

Magnetresonanz in Land- und Nahrungsgüterwirtschaft

Dozent Dr. sc. nat. J. Sobottka/Prof. Dr. sc. nat. J. Hellebrand

Einleitung

Die hier dargestellte Magnetresonanz-Methode zur Fest-Flüssig-Analytik unterscheidet sich grundsätzlich von der meist verwendeten sog. hochauflösenden Kernresonanz, die zur chemischen Analyse dient.

Der Bedienungsaufwand, die Anschaffungs- und Betriebskosten von Geräten zur Fest-Flüssig-Analytik sind um ein bis zwei Größenordnungen geringer. Auf die Erkennung unterschiedlicher molekularer Strukturen muß verzichtet werden. Es wird lediglich die hohe Selektivität der Kernresonanz gegenüber beweglichen und „unbeweglichen“ Molekülen oder Molekülgruppen ausgenutzt. In der vorliegenden Arbeit beschränkt sich die Darstellung auf die für Routineanwendungen bei weitem wichtigste Kernart, den Wasserstoff.

Anwendungsmöglichkeiten der Kernresonanz zur Fest-Flüssig-Analytik

Die hohe Selektivität der Kernresonanz gegenüber beweglichen und „unbeweglichen“ Molekülen und Molekülgruppen wird erfolgreich zur Unterscheidung von flüssigen, halbflüssigen und festen bzw. starren Fraktionen in Agrarprodukten benutzt.

Damit kann das Verhältnis von Protonen im „starr“ zu den Protonen im beweglichen Zustand rasch und zerstörungsfrei bestimmt werden.

Sehr wichtige Protonenträger sind hierbei Wasser und Fette bzw. Öle. Die langen Alkylgruppen der Fettsäuren sind außerordentlich beweglich und unterscheiden sich deutlich von den „starr“ Protonen in Polysacchariden, Zellulose, Eiweißen usw.

Bei Zimmertemperatur lassen sich so die Feuchte, der Öl- und Trockensubstanzgehalt von Körnern, Futtermitteln, Teigwaren, Produkten der Zuckerindustrie und von Ackerboden bestimmen.

Durch Temperaturvariation kann der Phasenübergang fest-flüssig (und umgekehrt) quantitativ verfolgt werden, ohne durch Präparation die ablaufenden Umwandlungsprozesse zu beeinflussen. Damit beobachtet man direkt das Erstarrungs- und Gefrierverhalten von Fleisch, Fisch, Eiern, Milchprodukten, Schokolade. Die Fett- und Ölanalyse in Nahrungsmitteln ist problemlos möglich. Die Fließ- und Transportgeschwindigkeit von Flüssigkeiten, Suspensionen, Pasten, strömenden Pulvern kann in nichtmetallischen Rohrleitungen direkt gemessen und so zur Produktionskontrolle und -steuerung genutzt werden.

Magnetresonanz-Meßprinzip

Im Magnetfeld B_0 tritt die Magnetresonanz von Wasserstoff streng proportional zu B_0 bei der Frequenz f_0 auf. Es gilt:

$$f_0 = \gamma_p B_0; \quad (1)$$

γ_p gyromagnetisches Verhältnis ($\gamma_p = 42,57 \text{ MHz/T}$).

Im Bild 1 ist der grundsätzliche Aufbau eines solchen Geräts dargestellt. Im starken, homogenen Magnetfeld eines Elektro- oder Permanentmagneten befindet sich die Probe innerhalb einer kleinen, senkrecht zu B_0 an-

geordneten Zylinderspule geringer Induktivität (z. B. $L \approx 1 \mu\text{H}$). Diese Spule ist Bestandteil eines Schwingkreises.

Bei der Einstrahlung eines mit f_0 modulierten Hochfrequenzimpulses kommt es durch die Probe (infolge Kernresonanz) zur Verstärkung des Schwingkreises. Nach Abschalten des Impulses stellt sich der ursprüngliche Zustand erst allmählich wieder ein. Die Einstellzeiten (Relaxationszeiten) liegen zwischen s und μs . Diese Spule dient gleichzeitig als Sender- und Empfängerspule. Die Impulsleistungen, die in der Spule umgesetzt werden, liegen während der Impulsdauer in der Größenordnung von kW. Je nach Untersuchungsobjekt beträgt die Impulsdauer 1 bis $10 \mu\text{s}$.

Innerhalb von 2 bis $50 \mu\text{s}$ muß die Spulenspannung von der Abschaltspitze ($\approx 1 \text{ kV}$) auf $1 \mu\text{V}$ abgebaut werden. Die extremen Anforderungen an die Flankensteilheit bestehen, um das Probensignal möglichst wenig durch die um Größenordnungen höheren Senderimpulse zu stören. Das Abklingensignal Freier Induktionsabfall FID (Free Induction Decay) ist prinzipiell im Bild 2 dargestellt.

Der Freie Induktionsabfall langsam abklingender Relaxationsprozesse wird durch unvermeidliche Inhomogenitäten des B_0 -Feldes verfälscht. In diesen Fällen beobachtet man das Abklingen des Probensignals durch Auswertung der sog. Spin-Echos (Bild 3), die durch die Anwendung von Vielimpulsprogrammen [1] entstehen. Die Justierung der Impulsbreiten und -höhen, ihre exakte zeitli-

che Auslösung und die parallel laufende rechen-technische Speicherung gelingen mit modernen mikroelektronischen Bauelementen und Baugruppen zuverlässig in kleinen Bauvolumen.

Prinzip der Fest-Flüssig-Analytik

Die Form des Freien Induktionsabfalls besteht in einem zeitabhängigen monoton oder oszillierend abfallenden Spannungsverlauf. Der Spannungsabfall gehorcht besonders bei halbflüssigen und flüssigen Systemen einem Exponentialgesetz:

$$U_L(t) = U_0 e^{-\frac{t}{T_2}}; \quad (2)$$

- U_L Amplitude des Flüssigkeitssignals
- t Zeit
- U_0 Amplitude für $t = 0$
- T_2 Abfallkonstante (transversale Relaxationszeit).

Die prinzipielle Form des Festkörpersignals ist die sog. Abragam-Funktion [2]:

$$U_S(t) = \frac{1}{\omega_A t} \sin \omega_A t e^{-\omega_B^2 t^2}; \quad (3)$$

- U_S Amplitude des Festkörpersignals
- ω_A Term, der die Oszillationsfrequenz des FID beschreibt
- ω_B Abklingkonstante.

In vielen Fällen stellt der Freie Induktionsabfall eine Überlagerung von 3 Signalkomponenten dar:

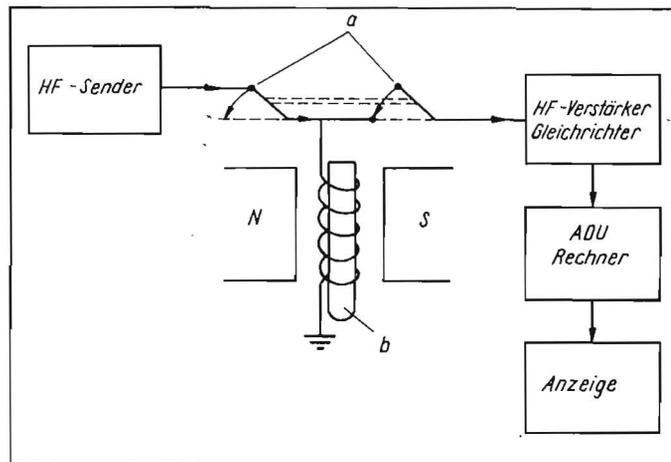


Bild 1 Blockdiagramm einer Kernresonanz-Impuls-Apparatur; a schneller Umschalter (Empfängertzeit $< 10^{-5} \text{ s}$), b Ampulle mit Untersuchungsmaterial

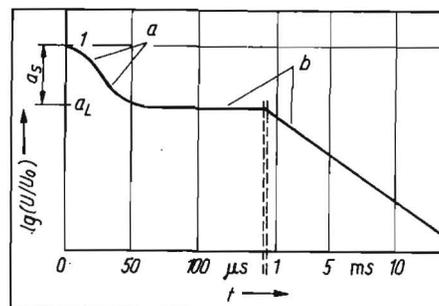


Bild 2. Freier Induktionsabfall für ein flüssiges oder halbflüssiges System; a Festkomponente, b Flüssigkomponente

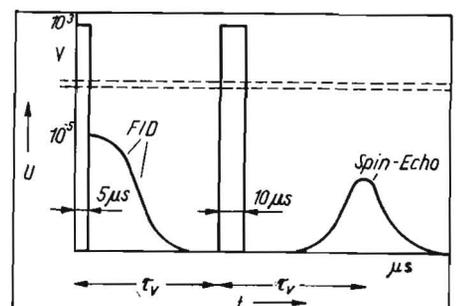


Bild 3. Die Impulsprogramme und Größenordnungen der Spannungen der Hochfrequenzimpulse, des Freien Induktionsabfalls sowie eines Spin-Echos (τ_V Impulsabstand)

$$U(t) = a_s U_s(t) + a_{L1} U_{L1}(t) + a_{L2} U_{L2}(t) \quad (4)$$

$$U(0) = 1$$

$$a_s + a_{L1} + a_{L2} = 1;$$

a_s , a_{L1} , a_{L2} Signalamplituden im Maximum (a_s ~ Anzahl der „starren“ Protonen, a_{L1} ~ Anzahl der „halbflüssigen“ und a_{L2} ~ Anzahl der flüssigen Protonen)

U Amplitude des FID-Signals

U_{L1} Amplitude des Signals der gebundenen Flüssigkeit

U_{L2} Amplitude des Signals der freien Flüssigkeit.

Da sich die Abklingkonstanten ω_B des Festkörpersignals, $T_2^{(L1)}$ des „halbflüssigen“ Signals und $T_2^{(L2)}$ des „flüssigen“ Signals signifikant unterscheiden,

$$\frac{2\pi}{\omega_B} \ll T_2^{(L1)} \ll T_2^{(L2)}, \quad (5)$$

gelingt es mit dem Logarithmus der Abklingfunktion $\lg[U(t)/U_0]$, eine Signaltrennung und Extrapolation der damit entstehenden Geradenabschnitte (vgl. Bild 4) zur Ordinate zu realisieren und damit die Konstanten a_{L1} und a_{L2} zu bestimmen.

Aus Gl. (5) kann man ableiten, daß das Festkörpersignal U_s sehr schnell und das Flüssigkeitssignal U_{L2} sehr langsam abklingt.

Das die Festkörperprotonenanzahl charakterisierende a_s kann gleichzeitig als interner Standard dienen. Das heißt, man erhält damit sofort ohne jegliche Wägung das Verhältnis flüssig/fest und halbflüssig/fest, wenn sich die „starre“ Protonenmatrix im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert. Daraus lassen sich die Probleme bei Fest-Flüssig-Messungen ableiten, die vor dem Routineeinsatz zu lösen sind, um die Software entsprechend aufzubereiten:

- Die Größe, Variabilität und deren Abhängigkeit von Einflußfaktoren des Festkörpersignals U_s sind aufzuklären.
- Die Größe bzw. Verteilung der transversalen Relaxationszeit T_{2L} der flüssigen Fraktion in Abhängigkeit von relevanten Einflußfaktoren ist zu bestimmen.
- Auf Grundlage der Informationen über das Festkörpersignal und die Eigenschaften des Flüssigkeitssignals können die relevanten Zeitpunkte für das Kernresonanzsignal eines Analysenproblems angegeben und davon die „Kalibrierfaktoren“ abgeleitet werden.
- Wenn die in Gl. (5) angegebenen starken Unterschiede im Relaxationsverhalten nicht vorhanden sind, ist eine Signaltrennung schwieriger und erfordert weitere Kernresonanzuntersuchungen zur Charakterisierung des Stoffsystems.

Beispiele

Ein wichtiges Einsatzgebiet des Magnetresonanzverfahrens ist die Messung des Ölgehalts von Ölfrüchten, z. B. von Raps. Hier liegt ein Mehrkomponentensystem vor, das aus der als Standard dienenden schnell abklingenden Festkomponente, der dem Wasser zugeordneten mittleren Komponente und der dem Öl zugeordneten langen Komponente besteht.

Im Bild 4 sind die Abklingsignale von befeuchteten Rapsamen mit einer Feuchte von 20,0% und 26,8% dargestellt. Daraus wurden die normierten Intensitäten und die Relaxationszeiten T_2 rechenstechnisch unter Nutzung der Gln. (1) bis (4) bestimmt und in Tafel 1 zusammengefaßt.

Die Amplitudenwerte des Bildes 4 wurden

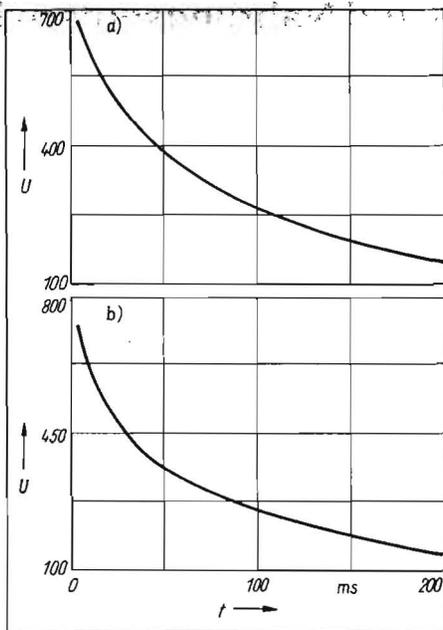


Bild 4. Kernresonanzsignal von befeuchteten Rapsamen; a) Raps 20 (Feuchte 20,0%), b) Raps 25 (Feuchte 26,8%)

Tafel 1. Feuchte und Ölgehalt von nachträglich mit Wasser befeuchteten Rapsamen

Bezeichnung	Feuchte %	Relaxationszeit T_2 Wasser ms	Ölgehalt %
Raps 20	20,0	27,5	39,7
Raps 25	26,8	16,7	39,4

parallel auf Diskette ausgegeben. Die Bearbeitung der Kernresonanzsignale erfolgte auf einem Personalcomputer A7150 – sukzessive von längeren zu kürzeren Zeiten übergehend – nach einem logarithmischen Algorithmus bei einer Rechenzeit von 30 s.

Zur rechenstechnischen Signalverarbeitung

Bei der magnetischen Kernresonanz steht im Prinzip etwa $1/10$ s nach dem Meßbeginn eine große Datenmenge, z. B. aus dem mit Analog-Digital-Wandler digitalisierten Freien Induktionsabfall, zur Verfügung, die auf wenige Parameterwerte reduziert werden muß. Die Bedienung und Steuerung des Kernresonanz-Analysengeräts, besonders die Triggerng des Impulsgenerators, kann wegen der hohen Arbeitsgeschwindigkeit nur rechnergesteuert erfolgen. Auch die Digitalisierung mit einem Analog-Digital-Wandler (Arbeitsfrequenz 0,1 bis 1 MHz), die Schnellspeicherung, die Signalverbesserung durch Akkumulation und die Glättung, das Bestimmen der Basislinie, das Logarithmieren, die Fouriertransformation, die Beseitigung von Phasenfehlern und die eigentliche Datenreduktion sowie die digitale Parameteranzeige bzw. der digitale Parameterausdruck können für den Routineeinsatz nur durch Rechner-einsatz ermöglicht werden.

Das Prinzip der magnetischen Kernresonanz ist seit 40 Jahren bekannt und alle hier beschriebenen Effekte seit 30 Jahren. Die schnelle Signalregistrierung, -verarbeitung und Datenreduktion ist aber erst mit der Entwicklung der mikroelektronischen Digital- und Rechenstechnik sinnvoll geworden. Erst

jetzt kann das Kernresonanzprinzip als landwirtschaftliches Routineverfahren real umfassend genutzt werden.

Nichtkonventionelle Kernresonanz

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die aufwendigen Elektromagneten mit Eisenkern (Masse rd. 1000 kg) durch leichter handhabbare Magnetfeldquellen zu ersetzen. In [3] ist bereits die magnetische Kernresonanz im Erdfeld beschrieben, und einige Anwendungen wurden vorgeschlagen. Den Vorteilen der Erdfeldkernresonanz steht besonders die Forderung nach Eisenfreiheit der Umgebung und nach Abwesenheit von magnetischen Störfeldern gegenüber. Der Hauptvorteil ist die Möglichkeit, fast beliebig große Volumina zu erfassen, indem man Tauchsonden oder großräumige Leiterschleifen mit wenigen Windungen verwendet. Damit können ganze Früchte im nativen Zustand zerstörungsfrei oder Erdboden vor Ort auf Wassergehalt und Wasserbindungszustand untersucht werden.

Der Einsatz von leichten Permanentmagneten (Masse 50 kg) führte zu ausgereiften Lösungen. Verwendet werden Eisen- oder Ferritmagnete hoher Remanenz oder Kryomagnete, die auf dem Prinzip der Supraleitfähigkeit basieren.

Die in den letzten Monaten entdeckte Eigenschaft der sog. Hochtemperaturleitfähigkeit, d. h. einer Supraleitfähigkeit bei Temperaturen > 77 K (Temperatur des siedenden Stickstoffs) gibt zu der Vermutung Anlaß, daß kleine, leichte Permanentmagnete mit hohen Feldstärken von 5 bis 10 T oder mit konventionellen Feldstärken bei großen Volumina in absehbarer Zeit zur Verfügung stehen werden und damit alle Wünsche an die Kernresonanz zur Routineforschung erfüllt werden können.

Zusammenfassung

Für die Agrarforschung typische Meßaufgaben werden zusammengestellt, zu deren Lösung des Kernresonanzverfahrens geeignet ist. Ausgehend vom Meßprinzip der Impulskernresonanz werden die Entstehung des Abfalls der Freien Induktion und des Spin-Echos erläutert und die besondere Eignung für Öl- und Feuchtemessungen beschrieben. Die Grenzwerte und Voraussetzungen für sinnvolle Kernresonanzmessungen werden angegeben. Auf die Bedeutung der rechenstechnischen Signalspeicherung, -verarbeitung, -ausgabe, Datenverdichtung und die Dialogfähigkeit zwischen Rechner und eigentlichem Kernresonanz-Gerät wird hingewiesen.

Literatur

- [1] Michel, D.: Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz. Berlin: Akademie-Verlag 1981.
- [2] Abragam, A.: The Principles of Nuclear Magnetism (Die Prinzipie des Kernmagnetismus). Oxford: Clarendon Press 1961.
- [3] Borodin, P. M.; Melnikov, A. V.; Morozov, A. A.; Černičev, Ju. S.: Jaderny magnitny rezonans v zemnom pole (Kernmagnetische Resonanz im Erdfeld). Leningrad: Verlag der Leningrader Universität 1967.