

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

влажносодержания исследуемого вещества; τ_1 – интервал времени между зондирующими импульсами спектрометра ЯМР; T_2 – время спин-спиновой релаксации; γ – гиромагнитное отношение; G – градиент магнитного поля; D – коэффициент самодиффузии [1, 3].

Из анализа соотношения (1) видно, что при малых значениях τ_i вклад диффузии в амплитуду измеряемого сигнала почти не сказывается и определить D крайне сложно. Поэтому при измерении времени T_2 длительность τ_i выбирают незначительной, чтобы вклад диффузии не искажал результаты измерений. Однако, с точки зрения метода планирования эксперимента, желательно чтобы τ_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:

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

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 Парсел [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° и 180° и затем измеряется амплитуда сигнала эхо. Затем через определенный промежуток времени на образец воздействуют вновь 180° импульсом и измеряют эхо-сигнал от действия этого импульса. Показано, что в этом случае характер изменения сигнала эхо от величины τ определяется следующим соотношением:

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

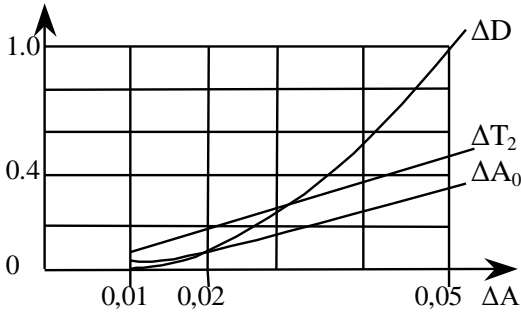
где $A(\tau)$ – амплитуда сигнала на выходе измерительной системы спектрометра; A_0 – начальная амплитуда сигнала; τ – временной интервал между зондирующими импульсами; k – коэффициент пропорциональности; n – число импульсов последовательности.

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 ΔA_0 , времени спиновой релаксации ΔT_2 и величины ΔK_2 , пропорциональной коэффициенту самодиффузии, в зависимости от ошибки измерения амплитуды ΔA .

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 τ . Это обусловлено тем, что с увеличением τ амплитуда эхосигнала уменьшается и относительная ошибка возрастает.

Рис. 1. Графики изменения ошибок от ΔA

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.

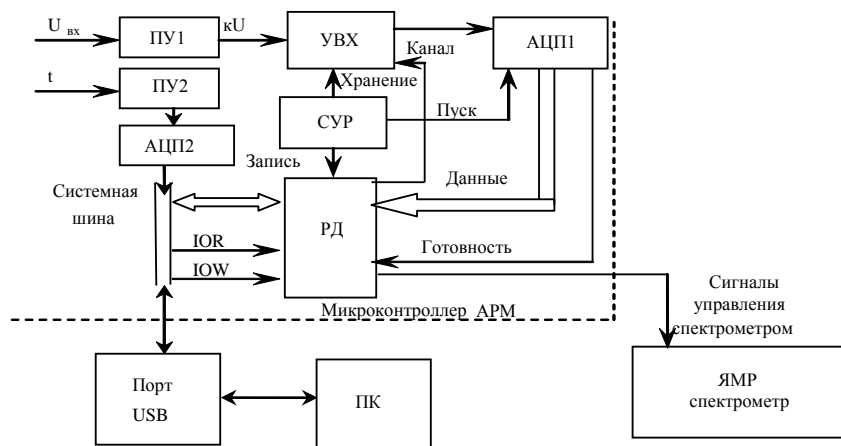


Рис. 2. Структурная схема системы управления спектрометром ЯМР

В системе измерительный сигнал поступает на вход предварительного усилителя ПУ1 и после преобразования в АЦП 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.