



NMR

运用PGSE核磁共振法和弛豫法测量孔径分布

作者: Sarah Mailhiot, Bruker BioSpin GmbH

秉持诚信 不断创新

前言

测量和表征多孔介质的孔隙结构是一项具有挑战性而又十分重要的工作。孔隙结构特征包括孔径、孔隙度、孔隙体积和表面积与体积比。了解这些特征对于优化多孔材料利用至关重要。目前, 气体吸附-解吸法和压汞法 (MIP) 是测量孔径分布最常用的方法。然而, 这些方法具有破坏性, 并且可能改变材料的结构, 因为它们需要对材料进行干燥并在高压下引入探针分子。相比之下, 核磁共振 (NMR) 法为无损测量方法, 并且能够对目标溶剂进行原位观察。此外, NMR法可以节省时间。

为了测量孔径分布, 可以采用脉冲梯度自旋回波 (PGSE) 实验和弛豫测量相结合的方法。多孔介质的PGSE实验通常要求的脉冲场梯度持续时间较短, 因此需要施加高强度梯度。因此, 建议使用梯度强度在 2.5Tm^{-1} 以上的探头, 比如具有高梯度强度的大功率扩散探头或成像探头。

本应用指南基于Mitra, Sen和Schwartz¹的《多孔介质几何探头扩散系数的短时特性》和Sorland等人的《运用核磁共振法测量绝对孔径分布》²。更多详细信息可参阅这两篇文章。



图1:配有宽腔适配器的MICRO5探头基座和梯度系统图片

实验

本实验分析了苹果树和野生李子树的新鲜、饱和木材样品。两个样品从树上现切,在水中保存了5天,然后对样品进行扫描。

实验在工作频率为500 MHz的AVANCE III HD波谱仪上进行,配置10mm ^1H 线圈和最大梯度为 3Tm^{-1} @60 Amps的MICRO5梯度系统。为测量扩散系数,实验采用脉冲梯度激励回波序列(PGStE)^{3,4}和不同的扩散观察时间 Δ 。采用Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)序列⁵测量 T_2 。在8个不同 Δ 时间下进行PGStE扫描和一次CPMG扫描,总实验时间为1小时。

实验结果与讨论

当扩散观察时间 Δ 较短时,多孔介质内部流体的扩散系数与多孔介质的表面积与体积比呈线性关系,即:

$$\frac{D(\Delta)}{D_0} = 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \sqrt{D_0 \Delta} \frac{S}{V} \quad (1)$$

其中: $D(\Delta)$ 为 Δ 时间观察到的扩散系数; D_0 为溶剂的无限制扩散系数; S/V 为表面积与体积比。在具有多个孔径的非均质系统中,这种关系可以进行扩展,以解释每个种群的体积分数 ξ_i :

$$\sum_i \xi_i \frac{D_i}{D_0} = \sum_i \xi_i \left[1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \sqrt{D_0 \Delta} \frac{S_i}{V} \right] = 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \sqrt{D_0 \Delta} \frac{\bar{S}}{V} \quad (2)$$

因此, D 与 $(D_0 \Delta)^{1/2}$ 的线性拟合斜率是表面积与体积比的平均值(图2)。在本示例中,与苹果树木材样品(红色)相比,野生李子树木材样品(灰色)内部的水分扩散速度更快,并且与 $(D_0 \Delta)^{1/2}$ 的线性拟合斜率更大。表面积与体积比为线性拟合斜率。假设孔隙为球形,则野生李子树和苹果树木材样品的平均孔径分别为 $5.5\mu\text{m}$ 和 $7.9\mu\text{m}$ 。这与木材孔隙的测量结果一致。⁶

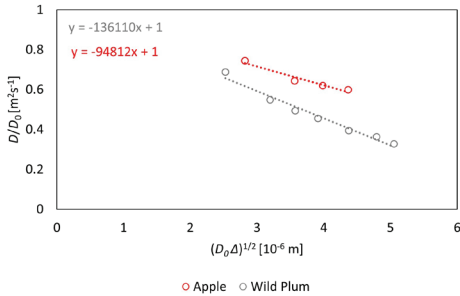


图2:苹果树(红色)和野生李子树(灰色)木材样品中水分的扩散系数(D)与观察时间 Δ 的关系。实验数据表明,与苹果树木材样品相比,野生李子树木材样品 D/D_0 与 $(D_0 \Delta)^{1/2}$ 的线性拟合斜率更大。这表明野生李子树木材样品的表面积与体积比更大,平均孔径更小。

NMR弛豫和表面积与体积比存在如下关系：

$$\sum_i \xi_i \frac{1}{T_{2,i}} = \sum_i \xi_i \left[\frac{1}{T_{2,bulk}} + \rho_2 \frac{S}{V} + \frac{\gamma^2 G_0^2 D (2\tau)^2}{12} \right] = \frac{1}{T_{2,bulk}} + \rho_2 \frac{S}{V} + \frac{\gamma^2 G_0^2 D (2\tau)^2}{12} \quad (3)$$

$$\sum_i \xi_i \frac{1}{T_{1,i}} = \sum_i \xi_i \left[\frac{1}{T_{1,bulk}} + \rho_1 \frac{S}{V} \right] = \frac{1}{T_{1,bulk}} + \rho_1 \frac{S}{V} \quad (4)$$

其中： ρ 为表面弛豫度； γ 为旋磁比； G_0 为背景梯度； 2τ 为CPMG序列中两个180度脉冲之间的间隔时间。如果根据扩散实验得到了表面积与体积比，并测量了 T_1 或 T_2 弛豫时间，可以在考虑其他项的情况下拟合 ρ 。如果 τ 较短且系统匀场效果良好，eq.(3)中第三项可以忽略不计。如果并非上述情况，则可以在测量 $T_2(2\tau)$ 后确定并合并 T_2 关系。另外，如果 T_1 和 T_2 较长， $T_{1,bulk}^{-1}$ 和 $T_{2,bulk}^{-1}$ 也可以忽略不计。如果不满足这些条件，可以合并溶剂 T_1 和 T_2 的测量结果。

为分析存在多个衰变种群的系统中的弛豫数据，使用逆拉普拉斯变换 (Inverse Laplace Transform) ⁷对衰减数据进行拟合。其中，图中 γ 值对应体积分数 ξ ， x 值对应弛豫值。利用这两个量的数值之和相乘得到平均弛豫率，表面弛豫度 ρ 可以拟合，因为根据扩散实验 (方程 (2)) 得到了表面积与体积比平均值。然后， T_2 或 T_1 分布可以用方程3或4转换为表面积与体积比的分布。如果观察到 T_2 或 T_1 时间较短，则扩散实验中可能采用弛豫加权。如果是这种情况，从ILT得到的 ξ 值应乘以实验 $(-2\delta T_2)$ 或实验 $(-\Delta T_1)$ ，从而使扩散实验和弛豫实验中观察到的体积分数相等。假设孔隙为几何形状，表面积与体积比可以转换为孔径。

在两个木材样品中 (图3)， T_2 数据展示了两个分量和弛豫率分布，这意味着木材样品中存在潜在的孔径分布，据此可以得出平均孔径。如果将 T_2 数据转换为孔径，苹果树木材样品的孔隙较大，孔径为10-16 μm ；野生李子树木材样品的孔隙较小，孔径为6-11 μm 。

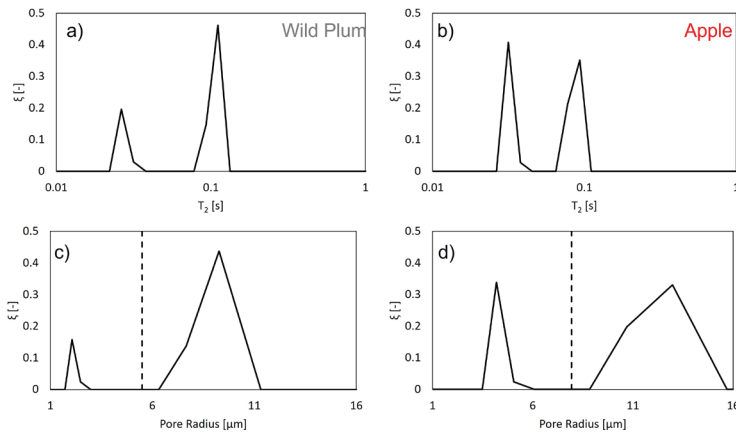


图3:野生李子树(a)和苹果树(b)木材样品内部水分的 T_2 分布表明了弛豫率的分布情况。假设孔隙为几何形状，利用弛豫和表面积与体积比之间的关系将这些分布转换为野生李子树(c)和苹果树(d)木材样品的孔径分布。平均孔径用虚线表示。

结论

大功率梯度下脉冲梯度自旋回波扩散测量值可以用于在复杂系统中测量受限扩散系数和表面积与体积比平均值。通过结合这些扩散系数测量值与弛豫测量值,可以测量孔径分布,支持孔径范围为1-100 μm 。该实验操作简单、速度快、非侵入,并且不需要示踪分子,带来更准确的结果。

参考文献:

1. Mitra PP, Sen PN, Schwartz LM. Short-time behavior of the diffusion coefficient as a geometrical probe of porous media. *Physical Review B* 1993;47(14):8565-8574
2. Sørland GH, Djurhuus K, Widerøe HC, et al. Absolute pore size distributions from NMR. 2007;
3. Stejskal EO, Tanner JE. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *The Journal of Chemical Physics* 1965;42(1):288-292, doi:10.1063/1.1695690
4. Tanner JE. Use of the stimulated echo in nmr diffusion studies. *The Journal of Chemical Physics* 1970;52(5):2523-2526, doi:10.1063/1.1673336
5. Meiboom S, Gill D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments* 1958;29(8):688-691, doi:10.1063/1.1716296
6. Plötze M, Niemz P. Porosity and pore size distribution of different wood types as determined by mercury intrusion porosimetry. *European Journal of Wood and Wood Products* 2011;69(4):649-657, doi:10.1007/s00107-010-0504-0
7. Venkataramanan L, Yi-Qiao S, Hurlimann MD. Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions. *Signal Processing, IEEE Transactions* 2002;50(5):1017-1026, doi:10.1109/78.995059



布鲁克磁共振微信公众号

● 布鲁克 (北京) 科技有限公司

网址: www.bruker.com
E-mail: sales.bb.io.cn@bruker.com
布鲁克应用技术咨询:
400-898-5858
布鲁克售后技术支持:
400-898-1088

布鲁克 (北京) 科技有限公司
北京市海淀区西小口路66号
中关村东升科技园B-6号楼C座8层
邮编: 100192
电话: (010) 58333000
传真: (010) 58333299

上海办公室
上海市闵行区合川路
2570号1号楼9楼
邮编: 200233
电话: (021) 51720800
传真: (021) 51720810

广州办公室
广州市海珠区新港东路
618号南丰汇6楼A12单元
电话: (020) 22365885/
(020) 22365886