

УДК 539.143.43

ББК 22.38

Б-71

*Блягоз Асет Ибрагимовна, кандидат технических наук, заведующая кафедрой общей и неорганической химии Майкопского государственного технологического университета, т.: (88772)523684.*

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВ**  
(рецензирована)

*В данной статье представлены результаты исследований спектроскопии метода ядерного магнитного резонанса. Изучены ядерно-магнитные релаксационные характеристики протонов триацилглицеринов льняного масла. Экспериментально подтверждена целесообразность применения метода ядерного магнитного резонанса для исследования химического состава веществ.*

*Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, протон, ядерный спин, спектроскопия, спин-спиновая релаксация, спин-спиновая система, ядерно-магнитные релаксационные характеристики, триацилглицерины.*

*Blyagoz Aset Ibragimovna, Candidate Of Technical Sciences, Head of the Department of general and inorganic chemistry, Maikop State Technological University, tel.: (8772) 523684*

**APPLICATION OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE TO THE STUDY OF CHEMICAL  
COMPOSITION OF SUBSTANCES**

*This article presents the results of spectroscopic method of nuclear magnetic resonance. The nuclear magnetic relaxation characteristics of protons of thriacilglicerine of linseed oil have been studied. The feasibility of the method of nuclear magnetic resonance to the study of the chemical composition of substances has been experimentally confirmed.*

*Keywords: nuclear magnetic resonance, proton nuclear spin, spectroscopy, spin-spin relaxation, spin-spin system, the nuclear magnetic relaxation characteristics, thriacilglicerines.*

В химических исследованиях и анализе широко используются спектроскопические методы. В любом спектроскопическом методе на образец вещества направляют соответствующее излучение. Различные химические вещества по-разному поглощают излучение в зависимости от их атомно-молекулярного строения. Это позволяет делать выводы об особенностях химического строения исследуемого вещества на основе анализа его спектра.

Для получения сведений о структуре соединений в настоящее время чаще всего используют спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Со времени его открытия в 1945 году метод ядерного магнитного резонанса занял исключительно важное место в экспериментальной химии, физикохимии, биологии, материаловедении и других разделах науки и техники. Метод ЯМР в настоящее время вооружен мощной экспериментальной техникой, базирующейся на новейших достижениях физики и электроники, и успешно применяется для решения наиболее сложных структурных и кинетических задач в химии. Вместе с тем он обладает немалыми возможностями для решения задач количественного анализа состава сложных, в том числе гетерогенных, систем. Развитие этого направления связано, прежде всего, с появлением импульсной техники ядерного магнитного резонанса.

Методика ЯМР основана на использовании магнитных свойств атомных ядер. Протоны и нейтроны, входящие в состав ядра атома, представляют собой крохотные магнетики. В некоторых ядрах их магнитные свойства взаимно компенсируются, но в других ядрах они компенсируются не полностью и у ядра сохраняется остаточный магнетизм. Это свойство магнитных ядер называется ядерным спином. Например, у ядер атомов  $C^{12}$  и  $O^{16}$  массовое число  $A$  и заряд  $z$  четные, поэтому не имеют результирующего ядерного спина. Такие ядра не дают сигналов ядерного магнитного резонанса. В отличие от них ядра атомов  $H^1$ ,  $C^{13}$ ,  $F^{19}$ ,  $P^{31}$ ,  $N^{15}$  имеют ядерный спин, равный  $\pm 1/2$ , и вещества, в состав которых входят эти атомы, можно исследовать с помощью спектроскопии ЯМР.

Наиболее удобными для исследования методом ЯМР являются ядра атома водорода (протоны). Разновидность спектроскопии ЯМР, в которой изучаются магнитные свойства протонов, называется спектроскопией протонного магнитного резонанса (ПМР или ЯМР  $^1\text{H}$ ) [1].

Целью данной работы является изучение спектроскопии метода ядерного (протонного) магнитного резонанса для исследования химического состава веществ. В качестве исследуемых веществ рассмотрены образцы льняных масел, отличающиеся по жирнокислотному составу триацилглицерина, а именно по массовой доле линоленовой, линолевой и олеиновой кислот.

При помещении образца вещества в магнитное поле содержащиеся в веществе протоны взаимодействуют с внешним магнитным полем. Они могут ориентироваться в направлении поля или в противоположном направлении. Эти два состояния характеризуются различными энергиями. Протон может переходить из одного состояния в другое, поглощая либо испуская энергию. Даже в очень сильных магнитных полях соответствующие разности энергии оказываются очень малыми. Поэтому поглощение энергии происходит в области сравнительно низких частот, а именно в радиочастотной области электромагнитного спектра. В нашем случае частота излучений составляла 5,0 МГц. Частоты поглощения для протонов и других магнитных ядер пропорциональны силе магнита, который используется в приборе. Для того чтобы получить спектр ЯМР, необходимо варьировать напряженность магнитного поля или частоту источника радиоволнового излучения. В любом случае получается одинаковый спектр. Мы использовали прибор, в котором под действием постоянного магнитного поля изменяли частоту излучений.

Различные по природе ядра обладают различными резонансными частотами. Поэтому прибор имеет один источник радиочастоты для записи протонных спектров и другие источники частот для записи спектров других магнитных ядер. Следовательно, запись протонного спектра не обнаруживает поглощения, обусловленного ядрами других элементов, например углерода или кислорода.

Для сравнительной характеристики массовые доли основных жирных кислот в льняных маслах были определены двумя методами: методом газожидкостной хроматографии и методом ЯМР. Данные, полученные при исследовании льняных масел методом газожидкостной хроматографии, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Массовые доли основных жирных кислот в исследуемых образцах льняных масел

Массовая доля жирных кислот в триацилглицеринах, % к общей сумме	Значение показателя
линоленовая	10,0-70,0
линолевая	5,0-55,0
олеиновая	10,0-40,0
сумма насыщенных кислот	10,0-15,0

Из приведенных данных видно, что в исследуемых образцах льняных масел наблюдается значительный диапазон колебаний массовых долей линоленовой, линолевой и олеиновой кислот.

Далее льняные масла исследовали методом ЯМР. Исследования проводили с использованием импульсного метода Кара-Парселла-Мейбума-Гилла на ЯМР-анализаторе с управлением и обработкой результатов на базе персонального компьютера [2].

Для анализа данных в экспериментах импульсного ЯМР был использован метод обработки сигналов ядерно-магнитной релаксации, разработанный во ВНИИ масличных культур им. В.С. Пустовойта. Этот подход к анализу экспериментальных данных, полученных методом ЯМР, позволяет с достаточной достоверностью описать сигналы спинового эха и связать параметры полученной модели с рядом параметров, характеризующих химический состав исследуемых объектов [3].

Необходимо было учитывать, что процесс релаксации является многофазным, так как это было ранее установлено в работах С.М. Прудникова [4].

Для описания процесса спин-спиновой релаксации в триацилглицеринах льняного масла было использовано уравнение:

$$f(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right) + C$$

где  $A_i$  – начальная амплитуда сигналов ЯМР  $i$ -компоненты, отн.ед.;  $T_{2i}$  – время спин-спиновой релаксации  $i$ -компоненты, мс;  $C$  – количество компонент в составе спин-спиновой системы;  $t$  – время в момент измерения значений текущих амплитуд сигналов ЯМР, мс.

Указанное уравнение было использовано нами, учитывая тот факт, что огибающая сигналов спинового эха протонов масла в логарифмическом масштабе имеет нелинейный характер, т.е. она является суперпозицией нескольких компонент, а процесс релаксации – многофазным [4].

С целью подтверждения сложности процесса релаксации протонов триацилглицеринов льняного масла исследовали влияние температуры на изменение ядерно-магнитных релаксационных характеристик.

Минимальные значения суммы квадратов разности между экспериментальными и модельными данными при температуре образцов 10°C и 15°C были получены для трехэкспоненциальной функции, а для температур 23°C, 30°C и 40°C минимум соответствовал двухэкспоненциальной функции. Можно предположить, что для всех исследуемых образцов протоны триацилглицеринов масла образуют две или три (в зависимости от температуры) компоненты с различными временами  $T_{2i}$ .

Диапазоны значений времен спин-спиновой релаксации и амплитуд сигналов ЯМР отдельных экспоненциальных компонент протонов льняного масла при различных температурах приведены в таблице 2.

Из данных таблицы видно, что времена спин-спиновой релаксации протонов первой и второй компонент увеличиваются с повышением температуры, а время спин-спиновой релаксации протонов триацилглицеринов третьей компоненты практически не изменяется при температурах 10°C и 15°C. Следует отметить, что при температуре выше 15°C наблюдаются сигналы ЯМР протонов триацилглицеринов только первой и второй компонент, т.е. третья компонента отсутствует.

Таблица 2 - Влияние температуры на изменение значений ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов триацилглицеринов льняного масла (массовая доля линоленовой кислоты 54,9%)

Температура, °C	Номер компоненты	Диапазон измерения	
		времени спин-спиновой релаксации $T_{2i}$ , мс	амплитуды сигналов $A_i$ , %
10	1	175	40
	2	45	55
	3	3	5
15	1	185	42
	2	49	54
	3	2	3
23	1	230	52
	2	60	48
	3	0	0
30	1	260	55
	2	70	47
	3	0	0
40	1	295	59
	2	80	41
	3	0	0

Величина амплитуды сигналов ЯМР первой компоненты увеличивается с ростом температуры от 10°C до 40°C; значение амплитуды сигналов ЯМР протонов второй компоненты существенно снижается при температуре 40°C по сравнению с этими показателями при температурах 10, 15 и 23°C, а величина амплитуды сигналов ЯМР третьей компоненты протонов при температурах 10°C и 15°C снижается незначительно. Следует отметить, что при температурах выше 15°C третья компонента отсутствует, т.е. в указанном интервале температур отсутствуют ассоциаты триацилглицеринов высоких порядков.

Таким образом, установлено, что молекулы триацилглицеринов льняного масла находятся в трех структурных состояниях: 1) в виде индивидуальных молекул, которым соответствуют протоны триацилглицеринов первой компоненты масла; 2) в виде ассоциатов молекул низких порядков, которым соответствуют протоны триацилглицеринов второй компоненты масла; 3) в виде ассоциатов молекул более высоких порядков, которым соответствуют протоны триацилглицеринов третьей компоненты масла.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод: чем ниже степень связанности триацилглицеринов в исследуемых объектах, тем выше время релаксации протонов. Это связано с тем, что с уменьшением степени связанности молекул увеличивается их подвижность, следовательно, повышается время релаксации протонов.

Известно, что для описания ядерно-магнитных релаксационных характеристик протонов сложных систем можно использовать, так называемое, средневзвешенное значение времени спин-спиновой релаксации протонов  $T_{2cb}$ , которое является интегральной характеристикой многофазной спиновой системы [4].

Для протонов триацилглицеринов значение  $T_{2cb}$  можно найти из уравнения:

$$1/T_{2cb} = A_1 / (100 \cdot T_{21}) + A_2 / (100 \cdot T_{22}) + A_3 / (100 \cdot T_{23}),$$

где  $A_1, A_2, A_3$  – начальные амплитуды сигналов ЯМР протонов компонент;  $T_{21}, T_{22}, T_{23}$  – времена спин-спиновой релаксации протонов компонент; 1-, 2-, 3 – компоненты триацилглицеринов льняного масла.

Установлено, что самое высокое значение коэффициента корреляции (0,997) при линейной аппроксимации наблюдается для зависимости средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов ( $T_{2cb}$ ) от массовой доли линоленовой кислоты в триацилглицеринах льняного масла при температуре 23°C.

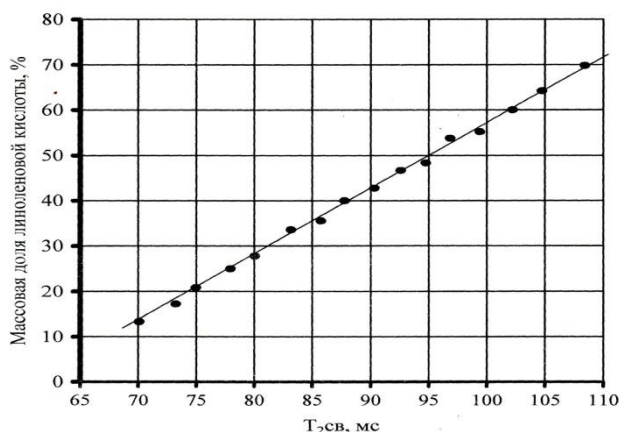
Зависимость средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации  $T_{2cb}$  протонов триацилглицеринов льняного масла имеет линейный характер в широком диапазоне массовой доли линоленовой кислоты и является оптимальным аналитическим параметром для определения ее массовой доли в льняном масле.

На рисунке 1 приведена зависимость массовой доли линоленовой кислоты от средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов триацилглицеринов льняного масла при температуре 23°C.

Зависимость средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов триацилглицеринов льняного масла от массовой доли линоленовой кислоты описывается линейным уравнением (коэффициент корреляции 0,997), по которому рассчитывается массовая доля линоленовой кислоты в процентах:  $P_{л} = 1,350 \cdot T_{2cb} - 80,0$ .

Таким образом, метод ЯМР позволяет определить массовую долю линоленовой кислоты в льняном масле по значению аналитического параметра – средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации протонов  $T_{2cb}$ . По значениям ядерно-магнитных релаксационных характеристик метод ЯМР позволяет установить процентное содержание основных жирных кислот в льняных маслах.

Проведенные исследования показывают, что на основании спектроскопии метода ЯМР возможно определение химического состава веществ.



*Рис. 1. Зависимость массовой доли линоленовой кислоты в льняном масле от средневзвешенного значения времени спин-спиновой релаксации ( $T_{2св}$ ) протонов триацилглицеринов масла при температуре 23°C*

#### **Литература:**

1. Слиткер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. 448 с.
2. Научно-практическое обоснование способов идентификации и оценки качества масличных семян и продуктов их переработки на основе метода ЯМР // Современные приоритеты питания, пищевой промышленности и торговли : сб. науч. тр. / под. ред. В.М. Поздняковского. М.: Российские университеты; Кемерово: Кузбассвузиздат, 2006. С. 124-137.
3. Прудников С.М., Зверев Л.В., Джигоев Т.Е. Система приема и обработки сигналов импульсных релаксометров ядерного магнитного резонанса: свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. №2001610425. 17.04.01.
4. Прудников С.М. Научно-практическое обоснование способов идентификации и оценки качества масличных семян и продуктов их переработки на основе метода ядерной магнитной релаксации: автореф. дис. д-ра техн. наук. Краснодар, 2003. 54 с.