

Определение разности экранирования протонов воды и водорода и оценка абсолютного экранирования протонов в воде

Ю. И. НЕРОНОВ*, **, Н. Н. СЕРЕГИН*

* Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева, С.-Петербург, Россия, e-mail: yineronov@mail.ru
 ** Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, С.-Петербург, Россия

Определены разности частот резонанса протонов воды и водорода для цилиндрических образцов с использованием электромагнита ($B = 2,142$ Тл) и сверхпроводящего магнита ($B = 11,747$ Тл). Для разности химического сдвига протонов в воде и водороде получено $\sigma(\text{H}_2) - \sigma(\text{H}_2\text{O}) = 596(2) \cdot 10^{-9}$ при температуре 25°C . При известном из литературы абсолютном экранировании протонов в водороде $\sigma(\text{H}_2) = 26288(2) \cdot 10^{-9}$ для той же температуры следует $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 25692(3) \cdot 10^{-9}$, что отличается от экранирования протонов в воде $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 25694(14) \cdot 10^{-9}$, представленного в списках фундаментальных физических констант.

Ключевые слова: фундаментальные физические константы, поправка на магнитное экранирование протонов в воде.

The differences of frequencies of resonance of water and hydrogen protons for cylindrical samples with use of electromagnet ($B = 2,142$ T) and superconducting magnet ($B = 11,747$ T) were determined. For the difference of chemical shift of protons in water and in hydrogen was obtained: $\sigma(\text{H}_2) - \sigma(\text{H}_2\text{O}) = 596(2) \cdot 10^{-9}$ at temperature 25°C . At known from the literature: $\sigma(\text{H}_2) = 26288(2) \cdot 10^{-9}$ for the same temperature the $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 25692(3) \cdot 10^{-9}$. That is different from the values $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 25694(14) \cdot 10^{-9}$, represented in the lists of basic physical constants.

Key words: basic physical constants, correction for magnetic shielding of protons in water.

Диамангнитную поправку на электронное экранирование протонов в чистой воде характеризуют физической постоянной, которую широко используют, поскольку индукцию магнитного поля, как правило, определяют по частоте ядерного магнитного резонанса (ЯМР) сигнала протонов $F(\text{H}_2\text{O})$, получаемого от ампулы с водой. Для перехода от частоты $F(\text{H}_2\text{O})$ к индукции магнитного поля B необходимо знать гиромагнитное отношение протона γ_p и абсолютное магнитное экранирование протонов в воде $\sigma(\text{H}_2\text{O})$, т. е. экранирование относительно свободного протона:

$$B = \gamma_p F(\text{H}_2\text{O}) [1 - \sigma(\text{H}_2\text{O})]. \quad (1)$$

Выражение (1) справедливо, если ампула с водой имеет форму, близкую к сферической. Постоянная $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 25790(14) \cdot 10^{-9}$ была определена при температуре $34,7^\circ\text{C}$ в [1, 2]. С учетом температурной зависимости, установленной в [3], в основном списке фундаментальных физических констант для сферического образца и температуры 25°C представлено значение [4]:

$$\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 25694(14) \cdot 10^{-9}. \quad (2)$$

Погрешность этой постоянной равна $\pm 14 \cdot 10^{-9}$, однако современная ЯМР-спектроскопия позволяет уверенно определять разность экранирования протонов различных соединений с погрешностью до единиц девятого знака. Чтобы использовать такую возможность для уточнения $\sigma(\text{H}_2\text{O})$ методами ЯМР-спектроскопии, требуется вещество, сигнал ЯМР которого можно применить как опорный. В качестве последнего может служить сигнал от простейшего вещества — газообразного водорода, для которого можно вычислить абсолютное экранирование протонов.

В [5] показано, что если использовать экспериментальные спин-вращательные постоянные для молекул водорода H_2 (которые ранее регистрировались в работах Рамзея и были определены достаточно точно), то можно вычислить поправки к экранированию протонов водорода на вращательные эффекты, томас-прецессию и парамагнитный вклад. Диамангнитный вклад в экранирование H_2 достаточно надежно оценивается при помощи широкого набора базисных волновых функций ($8s4p3d2$). В результате при учете температурного сдвига для абсолютного экранирования протонов водорода при 300 K была получена полуэмпирическая величина [5]:

$$\sigma(\text{H}_2) = 26288(2) \cdot 10^{-9}. \quad (3)$$

С другой стороны, исследование ЯМР-сигналов от газовых смесей водорода и инертного ^3He показывает, что зависимость частоты этих сигналов от эффекта столкновения не проявляется с изменением давления газа в широких пределах [6]. Следовательно, постоянную (2) можно уточнить из экспериментов по определению разности экранирования протонов в воде и водороде.

Влияние объемной магнитной восприимчивости. Объемная магнитная восприимчивость образца изменяет внешнее магнитное поле в зависимости от формы образца. Единственным исключением является сферическая форма, когда поле в образце равно внешнему полю и коррекция на магнитную восприимчивость вещества не требуется. Однако изготовление действительно сферической ампулы, как правило, невозможно, поэтому авторы настоящей работы использовали другой метод.

Особенность эксперимента состоит в необходимости определять разность частот ЯМР-сигналов от двух сред —

жидкой и газообразной фаз. Для доступных к использованию цилиндрических образцов требуется вносить поправки на различие объемных диамагнитных восприимчивостей воды и водорода. При этом из-за большой разности объемных восприимчивостей воды и газообразного водорода регистрируемый частотный сдвиг превышает искомый частотный химический сдвиг $\Delta F = F(\text{H}_2) - F(\text{H}_2\text{O})$, обусловленный движением ближайших к протонам электронов в атоме водорода и влиянием соседних атомов в молекулярном окружении.

Поправки на различие объемных диамагнитных восприимчивостей $\Delta X = X_{\text{ref}} - X_{\text{sample}}$ зависят от ориентации цилиндрических ампул относительно направления магнитного поля. Среди коммерческих ЯМР-спектрометров доступны две ориентации относительно направления магнитного поля. Химический сдвиг для двух вариантов магнитов выражается как

$$\delta = \delta_{\text{obs}}^{\perp} + 2\pi (X_{\text{ref}} - X_{\text{sample}})/3; \quad (4)$$

$$\delta = \delta_{\text{obs}}^{\parallel} - 4\pi (X_{\text{ref}} - X_{\text{sample}})/3, \quad (5)$$

где δ_{obs} — наблюдаемый относительный частотный сдвиг, $\delta_{\text{obs}} = (F_{\text{ref}} - F_{\text{sample}})/F_0$.

Выражения (4), (5) применимы для ампул, ориентированных соответственно перпендикулярно и параллельно магнитным силовым линиям. Указанные уравнения выводятся для случая, когда исследуемые ядра находятся в изотропной среде, граница которой имеет форму бесконечно длинного идеального цилиндра, помещенного в бесконечное идеальное по однородности магнитное поле. На практике эти соотношения также можно использовать, поскольку ЯМР-спектрометр взаимодействует с образцом в пределах зоны регистрации. Эта зона определяется размером индуктивности, регистрирующей ЯМР-сигнал; для вытянутых цилиндрических ампул краевые эффекты не проявляются (при этом материал, из которого изготавливается приемная индуктивность, не должен существенно искажать магнитное поле).

Из (4), (5) следует, что частотный сдвиг из-за объемной диамагнитной восприимчивости для магнита с железным сердечником и сверхпроводящего магнита отличаются в два раза и имеют противоположные знаки. Эти два обстоятельства являются следствием общих физических положений, и их достаточно, чтобы вывести уравнение без потери универсальности. Если сложить (4) и (5), то искомую разность экранирования протонов воды и водорода можно вычислить по формуле

$$\sigma(\text{H}_2) - \sigma(\text{H}_2\text{O}) = (2\delta_{\text{obs}}^{\perp} + \delta_{\text{obs}}^{\parallel})/3. \quad (6)$$

Применение (6) исключает необходимость в отдельных экспериментах по определению объемной диамагнитной восприимчивости воды и водорода. Реализация рассматриваемого метода требует регистрации $2\delta_{\text{obs}}^{\perp}$ и $\delta_{\text{obs}}^{\parallel}$ при использовании одних и тех же цилиндрических ампул в магнитных полях разной ориентации. Тогда итоговый результат не будет зависеть от возможных примесей в образцах, изменяющих объемную диамагнитную восприимчивость (например, таких парамагнитных примесей, как кислород). Согласно (6) погрешность в относительных единицах для искомого значения оказывается меньше погрешности регистрируемых величин.

Изготовление образцов. Попытки прецизионного определения разности $\sigma(\text{H}_2) - \sigma(\text{H}_2\text{O})$ предпринимались и ранее. Так, в [7] для этой цели были использованы две составные коаксиальные ампулы, что позволяло минимизировать ряд возможных систематических погрешностей. По аналогии с [7], в настоящей работе были изготовлены два образца из стеклянного капилляра внешним диаметром 8 мм и толщиной стенок 1,2 мм.

Первую ампулу заполняли H_2O на высоту 8 мм. Над водой размещали кристаллы дейтерита лития LiD. Для исключения преждевременной химической реакции ($\text{H}_2\text{O} + \text{LiD} \rightarrow \text{LiOH} + \text{HD}$) кристаллы изолировали от воды. Далее ампулу замораживали в жидком азоте, откачивали воздух и запаивали. Массу кристаллов LiD рассчитывали так, чтобы после их реакции с водой ампулы оказывались заполненными дейтериевым газом HD (с давлением порядка 80 атм) и полностью высушенными. Таким образом, были исключены ЯМР-сигналы от следов воды на внутренних стенках ампул. Образовавшаяся после реакции щелочь LiOH в виде белых аморфных кристаллов оставалась в ампулах, но находилась вне зоны регистрации ЯМР-сигналов.

Вторая ампула имела такие же размеры, как первая, ее заполняли дистиллированной водой. Далее ампулы устанавливали в центре более широких ампул фирмы «Норелл Инк» (США) № 1005-UP внешним диаметром 10 мм. Кольцевую область составных ампул, как и в [7], заполняли тяжелой водой D_2O .

Регистрация сигналов. Магнитные поля ЯМР-спектрометров со сверхпроводящими соленоидами в несколько раз выше магнитных полей электромагнитов. Следовательно, основная погрешность данной методики связана с погрешностью регистрации отношения $[F(\text{H}_2) - F(\text{H}_2\text{O})]/F_p^{\perp}$. Для определения этого отношения авторы использовали ЯМР-спектрометр с магнитным полем индукцией $B = 2,142$ Тл, который был описан в [8].

Протонные и дейтронные ЯМР-сигналы возбуждались и регистрировались одновременно с двухканальной записью последовательно для каждой из двух составных ампул. Частоту сигналов от ядер дейтерия регистрировали и использовали для контроля дрейфа внешнего магнитного поля. Возможность оперативной замены двух составных ампул в зоне регистрации позволяла минимизировать погрешности, обусловленные параметрами настройки спектрометра.

В таблице представлены данные, которые были получены при вращении образцов и следующей последовательности регистрации спектров. Предварительно ампулы выдерживали в термостате, их температура t указана в таблице. Использованный электромагнит имел систему водяного охлаждения. При этом температура датчика ЯМР-сигналов была равна температуре термостата, в котором выдерживали образцы.

Строкам таблицы соответствуют разные температуры ампул. Данные каждой строки регистрировали при сохранении параметров оптимальной настройки градиентов магнитного поля. Отношения частот $F(\text{H}_2)/F(\text{D}_2\text{O})$ вычисляли при обработке и усреднении данных для 12 спектров с сигналами от HD и D_2O . Метод обработки спектров описан в [8]. Типичные спектры протонных сигналов от двух ампул приведены на рис. 1, где плавная кривая соответствует четырем лоренцевым контурам, параметры которых определяли методом минимизации квадратичных отклонений [8].

В соответствии с программой обработки вносилась поправка на изотопный сдвиг $F(\text{H}_2) - F(\text{HD})$, который в поле индукцией $B = 9,398$ Тл (400,137 МГц) составил 16,3(2) Гц [9]. Соответственно в данном случае при $B = 2,142$ Тл и частоте протонного канала $F_p = 91,2$ МГц получили

$$F(\text{H}_2) - F(\text{HD}) = 16,3(2) \cdot 91,2/400,137 = 3,72(5) \text{ Гц.} \quad (7)$$

Отношения частот $F(\text{H}_2\text{O})/F(\text{D}_2\text{O})$ для каждой строки таблицы вычислены при усреднении данных, полученных при обработке 24 спектров, причем 12 из них были записаны до регистрации сигналов от ампулы с HD и 12 спектров — после регистрации. Таким образом, при смене составных ампул сохранялись условия регистрации сигналов.

Данные для отношения $F(\text{H}_2\text{O})/F(\text{D}_2\text{O})$ практически не зависят от температуры, поскольку температурные зависимости частоты сигналов от H_2O и D_2O аналогичны в пределах небольших изменений комнатных температур, что ранее отмечалось в [7]. Данные для $F(\text{H}_2)/F(\text{D}_2\text{O})$, напротив, имеют температурную зависимость (см. таблицу), которая обусловлена не изменением экранирования протона HD, а известным уменьшением частоты сигнала воды с повышением температуры из-за сокращения числа водородных связей.

Можно отметить, что средние данные для $F(\text{H}_2\text{O})/F(\text{D}_2\text{O})_{\text{cp}} = 6,514399759(4)$ превышают результат $F(\text{HOD})/F(\text{DOH}) = 6,514399602(2)$, представленный в [8] для изотопной смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$, на $24(1) \cdot 10^{-9}$. Это связано, в частности, с тем, что объемные магнитные восприимчивости для H_2O и D_2O не совпадают в пределах требуемой точности, а также, вероятно, из-за наличия квадратичных градиентов магнитного поля. Средняя индукция магнитного поля в кольцевом пространстве (для D_2O) может не совпадать со средней индукцией магнитного поля в центральном капилляре. Однако при использованном способе регистрации спектров это обстоятельство не может в пределах погрешности сказаться на итоговом результате настоящей работы, а именно: аналогичная разность индукций магнитных полей (для средних индукций полей центральной ампулы и кольцевого пространства) сохранялась при оперативной замене составных ампул, поскольку они имели одинаковые размеры.

Представленные в таблице разности частот ΔF_t были вычислены по соотношению

$$[F(\text{H}_2\text{O}) - F(\text{H}_2)]_t = F_p \left[\frac{F(\text{H}_2\text{O})/F(\text{D}_2\text{O})}{[F(\text{HD}) + [F(\text{H}_2) - F(\text{HD})]]/F(\text{D}_2\text{O})} - 1 \right].$$

Из таблицы следует, что разности частот ΔF_t уменьшаются при увеличении температуры. В последнем столбце таблицы указаны разности частот $F(\text{H}_2\text{O}) - F(\text{H}_2)$ для температуры 25 °С, которые были откорректированы на температурную зависимость ЯМР-сигналов воды:

$$[F(\text{H}_2\text{O}) - F(\text{H}_2)]_{25^\circ\text{C}} = [F(\text{H}_2\text{O}) - F(\text{H}_2)]_t + 11 \cdot 10^{-9} F_p (t - 25),$$

Экспериментальные данные для вычисления разности ЯМР-частот протонов воды и протонов водорода в поле электромагнита

Серия опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$F(\text{H}_2)/F(\text{D}_2\text{O})$	$F(\text{H}_2\text{O})/F(\text{D}_2\text{O})$	$\Delta F_t, \text{ Гц}$	$\Delta F_{25^\circ\text{C}}, \text{ Гц}$
1	20,9	6,514385710(2)	6,514399763(9)	196,74	192,63
2	21,3	6,514385723(4)	6,514399758(1)	196,50	192,79
3	21,9	6,514385728(5)	6,514399756(7)	196,38	193,27
4	21,9	6,514385762(5)	6,514399764(5)	196,03	192,92
5	22,1	6,514385751(3)	6,514399756(9)	196,07	193,16
6	22,3	6,514385755(3)	6,514399747(1)	195,89	193,19
7	23,8	6,514385899(9)	6,514399768(9)	194,16	192,96

$\Delta F^* = F(\text{H}_2\text{O}) - F(\text{H}_2)$ при температурах t и 25 °С.

где коэффициент температурной зависимости $k = 11 \cdot 10^{-9}$ определен в [7] по данным [3] и применим при вариациях комнатных температур.

Как видим, после температурной коррекции разброс данных для семи зарегистрированных серий близок к случайному разбросу, что позволяет найти среднюю разность частот $[F(\text{H}_2\text{O}) - F(\text{H}_2)]_{25^\circ\text{C}} = 193,0(2) \text{ Гц}$. Следовательно, для наблюдаемого сдвига частот при 25 °С в относительных единицах получаем

$$\delta_{\text{obs}}^\perp = 193,0(2)/(91,2 \cdot 10^6) = 2116(2) \cdot 10^{-9}. \quad (8)$$

Далее эти же составные образцы исследовали на ЯМР-спектрометре фирмы «Bruker», имеющем сверхпроводящий магнит с полем индукцией 11,747 Тл. На рис. 2 приведены спектры от двух тех же самых составных ампул. Триплет от HD был зарегистрирован на частоте $F(\text{HD}) = 3594,6(5) \text{ Гц}$, а сигнал от протонов воды второй ампулы на частоте $F(\text{H}_2\text{O}) = 2400,2(5) \text{ Гц}$. Магнитное поле последовательно стабилизировали для двух ампул по интенсивным сигналам от D_2O кольцевого пространства, что позволило вычислить разность частот $[F(\text{H}_2\text{O}) - F(\text{HD})]_t = 1194,4 (7) \text{ Гц}$.

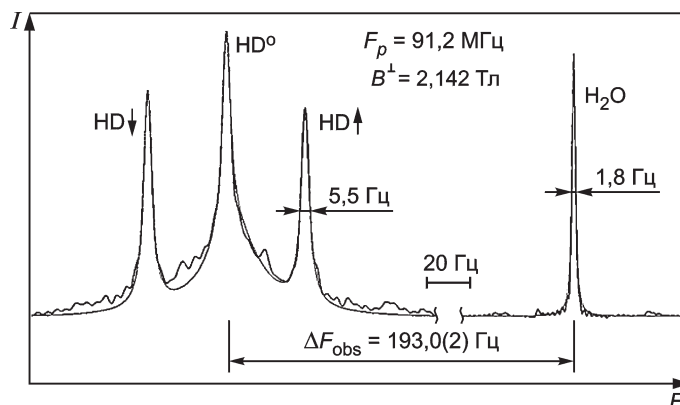


Рис. 1. Сопоставление интенсивностей протонных сигналов от воды и изотопного аналога водорода HD, зарегистрированных в поле электромагнита индукцией $B^\perp = 2,142$ Тл:

$\text{HD}^\downarrow, \text{HD}^\circ, \text{HD}^\uparrow$ — компоненты триплета протонных сигналов молекул дейтериевого водорода для трех ориентаций спинов ядер дейтерия относительно магнитного поля

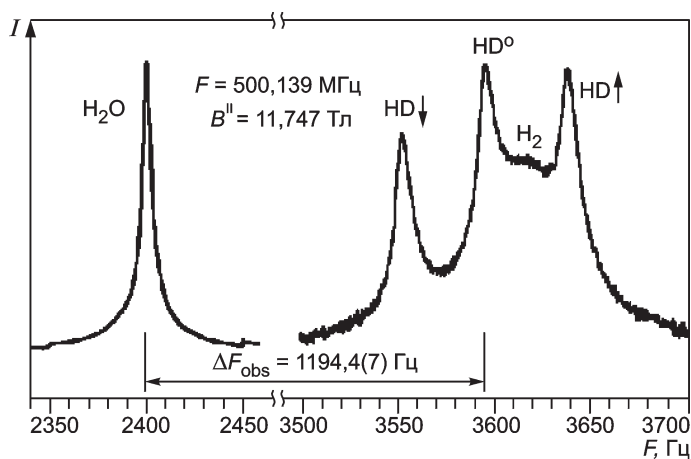


Рис. 2. Сопоставление интенсивностей протонных сигналов от воды и изотопного аналога водорода HD, зарегистрированных в поле сверхпроводящего магнита $B_{||} = 11,747$ Тл:

$HD^{\downarrow}$, HD° , $HD^{\uparrow}$ — те же, что на рис. 1

Для контроля температуры использовали ЯМР-сигналы от образца с этиленгликолем. Образец с этиленгликолем и соответствующая калибровочная зависимость для определения температуры были поставлены изготовителем спектрометра — фирмой «Bruker». По разности частот $F(CH_3) - F(OH)$ двух сигналов этиленгликоля была определена температура газового потока $t = 23,5$ °C. Поток газа применялся для вращения образцов и определял температуру в центре магнитной системы. Разности частот сигналов водорода и воды вычисляли с учетом изотопного сдвига и сдвига за счет разности температур:

$$[F(H_2O) - F(H_2)]_{25\text{ °C}} = \Delta F(H_2O - HD)_t + \Delta F(H_2 - HD) + 11 \cdot 10^{-9} F_p^{\parallel} \Delta t,$$

где $F_p^{\parallel} = 500,139$ МГц — частота протонов. Изотопный сдвиг $F(H_2) - F(HD)$ в поле индукцией 11,747 Тл равен 20,4(3) Гц (рассчитан по (7)), а поправка к частоте на разность температур составляет 8,2(2) Гц. В результате имеем $[F(H_2O) - F(H_2)]_{25\text{ °C}} = 1223(1)$ Гц, а поделив разность частот на частоту резонанса протонов, найдем наблюдаемый относительный сдвиг

$$(\delta_{obs}^{\parallel})_{25\text{ °C}} = 1223(1)/(500,139 \cdot 10^6) = 2445(2) \cdot 10^{-9}. \quad (9)$$

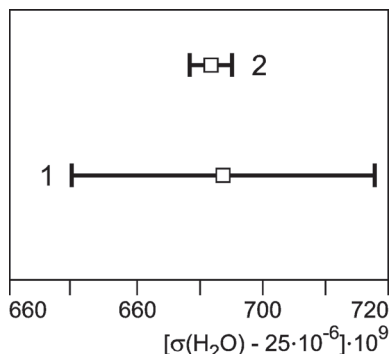


Рис. 3. Сопоставление двух результатов для абсолютного экранирования протонов воды при температуре 25 °C:

1 — по данным [4]; 2 — по данным настоящей работы

Оценка абсолютного экранирования протонов воды. С учетом полученных выше экспериментальных данных для разности химического сдвига протонов в воде и водороде согласно (6), (8) и (9) имеем

$$[\sigma(H_2) - \sigma(H_2O)]_{25\text{ °C}} = [2 \cdot 2116(2) - 2445(2)] \cdot 10^{-9}/3 = 596(2) \cdot 10^{-9}. \quad (10)$$

Ранее в [7] для этой же разности экранирования получили $\sigma(H_2) - \sigma(H_2O) = 596(13) \cdot 10^{-9}$. Однако хорошее согласие с новым более точным результатом (10) является случайным. В [7] использовали электромагнит, который не имел системы водяного охлаждения и нагревался. Фактическая температура образца в центре магнита была выше (25 °C); авторы указали 21 °C, ориентируясь на термометр, установленный рядом со спектрометром.

Также следует отметить, что в (6) составляющие $\delta_{obs}^{\perp}$ и

$\delta_{obs}^{\parallel}$ складываются, если разность объемной магнитной восприимчивости двух сравниваемых образцов невелика. Но в данном случае, как следует из рис. 1, в магнитном поле электромагнита зарегистрировано $F(H_2O) > F(HD)$, а для сверхпроводящего магнита положение сигналов (см. рис. 2) оказалось обратным: $F(HD) > F(H_2O)$. Следовательно, составляющие от $\delta_{obs}^{\perp}$ и $\delta_{obs}^{\parallel}$ должны вычитаться, как это и представлено в (10).

Используя данные [5] с учетом (3) и (10) для экранирования протонов в водороде, получаем следующий результат:

$$\sigma(H_2O)_{25\text{ °C}} = 26288(2) \cdot 10^{-9} - 596(2) = 25692(3) \cdot 10^{-9}. \quad (11)$$

На рис. 3 дано сопоставление нового результата (11) и результата для абсолютного экранирования протонов воды (2), представленного в списке фундаментальных физических констант [4]. Из сопоставления следует, что оба результата хотя и получены совершенно разными способами, однако, хорошо согласуются в пределах достигнутой погрешности.

В заключение отметим, что влияние объемной восприимчивости можно исключить, не только применив соотношение (6), но и используя известный метод вращения образцов под магическим углом к направлению магнитного поля (см., например [10]). Однако в данном случае разность объемной восприимчивости $\Delta X = [X(H_2O) - X(H_2)]$ велика и возникают дополнительные погрешности, связанные с неопределенностью установки цилиндрических ампул под магическим углом 54,736° к направлению поля. И далее, в этом методе необходимо существенно ограничить длину цилиндрических ампул, что приведет к искажению формы ЯМР-сигналов. Следовательно, при выполнении прецизионных исследований потребуется оценить систематическую погрешность из-за влияния краевых эффектов.

Таким образом, в настоящей работе были использованы две составные вращающиеся цилиндрические ампулы в магнитных полях разной ориентации, что оказывается равносильным изготовлению и использованию образцов в форме идеальных сфер.

Литература

1. Phillips W. D., Cooke W. E., Kleppner D. Magnetic Moment of the Proton in H₂O in Bohr Magnetons // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. P. 1619—1622.
2. Phillips W. D., Cooke W. E., Kleppner D. Magnetic Moment of the Proton in H₂O in Bohr Magnetons // Metrologia. 1977. V. 13. P. 179—195.
3. Hindman J. C. Proton resonance shift of water in the gas and liquid states // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 4582—4592.
4. Mohr P. J., Taylor B. N. CODATA recommended values of the fundamental physical constants // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. N 1. P. 1—105.
5. Sundholm D., Gauss J., Schafer A. Rovibrationally averaged nuclear magnetic shielding tensors calculated at the coupled-cluster level // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. N 24. P. 11051—11059.
6. Garbacz P. e. a. Weak intermolecular interactions in gas-phase NMR // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. Iss. 8. P. 1—9.

7. Неронов Ю. И., Барзах А. Е. Определение магнитного момента ядра He-3 с погрешностью $2 \cdot 10^{-6} \%$ // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. Вып. 5(11). С. 1521—1540.

8. Неронов Ю. И., Серегин А. Н. Разработка ЯМР-спектрометра для прецизионного определения частот резонанса ядер // Измерительная техника. 2010. № 8. P. 65—70; Neronov Yu. I., Seregin A. N. The development of an NMR spectrometer for the precision determination of the ratio of the resonance frequencies of nuclei // Measurement Techniques. 2010. V. 53. N 8. P. 926—935.

9. Неронов Ю. И., Серегин Н. Н. Прецизионная оценка магнитного момента ядра гелия-3 // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. Вып. 3(9). С. 1—6.

10. Harris R. K. e. a. Further conventions for NMR shielding and chemical Shifts // Pure Appl. Chem. 2008. V. 80. N 1. P. 59—84.

Дата принятия 28.05.2012 г.

МЕДИЦИНСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

543.555:57.086.8

Импульсный кондуктометр для биологических клеток и жидких сред

В. А. ШИГИМАГА

Институт животноводства НААН Украины, Харьков, Украина, vash105@gmail.com

Разработано новое нестандартное средство измерительной техники для кондуктометрии биологических клеток и жидких сред в импульсном электрическом поле с возрастающей напряженностью. Проведена ведомственная метрологическая аттестация импульсного кондуктометра согласно действующим нормативным документам СНГ и Украины. Показаны некоторые результаты применения кондуктометра.

Ключевые слова: импульсный кондуктометр, метрологическая аттестация, биологическая клетка, жидкая среда.

The new non-standard measuring instrument for biological cells and liquid media conductometry in pulse electric field with increasing intensity is developed. The metrological attestation of pulse conductometer according to actual normative documents of Russia and Ukraine is carried out. The certain results of developed conductometer application are shown.

Key words: pulse conductometer, metrological attestation, biological cell, liquid medium.

Импульсный кондуктометр — средство измерения электрической проводимости биологических, в частности, репродуктивных клеток (ооцитов), эмбрионов и жидких сред в импульсном электрическом поле (ИЭП). Он предназначен для применения в биотехнологии репродукции животных (реконструкция эмбрионов путем электрослияния), исследования динамики электропорации мембраны в возрастающем ИЭП, стимуляции развития ооцитов in vitro, изучения характера взаимодействия мембраны с криопротекторами, прижизненной оценки скрытых отклонений развития ооцитов, оценки качества жидких сред, в частности, деионизованной воды и биотехнологических сред на ее основе [1, 2].

Исходным материалом для разработки импульсного кондуктометра послужили данные предварительных исследо-

ваний характера электропроводности ооцитов, эмбрионов млекопитающих и различных водных растворов в ИЭП с возрастающей напряженностью, полученные при помощи макетов измерительной аппаратуры, разработанной одновременно с этими исследованиями [3—5]. В дальнейшем для их обоснования были использованы известные методы основ радиотехники и расчетов схем радиоэлектронной измерительной аппаратуры [6]. Для теоретического обобщения самого процесса и результатов измерения проводимости построено несколько моделей взаимодействия ИЭП с биологической клеткой — электродинамическая, радиотехническая и математическая, что также позволило найти оптимальные параметры измерительной аппаратуры.