

Folyadékfázisú, kifelbontású NMR alkalmazásának egyes lehetőségei faipari vizsgálatokban*

BÁNYAI István¹, SERRA Bendegúz²

¹ MTA doktora, a Debreceni Egyetem Kémiai Intézetének egyetemi tanára, a Kolloid- és Környezatkémiai Tanszék vezetője

² hallgató, Debreceni Egyetem Kémiai Doktori Iskola

Kivonat

Dolgozatunk célja az, hogy bemutassuk az NMR relaxometriát, mint egy modern és jó használható módszert faanyagok vízfelvételek vizsgálatára. Általunk előállított farostlemez vízfelvétele határoztuk meg 400 MHz-es nagyfelbontású és 20 MHz-es kifelbontású NMR készülékekkel. Megállapítottuk, hogy a teljes vízfelvétel kevesebb, mint 7 óra alatt bekövetkezik. A kapott értékek egymással és a klasszikus analitikai módszerekkel nyert eredményekkel jó egyezést mutattak. Következtetésünk az, hogy a kifelbontású NMR bizonyos faipari vizsgálatok fontos eszköze lehet, míg a nagyfelbontású NMR segítségével e területen kutatásokban nyithatnak a szakemberek új távlatokat.

Kulcsszavak: NMR relaxáció, relaxometria, farostlemez víztartalma

Possible Applications of Liquid State, Time Domain NMR for Analyses in Forest Products Industry

Abstract

In this paper we present the basics of NMR relaxometry as a method of choice to investigate the water uptake of wood materials or products. We determined the amount of water, adsorbed by homemade particle board, by means of high resolution 400 MHz NMR and low resolution 20 MHz NMR relaxometer. We found that the saturation took place less than 7 hours. The determined values obtained by the two NMR instruments were in good agreement and also agreed with the result of classical analysis. Our conclusion is that the low resolution relaxometry could be useful in everyday industrial application in some cases while the high resolution NMR could be powerful tool of basic research in this field.

Key words: NMR relaxation, relaxometry, water content of particle board

Bevezetés

Mintegy tíz éve jelent meg a Faipar című folyóiratban két előremutató tudományos közlemény a mágneses rezonancia tomográfia alkalmazásáról a fűrésziparban (Hargitai 2002). Ebben a mágneses magrezonanciát (NMR, Nuclear Magnetic Resonance) mint új, korszerű módszert említette, amelyet magyar faipari gyakorlatban igen kevés alkalmaznak. A helyzet azóta sem változott lényegesen irodalmi ismereteink, tapasztalataink alapján.

Ennek fő oka valószínűleg az, hogy az NMR és MRI készülékek ára igen magas, jelentős a működtetési költségük, illetve a fa fizikai kémiáját tanulmányozó NMR kísérleti módszereket még csak mostanában ültetik át a gyakorlatba. A fejlett országokban az elmúlt évtizedben rendre alakultak ipari NMR centrumok, amelyek ezzel foglalkoznak (pl. Furó 2005).

Egy gyakorlati feladat megoldás során a Debreceni Egyetem Kolloid- és Környezatkémiai Tanszékén,

*A kutatást részben a Baross program finanszírozta: REG_EA_KFI_09 desma091

ahol jelentős részben NMR módszereket alkalmazunk, szükség volt farostlemezek nedvességtartalmának meghatározására és annak részletes vizsgálatára. A fejlesztőmunka során merült fel a nedves farostlemezek összehasonlító vizsgálata, és irodalmazásunk során olyan dolgozatokat találtunk, amelyek tartalmát és saját mérési eredményeinket érdemes megosztani a fával és termékeivel magas színvonalon foglalkozó hazai fejlesztőkkel és kutatókkal.

A mágneses magrezonancia (az NMR) történetét és jelentőségét már ismertették e folyóirat hasábjain (Hargitai 2002) és röviden megmutatták az elvi alapokat, így erre csak olyan mértékben térünk ki, amely a bemutatott eredmények megértését és alkalmazását segítheti elő. Mágneses térben bizonyos atommagok (ha a „magspinjük” zérustól eltérő) több energiaállapotot vesznek fel. Rádiófrekvenciás sugárzással (10–1000 MHz) az atommagok a gerjesztett állapotokba vihetők, majd az alapállapotukba való visszatéréskor jellegzetes frekvenciájú sugárzást bocsátanak ki. A frekvencia (kémiai eltolódás) jellemző az anyag kémiai környezetére és így ma már a szerves anyagok minőségi meghatározásának legfontosabb eszközévé vált az ún. nagyfelbontású NMR spektroszkópia. Hátránya a viszonylag kis érzékenység, ami a mágneses tér növelésével növelhető, ami természetesen a költségeket is növeli. Egy másik jellegzetes sajátysága, ami lehet előny és hátrány, abból a természetéből adódik, hogy mivel a rádiófrekvenciás sugárzás mágneses tere végzi a gerjesztést, a gerjesztett állapot megszűnése is csak mágneses kölcsönhatások eredménye lehet. Mivel e kölcsönhatások viszonylag gyengék, így a gerjesztett állapot élettartama hosszú (milli másodperctől néhány tíz másodpercig tarthat), azaz a relaxáció lassú, ha a vizsgált molekula szabadon mozoghat. Ennek következménye az, hogy oldatban NMR jel vonalzélessége kicsi, ami azt jelenti, hogy kis különbségek is jól észlelhetők, a spektrum információtartalma nagy. Egy másik következmény, hogy a gerjesztett állapot élettartama megegyezik néhány fontos fizikai és kémiai folyamat élettartamával, mit pl. diffúzió vagy egyes kémia egyensúlyi folyamatok nedves közegekben, és így ezek dinamikája NMR-rel tanulmányozható. (Hore 2004) Hátrány viszont az, hogy mivel szilárd állapotban a mozgás lelassul, a relaxáció felgyorsul, a jelek kiszélesednek, a legtöbb esetben annyira, hogy a jel „elvész”, azaz hagyományos módszerekkel a szilárd fázis nem tanulmányozható. Ennek az lett a következménye, hogy a szilárdfázisú

NMR teljesen elkülönülten fejlődik a folyadékfázisú NMR-től, gyakorlatilag teljesen külön tudományágot képvisel, és a fejlődése az elmúlt két-három évtizedben rendkívüli gyorsaságú (Szalontai 2004).

A magyarországi NMR kultúra igen fejlett, a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának külön NMR munkabizottsága van, amelyben jelentős alap kutatások és alkalmazásfejlesztések folynak gyakorlatilag a kémia és a biokémia minden területén. Minden nagyobb egyetemi városban működnek NMR centrumok, amelyek profilja egymástól lényegesen eltér, azaz az alkalmazást igénylő a határokon belül megtalálja azt, amire szüksége van. Ennek azért van jelentősége, mert a módszer terjedését a készülékek ára jelentősen gátolja, megvásárlásuk csak folytonos és intenzív használat esetén gazdaságos. Erre két megoldás kínálkozik. Az egyik a szolgáltatás vásárlása a legközelebbi vagy a legalkalmasabb centrumból, ahol szakmai támogatást is lehet kapni. Mivel az NMR készülékek üzemeltetésének költsége független a mérések számától, mert folytonos üzeműek, így „szabad” NMR időt és kapacitást biztosan lehet találni. A másik megoldás az, hogy olcsóbb, kisterű állandó mágnessel működő, kifelbontású készülékeket (relaxométereket) lehet a piacon beszerezni, amelyek speciális alkalmazásokra, amint ezt bemutatjuk e dolgozatban is, alkalmasak lehetnek (Labbe 2006). Munkánk célja, hogy az NMR alkalmazását egyszerű faipari példán, a nedvességtartalom meghatározásán bemutassuk. Bár erre pontos, klasszikus módszerek vannak, a nagyműszeres technikák azonban részletesebb, alaposabb adatokat is szolgáltathatnak (Labbe 2002, Palkovics 2011).

Az NMR relaxometria alapelve

Amint a bevezetésben említettük, az NMR spektroszkópiában a relaxáció, a gerjesztett állapot megszűnése nagy jelentőséggel bír. A relaxáció megértéséhez a megszokott gerjesztési energiaszint modell helyett a mágneses vektormodellt alkalmazhatjuk. A mintát egy homogén z irányú mágneses térbe helyezzük (B_0). Ekkor az addig azonos, a magspinből származó energiaszintek degenerációja megszűnik. Ez azt jelenti, hogy a minta mágnesesen polarizálódik, az eredő a térrel párhuzamos, z irányú (longitudinális) mágnesezettség alakul ki benne, ami egy vektorral jellemezhető. Az energiaszint különbségének megfelelő frekvenciájú, nagy teljesítményű és rövid idejű rádiófrekvenciás sugárzás (tipikusan néhány 10 mikroszekundum hosszú) impulzus ezt a z irányú mágnesezettséget időben

periódikusan változó, a B_0 tér iránya körül forgó, tehát váltakozóan x és y irányú (transzverzális), koherens fázisú, mágneszettség vektorra alakítja. Ez egy lehetséges gerjesztett állapot és a vektor forgási sebessége a z tengely körül éppen a gerjesztő frekvencia nagyságrendjének felel meg. Ha a minta mellé egy fázis szelektív rádióvevőt (tekercset) helyezünk, akkor benne időben periodikus feszültség keletkezik a mágneses tér periodikus váltakozása miatt. Ennek csúcserőértéke időben csökken két ok miatt. Az egyik az, hogy a környezetben lévő periodikus áramok következtében kialakult véletlenszerű mágneses terek „elrontják” a fázisát, a koherens jelleg megszűnik. Ezt a folyamatot transzverzális relaxációnak nevezzük, ekkor az energiaállapot nem változik, csak a kisugárzott jel intenzitása csökken a fázisvesztés miatt. A csökkenés egyenlete:

$$I(x, y) = I_0(x, y) \exp\left(-\frac{1}{T_2} t\right) \quad [1]$$

Ahol I a csúcshintenzitás T_2 pedig a transzverzális relaxációs idő, illetve ennek reciproka R_2 a relaxációs sebesség. A transzverzális relaxáció a környezet mágneses hatásainak következménye és arányos a B_{lok} lokális mágneses térerősséggel (közeg anyagi minőség), az atommag giromágneses együtthatójával (a gerjesztett mag anyagi minősége) valamint az atommagot tartalmazó részecske τ_c rotációs korrelációs idejével.

$$R_2 = 2\gamma^2 B_{lok}^2 \tau_c \quad [2]$$

A rotációs korrelációs idő az az idő, amely alatt a részecske egy radián szöveget fordul, egyszerűsítve minél nagyobb a részecske és minél nagyobb a közeg viszkozitása ez az időtartam annál hosszabb (Hornak 1997). A jelintenzitást csökkentő másik folyamat ennél lassúbb, amikor a transzverzális mágneszettség visszaalakul longitudinálissá, miközben a gerjesztés során felvett energiát leadja a környezetének:

$$I(z) = I_0(z) \exp\left(-\frac{1}{T_1} t\right) \quad [3]$$

A longitudinális relaxáció-sebesség jelentősége az, hogy kvantitatív NMR mérésekhez legalább $5T_1$ időt kell várni a következő gerjesztésig, hogy kvantitatív eredményt kapjunk (Hornak 1997). Ez a paraméter is mérhető, de összefüggése a közeg és a részecske mozgásával sokkal bonyolultabb, mint R_2 -é, és így részletesen nem tárgyaljuk, mivel nem használjuk a következőkben (Labbe 2006).

A legegyszerűbb esetben a víz protonjainak

transzverzális relaxációját mérhetjük, ami megmutatja, hogy a vízmolekula milyen közegben, milyen környezetben van. Kimutatható, hogy ha a vízmolekula szilárd anyag felületén kötődik, vagy annak pórusaiba beépül, akkor annak relaxáció sebessége a [2] egyenlet szerint megnő (Labbe 2006). Gyakorlatilag minden NMR készülékkel meg lehet mérni a jelenlévő protonok relaxáció sebességét, illetve azt, hogy milyen mennyiségű proton relaxál az adott sebességgel. Irodalmi adatok szerint faanyagok nedvességtartalma meghatározható ilyen módon (Labbe 2002). Munkánkban laboratóriumi körülmények között előállított farostlemezek vízfelvételét határoztuk meg NMR módszerrel, hogy az előállítás körülményeinek hatását vizsgáljuk a minőségre.

Kísérleti berendezések, anyagok és módszerek

A méréseket a Debreceni Egyetem Kémiai Intézetének NMR centrumában lévő Bruker DRX 400 MHz-es nagyfelbontású NMR spektrométerével és a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken lévő Bruker MQ20 MiniSpec relaxométerrel végeztük. A farostlemez egyik részét két napra desztillált vízbe helyeztük, a folyadék részt elkülönítettük és ezt alkalmaztuk a továbbiakban a vízfelvétel vizsgálatára. Ennek célja az volt, hogy kiküszöböljük a kioldódó anyagok relaxációra való hatását. Ezt követően egy 5 mm átmérőjű standard NMR csőbe, mért mennyiségű folyadékba, mért tömegű farostlemez téglatest alakú darabkáját (3,5 x 3,5 x 12 mm) helyeztük és 7, 24 és 30 óra után mértük a T_1 és T_2 relaxáció időket. A méréseket egy hasonló módon elkészített mintán 7 óra elteltével az MQ20-as kisfelbontású asztali NMR készülékkel is elvégeztük. A relaxáció méréseket elvégeztük farostlemez távollétében is a folyadékokon.

A longitudinális relaxáció sebességét az inverzió visszaépülés technikájával határoztuk meg, a készülékekhez biztosított mérőprogramok segítségével. Ezt az adatot a T_2 transzverzális relaxáció mérés optimalizálására, kvantitatívra tételére alkalmaztuk. A transzverzális relaxáció sebesség mérést ún. spin echo technikával és a CPMG szekvenciával végeztük mindkét készüléken (Hornak 1997). Ugyancsak a készülékekhez biztosított standard mérőprogramot alkalmaztuk, azokat nem kellett módosítanunk. Egy-egy mérés 30 percig tartott és minimálisan 20 mérési pontot vettünk fel és az intenzitás időbeli csökkenésének leírására az [1] egyenlet módosított formáját alkalmaztuk:

$$I(x, y) = \sum_i^n I_{0,i}(x, y) \exp\left(-\frac{2n}{T_{2,i}} \tau\right) \quad [4]$$

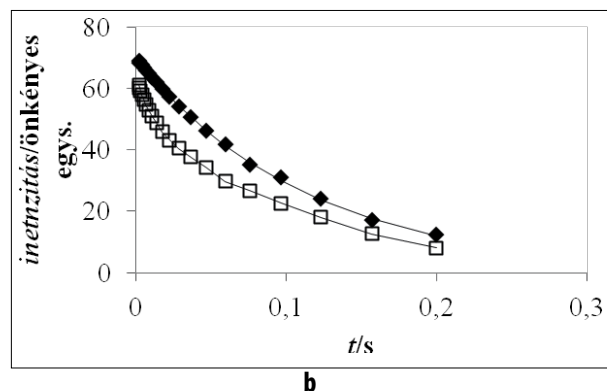
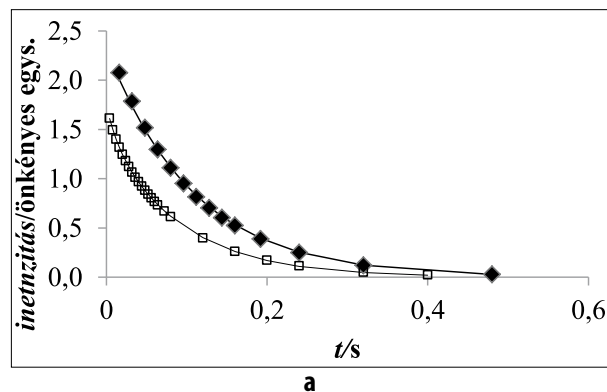
A [4] egyenletben $I(x, y)$ az echók intenzitása, τ az echók között eltelt időt jelenti, míg n az echók számát. A [4] egyenlet érvényességét vizsgálva egy exponenciális függvénnyel tudtuk leírni a kísérleti adatokat farostlemez nélkül. Két exponenciális lecsengés összegével volt illeszthető a farostlemez jelenlétében az intenzitás csökkenése. Egy gyorsan relaxáló ún. kötött víz és egy lassan relaxáló ún. szabad víz hozzájárulásával. E kettő preexponenciális tényezőjének ($I_{0,i}$) arányából számítottuk ki a felvett víz mennyiségét (Hoffmeyer 2011).

Az eredmények és értékelésük

Az 1. (a) ábrán és (b) ábrán két-két mérési sorozatot mutatunk, amelyek az echók intenzitásának csökkenését mutatják az eltelt idő függvényében ($t = 2n\tau$) a [4] egyenlet szerint. A méréseket a minta összeállítása után 7 órával végeztük. Az (a) ábra a 400 MHz-en, a (b) ábra a 20 MHz-en végzett kísérletet mutatja. A kihúzott vonal a [4] alapján illesztett görbe, amelynek adatait az 1. táblázatban mutatjuk. A mért jelenség magyarázata a következő. A vízmolekulák, amikor bejutnak a farostlemez pórusaiba a mozgásuk lelassul. A farostlemezzel való kölcsönhatás következtében egy radiáns szögelfordulás ideje, azaz a rotációs korrelációs idő (τ) megnövekszik, így a relaxációs sebesség megnövekszik, illetve a relaxációs idő lecsökken, ld. [2] egyenlet. Azok a vízmolekulák, amelyek nincsenek a farostlemezben, többé-kevésbé azonos sebességgel relaxálnak, mint az eredeti folyadék. A két preexponenciális tényező aránya a [4] egyenletben megfelel a kötött és a szabad víz arányának. Ezt tüntettük fel %-ban a 1. táblázat utolsó oszlopában. Ebből az adatból kiszámítható, hogy a 90 mg-os farost darabka 94 mg (átlag) vizet vett fel, míg a 86 mg-os 81 mg-ot.

Az így meghatározott víztartalom jó egyezésben van a klasszikus mérlegeléssel meghatározott víztartalommal, amely szerint (5 minta átlagában) a farostlemez 92% vizet vett fel. A kapott eredmények egymástól való eltéréseinek magyarázata az, hogy a két NMR készüléken nem sikerült azonos geometriát kialakítanunk. A mért érték ugyanis a mérőfej mérési térfogatában adja meg az arányokat, de ez egy sorozatmérésen belül pontosan beállítható. A mérésekből az is kiderül, hogy már 7 óra alatt teljes a vízfelvétel, ami természetesen a mintadarab geometriájának is függvénye.

Megállapítható, hogy az NMR módszer alkalmas a farostlemezek, de egyéb faanyagok nedveségtartalmának meghatározására is. E viszonylag drága módszer természetesen nem versenyképes a klasszikus analitikai módszerekkel, elsősorban az ára miatt. Vannak azonban előnyei. Pl. kis mennyiségű mintával dolgozik, és ha a készüléket már megvásárolják, akkor kiválóan automatizálható.



1. ábra A spin echók intenzitásának csökkenése az idő függvényében (a, felső) 400 MHz-en (b, alsó) és 20 MHz-en (◆) farostlemez távollétében (□) farostlemez jelenlétében.

Figure 1 The decrease of spin echo intensities with time at 400 MHz (a, upper) and 20 MHz (b, lower) (◆) in the absence of particle board (□) in the presence of particle board.

1. táblázat A relaxációmérések eredményei és a farostlemez által felvett folyadék, az összes folyadék %-ában.

Table 1 The results of relaxation measurements and the water uptake of particle board in percentage of total amount of water

400 MHz, mintaösszetétel: 90 mg farost, 605 mg folyadék						
Idő [h]	$I_{0,1}$	$T_{2,1}$ [ms]	$I_{0,2}$	$T_{2,2}$ [ms]	T_2 (fa nélkül) [ms]	[%]
7	27997	15	145920	93	108	16,1
24	29781	13	160576	92	-	15,7
30	27159	9,2	154848	74	-	14,8
20 MHz, mintaösszetétel: 86 mg farost, 407 mg folyadék						
7	13,1	14	51,4	114	132	20

Természetesen egy fafeldolgozó üzem nem költ, nem költhet egy 100 milliós nagyságrendű NMR készülékre. Ez volt az oka annak, hogy megismételtük a kísérletet az MQ20-as kifelbontású relaxométerrel. Egy ilyen készülék ára gyártótól és kiépítéstől függően akár 10 millió forint alatt is lehet, azaz egy szokásos laboratóriumi műszer ára, és ellentétben a nagyterű NMR-rel, nincs üzemelési költsége. Meggyőződésünk, hogy a faipari analitikában az NMR szakértők és faipari mérnökök együttes munkája lehetővé teszi e módszer rutinszerű alkalmazását. Ezt azonban elsősorban a felhasználói igények döntenek el. Természetesen ez a módszer nem helyettesíti a gyártósoron való gyors mérési technikát, hiszen arra szabványosított gyors módszerek vannak. Azonban például reklamációk esetén való utólagos minőségvizsgálatnál lehet szerepe, ahol inkább a sokrétű információ begyűjtése, mintsem a gyorsaság fontos.

Más a helyzet a faipari tudományos kutatásokkal. Az a véleményünk, hogy az NMR igen nagy jövő előtt áll, hiszen mind az NMR készülékek, de akár a relaxométerek is képesek a pl. vízmolekulák diffúziósebességét is meghatározni faanyagokban, azaz jellemezni tudják a fa belső szerkezetét, nanométeres illetve molekuláris méretekben (Topgaard 2002). Ezek az információk hozzájárulhatnak a faanyagok szerkezetének elméleti kutatásához. Az NMR technikának létezik egy olyan fejlesztési iránya, amely nem igényli a mintavételt, hanem nagy fa tárgyak, objektumok (pl. múzeumi darabok, vagy késztermékek) felületi vizsgálatára is alkalmas. Természetesen a nagyfelbontású NMR is fontos lehet faanyagok kutatásában. Megfelelő előkészítéssel a cellulóztartalom minőségi és mennyiségi elemzése is elvégezhető (Blümich 2008).

A dolgozatunk célja az volt, hogy mérési adatokkal illusztrálva információt nyújtsunk a fa vizsgálatával foglalkozó mérnökök és kutatók számára egy olyan módszerről, amelyet lehetséges és szükséges felvenni a vizsgálati módszereik közé. Meggyőződésünk, hogy értő kezekben ez a módszer nagyon hatékony és olyan eredményekre vezet, amelynek elméleti és gyakorlati jelentősége is nagy.

Irodalomjegyzék

- Blümich B., Perlo J., Casanova F. (2008) Mobile single-sided NMR, *Progr. Nucl. Magnet. Reson.* 52:197-269
- Furó I. (2005) Industrial NMR Centre at KTH, <http://gamma.physchem.kth.se/~nmr/index.html>

- Hargitai L., Gergely L. (2002) A mágneses rezonancia tomográfia gyakorlati alkalmazási lehetőségei a fűrésziparban. I. rész: Bevezetés, alapelvek, *Faipar* 50/1:7-10
- Hargitai L., Gergely L. (2002) A mágneses rezonancia tomográfia gyakorlati alkalmazási lehetőségei a fűrésziparban. II. rész nedvességtartalom és fahibák vizsgálata MR tomográfiával. *Faipar* 50/2:16-19
- Hoffmeyer P., Engelund E. T., Thygesen L. G. (2011) Equilibrium moisture content (EMC) in Norway spruce during the first and second desorptions *Holzforschung* 65:875-882
- Hore P. J. (2004) Mágneses Magrezonancia, (ford. Szilágyi László) Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest
- Hornak J. P. (1997) The Basics of NMR <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/>
- Labbé N., De Jéso B., Lartigue J-C., Daudé G., Pétraud M. and Ratier M. (2002) Moisture Content and Extractive Materials in Maritime Pine Wood by Low Field 1H NMR, *Holzforschung* 56:25-31
- Labbé N., De Jéso B., Lartigue J-C., Daudé G., Pétraud M., Ratier M. (2006) Time-domain 1H NMR characterization of the liquid phase in greenwood, *Holzforschung* 60:265-270
- Palkovics M., Tolvaj L. (2011), A faanyag felületi nedvességtartalmának meghatározása spektroszkópiai módszerrel, *Faipar* 59/4:12-16
- Szalontai G. (2004) Anizotrópfázisú NMR. Mérések szilárd és részlegesen rendezett fázisban, *Magy. Kém. Foly.*109-110/3:143-147
- Topgaard D., Söderman O. (2002) Self-Diffusion of Nonfreezing Water in Porous Carbohydrate Polymer Systems Studied with Nuclear Magnetic Resonance *Biophys. J.* 83:3596-3606