

*Právo k využití vynálezu přísluší státu  
podle § 3 odst. 6 zák. č. 34/1957 Sb.*



ÚŘAD PRO PATENTY  
A VYNÁLEZY

Přihlášeno 28. VII. 1970 (PV 5290-70)

Vyloženo 31. XII. 1971

Vydáno 15. XI. 1972

PT 42 I 3/09  
42 h 20/02

MPT G 01 n 27/78  
G 01 j 3/38

DT 539.143.43.078

Ing. VLADIMÍR ZEMAN, BRNO

### Zapojení spektrometru nukleární magnetické rezonance

1

Vynález popisuje zapojení spektrometru nukleární magnetické rezonance (dále NMR), používající metody rozmítání kmitočtu vysílače.

Nukleární magnetická rezonance je významnou oblastí vysokofrekvenční spektroskopie, která zkoumá molekulární strukturu zejména organických látek. Její podstatou je interakce elektromagnetického vlnění s jádru atomu v silném magnetickém poli. Spektrometr NMR umožňuje sledovat nukleární rezonanci zkoumané látky obvykle ve formě zápisu spektra.

Spektrum nukleární magnetické rezonance lze snímat dvojitou metodou, rozmítáním kmitočtu nebo rozmítáním magnetického pole. Vzhledem k aplikacím techniky dvojí rezonance je výhodné používat metody rozmítání kmitočtu. Protože spektrometr pracuje se synchronní detekcí, musí být v dané šířce rozmítání zachován věrný amplitudový a fázový přenos celé signální trasy až po detektor.

U dosavadních spektrometrů, které jsou převážně stavěny pro rezonanci vodíku, se problém rozmítání kmitočtu řeší pomocí modulace magnetického pole nízkofrekvenčním generátorem, jehož kmitočet je lineární funkcí řídicího napětí. Požadavek věrného amplitudového a fázového přenosu se tím

2

přesouvá převážně do nízkofrekvenční části signální trasy. Protože šířka vodíkových spekter je ve většině případů maximálně 1 kHz, je tento požadavek technicky poměrně snadno řešitelný.

Problém vyvstal v poslední době, kdy se zájem chemiků přesouvá i na jiná jádra, zejména na fluor  $^{19}\text{F}$ . Šířka fluorových spekter může dosahovat hodnoty 30 — 40 kHz. V tomto rozsahu je řešení pomocí modulace pole proměnným kmitočtem vzhledem ke ztrátám ve vodivém tělese sondy prakticky nemožné. Bylo nutno sáhnout k rozmítání kmitočtu vysílače.

Dosavadní známá zapojení spektrometrů NMR sestávají z vysokofrekvenční části tvořící signální trasu, kterou představuje vysílač signálu s rozmítaným kmitočtem, sonda umístěná ve vzduchové mezeře magnetu, do níž se vkládá měřený vzorek a přijímač nukleárního signálu, jehož výstup je připojen na nízkofrekvenční část spektrometru. Přijímač je tvořen vstupním vysokofrekvenčním zesilovačem, směšovačem, lokálním oscilátorem, mezifrekvenčním zesilovačem a synchronním detektorem. Referenční signál druhé trasy pro řízení synchronního detektoru zajišťuje lokální oscilátor, referenční směšovač a referenční mezifrekvenční zesilovač, které jsou rovněž

součástí přijímače. Rozmítaný signál  $f_v \pm \Delta f$  z vysílače je veden do sondy. Signál nukleární rezonance je zesílen v citlivém vstupním zesilovači a veden dále přes směšovač na mezifrekvenční zesilovač a synchronní detektor. Lokální oscilátor, jehož signál je veden do směšovače, pracuje na kmitočtu rozdílném od  $f_v$  o mezifrekvenci  $f_m$ . Aby se získal referenční, tj. řídicí signál pro synchronní detektor, je signál z vysílače a z lokálního oscilátoru veden do referenčního směšovače. Výsledný signál  $f_m$  je zesílen v referenčním mezifrekvenčním zesilovači a je zaveden přes fázový měnič do synchronního detektoru. Fázový měnič umožní přesné nastavení absorpce zapisovaného spektra.

Popisované řešení vyžaduje, aby obě trasy tj. trasa signální a trasa referenčního napětí, byly fázově shodné v celém rozsahu rozmítání pracovního kmitočtu. Amplitudový přenos signální trasy musí být v rozsahu přenášeného frekvenčního pásma nezkreslený. To přináší zvýšené nároky zejména na mezifrekvenční zesilovač, který musí přenést bez zakreslení požadované kmitočtové pásmo. Při použití detekce jednoho postranního pásma pro zvýšení odstupu signálu od šumu, musí naopak mezifrekvenční zesilovač svou selektivitou potlačit střední pásmo a nežádoucí postranní pásmo. Synchronní detektor a fázový měnič pracují rovněž s proměnným kmitočtem, což je nevýhodné zejména z hlediska stability nuly detektoru a z hlediska konstantní fáze referenčního napětí v celém frekvenčním rozsahu.

Zapojení spektrometru NMR podle vynálezu odstraňuje tyto dosavadní nevýhody tím, že úzkopásmový mezifrekvenční zesilovač a vysokofrekvenční synchronní detektor pracují s konstantním kmitočtem, čímž je umožněno dosažení širšího frekvenčního rozsahu při zvýšení citlivosti detekcí jednoho postranního pásma.

Podstatou vynálezu je zapojení spektrometru nukleární magnetické rezonance sestávající z vysílače signálů, přijímače nukleárního signálu, sondy, která je uspořádána mezi pólovými nástavci magnetu a nízkofrekvenční části se zapisovačem spektra, kde vysílač signálů je opatřen čtyřmi výstupy vyvedenými na svorky, z nichž svorka vysokofrekvenčního rozmítaného signálu je spojena se sondou, která je dále zapojena na přijímač ke vstupnímu zesilovači, spojenému se směšovačem, mezifrekvenčním zesilovačem a synchronním detektorem, a svorka pomocného signálu je zapojena přes zesilovač směšovače se směšovačem a svorka vysokofrekvenčního referenčního signálu je zapojena přes měnič fáze na synchronní detektor přijímače, jehož výstup je připojen na nízkofrekvenční zesilovač, přičemž svorka modulačního signálu je spojena jednak s modulátorem magnetického pole a jednak přes nízkofrekvenční měnič fáze s nízkofrekvenčním detektorem spojeným jednak s nízkofrekvenčním zesilovačem a jednak se zapisovačem.

frekvenčním detektorem spojeným jednak s nízkofrekvenčním zesilovačem a jednak se zapisovačem.

Vysílač signálů je možno vytvořit například vysokofrekvenčním generátorem zapojeným jednak s děličem napětí, jehož výstup je spojen se svorkou vysokofrekvenčního rozmítaného signálu a jednak s pomocným směšovačem, jehož výstup je spojen se svorkou pomocného signálu, a vazebně propojeným s pomocným oscilátorem, jehož výstup je spojen se svorkou vysokofrekvenčního referenčního signálu a dále je tvořen nízkofrekvenčním generátorem, jehož výstup je spojen se svorkou modulačního signálu.

Výhodnější zapojení vysílače signálů je tvořeno syntezátorem zapojeným prvním výstupem jednak přes dělič napětí se svorkou vysokofrekvenčního rozmítaného signálu a jednak s pomocným směšovačem, jehož výstup je spojen se svorkou pomocného signálu, přičemž druhý výstup syntezátoru je připojen k pomocnému směšovači a na svorku vysokofrekvenčního referenčního signálu a třetí výstup syntezátoru je spojen se svorkou modulačního signálu.

Příkladná provedení předmětu vynálezu jsou na připojeném výkresu, kde na obr. 1 je celkové blokové schéma zapojení spektrometru nukleární magnetické rezonance. Na obr. 2 je příklad zapojení vysílače signálů s vysokofrekvenčním generátorem a na obr. 3 zapojení vysílače se syntezátorem pro tři kmitočty.

Blokové schéma na obr. 1 znázorňuje zapojení podle vynálezu, kde spektrometr NMR sestává z vysílače signálů **A**, přijímače **B**, nízkofrekvenční části **C** a sondy **S** mezi pólovými nástavci magnetu **M**. Tyto části jsou pro názornost odděleny čárkovaně.

Vysílač signálů **A** je opatřen čtyřmi výstupními svorkami **1, 2, 3, 4**, z nichž svorka **1** je určena pro spoj vysokofrekvenčního rozmítaného signálu, svorka **2** pro pomocný signál, svorka **3** pro vysokofrekvenční referenční signál, svorka **4** pro modulační signál. Přijímač **B** tvoří vstupní zesilovač **5**, zapojený na směšovač **6**, mezifrekvenční zesilovač **7** a synchronní detektor **8**, dále zesilovač **9** připojený ke svorce **2** a na směšovač **6**, dále měnič fáze **10**, připojený ke svorce **3**, a na synchronní detektor **8**. Nízkofrekvenční část **C** tvoří modulátor magnetického pole **11**, napojený na svorku **4** a přes nízkofrekvenční měnič fáze **14** na nízkofrekvenční synchronní detektor **12** opatřený zapisovačem **15** a spojený s nízkofrekvenčním zesilovačem **13** zapojeným na synchronní detektor **8**.

Na obr. 2 je uveden příklad zapojení vysílače signálů **A**, který sestává jednak z vysokofrekvenčního generátoru **20** spojeného s děličem napětí **22** se svorkou **1** a s pomocným směšovačem **23** se svorkou **2** a dále pomocným oscilátorem **24** se svorkou **3** a jed-

nak z nízkofrekvenčního generátoru 25 se svorkou 4.

Jiný příklad zapojení vysílače signálů A je naznačen na obr. 3, kde syntezátor 21 nahrazuje vysokofrekvenční generátor 20 a funkci pomocného oscilátoru 24 i nízkofrekvenčního generátoru 25.

Zapojení podle obr. 1 pracuje v provozu při použití vysílače signálů A podle obr. 2 takto: Kmitočet  $f_v$  generátoru 20 je při snímání spektra rozmítán např. synchronně s posuvem papíru v zapisovači 15. Rozmítaný signál  $f_v + \Delta f$  je veden do děliče napětí 22, kde je vhodně upravena jeho úroveň a dále do sondy S pro vytvoření vysokofrekvenčního pole, potřebného k ozáření vzorku. Z nízkofrekvenčního generátoru 25 je veden modulační signál  $f_{mod}$  do modulátoru magnetického pole 11. Při splnění podmínky nukleární magnetické rezonance vznikne ve speciální cívce sondy S slabý signál o kmitočtu  $f_v + \Delta f \pm n f_{mod}$ , kde  $n$  je celé, kladné číslo. Signál je zesílen ve vstupním zesilovači 5 a veden do směšovače 6. Pomocný signál pro směšovač 6 je získán jako produkt směřování signálu z generátoru 20  $f_v + \Delta f$  a z pomocného oscilátoru 24, který pracuje na kmitočtu rovném mezifrekvenci  $f_m$ . Za tím účelem je veden signál z generátoru 20 a pomocného oscilátoru 24 do pomocného směšovače 23, na jehož výstupu se objeví součet a rozdíl obou signálů  $(f_v + \Delta f) \pm f_m$ . Za pomocným směšovačem 23 je zařazen zesilovač 9 směšovače 6 naladěný na rozdílovou nebo součtovou kmitočtovou složku. Tato složka je vedena do směšovače 6 jako řídicí signál. Dále je uvažován případ, kdy je k řízení směšovače 6 využita rozdílová složka  $f_v + \Delta f - f_m$ . Kmitočet signálů na výstupu směšovače 6, určeného k dalšímu zpracování, bude

$$f = (f_v + \Delta f \pm n f_{mod}) - (f_v + \Delta f - f_m) = f_m \pm n f_{mod}$$

Mezifrekvenční zesilovač 7 a synchronní detektor 8 přijímače B pracují s konstantním kmitočtem a neuplatní se vliv kmitočtové závislosti jejich obvodů. Mezifrekvenční zesilovač 7 pak může být řešený jako úzkopásmový, například s použitím krystalového filtru a naladěný na žádané modulační postranní pásmo nukleárního signálu, například  $f_m - f_{mod}$ . Vysokofrekvenční referenční signál pro synchronní detektor 8 je odebrán z pomocného oscilátoru 24 přes měnič fáze 10. Na výstupu detektoru 8 je signál o kmitočtu  $f_{mod}$ , který je zesílen v nízkofrekvenčním zesilovači 13 a detekován v nízkofrekvenčním synchronním detektoru 12.

Jako referenční napětí pro řízení detektoru 12 je využit modulační signál, vedený ze svorky 4 přes nízkofrekvenční měnič fáze 14 na detektor 12. Detekovaný signál je veden na vstup zapisovače 15.

Zapojení podle vynálezu je výhodné zejména při použití syntezátoru 21, kde kmitočet  $f_v$ , pomocný kmitočet  $f_m$  a modulační kmitočet  $f_{mod}$  jsou odvozeny pomocí syntézy z jediného kmitočtového normálu.

Na obr. 3 je zapojení vysílače signálů A s použitím syntezátoru 21 pro pracovní kmitočet spektrometru  $f_v = 80$  MHz, mezifrekvenci  $f_m = 10,75$  MHz a modulační kmitočet  $f_{mod} = 50$  kHz. Všechny tři kmitočty jsou odvozeny ze syntezátoru 21.

Rozmítaný signál pro ozáření vzorku je veden z výstupu syntezátoru 21 přes dělič napětí 22 do sondy S. Při splnění rezonanční podmínky vznikne v cívce sondy S signál o kmitočtu  $f_v + \Delta f \pm n f_{mod}$ . Signál je opět zesílen ve vstupním zesilovači 5 a veden do směšovače 6. Pomocný signál pro směšovač 6 je získán směřováním signálu  $f_v + \Delta f$  a  $f_m$  ze syntezátoru 21 v pomocném směšovači 23. Zesilovač 9 směšovače 6 je naladěný na rozdílovou složku, tedy na kmitočet  $f = 80 - 10,75 = 69,75$  MHz. Při rozmítání pracovního kmitočtu  $f_v$  je směšovač 6 řízen signálem, jehož kmitočet je  $69,75$  MHz +  $\Delta f$ .

Ze směšovače 6 je k dalšímu zpracování v mezifrekvenčním zesilovači 7 vybrán rozdílový kmitočet  $10,75$  MHz  $\pm n f_{mod}$ . Pro zvýšení odstupu signálu od šumu je použita metoda detekce jednoho postranního pásma. Z hlediska intenzity signálu je výhodné použít první postranní pásmo. Mezifrekvenční zesilovač 7 je úzkopásmový s krystalovým filtrem s jmenovitým kmitočtem  $10,7$  MHz. Vybere tedy ze signálu směšovače 6 pouze první dolní postranní pásmo, které má kmitočet právě  $10,7$  MHz. Signál je po zesílení v mezifrekvenčním zesilovači 7 zpracován v synchronním detektoru 8, který je řízen vysokofrekvenčním referenčním kmitočtem  $10,75$  MHz přes měnič fáze 10 ze syntezátoru 21. Na výstupu detektoru 8 je pak k dispozici signál s kmitočtem  $50$  kHz, který je dále zpracován v nízkofrekvenčním zesilovači 13 a v nízkofrekvenčním synchronním detektoru 12. Nízkofrekvenční synchronní detektor 12 je řízen modulačním signálem  $50$  kHz odvozeným z modulačního signálu ze syntezátoru 21 přes nízkofrekvenční měnič fáze 14. Signál je po detekci veden do zapisovače 15.

#### PŘEDMĚT PATENTU

1. Zapojení spektrometru nukleární magnetické rezonance, sestávající z vysílače signálů, přijímače nukleárního signálu, sondy, která je uspořádána mezi pólovými nástavci magnetu a nízkofrekvenční částí se zapisovačem spektra, vyznačené tím, že vy-

sílač signálů (A) je opatřen čtyřmi výstupy vyvedenými na svorky (1, 2, 3, 4), z nichž svorka (1) vysokofrekvenčního rozmítaného signálu je spojena se sondou (S), která je zapojena na přijímač (B) se vstupním zesilovačem (5), spojeným přes směšovač

{6} a mezifrekvenční zesilovač {7} na synchronní detektor {8}, a svorka {2} pomocného signálu je zapojena přes zesilovač směšovače {9} se směšovačem {6} a svorka {3} vysokofrekvenčního referenčního signálu je zapojena přes měnič fáze {10} na synchronní detektor {8} přijímače {B}, jehož výstup je připojen na nízkofrekvenční zesilovač {13}, přičemž svorka {4} modulačního signálu je spojena jednak s modulátorem magnetického pole {11} a jednak přes nízkofrekvenční měnič fáze {14} s nízkofrekvenčním synchronním detektorem {12} opatřeným zapisovačem {15} a spojeným s nízkofrekvenčním zesilovačem {13}.

2. Zapojení spektrometru podle bodu 1 vyznačené tím, že vysílač signálů {A} je tvořen vysokofrekvenčním generátorem {20} zapojeným jednak s děličem napětí {22}, jehož výstup je spojen se svorkou {1} vysokofrekvenčního rozmítaného signálu, a

jednak s pomocným směšovačem {23}, jehož výstup je spojen se svorkou {2} pomocného signálu a vazebně propojeným s pomocným oscilátorem {24}, jehož výstup je spojen se svorkou {3} vysokofrekvenčního referenčního signálu a dále je tvořen nízkofrekvenčním generátorem {25}, jehož výstup je spojen se svorkou {4} modulačního signálu.

3. Zapojení spektrometru podle bodu 1 vyznačené tím, že vysílač signálů {A} je tvořen syntezátorem {21} zapojeným prvním výstupem jednak přes dělič napětí {22} se svorkou {1} vysokofrekvenčního rozmítaného signálu a jednak s pomocným směšovačem {23}, jehož výstup je spojen se svorkou {2} pomocného signálu, přičemž druhý výstup syntezátoru {21} je připojen k pomocnému směšovači {23} a na svorku {3} vysokofrekvenčního referenčního signálu a třetí výstup syntezátoru {21} je spojen se svorkou {4} modulačního signálu.

---

1 list výkresů

---

