

분리형 감지기를 이용한 흐르는 물의 핵자기공명 측정연구

우병철 · 김철기 · 박포규 · 김창석

한국표준과학연구원, 대전 유성구 도룡동 1번지 305-606

V. Ya. Shifrin

러시아 멘델레예프 계량연구소, 피터스브르크 러시아

(1995년 5월 25일 받음, 1995년 6월 22일 최종수정본 받음)

자기적으로 분극 되어 큰 자화를 지닌 상태로 흐르는 물속 양성자의 핵스핀을 측정자장 영역에서 섭동자장을 인가하여 전이시키고, 이로부터 떨어진 지점의 고자장 하에 설치된 분리형 감지기를 이용한 양성자의 핵자기 공명신호 측정에 관한 연구를 수행하였다. 감지기의 변조자장 크기, 변조자장 주파수 및 고주파 자장의 크기와 물 속도 및 측정자장 영역에서의 섭동 자장의 크기에 대한 핵자기 공명신호의 최적조건을 구하였다. 수 μT 에서 mT 수준의 저자장 하에서 반치폭이 320 nT이고 신호 대 잡음비가 10.5인 Lorentz형 공명신호를 측정하였으며, 핵자기 공명신호의 크기 및 형태는 측정자장의 크기 및 균일도와 무관하였다.

I. 서 론

자기적으로 분극 되어 흐르는 물 속 양성자의 핵자기 공명신호 관찰은 평균자장의 정밀측정을 위하여 연구되었다. C. Sherman은 측정자장 영역에서 하나의 코일로 섭동 자장을 인가하고 바로 인접한 곳에서 자기유도 방법에 의한 핵자기 공명신호를 측정하고[1], 이어서 두 개의 분리된 섭동자장 인가코일을 사용하여 두 코일 사이의 평균자장 측정에 관한 연구[2]가 이루어 졌다. 최근에 C. G. Kim 등[3]은 C. Sherman[1]과 유사한 방법으로 0.1 mT의 저자장 하에서 핵자기 공명신호를 관찰하였다. 한편 J. M. Pendlebury 등[4]은 두개의 섭동자장 인가 코일을 사용하고 측정자장으로부터 멀리 떨어진 곳의 고자장 하에서 핵자기 공명신호를 측정하는 분리형 감지기를 이용하여 1.8 mT의 평균자장을 10^7 수준의 정밀도로 측정하였다.

본 연구에서는 하나의 섭동자장 인가용 코일과 분리형 핵자기공명 감지기를 이용하여 수 μT 수준에서 mT 범위의 저자장 하에서 핵자기 공명신호의 측정에 관한 연구를 수행하였다. 고자장 하의 분극장치 내에서 자기적으로 충분히 분극된 물 속의 양성자들이 측정자장 B_m 영역으로 들어오게 되면 측정자장과 수직인 방향의 섭동자장을 받게 된다. 섭동자장의 각주파수가 측정자장의 Larmor 각주파수 $\omega_0 = \gamma_p' B_m$ (γ_p' : 순수한 물속의 양성자 자기회전 비율, $\gamma_p' = 2.67515255 \times 10^8 (\text{sT})^{-1}$, 1986 CODATA)와 같게되면 양성자의 핵스핀은 섭동 에너지를 흡수하고 에너지 전이를 하게 되어 자화 변화를 초래하게 된다. 이

러한 자화 변화는 측정자장으로부터 떨어진 곳의 고자장 하에 설치된 핵자기 공명신호 감지기에 의하여 관찰되며, 감지기 핵자기 공명신호의 크기는 양성자의 자화와 감지기 자장에 비례하게 된다. 감지기에 이르는 양성자의 자화는 주로 분극자장과 측정영역에서의 전이확률 및 분극장치에서 감지기에 도달하는데 걸리는 시간 등에 의하여 결정된다. 측정자장의 Larmor 각주파수를 정밀하게 결정하기 위해서는 물 속도, 감지기의 동작조건 및 측정자장 영역에서 섭동자장의 크기 등의 변화에 따른 공명신호를 관찰하여 이들 인자들에 대한 최적화가 요구된다. 이와 같은 분리형 감지기를 이용하면 측정자장의 크기와 무관한 핵자기 공명신호를 관찰할 수 있으므로 저자장의 정밀측정이 가능하다.

II. 핵자기 공명신호

분리형 핵자기공명 감지기를 이용한 흐르는 물 속 양성자의 핵자기 공명신호를 관찰하기 위한 기본 개요도는 Fig. 1과 같다. 분극자석에서 나온 물 속 양성자의 자화 M_p 는 근사적으로 다음과 같이 주어진다[4].

$$M_p = [N\mu_p^2 B_p / (k\theta)] [1 - e^{-t_p/T_1}] \quad (1)$$

여기서, N은 물속 양성자의 단위체적당 개수, μ_p 는 물속 양성자의 자기모우먼트, B_p 는 분극자장, k는 볼츠만 상수, θ 는 절대온도, t_p 는 양성자가 분극자장 내에 머무는 시간, 그리고 T_1 은 물속 양성자 핵스핀의 종적완화시간

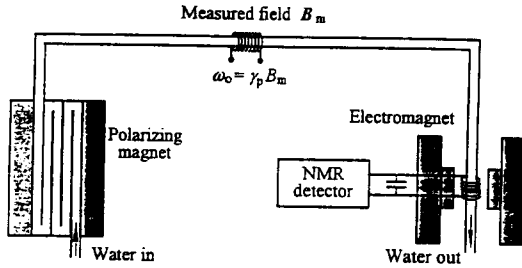


Fig. 1. Schematic diagram for NMR measurement of pre-polarized flowing water by a separated detector.

(longitudinal relaxation time)이다.

핵스핀 $I = 1/2$ 인 양성자는 측정자장 B_m 하에서 각각의 에너지 W_p 및 W_q 를 갖는 에너지 준위 $p(m = +1/2)$ 와 $q(m = -1/2)$ 로 분리되며, 진폭이 $\hbar b$ 이고 각주파수가 ω 인 섭동 에너지를 t_m 시간 받은 후에 양성자가 에너지 준위 p 에서 q 로 전이할 확률 $P_{p,q}$ 는 다음과 같이 주어진다[5].

$$P_{p,q} = [(2b)^2 / \{ (\omega_0 - \omega)^2 + (2b)^2 \}] \sin^2 [\{ (\omega_0 - \omega)^2 + (2b)^2 \}^{1/2} (t_m/2)] \quad (2)$$

여기서 측정자장의 Larmor 각주파수인 ω_0 는 $\omega_0 = \gamma_p B_m$ 으로 주어지며, 섭동자장의 크기를 B_1 이라 하면 $b = \gamma_p B_1/4$ 에 해당한다[6].

한편 분극자장이 측정자장 보다 매우 크고 측정자장의 섭동자장 영역에 물이 머무는 시간이 양성자의 횡적완화 시간(transverse relaxation time) T_2 보다 매우 짧다고 가정하면, 감지기에 도달하는 물 속 양성자의 자화 M_d 는 식(1)과 식(2)에 의하여 다음과 같이 주어진다[4].

$$M_d = [N\mu_p^2 B_p / (k\theta)] [1 - e^{-t_p/T_1}] [e^{-(\tau_1 + \tau_2)/T_1}] (1 - 2P_{p,q}) \quad (3)$$

여기서, τ_1 과 τ_2 는 각각 양성자가 분극자석에서 측정자장의 섭동자장 영역, 섭동자장 영역에서 감지기에 도달하는데 걸리는 시간이다.

핵자기공명 감지기에선 진폭이 $\hbar b_d$ 이고 각주파수가 ω_d 인 고주파 에너지를 t_d 시간 받은 후에 양성자가 에너지 준위 $p'(m = +1/2)$ 에서 $q'(m = -1/2)$ 로 전이할 확률 $P_{p',q'}$ 은 식(2)와 같은 형태로 주어진다. 여기서 감지기 자장의 Larmor 각주파수는 $\omega_{od} = \gamma_p B_d$, 고주파 자장의 크기를 B_{1d} 라하면 $b_d = \gamma_p B_{1d}/4$ 가 된다. 이때 자화 변

화에 의한 에너지를 감지기의 tank 코일이 전부 흡수하고 단위시간 tank 코일을 지나는 물의 양을 V 라하면, tank 코일이 단위시간당 흡수하는 에너지 E_d 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E_d = VM_d B_d (1 - 2P_{p',q'}) \quad (4)$$

감지기에서 측정되는 핵자기 공명신호의 크기는 감지기에 도달하는 양성자의 자화 M_d 와 감지기의 자장 B_d 에 비례함을 알 수 있다.

측정자장 영역, 분극자석 및 감지기의 위치가 고정되고 물 속도 및 기타 물리적인 조건이 고정되면 감지기에 도달하는 자화는 일정하므로 공명신호는 측정자장 영역에서의 전이확률에 의하여 결정된다. 식(2)로 주어지는 전이확률은 시간과 무관한 진폭과 시간의 함수로 진동하는 항의 곱으로 표현된다. 후자는 섭동에너지의 크기와 물이 머무는 시간의 적 bt_m 이 $(n + 1/2)\pi$ (n : 자연수)가 될 때 측정자장의 Larmor 주파수에서 최대인 1이 되고, bt_m 의 변화에 따라서 0과 1 사이에서 감쇠진동 함을 알 수 있다. 전자는 Larmor 주파수에서 항상 1이 되며 b 가 작으면 작을 수록 공명신호의 반치폭이 작아짐을 알 수 있다. 전체확률 함수는 bt_m 이 $\pi/2$ 일 때 공명주파수에서 최대인 1을 나타내며 공명신호의 반치폭은 약 $1.73b$ 가 된다. 그러므로 최적의 공명신호를 얻기 위해서는 bt_m 이 $\pi/2$ 가 되게 하고 b 를 작게 하여야 함을 알 수 있다. 즉 물이 고주파 영역에 머무는 시간을 되도록 크게 하고 섭동자장의 크기를 조절함으로써 반치폭이 작고 감도가 좋은 공명신호를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

III. 실험장치 및 방법

외부 교란자장의 영향을 배제하고 저자장 하에서 분리형 감지기를 이용하여 흐르는 물의 핵자기 공명관찰을 위한 측정장치를 지자장 상쇄장치가 구비된 비자성 실험실 내부에 설치하였다.

순수한 물은 직류전압으로 조절되는 펌프에 의하여 내경이 3 mm인 PET관을 통하여 분극장치, 측정자장 영역 및 감지기를 거치며 순환된다. 분극장치, 측정자장 영역 및 감지기 사이의 거리는 각각 1.15 m 및 1.25 m이다. 분극장치는 자장이 230 mT인 영구자석 내부에 설치된 56 cm³ 체적의 baffled 챔버로 이루어져 있으며, 물 분자들은 이를 통과하면서 자기적으로 분극 되어 큰 자화를 지니게 된다.

측정자장은 지자장이 상쇄된 공간에 피치 1 mm로 정

밀 가공된 홈을 지닌 용융석영 보빈 위에 단층으로 동선을 감은 솔레노이드(직경 230 mm, 길이 1,000 mm)를 이용하여 생성하였다. 파형 합성기(hp 3325A)의 출력전압을 직경이 25 mm, 권선수가 10, 그리고 coil constant가 0.72 mT/A인 헬륨홀썬코일에 연결하여 측정자장 영역에서 섭동자장을 인가하였다. 섭동자장 내에 물이 머무는 시간을 길게 하기 위하여 섭동자장 인가코일 내부에 직경이 12 mm, 길이가 20 mm, 체적이 약 1.2 cm³인 quartz로 된 타원형 관을 설치하고 물이 통과하도록 하였다.

핵자기공명 감지기로는 상용의 핵자기공명 가우스미터(O. S. Walker Sci. Co., model G-502)를 사용하였으며, 흐르는 물에 대한 공명신호를 측정할 수 있게 probe를 개조하였다. 감지기 probe의 tank 코일로는 측정영역에서 사용한 것과 동일한 quartz 관 위에 직경 0.06 mm의 코일이 10가닥으로 된 코일을 100회 감아서 사용하였으며, 코일의 quality factor는 LCR미터(hp 4284A)로 측정한 결과 1 MHz에서 약 45였다. 감지기는 고주파 자장의 주파수 sweep 대신에 저주파의 미소 자장을 변화시키는 자장변조 방식을 채택하고 있으므로, probe의 저주파 변조자장 인가용으로 직경이 40 mm이고 coil constant가 0.36 mT/A인 헬륨홀썬코일을 tank 코일 주변에 이와 수직으로 설치하였다. 공명신호의 크기변화를 보다 정밀하게 관측하기 위하여, 핵자기공명 가우스 미터의 출력신호를 정류한 후, 변조자장의 제2고조파 성분의 크기를 룽인 증폭기(Stanford Res. Sys., Model SR-530)로 측정하였다. 변조자장은 파형 합성기(hp 3325)의 출력을 전력증폭기(Tecron, Model 7560)로 증폭하고 변조자장 코일로 인가하여 크기 및 주파수를 조정할 수 있게 하였다. 핵자기 공명 probe를 저 탄소강을 이용하여 제작한 간극이 50 mm, pole cap의 직경이 150 mm인 소형전자석(가로 370 mm, 세로 190 mm, 높이 240 mm) 내부에 위치시켰다.

위와 같이 구성된 실험장치에 대하여 물 속도, 변조자장의 크기 및 주파수, tank 코일에 인가하는 고주파 자장의 크기에 따른 감지기에서 공명신호의 관찰을 위한 최적 조건을 구현하였다. 다음으로 측정영역에서 정밀 솔레노이드를 이용하여 측정자장을 발생시키고 측정자장의 Larmor 주파수를 중심으로 섭동자장의 주파수를 sweep 하면서 감지기 공명신호 변화를 관찰하여, 최적의 공명신호를 얻을 수 있는 섭동자장의 크기를 결정하였다.

IV. 결과 및 고찰

핵자기공명 감지기용 전자석의 동작 주파수를 2 MHz

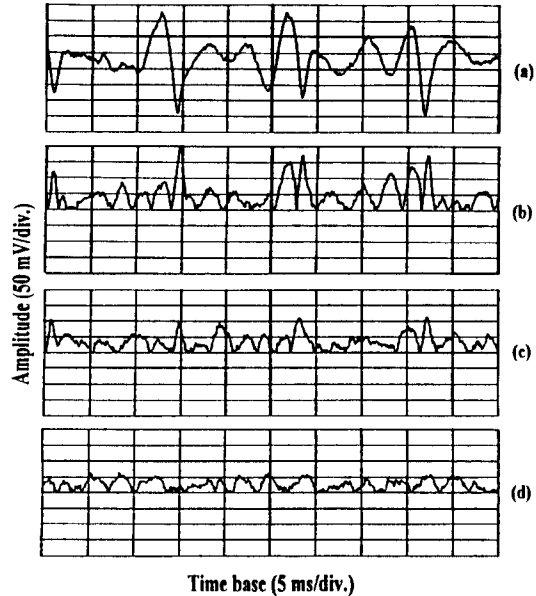


Fig. 2. NMR signals by a detector ; (a) a direct output signal and (b) its rectified signal without perturbing field, (c) rectified signal with some transitions, and (d) rectified signal with zero-signal region by applying the perturbing field at the measured field.

로 하면 자장은 46.985 mT가 되며, 이때 핵자기공명 가우스미터로 측정한 중앙의 ± 1.5 cm 부근에서 자장 균일도는 200 ppm 정도이다. 감지기에서 정현파 변조자장과 고주파 자장을 인가하고 분극 장치를 통과한 물 속 양성자의 핵자기 공명신호를 계수형 저장스코프(Lecroy, model 9400A)로 관찰하였다. 측정자장 영역에서 섭동자장을 인가하지 않았을 때 감지기의 출력파형과 이를 정류한 파형을 각각 Fig. 2의 (a)와 (b)에 나타낸 것이며, 측정자장 영역에서 측정자장의 Larmor 각주파수를 지닌 섭동자장을 인가했을 때 양성자의 전이로 인하여 공명신호의 크기가 절반 정도인 경우와 거의 0일 때 공명신호의 정류된 파형을 각각 (c)와 (d)에 표시하였다. 공명신호 변화를 보다 정밀하게 측정하기 위하여 감지기의 출력을 정류하고 변조자장의 제2고조파 성분을 시정수 0.3 s로 하여 룽인 증폭기로 측정하고 각 조건에 따른 공명신호의 특성을 조사하였다. 변조자장의 주파수 및 크기를 각각 35 Hz 및 0.18 mT로 고정하고 물 속도 및 감지기에 인가하는 고주파 자장의 크기에 따른 공명신호의 크기변화를 측정하여 Fig. 3에 표시하였다. 물 속도가 증가하면 공명

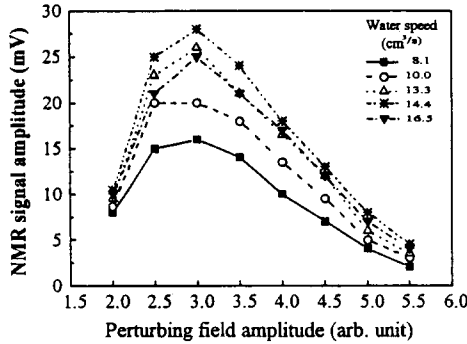


Fig. 3. Amplitude of NMR signal according to RF field amplitude at detector for a various water speed.

신호의 크기는 증가하여 14.4 cm³/s일 때 최대를 나타내나, 다시 물 속 증가하면 감소하는 것을 알 수 있다. 감지기에서 최대의 공명신호를 주는 조건으로 probe에 인가하는 고주파자장의 크기 및 물 속도를 고정하고 변조자장 주파수에 따라 측정된 공명신호의 크기 및 신호 대 잡음비를 조사하여 Fig. 4에 표시하였다. 공명신호의 크기는 변조자장의 주파수가 15 Hz 및 20 Hz일 때 40 mV로 최대가 되었으나 신호 대 잡음비가 6 이하로 나타났다. 한편

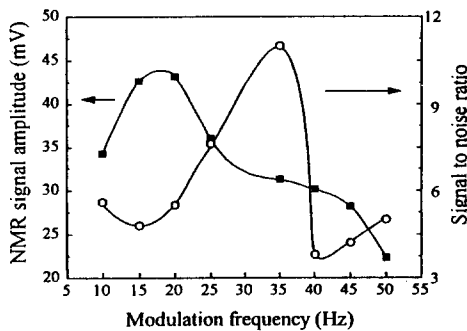


Fig. 4. Dependence of NMR signal amplitude and S/N ratio on the frequency of modulation field at the detector.

주파수가 35 Hz일 때 신호의 크기는 30 mV 수준으로 작으나 신호 대 잡음비가 10.5로 최대가 되어서, 변조자장의 주파수는 35 Hz로 결정하였다. 한편 변조자장의 크기에 따른 공명신호는 변조자장이 90 μT일 때 약 60 mV로 최대이나, 감지기 자장변화에 대한 공명신호 변화를 조사

한 결과 약 230 μV/μT로 크게 나타났다. 한편 변조자장을 90 μT 보다 2배인 0.18 mT로 할 경우 공명신호의 크기는 30 mV 수준으로 작으나 전자석 자장 변화에 대한 공명신호 변화율이 0.1 μV/μT로 매우 작게 나타나, 변조자장의 크기로는 0.18 mT로 결정하였다. 상기 결과로부터 변조자장 주파수 및 크기를 각각 35 Hz 및 0.18 mT, 물 속도를 14.4 cm³/sec, 그리고 최대신호를 주는 감지기 고주파 인가자장을 고정하여 최적 공명신호를 얻기 위한 감지기의 동작조건을 결정하였다.

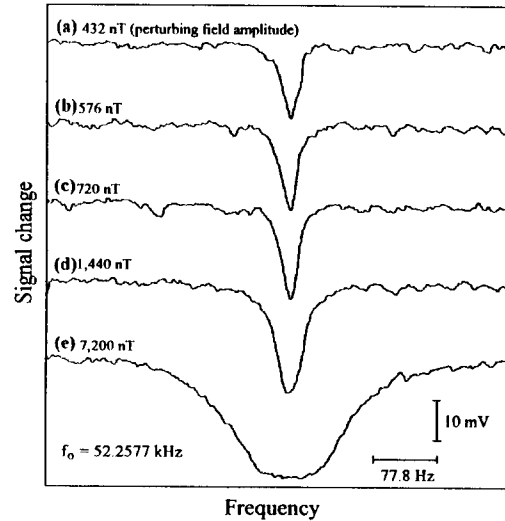


Fig. 5. NMR signals for a various perturbing field amplitude at the measured field region where the Larmor frequency is 52.2577 kHz.

지자장이 상쇄된 공간에 위치한 슬레노이드에 1 A의 정전류를 흘려 측정자장을 생성하고, 측정자장 영역에서 인가하는 섭동자장의 크기에 따라 주파수를 90초 동안 52 kHz부터 52.7 kHz까지 sweep하면서 주파수에 따른 감지기 공명신호의 크기변화를 측정된 결과를 Fig. 5에 표시하였다. 측정된 공명신호의 크기는 측정자장의 Larmor 주파수에서 최소가 되며, 섭동자장의 크기가 크면 클수록 공명신호의 폭이 커짐을 알 수 있다. 섭동자장의 크기가 576 nT인 공명신호로부터 결정된 측정자장의 Larmor 주파수는 52.2577 kHz로 이는 1.22739 mT의 자장에 해당한다. 슬레노이드에 인가하는 전류를 10 mA로 하고 섭동자장의 주파수를 0에서부터 700 Hz까지 sweep하면서 Fig. 5와 동일한 조건으로 측정된 공명신호를 Fig. 6에 표시하였다. 이때 측정자장의 Larmor 주

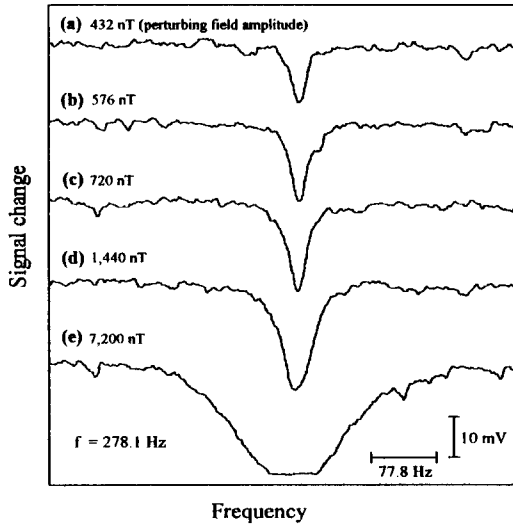


Fig. 6. NMR signals for a various perturbing field amplitude at the measured field region where the Larmor frequency is 0.2781 kHz.

파수는 0.2781 kHz이며 자장으로 환산하면 $6.532 \mu\text{T}$ 이다. 이를 Fig. 5와 비교하면 측정자장 영역에서의 인가하는 고주파자장의 크기에 따른 공명신호의 크기 및 형태가 측정자장의 크기와 무관하게 거의 일정함을 알 수 있다.

인가하는 섭동자장이 720 nT가 되면 공명신호의 최소점의 전압은 거의 0이 되며 인가 섭동자장이 커지면 이 영역이 점점 커졌다. 이는 감지기에 도달하는 자화가 매우 작을 경우, 즉 측정영역에서 핵의 에너지 전이로 인하여 자화가 매우 작아지면 감지기에서 공명신호를 관찰할 수 없게 되며 이러한 영향으로 인하여 공명신호의 크기가 0이 되는 영역이 존재하는 것으로 여겨진다. 분극장치를 거치지 않은 흐르는 물에 대해서는 감지기에서 핵자기 공명을 관찰할 수 없었다.

섭동자장 영역에서 물의 체적을 1.2 cm^3 로 보면, 속도가 $14.4 \text{ cm}^3/\text{s}$ 인 경우 물이 섭동자장 영역에 머무는 시간은 83 ms이다. 측정자장 영역에서 양성자가 전이할 최대의 확률은 식(2)로부터 bt_m 이 $\pi/2$ 인 경우 이므로, 이때 섭동자장의 크기 B_1 은 283 nT가 되며 이는 실험상의 720 nT 보다 작은 값이다. 섭동자장의 크기를 0에서부터 약 $22 \mu\text{T}$ 까지 sweep하면서 공명신호의 크기변화를 관측하였으나, 확률함수에서 주어지는 공명신호의 감쇠진동을 관찰할 수 없었다. 외부 자장에 대한 공명신호의 감도를 측정하기 위하여 고주파 인가자장을 측정자장의 Larmor 주파수인 52.2577 kHz에 고정하고, 235 nT의

측정자장 변화에 해당하는 섭동자장의 인가주파수를 10 Hz 변화시킬 때 감지기 공명신호 크기 변화를 Fig. 7에 표시하였다. 공명신호의 변화는 고주파 섭동자장의 크기가 576 nT 일 때 18.5 mV로 최대가 되었으며, 외부 자장

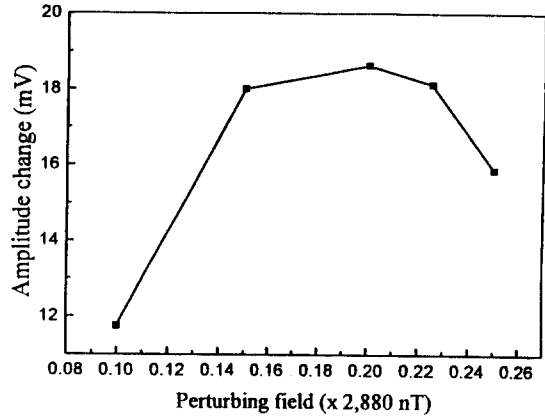


Fig. 7. NMR signal change by 10 Hz shift from the resonance frequency of perturbing field at the measured field region.

변화에 대한 감도는 $80 \mu\text{V}/\text{nT}$ 에 해당된다. 측정영역의 섭동자장의 크기가 576 nT일 때 본 연구에서 설치한 실험장치로 측정자장을 가장 정밀하게 결정할 수 있는 핵자기 공명신호를 얻을 수 있음을 알 수 있으며, 이때 공명신호의 반치폭은 13.6 Hz로 320 nT의 자장에 해당된다. 상기 실험에서는 하나의 전류원을 이용하여 솔레노이드에 전류를 인가하는 단일전류원 방법을 사용하였으며, 1 A를 인가할 경우 자장의 균일도는 섭동자장 인가영역인 중앙의 $\pm 1 \text{ cm}$ 공간에서 $\pm 150 \text{ ppm}$ 이었다. 한편 주전류원 이외에 2개의 보조전류를 추가한 three-current 방법 [7]을 사용한 경우 같은 자장 및 공간에서 자장 균일도를 $\pm 25 \text{ ppm}$ 으로 향상시킬 수 있었다. 이와같이 균일도가 다른 자장 하에서 측정된 공명신호의 형태 및 크기는 같게 나타났으며, 이는 분리형 감지기를 이용한 흐르는 물의 핵자기공명을 관찰하는 방법은 비교적 불균일한 자장도 정밀하게 측정할 수 있음을 알 수 있다.

V. 결 론

분리형 감지기 방법을 이용하여 자화된 상태로 흐르는 물의 핵자기 공명신호를 6.5 T ~ 1.2 mT 자장 하에서 측정하였다. 물속도가 $14.4 \text{ cm}^3/\text{s}$ 이고 측정영역에서 고주

파 인가자장의 크기가 576 nT일 때 최적의 핵자기 공명 신호를 관찰할 수 있었으며, 공명신호의 반치폭과 신호대 잡음비는 각각 320 nT 및 10.5였다. 공명신호의 특성은 측정자장의 크기와 균일도에 거의 영향을 받지 않았다. 이와같은 방법을 이용하면 불균일한 저자장 및 그 평균값의 정밀한 측정에 유용할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] C. Sherman, Phys. Rev., **93**, 1429(1954).
 [2] C. Sherman, Rev. Sci. Instrum., **30**, 568(1959).
 [3] C. G. Kim, K. S. Ryu, B. C. Woo, and C. S. Kim, IEEE Trans. Mag., **29**, 3198(1993).
 [4] J. M. Pendlebury, K. Smith, P. Unsworth, G. L. Green, and W Mampe., Rev. Sci. Instrum., **50**, 535(1979).
 [5] N. F. Ramsey, Molecular Beams, Oxford Uni. Press, London, CH. V(1959).
 [6] N. F. Ramsey, Molecular Beams, Oxford Uni. Press, London, 146(1959).
 [7] P. G. Park, C. G. Kim, and C. S. Kim, Kor. Appl. Phys., **3**, 106(1990).

Study on NMR Measurement of Flowing Water by a Separated Detector

B. C. Woo · C. G. Kim · P. G. Park · C. S. Kim
Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-606

V. Ya. Shifrin

D. I. Mendeleev Institute for Metrology, Petersburg, Russia

(Received 25 May 1995, in final form 22 June 1995)

NMR measurement has been studied for protons in pre-polarized flowing water by a separated detector working at high field far away from the measured field region where the transition of protons is occurred by the perturbation of RF energy. The conditions for NMR signal were optimized on the amplitude and frequency of modulation field, the RF field of detector, water speed, and RF field at the measured field region. The NMR signal with the full width of 320 nT at the half maximum in Lorentzian curve and with signal to noise ratio of 10.5 was measured in the range from a few μ T to mT, and its shape and amplitude were independent of the measured field intensity and its uniformity.