

# 核磁共振成像技术在液-固-液界面接触角测量中的应用

沈元, 俞熹

(复旦大学物理系, 上海 200433)

**摘要:**介绍了利用核磁共振成像的办法获得一般光学方法难以得到的水-玻璃-油界面、水-玻璃-苯界面影像的实验工作, 并利用得到的图像拟合了其界面接触角的值. 实验中首次将核磁共振断面成像的办法应用到接触角影像分析中去, 并且作了从气-固-液接触角测量到液-固-液接触角测量的有益尝试.

**关键词:**核磁共振; 液-固-液; 加权成像; 接触角

**中图分类号:** O 59      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-0712(2010)05-0053-05

通常透明液体接触角的测量都是在光源背光后摄取液滴形态并处理边缘信息得到的, 其优点在于方法简单且测量不确定度小. 然而光学成像的方法无法测量两种互不相溶的透明液体与固体形成的三相接触角. 我们考虑使用自旋密度的图像信息来代替光学图像信息, 以达到这一测量目的.

## 1 实验原理与基本概念

### 1.1 接触角与接触角滞后现象

接触角的概念源自气-液-固三相界面, 气液和固液界面的夹角称为接触角 (contact angle)<sup>[1]</sup>. 如图1接触角  $\theta_c$  是3种表面张力  $\gamma_{SG}$ 、 $\gamma_{SL}$  与  $\gamma_{LG}$  的相对大小的度量, 并在平衡时有  $\gamma_{SC} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_c$ .

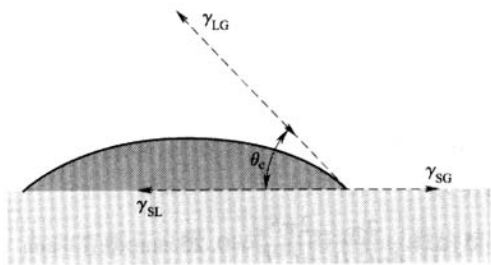


图1 一般接触角定义的示意图

当上述定义中的气体换为另一种不相溶液体的时候, 就形成了液<sub>1</sub>-固-液<sub>2</sub>接触角. 图2表示了油水界面上的固体颗粒形成的接触角, 其大小决定了可能形成乳状液的种类与稳定性, 这在油气开采运输方面有着重要的作用<sup>[2]</sup>.

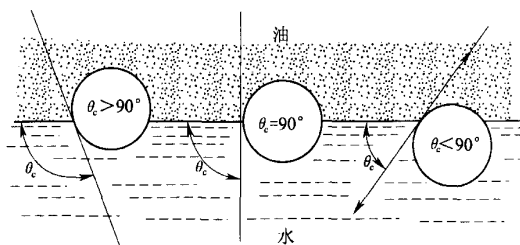


图2 水油界面上固体颗粒形成的3种不同大小的接触角

然而由于实际物体表面粗糙或被污染, 接触角的大小与其形成的方式有关, 这称为接触角的滞后现象<sup>[3]</sup>. 例如, Hg 在钢表面上前进时比后退时的接触角大 154°. 在这里我们约定液体 1 在固体表面前进并取代液体 2 时形成的接触角为前进角, 反之则为后退角.

### 1.2 核磁共振成像技术与接触角的测量

不同磁场梯度 ( $G_x, G_y, G_z$ ) 下的核磁共振信号可以反映核自旋的密度信息, 这是核磁共振成像的基本原理, 其数学基础是 Radon 在 1917 年创立的投影重建理论. 我们在实验中使用了上海纽迈电子科技有限公司生产的 NMI20-Analyst 脉冲核磁共振成像分析仪<sup>[4]</sup>. 借助其中的自旋回波脉冲序列与反转恢复脉冲序列可以实现对小体积液体样品的自旋密度成像, 自旋-晶格弛豫时间  $T_1$  加权成像, 自旋-自旋弛豫时间  $T_2$  加权成像等. 借助这些成像序列, 我们可以区分不同类型的核磁共振信号, 从而实现两种含氢液体在图像灰度上的分离并获得接触角的清晰影像<sup>[5]</sup>.

收稿日期: 2009-08-31; 修回日期: 2009-12-10

基金项目: 国家基础科学人才培养基金资助 (J0730310)

作者简介: 沈元 (1988—), 男, 浙江嘉兴人, 复旦大学物理系 2006 级本科生.

## 2 自旋回波序列与水油界面

### 2.1 实验设置

注意到水和油的质子密度有较大的差别,我们选择了自旋回波序列来对水-玻璃-油的界面进行质子密度成像.我们首先将玻璃试管与玻璃片洗净后高温烘干.如图 3 中,实验先用移液枪将葵花籽油滴入玻璃试管底部,再使水沿着玻璃试管均匀滴下(葵花籽油的密度与水相当,故试管中水可以浮在油层上).于是在试管壁上的三相界面形成了水对于油在玻璃上的前进角.再将玻璃片经过水相竖直地插入到油层中,玻璃片端的水三相界面形成了水对于油在玻璃上的后退角.制备好的样品如图 4 所示,这里要指出的是玻璃片插入的竖直与否是由最后成像的结果来判断的.

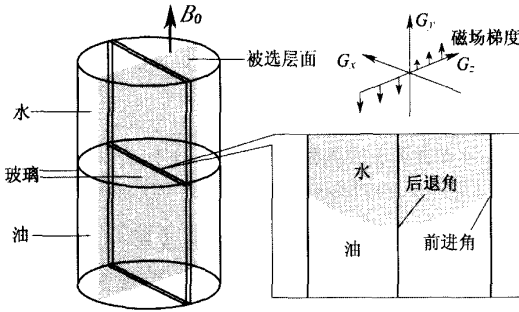


图 3 实验样品设置于圆柱形玻璃管中,右侧方形图展现出水-玻璃-油界面的细致关系.试管整体在实验中置于成像的线性梯度场内,如图中右上部所示.

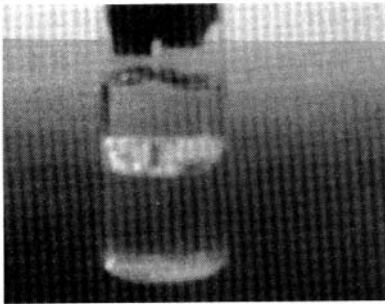


图 4 样品实物图

我们先介绍自旋回波序列的工作方式,并给出与最后结果空间分辨率相关参数意义的说明.如图 3 样品是放置于均匀主磁场  $B_0$  中,  $(G_x, G_y, G_z)$  是人为造成的对于主场  $B_0$  的线性梯度.梯度场施加的时间与采样时间的关系如图 5 所示.其中的选层梯度  $G_x$  使得样品中沿该梯度方向质子的 Larmor 频率产

生差异,于是只有图 3 中深色薄片层得以对激励脉冲产生响应.具体的层厚由激励脉冲强度与选层梯度强度共同决定,然而它具体的数值我们并不关心.在相位编码梯度与频率编码梯度的作用下,被激发片层中质子的空间位置通过梯度场与其共振频率发生了联系.关于自旋回波序列成像的分析学原理,请读者参看相关著作<sup>[6]</sup>.

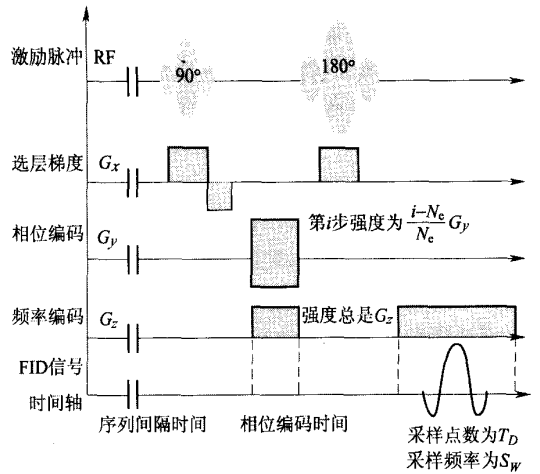


图 5 自旋回波序列时序图

如图 3,在我们的实验中,相位编码共进行  $N_c$  次每次编码时长为  $D_1$ ,采样点数为  $T_D$ ,采集频率为  $S_w$ ,每次编码一共累加次数为  $N_s$ ,成像时进行  $4N_c \times T_D$  步离散傅里叶变换.上述参数是决定所成图像空间分辨率与信噪比最关键的因素,其取值我们列在表 1 中,其中梯度场的大小用其最大值的百分比来表示.如果设 3 个梯度的最大值均为  $1 \text{ Gs/cm}$ ,则根据核磁共振成像的数学分析可知,得到图像的空间分辨率为

$$\Delta y \Delta z = \frac{2\pi}{4\gamma G_x D_1} \frac{2\pi S_w}{\gamma G_z T_D} = 0.25 \text{ mm} \times 0.23 \text{ mm} \quad (1)$$

其中  $\gamma$  为质子的旋磁比.

表 1 实验参数的选取

参数	意义	取值
$G_x$	选取垂直于玻璃片的液体片层	100%
$G_y$	相位编码梯度	60%
$G_z$	频率编码梯度	60%
$D_1$	相位编码时间	2 000 $\mu\text{s}$
$T_D$	信号采样点数	512
$S_w$	信号采样频率	60 kHz
$N_c$	相位编码步数	128
$N_s$	单次编码累加次数	512

为了得到所成图像的纵横缩放比例关系,还要

对上述的参数值设定进行定标. 实验是通过用一块已知尺寸的立方体塑料取代水油界面在相同条件下成像来完成的.

### 2.2 实验结果

由表 1 中参数得到的水油界面的图像如图 6 所示, 其中的图像是倒置的. 由于傅里叶变换的影响得到图像的各部分强度并不一致, 这两幅图中我们对左右两叶分别利用 NMI20-Analyst 脉冲核磁共振成像分析仪自带软件的 Window Level 功能将噪声滤去.

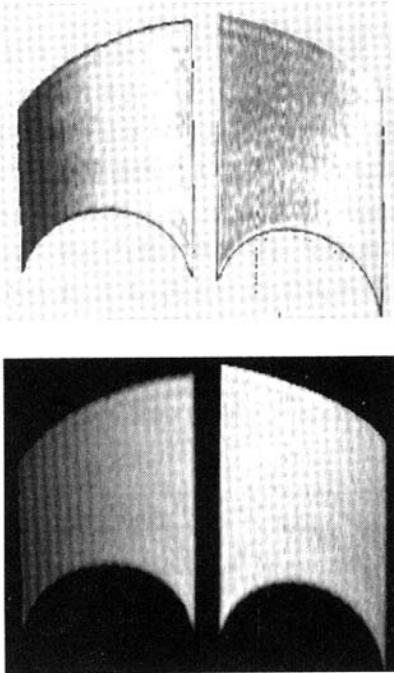


图 6 浮在葵花籽油上层的水层的核磁共振成像的伪彩图与灰度图(由于数据格式的原因, 图像是倒置的)

对此有两点说明. 首先, 由图中可以看出玻璃片是近乎垂直地插到油水界面中的. 而图中下部左右两侧的水-玻璃-空气的接触角因为信号强度较小在滤波时部分损失; 其次, 由于插入玻璃片影响了液体的流动, 两幅图的左右两叶液面高低不同, 这影响了图像的对称性. 我们将两叶图像移平后得图 7, 可以看出两者是对称的.

如前述为了确定纵横的缩放率, 我们对一个  $1.5\text{ cm} \times 0.874\text{ cm} \times 0.874\text{ cm}$  的聚四氟乙烯塑料工件在相同的条件下定标, 得到了图 8. 数出图中扣去方块的像素值就可以知晓成像的缩放率了, 实际上图 8 中的方形边界有一定的起伏. 尤其图像的上部是工件与试管底接触的位置, 水的信号较小. 这会引

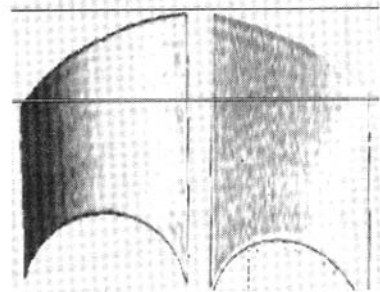


图 7 将左右两叶移平可以看出两者大致对称

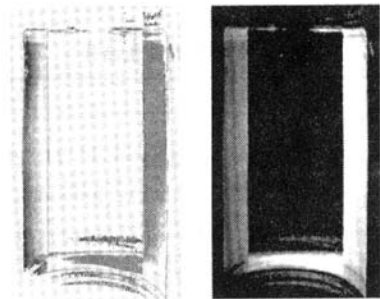


图 8 定标工件成像伪彩图与灰度图

入一定不确定度, 但我们略去这一不确定性而视平均值为准确值.

利用 Matlab 内建的 edge 函数可以找到水层成像结果的边界, 如图 9 所示. 为了求得接触角的值, 我们采用了最为简单易行的拟合求导<sup>[7]</sup>的办法处理边界. 如图 10 展示了左侧前进角, 其纵横比值已经由定标的结果所校正了. 利用 3 次多项式拟合后得到的第一阶导数值为  $0.92 \pm 0.01$ , 可以算得前进角的值为  $132.6^\circ \pm 0.3^\circ$ , 其中的不确定度仅仅是由拟合这一过程而引入, 实际值当然更大. 利用相同的方法我们计算感兴趣的全部 4 个接触角的值并列在表 2 中.

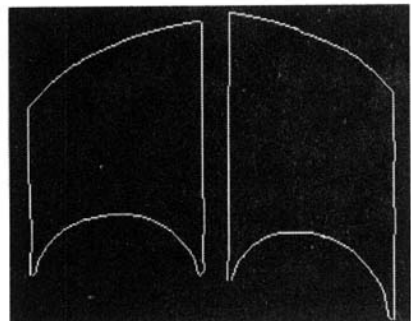


图 9 水层的边界

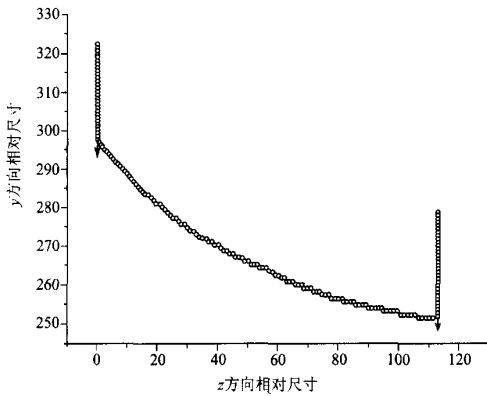


图10 左侧前进角的多项式拟合结果

表2 接触角的测量结果

接触角种类	接触角值/(°)	误差/(°)
左侧前进角	132.6	0.3
右侧前进角	132.3	0.5
左侧后退角	81.3	0.6
右侧后退角	80.6	0.1

### 3 反转恢复序列与水苯界面

#### 3.1 实验设置

水与苯的质子浓度相当,故无法利用自选密度区分两者的信号.为了区分水与苯,我们使用了反转恢复序列<sup>[8]</sup>对自旋-晶格弛豫时间 $T_1$ 加权成像.它是前面介绍的自旋回波序列的改进,两者从空间分辨率的角度来说是大体一致的.根据MRI动力学,我们知道当样品被反转恢复序列反复激励后其总的自旋磁矩强度 $S_{IR}(T_R, T_E, T_{IN})$ 可表为

$$S_{IR}(T_R, T_E, T_{IN}) \propto \left[ 1 - 2e^{-\frac{T_{IN}}{T_1}} + 2e^{-\frac{T_R - T_E}{T_1}} - e^{-\frac{T_R}{T_1}} \right] e^{-\frac{T_E}{T_2}} \quad (2)$$

式(2)中: $T_R$ 为序列重复时间, $T_E$ 为自旋回波时间, $T_{IN}$ 磁矩反向时间,3者可由实验设置. $T_1$ 为自旋-晶格弛豫时间, $T_2$ 为自旋-自旋弛豫时间.

我们用NMI20-Analyst脉冲核磁共振成像分析仪内建的序列实测了苯的 $T_1 = 3\ 554\ \text{ms}$ 、 $T_2 = 3\ 686\ \text{ms}$ .利用这两个值我们求解了式(2)的零点,希望得到一组使总的成像时间缩短的 $(T_R, T_E, T_{IN})$ 的组合,计算表明, $T_E$ 很短时 $(T_R, T_{IN}) = (604, 304)\ \text{ms}$ 是一组合理的取值.另外由于苯易于在室温下挥发,作为初步的尝试我们没有加入玻璃片而只测量了水对于苯在玻璃上的后退角.

#### 3.2 实验结果

得到的实验结果如图11所示,仍然可以观察到万方数据

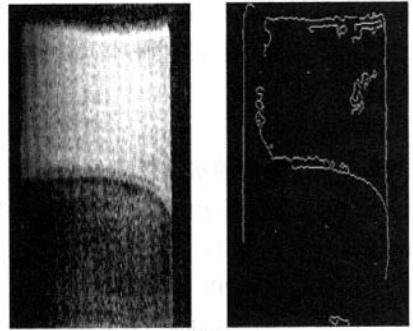


图11 水苯反转恢复序列成像灰度图和水层的边界

苯的信号.其中只有右侧的一个后退角是强度清晰可辨的.这是因为水的 $T_1$ 与苯的相差不大,我们在削弱苯信号的同时也将水的信号强度降了下来.因此,在图像灰度较弱的地方水的信息也不容易分辨了.

同样地,我们可以检测图像的边缘并在定标后得到水和苯界面信息.如在图12中,我们拟合求得了定标校正过的边界数据,结果表明后退角的值为 $34.3^\circ \pm 0.9^\circ$ .

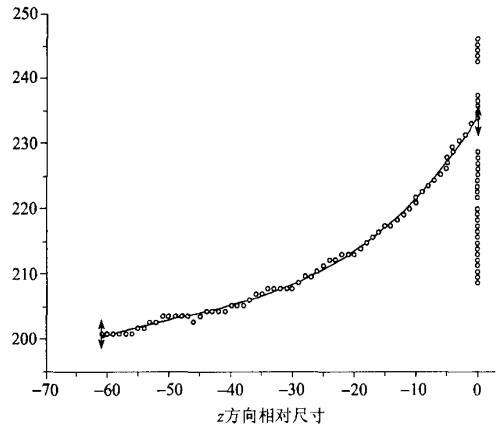


图12 右侧后退角的多项式拟合结果

### 4 结论

本实验利用了核磁共振成像的选层造影能力获得了一般光学方法所难以得到的液-固-液三相界面信息,实现了核磁共振技术与接触角影像分析技术的结合.由此,接触角度的测量得以从常规意义下的气-固-液三相界面推广出去并获得了较好的结果.借助自选密度成像, $T_1$ 、 $T_2$ 加权成像等办法,我们可以区分多种不同液体所形成界面,将其中某一个变得像空气一样透明.可以想见,扩散系数加权成像、化学位移成像等早已成熟的成像技术必可对此

提供更加广泛的应用空间.

### 参考文献:

- [1] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等.物理化学[M].4版.北京:高等教育出版社,1990:917.
- [2] 冯叔初,郭揆常,等.油气集输[M].东营:石油大学出版社,2006:193.
- [3] Souheng Wu. Polymer Interface and Adhesion [M]. New York: Dekker, 1982:15.
- [4] NMI20-Analyst 脉冲核磁共振成像分析仪[M],上海纽迈电子科技有限公司 <http://www.niumag.com/>
- [5] 祖栋林.核磁共振成像学[M].北京:高等教育出版社,2003:116.
- [6] Stark D D, Bradley W G. Magnetic Resonance Imaging [M]. St. Louis: Mosby, 1988:573-590.
- [7] 林志勇,王晓东,彭晓峰,等.外形分析-拟合求导法测接触角[J].工程热物理学报 2005,25(5):847.
- [8] 汪红志,张学龙,武杰,等.核磁共振成像技术实验教程[M].北京:科技出版社,2008:118.

## Application of MRI to measurements of liquid-solid-liquid contact angles

SHEN Yuan, YU Xi

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** This paper describes the measurements of the contact angles of water-glass-oil and water-glass-benzene which is hard with optical ways with nuclear magnetic resonance imaging technique. The result is curve-fitted and the angles are calculated by the Matlab. This is the first time that the measurement of contact angles with MRI is introduced, it may lead to further applications of liquid-solid-liquid and gas-solid-liquid contact angles measurements.

**Key words:** nuclear magnetic resonance imaging (MRI); liquid-solid-liquid; weighting imaging; contact angles

(上接 43 页)

- of scientific instruments, 2004, 75(9): 2787-2809.
- [2] Riske H. The Fokker-Planck equation (methods of solution and application) [M]. New York: Springer-Verlag, 1984:7-35.
- [3] Florin E L, Pralle A, Stelzer E H K, ed al. Photonic force microscope calibration by thermal noise analysis [J]. Appl Phys A, 1998, 66(1): S75-78.

## Solving thermal dynamic distribution for a cell in optical trap by the concept of excursion and diffusion

YU You-li, LIU Dan-dong, ZHANG Xiao-lin

(School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China)

**Abstract:** A dynamical method based on the concept of excursion and diffusion is used to solve the probability density distribution for a cell driven by a thermal noise in an optical trap. The result shows that the cell obeys the Boltzmann distribution, which is available for the force calibration of commonly shape or anisotropic bio-cells.

**Key words:** optical trap force; Boltzmann distribution; cell; excursion; diffusion

# 核磁共振成像技术在液-固-液界面接触角测量中的应用

作者: 沈元, 俞熹, SHEN Yuan, YU Xi  
作者单位: 复旦大学物理系, 上海, 200433  
刊名: 大学物理   
英文刊名: COLLEGE PHYSICS  
年, 卷(期): 2010, 29(5)

## 参考文献(8条)

1. 傅献彩;沈文霞;姚天扬 物理化学 1990
2. 冯叔初;郭揆常 油气集输 2006
3. Souheng Wu Polymer Interface and Adhesion 1982
4. NMI20-Analyst脉冲核磁共振成像分析仪
5. 俎栋林 核磁共振成像学 2003
6. Stark D D;Bradley W G Magnetic Resonance Imaging 1988
7. 林志勇;王晓东;彭晓峰 外形分析-拟合求导法测接触角[期刊论文]-工程热物理学报 2005(05)
8. 汪红志;张学龙;武杰 核磁共振成像技术实验教程 2008

## 本文读者也读过(10条)

1. 王钦福. 赵风铃. 张瑞泉 接触角测量的新方法[期刊论文]-油气田地面工程2001, 20(5)
2. 朱红. 马铁华. ZHU Hong. MA Tie-hua 水银与固体电介质表面的接触角测量方法研究[期刊论文]-科技情报开发与经济2005, 15(9)
3. 周常新. 范利臻. 袁希钢. 曾爱武. 余国琮. Mohammad Ali Kalbassi. ZHOU Changxin. FAN Liting. YUAN Xigang. ZENG Aiwu. YU Guocong. Mohammad Ali Kalbassi 乙醇及正丙醇水溶液与金属表面接触角测量[期刊论文]-化工进展 2007, 26(z1)
4. 周常新. 范利臻. 袁希钢. 曾爱武. 余国琮. Mohammad Ali Kalbassi 乙醇及正丙醇水溶液与金属表面接触角测量[会议论文]-2007
5. 林志勇. 王晓东. 彭晓峰 外形分析-拟合求导法测接触角[会议论文]-2004
6. 许岗. 杨觉明. 陈平 疏水复合薄膜接触角的测定[期刊论文]-西安工业学院学报2004, 24(1)
7. 林志勇. 王晓东. 彭晓峰. LIN Zhi-Yong. WANG Xiao-Dong. PENG Xiao-Feng 外形分析-拟合求导法测接触角[期刊论文]-工程热物理学报2005, 26(5)
8. 丁晓峰. 管蓉. 陈沛智. DING Xiao-feng. GUAN Rong. CHEN Pei-zhi 接触角测量技术的最新进展[期刊论文]-理化检验-物理分册2008, 44(2)
9. 丁晓峰. 陈沛智. 管蓉 接触角测量技术的应用[期刊论文]-分析实验室2008, 27(z1)
10. 臧红霞. Zang Hongxia 接触角的测量方法与发展[期刊论文]-福建分析测试2006, 15(2)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_dxwl201005018.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_dxwl201005018.aspx)