

УДК 621.314.7

**А.Ф. ДАНИЛЕНКО**, канд. техн. наук., доц. НТУ "ХПИ",  
**А.Г. ДЬЯКОВ**, канд. техн. наук, доц., Харьковский государственный  
 университет питания и торговли, Харьков

## СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ СПЕКТРОМЕТРОМ ЯМР

Предложены и обоснованы подходы повышения качества измерения параметров пищевых продуктов. Наибольшее внимание уделено измерению коэффициента самодиффузии, как одного из основных указателей, что используются при исследованиях пищевых продуктов. Рассмотрены подходы к построению системы управления спектрометром ЯМР. На основе анализа требований к точности измерения параметров обоснована и предложена структура системы управления спектрометром ЯМР с использованием микроконтроллера АРМ. Ил.: 2. Библиогр.: 8 назв.

**Ключевые слова:** пищевые продукты, спектрометр, ЯМР, самодиффузия, микроконтроллер, система управления.

**1. Постановка проблемы.** При выполнении исследований свойств пищевых продуктов значительное внимание уделяется методам спектрального анализа. Одним из наиболее применяемых методов является метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), который позволяет установить изменение свойств вещества и состояния воды при воздействии на них различных добавок. Проведение подобных исследований применительно к пищевым технологиям дает возможность более целенаправленно изучить влияние пищевых добавок на качественные показатели продуктов. Изучить возможности замены дефицитных и дорогостоящих пищевых добавок импортного производства продукцией, которая широко производится в Украине. Кроме того, применение пищевых добавок дает возможность улучшить качественные показатели продукта, увеличить сроки его хранения. Поэтому решение данной задачи актуально.

Выходной сигнал спектрометра ЯМР имеет колоколообразную форму, длительность которого составляет 1 – 2 мс применительно к исследованиям водных систем [1 – 3], а именно такие системы и подвергаются анализу в пищевых производствах. Величина отклика сигнала спектрометра ЯМР с учетом диффузии имеет вид:

$$A_i = A_0 \exp(-2\tau_i/T_2 - (2/3)\gamma^2 G^2 D \tau_i^3), \quad (1)$$

где  $A_0$  – величина, не зависящая от времени, определяется величиной

© А.Ф. Даниленко, А.Г. Дьяков, 2013

влажностердержания исследуемого вещества;  $\tau_1$  – интервал времени между зондирующими импульсами спектрометра ЯМР;  $T_2$  – время спин-спиновой релаксации;  $\gamma$  – гиромагнитное отношение;  $G$  – градиент магнитного поля;  $D$  – коэффициент самодиффузии [1, 3].

Из анализа соотношения (1) видно, что при малых значениях  $\tau_i$  вклад диффузии в амплитуду измеряемого сигнала почти не сказывается и определить  $D$  крайне сложно. Поэтому при измерении времени  $T_2$  длительность  $\tau_i$  выбирают незначительной, чтобы вклад диффузии не искажал результаты измерений. Однако, с точки зрения метода планирования эксперимента, желательнее чтобы  $\tau_i$  было по возможности больше [2]. При этом амплитуда сигнала будет снижаться, и вклад диффузии в уменьшение сигнала будет основным. Уменьшение уровня сигнала на фоне помех, которые присущи данному методу измерения, так же снижает точность регистрации данных, поскольку уменьшается динамический диапазон.

Вычислить непосредственно коэффициент самодиффузии  $D$  из уравнения (1) представляет определенные трудности, так как точное определение градиента  $G$  – крайне сложная задача. Преобразуем уравнение (1) к виду:

$$A_i = A_0 \exp(-K_1 t_i - K_2 t_i^3), \quad (2)$$

где  $K_1 = 2/T_2$ ;  $K_2 = (2/3)\gamma^2 G^2 D$ . В этом случае можно говорить о величине, пропорциональной коэффициенту самодиффузии. Для большинства исследований пищевых продуктов этого достаточно, так как наибольший интерес представляет тенденция изменения коэффициента самодиффузии, а не его абсолютное значение.

Исходя из особенностей исследуемых веществ величины  $K_1$  и  $K_2$  имеют следующие ориентировочные значения  $K_1 = 10 - 20$  и  $K_2 = 200 - 400$ . Указанные значения коэффициентов приводят к тому, что при больших значениях амплитуда наблюдаемого сигнала падает и уровень помехи, который можно считать неизменным в процессе измерений, существенно начинает влиять на определение амплитуды измеряемого сигнала.

**2. Анализ литературы.** Существующие методы повышения точности измерения на спектрометрах ЯМР заключаются в использовании компьютеров не только для обработки результатов измерений, но и для непосредственной фиксации измеряемого сигнала, а также автоматизации процессов измерения. Установки данного типа позволяют оценить подвижности протонов в исследуемых веществах, и

дают возможность определить тенденцию изменения их подвижности при воздействии различных технологических добавок, либо при изменении процесса приготовления. Определение подвижности обычно производится косвенным путем, посредством вычисления времени спин-спиновой релаксации, обозначенной как  $T_2$ , согласно источников [1 – 3].

Однако имеется еще один параметр, который можно определить на спектрометре ЯМР – это коэффициент самодиффузии. Данный параметр наиболее информативен и непосредственно показывает степень подвижности протонов в веществах. Измерение его непосредственно невозможно, но с применением спектрометра, имеющего автоматизированную систему управления, это возможно только при условии повышения точности измерительной системы и значительного усложнения проведения эксперимента.

Применение соотношения (2) для определения параметров продукта обосновывается тем, что при малом содержании воды в продукте вторым слагаемым (диффузионной составляющей) можно пренебречь по сравнению с первым, так как коэффициент самодиффузии – достаточно малая величина.

Однако при проведении исследований, целью которых является изучение изменения состояния воды в зависимости от ряда добавок, возникают сложности с определением величины  $T_2$  из-за возможного влияния коэффициента самодиффузии. В образцах с большой подвижностью воды диффузионный член имеет значение сравнимое с первым слагаемым в (2). При проведении исследований раствора глицерина было установлено, что при концентрации глицерина в растворе от 40 до 100 % возможно применение формулы (2), а при меньших концентрациях необходимо вычисления вести по формуле (1). На такой характер спада амплитуды эхо-сигнала впервые обратил внимание А. Лёше [2]. Для исключения влияния коэффициента самодиффузии при исследовании маловязких жидкостей необходимо применять очень малые расстояния между зондирующими импульсами, что усложняет техническую реализацию спектрометра ЯМР. Однако Карр и Парселл [3] предложили более удобный способ измерения спада амплитуды эхо-сигнала, который заключается в использовании большого числа импульсов, следующих друг за другом. Первые два импульса являются обычными зондирующими импульсами, которые поворачивают вектор магнитной индукции на  $90^\circ$  и  $180^\circ$  и затем измеряется амплитуда сигнала эхо. Затем через определенный промежуток времени на образец воздействуют вновь  $180^\circ$  импульсом и измеряют эхо-сигнал от действия этого импульса. Показано, что в этом случае характер изменения сигнала эхо от величины  $\tau$  определяется следующим соотношением:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_2} - \frac{5}{3}k \frac{\tau^3}{n^2}\right), \quad (3)$$

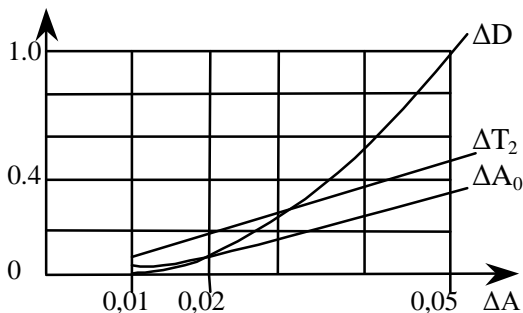
где  $A(\tau)$  – амплитуда сигнала на выходе измерительной системы спектрометра;  $A_0$  – начальная амплитуда сигнала;  $\tau$  – временной интервал между зондирующими импульсами;  $k$  – коэффициент пропорциональности;  $n$  – число импульсов последовательности.

Из выражения (3) следует, что в этом случае влияние коэффициента самодиффузии можно уменьшить в  $n^2$  раз, если общий интервал времени проведения исследований разделить промежуточными импульсами на  $n$  отрезков. Однако существующую измерительную систему установки ЯМР [5, 6] с учетом её программного обеспечения и технической реализации невозможно модернизировать для реализации соотношения (3). Для её доработки требуются существенные изменения аппаратной и программной составляющей измерительной системы спектрометра и доработки алгоритмов вывода информации на дисплей, так как в ней не предполагалось записи сигналов эхо последовательности импульсов.

Основные требования к вычислительному комплексу впервые были сформулированы в [1] и за последнее время существенно не изменились. В настоящий момент существенно изменились технические параметры средств вычислительной техники [5], которые дали возможность решать задачи, которые ранее не могли быть решены. Для уточнения некоторых технических характеристик, которыми должна обладать система управления ЯМР, рассмотрим некоторые вопросы точности измерения исследуемого сигнала и ее влияние на точность получаемых характеристик. Цифровая обработка сигналов, используемых в спектрометрах ЯМР, обычно строится на базе АЦП с последующим использованием цифровых методов обработки [6, 7].

На рис. 1 представлены графики изменения относительной погрешности определения начальной амплитуды  $\Delta A_0$ , времени спиновой релаксации  $\Delta T_2$  и величины  $\Delta K_2$ , пропорциональной коэффициенту самодиффузии, в зависимости от ошибки измерения амплитуды  $\Delta A$ .

Из графиков следует, что рост ошибок измерения амплитуды вызывают рост погрешности определения параметров  $A_0$ ,  $T_2$  и  $K_2$ . Причем наибольшему влиянию подвержена величина коэффициента самодиффузии. Величина ошибки измерения амплитуды наибольшим образом сказывается на конечном результате, особенно, при больших значениях  $\tau$ . Это обусловлено тем, что с увеличением  $\tau$  амплитуда эхосигнала уменьшается и относительная ошибка возрастает.

Рис. 1. Графики изменения ошибок от  $\Delta A$ 

**3. Цель статьи** – совершенствование системы управления спектрометром ЯМР с применением микроконтроллеров АРМ и учетом требований к проведению многократных исследований в пищевых технологиях.

**4. Структурная реализация.** Моделирование системы на базе реальных значений параметров пищевых продуктов показало, что если повысить точность измерения при  $\tau = 0,05$  и  $\tau = 0,06$ , то можно существенно уменьшить ошибку определения параметров. Для уменьшения влияния случайных ошибок использован метод накопления с последующим усреднением полученных результатов [4, 5]. Приведенный анализ показал, что существенно повысить точность измерений можно увеличением количества измерений для всех значений интервалов зондирующих импульсов, что нецелесообразно, так как существенно возрастет время проведения эксперимента. Применение АЦП с большей разрядностью, может повысить точность измерения, однако снять проблемы, связанные с влиянием помехи, нельзя.

При увеличении числа измерений возникает проблема их автоматизации, так как резко возрастет длительность проведения исследований. При этом, возможно, придется решать задачи, связанные с дрейфом основных параметров установки ЯМР. Автоматизация процесса измерений должна учитывать ряд последовательно выполняемых действий (учета количества измерений, фиксация полученных результатов, обработка полученной информации и непосредственное управление спектрометром). При этом целесообразно использовать последовательный порт USB или системную шину компьютера, через которые выполняется управление измерительной аппаратурой ЯМР спектрометра [7].

Важную роль в процессе измерений играет температурный режим. Во многих случаях требуется только регистрировать температуру. Для этого целесообразно использовать для ввода информации о температуре отдельный канал измерения. Поскольку данный параметр меняется относительно медленно, то для передачи данных в персональный компьютер можно использовать последовательный канал типа USB. Причем для работы с данным портом целесообразно использовать АЦП последовательного приближения, так как частота изменения сигнала не превышает 1 – 10 Гц.

С учетом приведенных доводов структурная схема системы управления спектрометром ЯМР имеет вид, представленный на рис. 2.

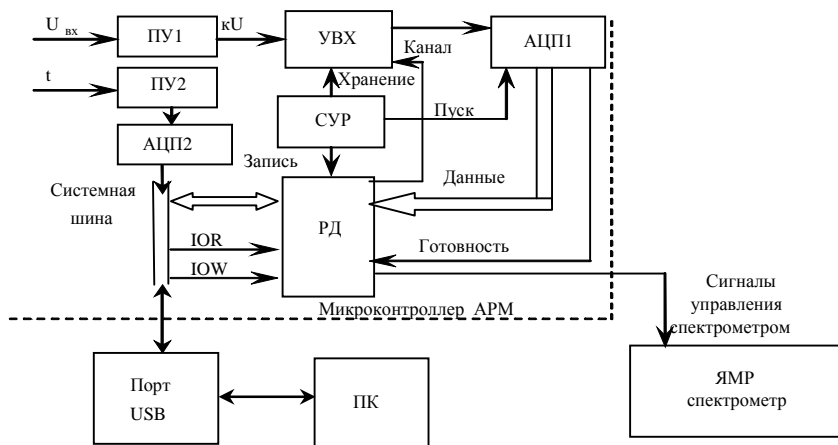


Рис. 2. Структурная схема системы управления спектрометром ЯМР

В системе измерительный сигнал поступает на вход предварительного усилителя ПУ1 и после преобразования в АЦП1 поступает на вход устройства выборки-хранения – УВХ, назначение которого состоит в запоминании сигнала на время преобразования сигнала АЦП1. Низкочастотные сигналы (от датчика температуры) через согласующий каскад усиления ПУ2 поступают прямо на АЦП2 и через порт USB вводятся в персональный компьютер (ПК) [8]. Управление измерительными блоками спектрометра ЯМР осуществляется сигналами микроконтроллера АРМ, параметры которых через порт USB поступают

от ПК. Программное обеспечение предлагаемой системы управления состоит из двух основных частей:

- программа формирования зондирующих импульсов с применением МК АРМ32 и специального ПО;
- программа для предварительной обработки полученной информации, управления спектрометром ЯМР, ведения протокола проведения экспериментов и документирования.

Для реализации данной задачи был применен микроконтроллер АРМ 32, который имеет в своём составе 8 встроенных 12 разрядных АЦП и 6 таймеров. Применение таймеров позволяет значительно сократить расход машинного времени процессора на управление спектрометром ЯМР при формировании зондирующих импульсов и использовать его для приема и хранения получаемых данных при анализе состояния продукта.

**Выводы.** На основе анализа предметной области сформулирована постановка задачи реализации системы управления спектрометром ЯМР. Отмечено, что достижение приемлемой точности определения коэффициента самодиффузии возможно без существенного увеличения общего объема измерений. Предложена и обоснована структурная схема системы управления спектрометром ЯМР с применением микроконтроллера АРМ 32.

**Список литературы:** 1. *Фаррар Т.* Импульсная Фурье-спектроскопия / *Т. Фаррар, Э. Беккер.* – М.: Мир, 1973. – 164 с. 2. *Лёше А.* Ядерная индукция / *А. Лёше.* – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 684 с. 3. *Carr Н.У.* Влияние диффузии на свободную прецессию в опытах по ядерному магнитному резонансу / *Н.У. Carr, Е.М. Purcell.* – Phys Rev. – 1954. – № 94. – 630 с. 4. *Даниленко О.Ф.* Автоматизована система виміру ЯМР спектрометра / *О.Ф. Даниленко, О.Г. Дьяков, О.І. Торяник* // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі. – Вип. 2. Харків, 2005. – С. 336-342 5. *Даниленко А.Ф.* Повышение точности измерений при исследовании продуктов с небольшим влагосодержанием / *А.Ф. Даниленко, А.Г. Дьяков* // Вісник НТУ "ХПИ". Серія: Інформатика і моделювання. – Х.: НТУ "ХПИ". – 2006. – № 46. – С. 155-159. 6. *Котляр А.М.* Современные проблемы питьевой пресной воды / *А.М. Котляр* – Х.: Факт, 2002. – 232 с. 7. *Афонский А.А.* Новое качество лаборатории USB – ваша LAN-лаборатория / *А.А. Афонский* // Контрольно-измерительные приборы и системы. – 2008. – С. 15-18. 8. *Олсон Г.* Цифровые системы автоматизации процесса управления / *Г. Олсон, Д. Пиани.* – СПб.: Невский диалект, 2012. – 254 с.

*Поступила в редакцию 20.06.13*

*После доработки 11.11.13*

*Статью представил д-р хим. наук, проф. Харьковского государственного университета питания и торговли Торяник О.І.*

УДК 621.314.7

**Система управління спектрометром ЯМР / Даниленко О.Ф., Дьяков О.Г.**  
// Вісник НТУ "ХПИ". Серія: Інформатика і моделювання. – Харків: НТУ "ХПИ". – 2013. – № 19 (992). – С. 16 – 23.

Запропоновано і обґрунтовано підхід для підвищення якості вимірювання параметрів харчових продуктів. Розглянуто підходи до побудови системи управління спектрометром ЯМР. Найбільша увага приділена вимірюванню коефіцієнта самодифузії, як одного з основних показників, що використовується при дослідженнях харчових продуктів. На основі аналізу вимог до точності вимірювання параметрів обґрунтована і запропонована структура системи управління спектрометром ЯМР з використанням мікроконтролера ARM. Л.: 2. Бібліогр.: 8 назв.

**Ключові слова:** харчові продукти, спектрометр, ЯМР, самодифузія, мікроконтролер, система управління.

UDC 621.314.7

**Control system spectrometer NMR / Danilenko A.F., Dyakov A.G.** / Herald of the National Technical University "KhPI" Subject issue: Information Science and Modeling. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2013. – № 19 (992). – P. 16 – 23.

The approaches to construction of control system to NMR-spectrometer are considered. The most attention is given to the measurement of self-diffusion coefficient as one of principal indices which are used by the research of food products. On the base of the analysis of demands to the precision of parameters` measurement the structural scheme of control system to NMR-spectrometer is grounded and proposed the use ARM microcontroller. Figs.: 2. Refs.: 8 titles.

**Keywords:** food products, NMR-spectrometer, self-diffusion, microcontroller, control system.