用上海纽迈电子科技有限公司生产的 MR-Ijx-15 核磁共振成像技术教学实验仪,其线圈直径 15 mm,磁场强度 0.5 T,主频 21.3 MHz,可对磁体温度进行自动控制,得到稳定的数据。

仪器参数:  $RFD(90^\circ \text{ 射频至采集时间间隔}) = 0.080 \text{ ms}$ ,增益  $RG1 = 20 \text{ dB}$ ,数字增益  $DRG1 = 3$ , $SW( \text{接收机带宽}) = 100 \text{ kHz}$ , $TD( \text{信号采样点数}) = \text{最大值}$ , $TW( \text{重复采样等待时间}) = 2000 \text{ ms}$ 。CPMG 序列中  $TE( \text{回波时间}) = 0.325 \text{ ms}$ , $TE2 = 6.675 \text{ ms}$ 。

分析天平使用的是上海精科天平公司生产的 JA21002 型电子分析天平,精确到 0.01 g。

### 2.2 材料

本实验选取了大豆与花生油料种子作为实验对象。两种袋装种子均采购自本地超市,采购后密封避光室温保存。除此之外还采用了超市内购买的桶装压榨花生油、与桶装大豆油,采购后密封避光室温保存。

### 2.3 含油率测量方法

#### 2.3.1 定标

定标的目的是建立回波信号强度与含油率含水率对应关系,是准确测量的前提。由于没有已知含油率的种子,所以用油料种子所对应的纯油定标。称量 5 组质量分别为 1.00 g, 2.00 g, 3.00 g, 4.00 g, 5.00 g 的纯油作为标样并对其编号,将任一标样放入试管后插入样品槽中,打开含油含水量测量软件测量中心频率与  $90^\circ$  脉宽,并建立 CPMG 序列。开启定标动能,输入各标样相对含油率与质量,并依次将空试管与各标样放入样品槽中进行测量,得到定标曲线。若定标曲线线性度在 0.999 及以上,即可作为测量用标线。

#### 2.3.2 测量

测量样品质量后将样品放在试管中插入样品

槽,选用适当的定标曲线,输入样品质量,自动测得含水率.重复上述步骤,进行多次测量.

## 2.4 含水率测量方法

### 2.4.1 样品内部非自由水的弛豫时间检测

由于没有含水率已知的油料种子,故需先确定油料种子内部非自由水的弛豫时间,根据弛豫时间进行定标,才能准确测量.将待测样品放入测试用试管中,并将试管放入核磁共振分析仪样品槽中.选择 Q-FID 序列并设置好参数,操控软件进行 FID 单次采样,进行自动中心频率与 90° 脉宽寻找,检查信号强度与采样时间曲线.

检查信号强度与采样时间曲线无误后将序列切换为 Q-CPMG 序列.调整参数后进行累加采样,使用软件自带的多组分反演功能,反演 10 000 次后,得到反演结果曲线与各峰的参数(如图 2).

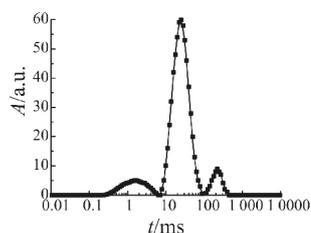


图2 反演结果曲线示例

### 2.4.2 标准溶液的配制与定标

观察反演峰曲线,10 ms 左右微弱的峰为试管等误差带来的杂质峰.找到 0 ~ 10 ms 弛豫时间内所存在的峰的顶点位置所对应的弛豫时间 T.

在实验中用不同浓度的硫酸铜( $\text{CuSO}_4$ )稀溶液代替纯净水可以调节氢核弛豫时间的大小,因此可用不同浓度的硫酸铜溶液来作为弛豫时间不同的标准溶液.在研究中发现硫酸铜溶液的浓度(溶液质量分数)  $C$  与其弛豫时间的倒数  $\frac{1}{T}$  有良好的线性关系,拟合得到的公式为

$$\frac{1}{T} = 0.06368C + 0.0013. \quad (1)$$

确定弛豫时间 T 后,根据公式可以算出所需的硫酸铜溶液浓度,按该浓度配制溶液进行弛豫时间测量,根据测量结果,设定调整硫酸铜浓度,最终得到标准溶液.称量 5 组质量分别为 1.00 g, 2.00 g, 3.00 g, 4.00 g, 5.00 g 硫酸铜溶液作为标样并对其编号,将任一标样放入试管后插入样品槽中,打开含水率测量软件,测量中心频率与 90° 脉宽,并建立 CPMG 序列.开启定标功能,输入各标样相对含

水率与质量,并依次将空试管与各标样放入样品槽中进行测量,得到定标曲线.若定标曲线线性度在 0.999 及以上,即可作为测量用标线.

通过观察反演曲线(核磁共振信号强度  $A$  与弛豫时间  $t$  的关系曲线)可以看到,大豆内部有明显的非自由水峰,其峰顶点位置为 0.572 ms(如图 3).配制 240 mmol/L 的硫酸铜溶液,再经过微调后最终得到的弛豫时间  $T = 0.575$  ms 的硫酸铜溶液作为标样进行定标,得到定标曲线.花生内部没有非自由水,只能通过 103 °C 恒重法进行自由水测量(如图 4).由于不同油料种子内部的非自由水的弛豫时间相近,故在本实验中,用大豆内部非自由水的弛豫时间来近似花生内部非自由水的弛豫时间,来进行定标.

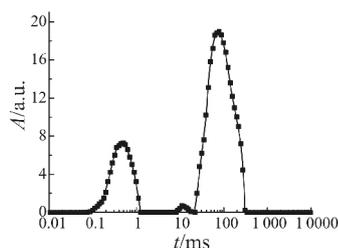


图3 大豆核磁共振信号强度与弛豫时间关系图

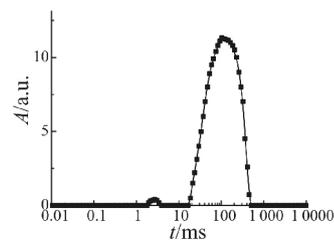


图4 花生核磁共振信号强度与弛豫时间关系图

### 2.4.3 测量

测量样品质量.将样品放在试管中插入样品槽,选用适当的定标曲线,输入样品质量,自动测得含水率.重复上述步骤,进行多次测量.

## 3 结果与分析

### 3.1 结果

经过测量,得到  $n$  次测量的大豆与花生含油与含水率值  $c$  的数据表,如表 1 所示.其中  $c_1$  为大豆含油率,  $c_2$  为大豆含水率,  $c_3$  为花生含油率,  $c_4$  为花生含水率.

经过多次测量,得到花生平均含油率为 47.301%,大豆平均含油率为 16.274%,均符合经验数据.

表1 花生核磁共振信号强度与弛豫时间关系图

$n$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
1	16.160	14.221	47.573	40.513
2	16.429	13.576	47.462	40.354
3	16.245	14.254	47.218	41.282
4	16.153	13.531	47.025	39.425
5	16.385	13.386	47.225	40.487

经反演峰测量发现,花生内部不存在非自由水,大豆内部非自由水含量较多.测量发现大豆平均含水率为13.794%,与经验值一致.花生的含水率测量值为40.412%,与经验值15%以下相差甚远.由于仪器的测量原理限制了其只能测量与标样弛豫时间相近的物质的含率,而花生内部并没有与标样弛豫时间对应的非自由水峰值,本实验采用的“利用大豆非自由水弛豫时间进行近似定标的方法”没有得到应有的“含水率测量值极低”的结果,说明这种近似方法在实验中存在一定的问题.在此推测是由于其非自由水含量极低,在仪器测量时,混入了其他信号干扰而导致测量结果错误.

### 3.2 分析

实验测量了花生与大豆两种油料种子的含油含水率.通过对比花生与大豆的反演峰分析发现,对于存在非自由水反演峰的种子可以用核磁共振法检测其含水率,而不存在非自由水反演峰的种子则不能用CPMG序列核磁共振法进行测量.

## 4 结论

本文提出了使用CPMG序列作为测量序列,进行油料种子含油含水率测量的方法,其中分别以纯油与硫酸铜溶液进行定标,解决了缺少已知含油含水率种子的问题.经过实验研究,使用此方法,可以较好地测

量油料种子花生与大豆的含油率,其中所测得的花生的平均含油率为47.301%,大豆平均含油率为16.274%.分析油料种子反演峰,得到其非自由水的弛豫时间,配制标准溶液定标后,可以测得大豆这一类含有非自由水的油料种子非自由水含有率.所测得的大豆平均含水率为13.794%.但对于花生这一类含水率较低的油料种子,采用所述实验方法并不能准确地测量出它们的含水率.相比于传统的测量方法,本方法测量时间短,所需材料简单,且不易受到磁场不稳定等因素的干扰,并且实验仪操作使用简便,如若能够应用在油料作物检测方面,将会有广泛的应用.

除了在油料种子检测方面的应用前景,本文的工作对于脉冲核磁共振学生实验是很好的补充.实验充分利用了教学仪器的功能,对于培养学生们对于实验的兴趣有很大的帮助,可以让学生们对于脉冲核磁共振的理解不止停留在对于序列的认识方面,还可以对其应用有更多的了解.

### 参考文献:

- [1] 张钟华,贺青,李正坤.核磁共振法快速测量大豆含油量[J].现代科学仪器,2006,(01):6-9.
- [2] 张一鸣,骆逸峰.低场脉冲核磁共振分析测量仪及其应用[J].现代科学仪器,2003,(02):52-54.
- [3] 梁春峰.脉冲核磁共振含油量测量仪[D].河北大学,2010.
- [4] 高君恒.基于CPMG和DE脉冲序列核磁共振流体识别方法研究[D].大庆石油学院,2010.
- [5] 徐玉书,许静,崔海峰,姜殿武.脉冲核磁共振油料种子含油量测定仪[J].电测与仪表,1989,(01):40-42.
- [6] 罗援朝.MCY-4脉冲核磁共振含油含水分析仪[J].中国油脂,2008,(04):78-79.
- [7] 徐玉书.利用核磁共振方法测定油料种子含油量[J].大豆科学,1990,(02):177-182.

## The NMR measuring of oil and moisture content of oil seeds based on the CPMG sequence

MA Yan-ning, QIAN Jian-qiang, HUI Zhao-yang, DU Yun-yi, CHEN Meng-shi

(School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** The oil and moisture content is an important standard to measure the quality of oil seeds. Nuclear magnetic resonance (NMR), as a new measurement, is more valued. Unknown oil and moisture content and using low field NMR experimental instrument, we put forward a new CPMG sequence measuring method. By using this method, it also measures the oil and moisture content of oil seeds. This paper expands and inspires NMR students' experiments. And students would have a more profound understanding for the application of nuclear magnetic resonance.

**Key words:** low-field NMR; CPMG sequence; oil seeds; oil and moisture content