

# MERJENJE ODVISNOSTI RELAKSACIJSKIH ČASOV $T_1$ IN $T_2$ OD VLAŽNOSTI LESA

EVA REBEC

Fakulteta za matematiko in fiziko  
Univerza v Ljubljani

Tema članka je ugotavljanje odvisnosti spinsko – mrežnega relaksacijskega časa  $T_1$  in spinsko – spinskega relaksacijskega časa  $T_2$  od vlažnosti vzorca lesa s pomočjo  $^1H$  jedrske magnetne resonance. Meritev odvisnosti je bila izvedena za več različnih vzorcev lesa. Najprej je bila na vzorcu bukve izmerjena celotna odvisnost, nato pa to ponovljena še za pet drugih lesnih vrst s pomočjo katerih je bila narejena primerjava med različnimi lesnimi vrstami. Pokazalano je bilo, da se relaksacijski čas  $T_1$  podaljšuje, relaksacijski čas  $T_2$  pa krajša s padajočo vlažnostjo in da sta relaksacijska časa za različne lesne vrste različna.

## MEASUREMENT OF CORRELATION BETWEEN RELAXATION TIMES $T_1$ AND $T_2$ AND MOISTURE OF WOOD

The subject of the article is usage of  $^1H$  nuclear magnetic resonance for finding correlation between spin-lattice relaxation time  $T_1$ , spin – spin relaxation time  $T_2$  and moisture of wood. Different samples of wood were used for measurements. At first,  $T_1$  and  $T_2$  relaxation times were measured just for a beech tree sample. Later, another five samples of different types of wood were measured to see if there is any similarity between them. The experiment show that relaxation times  $T_1$  are longer, relaxation times  $T_2$  are shorter with lower moisture of wood and that there is difference in relaxation times between wood species.

### 1. Uvod

Pri obdelavi lesa je zelo pomembno, da poznamo njegovo vlažnost, saj je od tega odvisna stabilnost dimenzij lesa, njegove mehanske lastnosti ter kako biološko občutljiv in uničljiv je. Ravno zaradi tega je poznavanje vlažnosti lesa ključnega pomena v lesni industriji [1, 2, 3]. Uporaba protonske jedrske magnetne resonance  $^1H$  NMR (ang. *NMR – nuclear magnetic resonance*) nam ponuja veliko nedestruktivnih metod, od spektroskopskega merjenja sestave vzorca preko relaksacijskih časov  $T_1$  in  $T_2$ , pa do slikanja vzorca in preko vrednosti  $T_1$  in  $T_2$ , ugotavljanja vlažnosti v posamezni točki vzorca.

Z metodami za opazovanje vlažnosti lesa z NMR so bili že raziskani vplivi kemične obdelave na les [1], sama porazdelitev vezane in nevezane vode [2], ter vpliv sušenja pri različnih vrstah lesa [3]. V večini raziskav je za meritev  $T_2$  relaksacijskega časa uporabljeno CPMG (ang. *CPMG – Carr-Purcell-Meiboom-Gill*) zaporedje, ki nam da direktno informacijo o vlažnosti lesa, ter merjenje signala proste precesije (ang. *FID – free induction delay*), ki nam da tako informacijo o vodi v lesu, kot tudi o samem suhem lesu.

V nadaljevanju bom predstavila, kako smo z  $^1H$  NMR v vzorcu bukve merili vpliv sušenja na spreminjanje relaksacijskih časov  $T_2$  in  $T_1$ , ter na količino proste in vezane vode v lesu. Nato smo naredili še primerjavo med različnimi lesnimi vrstami.

### 2. Teorija

Pri jedrski magnetni resonanci opazujemo jedra, ki imajo magnetni moment. Izven magnetnega polja, so magnetni momenti jeder v snovi usmerjeni v naključne smeri. Ko na snov začnemo delovati z magnetnim poljem, se magnetni momenti jeder, ki so v termičnem ravnovesju, obrnejo tako, da jih je več obrnjenih v smeri magnetnega polja, manj pa v smeri proti magnetnem polju. Zaradi tega se nam v vzorcu pojavi jedrska magnetizacija  $\vec{M} = n\vec{\mu}$ , pri čemer je  $n$  število jeder,  $\vec{\mu}$  pa njihov magnetni moment.

Po analogiji s klasično mehaniko in vrtavko tudi v magnetnem polju na magnetni moment deluje navor, ki povzroča vrtenje magnetizacije okoli smeri magnetnega polja. Spreminjanje magnetizacije nam opisuje enačba (1).

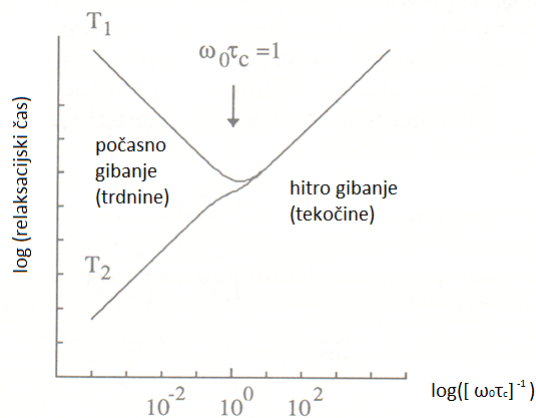
$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}. \quad (1)$$

V zgornji enačbi je  $\vec{M}$  magnetizacija,  $\gamma$  giromagnetno razmerje,  $B$  pa magnetno polje, ki ga imamo v vzorcu. Ko magnetizacija ni vzporedna s smerjo magnetnega polja, precesira okoli njegove smeri z Larmorjevo frekvenco  $\omega_0 = \gamma B_0$ .

Ko vzorcu dovedemo RF – pulz (ang. *RF – radio frequency*), izmaknemo magnetizacijo iz ravnovesnega stanja, v katerega se nato vrača eksponentno, z longitudinalnim relaksacijskim časom  $T_1$ . Ta nam opisuje, kako jedra oddajajo energijo, ki so jo absorbirala s pulzom, okolici. Po premiku magnetizacije se pojavi tudi komponenta, ki leži v ravnini, pravokotni na magnetno polje in jo imenujemo transverzalna magnetizacija. Ta se, zaradi izgube fazne povezave med sosednjimi jedri, eksponentno manjša z relaksacijskim časom  $T_2$  [5, 6].

Relaksacijski časi se v tekočih in trdnih snoveh razlikujejo. Vse molekule imajo vibracijsko, rotacijsko in translacijsko gibanje oziroma v trdnih snoveh mrežno nihanje s karakteristično frekvenco  $\omega_c = \frac{1}{\tau_c}$  [5]. Relaksacijski čas  $T_1$ , ki nam opisuje izmenjavo energije z okolico, je povezan s hitrostjo gibanja molekul vode. Kot lahko vidimo na sliki 1, je relaksacijski čas  $T_1$  najkrajši, ko sta frekvenci gibanja molekul vode in resonančna frekvenca, ki je odvisna od uporabljenega magnetnega polja, primerljivi. Minimum doseže, kadar je gibanje molekul v vzorcu ravno enako Larmorjevi frekvenci. Ko se frekvenci močno razlikujeta med sabo, je energijska izmenjava neučinkovita in  $T_1$  dolg. Ker je frekvenca gibanja molekule vode v čisti vodi veliko večja od Larmorjeve, je  $T_1$  takrat dolg. Z dodajanjem drugih snovi v vodo (paramagnetni ioni, polimeri na katere se veže voda . . .), pa zmanjšamo njeno gibljivost in se približujemo Larmorjevi frekvenci in majhni vrednosti  $T_1$ , vse dokler ni gibanje preveč upočasnjeno in zaradi prepočasnih gibanj  $T_1$  spet naraste.

Pri relaksacijskem času  $T_2$  opazujemo, kako hitro se izgublja fazna koherenca jeder po pulzu, na kar imajo vpliv predvsem lokalna polja. Počasi premikajoča se vodikova jedra v svoji okolici povzročijo področja, ki imajo nehomogeno polje. Temu lahko pripišemo izgubo fazne koherence jeder. Visoka frekvenca fluktuacije polja, glede na Larmorjevo, izniči učinek nehomogenosti polja in relaksacijski čas  $T_2$  je dolg. Bolj kot je fluktuacija kratka, bolj se pozna vpliv nehomogenosti in  $T_2$  je krajši.



**Slika 1.** Na sliki lahko vidimo spreminjanje relaksacijskih časov  $T_1$  in  $T_2$ , glede na hitrost gibanja molekul znotraj vzorca.

Krivuljo relaksacijskih časov lahko opišemo po BPP teoriji (ang. *BPP – Bloembergen-Purcell-Pound theory*)[5] z enačbama (2):

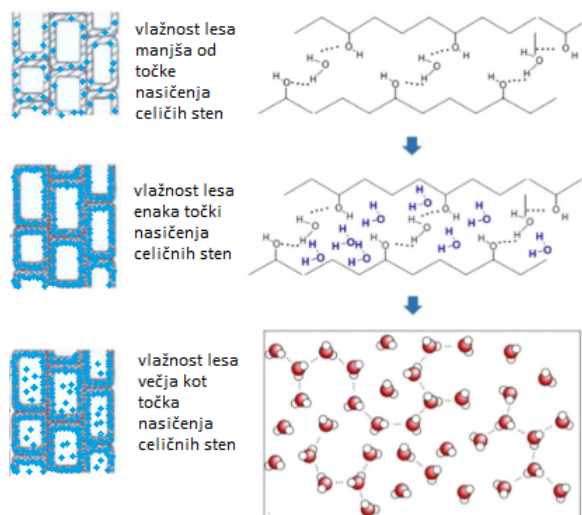
$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)(J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega)),$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^4\hbar^2 I(I+1)\left(\frac{3}{8}J^{(0)}(0) + \frac{15}{4}J^{(1)}(\omega) + \frac{3}{8}J^{(2)}(2\omega)\right). \quad (2)$$

Pri čemer so  $J^{(0)}(\omega) = \frac{24}{15R^6} \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}$ ,  $J^{(1)}(\omega) = \frac{1}{6}J^{(0)}(\omega)$  in  $J^{(2)}(\omega) = \frac{2}{3}J^{(0)}(\omega)$ .  $I$  je spin jedra,  $R$  pa razdalja med dvema jedri, ki imata dipolni moment.

Ker merimo les pri različnih vlažnostih in se nam količina vode, ter s tem hitrost gibanj molekul, znotraj njega spreminja, pričakujemo, da bomo ob različnih vlažnostih dobili različne relaksacijske čase  $T_1$  in  $T_2$ .

Pri posamezni vlažnosti je voda v vzorcu lesa vezana v različnih oblikah. Kot je prikazano na sliki 2, je nekaj vode proste in se giblje znotraj celic, preostala pa je vezana na celične stene. Ko vlažnost pade pod točko nasičenja celičnih sten, v lesu nimamo več proste vode, saj je les že tako suh, da je vsa voda, ki je še v njem, vezana na celične stene. Ker se protoni v lesu različno hitro gibljejo v prosti vodi, vezani vodi in v suhem lesu, pričakujemo, da bomo za relaksacijske čase dobili večeksponentno funkcijo.



**Slika 2.** Slika prikazuje celice v lesu in vodo, ki je vezana na celične stene ali prosto gibajoča znotraj celic. Slika povzeta po [4].

### 3. Eksperimentalni del

#### 3.1 Vzorci

Pri eksperimentu smo najprej merili relaksacijska časa  $T_1$  in  $T_2$  v odvisnosti od vlažnosti na vzorcu bukve. Da bi dobili bolj homogen vzorec, smo sredinski del (stržen) pobrali ven, saj je imel večjo vlažnost. Vzorec je bil v obliki valja, višine 1,5 cm, zunanega premera 1,4 cm in notranjega 0,5 cm. Za primerjavo med različnimi lesnimi vrstami smo imeli vzorce petih vrst lesa (smreka, kostanj, bor beljava, macesen in bor jedrovina). Za posamezno vrsto lesa smo imeli 3 vzorce, izžagane iz istega debla, v obliki kocke s stranico dolgo 1,2 cm.

Vzorec bukve je bil najprej sušen na sobni vlagi (60%), nato pa smo mu postopoma spreminjali vlažnost do minimalne oziroma do suhega lesa. Vzorce ostalih lesnih vrst so bili ob začetku eksperimenta že posušeni na sobno vlažnost. V namen izsuševanja smo uporabljali različne soli, ki so nam

stabilizirale vlažnost vzorcev na različne vrednosti ( $H_2O$  – 30%,  $ZnSO_4$  – 20%,  $NaCl$  – 12%,  $NaNO_2$  – 10%,  $K_2CO_3$  – 8%,  $MgCl_2$  – 7% in  $CH_3COOK$  – 6%). Vzorce smo v eksikatorju z izbrano snovjo pustili toliko časa, da se jim teža ni več spreminjala. Čas stabilizacije v izbrani snovi je navadno trajal med 30 in 50 dnevi. V tem času smo težo vzorcev preverjali s tehtanjem in počakali vsaj 7 dni po končanem spreminanju teže. Po zadnji snovi smo les še dodatno posušili na temperaturi  $103^\circ C$  in pri tlaku 700 mbar.

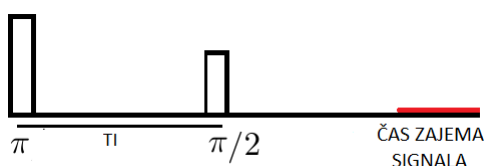
Po doseženi željeni vlažnosti smo vsak vzorec ponovno stehali, nato pa ga vstavili v stekleno epruveto premera 1,8 cm, ki smo jo zamašili s tesno prilegajočim plastičnim pokrovčkom, ki je preprečeval, da bi se nam vlažnost lesa znotraj magneta med samo meritvijo spreminjala. Epruveto smo nato vstavili v magnet in na vzorcu najprej opravili meritev relaksacijskega časa  $T_1$ , nato pa še  $T_2$ . Po končanih meritvah smo vzorec ponovno stehali. Za težo, iz katere smo določili vlažnost vzorca med samo meritvijo, smo vzeli srednjo vrednost med težo pred in težo po meritvi.

Nasičena raztopina soli	Vlažnost povzročena v zraku	Pričakovana vlažnost lesa
voda $H_2O$	100%	30%
cinkov sulfat $ZnSO_4$	87%	20%
natrijev klorid $NaCl$	75%	12%
natrijev nitrit $NaNO_2$	65%	10%
kalijev karbonat $K_2CO_3$	44%	8%
magnezijev klorid $MgCl_2$	33%	7%
kalijev acetat $CH_3COOK$	20%	6%

**Tabela 1.** Uporabljene soli, teoretična vlažnost, ki jo povzročijo v zraku in teoretično predvidena vlažnost lesa po stabilizaciji lesa pri temperaturi  $20^\circ C$ .

### 3.2 Uporabljene sekvence in magnet

Vse NMR meritve relaksacij so bile izvedene na 400 MHz magnetu JASTEC superconductor 400, z jakostjo magnetnega pola 9,4 Tesla. Vzorce smo vstavljali v sondo proizvajalca Bruker, z oznako BioSpin MRI GmbH, premera 20 mm. Čas trajanja  $\pi$  pulza je bil  $47 \mu s$ ,  $\pi/2$  pulza pa  $21 \mu s$ .  $T_1$  relaksacijski čas smo merili s sekvenco povratka za obratom (ang. *IR – Inversion Recovery*), ki ga vidimo na sliki 3.



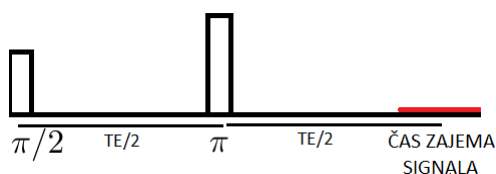
**Slika 3.** Na sliki lahko vidimo sekvenco za meritev relaksacijskega časa  $T_1$  s pomočjo inverzije obrata.

Za izvedbo uporabimo  $\pi$  pulz, kateri spravi magnetizacijo v neravnovesno stanje, tako da zamenja zasedenost spinov v višjih in nižjih stanjih. Po času obrata (ang. *TI – Inversion Time*) pa mu sledi pulz  $\pi/2$ , ki magnetizacijo, ki se je vrnila v prvotno stanje zavrti iz smeri z v signal proste precesije v ravnini xy. Po končanem  $\pi/2$  pulzu pred časom zajema signala sledi še  $10 \mu s$ , ki preprečijo, da bi zajeli signal pulza. Proces vrnitve magnetizacije določimo s ponavljanjem  $\pi$  in  $\pi/2$  pulzov z različnimi medsebojnimi časi  $TI$ . S spreminjajočim časom obrata ( $TI$ ) se magnetizacija vzorca  $M$  spreminja tako, kot je prikazano v enačbi (3).

$$M = M_0(1 - 2 \exp(-TI/T_1)), \quad (3)$$

V vsaki meritvi smo v 8192 akvizicijskih točkah z razmikom  $1 \mu\text{s}$  dvakrat zajeli signal, nato pa po 10 s, ko so se jedra relaksirala, spremenili čas obrata  $TI$ . Meritev smo izvedli pri 25 različnih časih obrata.

Za meritev časa  $T_2$  so uporabili merjenje s spinskim odmevom (ang. *SE – Spin Echo*), ki ga vidimo prikazanega na sliki 4.



**Slika 4.** Na sliki lahko vidimo sekvenco za meritev relaksacijskega časa  $T_2$  s pomočjo spinskega odmeva.

Pri zaporedju s spinskim odmevom imamo najprej  $\pi/2$  pulz, ki zasuče celotno magnetizacijo v ravnino  $xy$ , nato pa po času  $TE/2$  še  $\pi$  pulz, s katerim magnetizacijo obrnemo okoli  $x$  osi in ponovno zberemo jedra in po času  $TE/2$  dobimo odmev. Po prenehanju delovanja pulza, začnejo jedra izgubljati fazo z relaksacijskim časom  $T_2$  in ko spreminjamo čas odmeva (ang. *TE – Echo Time*) se magnetizacija spreminja, kot je prikazano v enačbi (4).

$$M = M_0 \exp(-TE/T_2). \quad (4)$$

V vsaki meritvi smo signal zajeli v 8129 akvizicijskih točkah, z razmikom  $5 \mu\text{s}$ . Naredili smo 4 povprečitve signala pri vsaki vrednosti  $TE$ , kar nam je omogočilo znebitev artefaktov. Pred vsako ponovitvijo smo imeli čas zamika 5 s, v katerem smo omogočili, da so se jedra povrnila v prvotno stanje. Meritev smo ponovili pri 19 različnih časih razmika med pulzoma.

### 3.3 Obdelava podatkov

Najprej smo na dobljenih meritvah signala opravili Fourierovo transformacijo in iz tam določili amplitudo signala. Amplitudam signala z različnim  $TI$  pri  $T_1$ , oziroma različnim  $TE$  pri  $T_2$ , smo v programu Origin prilagajali različne funkcije in iz najboljše prilagoditvene krivulje  $Y$  prebrali željene relaksacijske čase. Za amplitude signala iz meritve relaksacijskega časa  $T_1$  smo uporabili enoeksponentno funkcijo v enačbi (5).

$$Y = A(1 - 2 \exp(-TI/T_1)). \quad (5)$$

Za dobljeni signal časa  $T_2$  pa smo uporabili troeksponentno funkcijo v enačbi (6). Za najkrajšo komponento smo fiksirali parameter na vrednost, ki smo jo dobili pri suhem lesu. Delež posamezne komponente smo določili iz koeficientov  $A$ ,  $B$  in  $C$ .

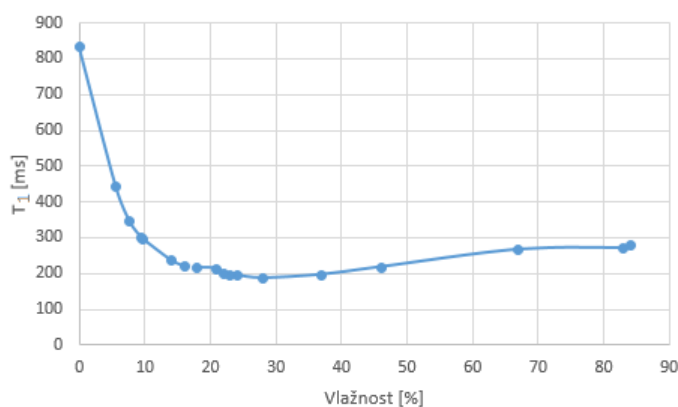
$$Y = A \exp(-TE/T_{2a}) + B \exp(-TE/T_{2b}) + C \exp(-TE/T_{2c}). \quad (6)$$

Iz dobljenih relaksacijskih časov smo naredili povprečitev po vseh vzorcih iste vrste in pri isti vlažnosti, za napako pa vzeli standardno deviacijo odstopanja meritev. Za posamezen relaksacijski čas  $T_1$  in za različne komponente relaksacijskega časa  $T_2$ , smo naredili graf njune odvisnosti od vlažnosti vzorca, iz meritev preostalih lesnih vrst pa še primerjavo med različnimi vrstami lesa. V namen primerjave, smo za bukev vzeli srednjo komponento časa  $T_2$ , ker opazimo, da v območju merjenja ostalih lesnih vrst največje komponente nimamo več in ker so bili relaksacijski časi te komponente najbolj primerljivi z ostalimi.

## 4. Rezultati in diskusija

### 4.1 Odvisnost relaksacijskega časa od vlažnosti v bukvi

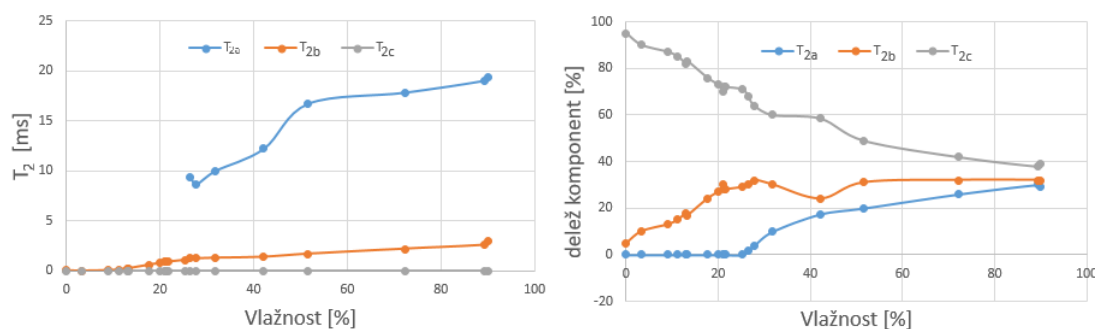
Na sliki 5 je predstavljena grafična primerjava odvisnosti relaksacijskih časov  $T_1$  od spreminjanja vlažnosti v vzorcu bukve. Relaksacijski čas  $T_1$  smo eksperimentalno dobili enoeksponenten, kljub trem različnim vrstam protonov v lesu, ker zaradi hitre izmenjave energije med jedri, kratkih komponent relaksacijskega časa  $T_1$  ne zaznamo, ker so na časovni skali relaksacijskega časa  $T_1$  mnogo krajše v primerjavi z zaznano komponento. Opazimo, da ima pri določeni vlažnosti relaksacijski čas  $T_1$  minimum in ob primerjavi s sliko 1, lahko predvidevamo, da je pri taki vlažnosti hitrost gibanja molekul vode ravno enaka Larmorjevi frekvenci.



Slika 5. Na sliki lahko vidimo relaksacijski čas  $T_1$  v odvisnosti od vlažnosti za bukev.

Na sliki 6 vidimo, da pri meritvi relaksacijskega časa  $T_2$  izmerimo tri komponente, ker so časi vseh treh primerljivi na časovni skali za  $T_2$  relaksacijski čas. Potrdimo lahko, da znotraj vzorca bukve zaznamo tako prosto, kot tudi vodo, vezano na celične stene in suh les. Prosti vodi pripada najdaljša komponenta  $T_2$ , za katero vidimo, da se nam pod točko nasičenja celičnih sten ne pojavi več, saj takrat proste vode nimamo več. Srednja komponenta pripada vodi vezani na celične stene, najkrajša pa suhem lesu. Na sliki 6 lahko vidimo tudi odstotne vrednosti posameznih komponent. Opazimo lahko, da pri 25 % vlažnosti delež proste vode pade na nič. Prav tako se tam začne zmanjševati tudi delež vode, vezane na celične stene in delež signala, ki nam predstavlja suh les, je vse večji.

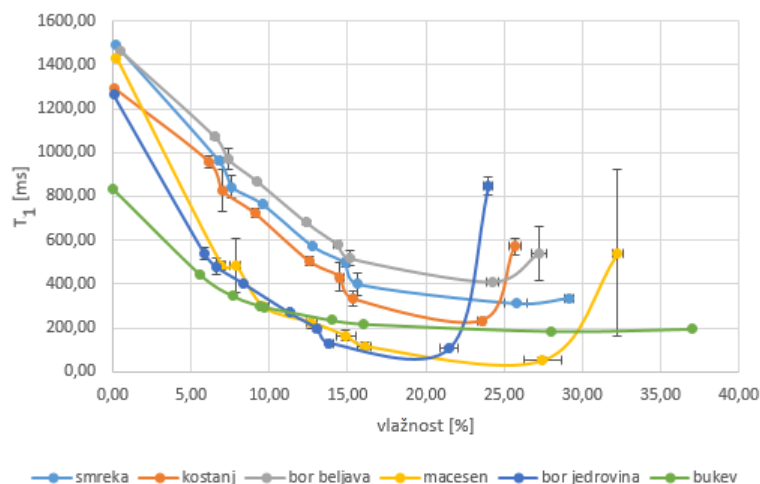
## Merjenje odvisnosti relaksacijskih časov $T_1$ in $T_2$ od vlažnosti lesa



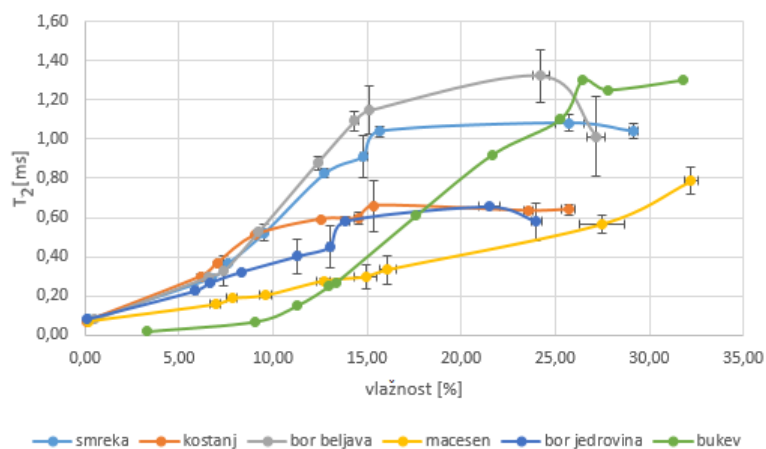
**Slika 6.** Na sliki lahko vidimo različne komponente relaksacijskega časa  $T_2$  in njihov delež v odvisnosti od vlažnosti za bukev.

## 4.2 Primerjava med lesnimi vrstami

Na sliki 7 in 8 vidimo grafično primerjavo relaksacijskih časov  $T_1$  in  $T_2$  za različne lesne vrste.



**Slika 7.** Na sliki lahko vidimo komponento  $T_1$  v odvisnosti od vlažnosti za različne lesne vrste.



**Slika 8.** Na sliki lahko vidimo komponento  $T_2$  v odvisnosti od vlažnosti za različne lesne vrste.

Ob primerjavi različnih lesnih vrst opazimo, da se vrednosti relaksacijskih časov  $T_1$  in  $T_2$  med

različnimi lesnimi vrstami, kljub isti vlažnosti, razlikujejo. To bi lahko pripisali predvsem različnim velikostim celic pri različnih lesnih vrstah in posledično različnim relaksacijskim časom proste vode.

## 5. Zaključek

Za obdelavo lesa je poznavanje vlažnosti ključnega pomena. Ena možnih tehnik za določitev vlažnosti je tudi NMR, čeprav zaradi potrebne opreme za izvedbo meritev (magneta) ni vsesplošno razširjena in je njena uporaba omejena bolj v raziskovalne namene.

Pokazali smo, da se z vlažnostjo spreminjata relaksacijska časa  $T_1$  in  $T_2$ . S  $T_2$  relaksacijo lahko določimo, kje se pojavi točka nasičenja celičnih sten in kakšen delež proste in vezane vode imamo v vzorcu in s tem tudi delež suhega lesa.

Vrednosti med različnimi lesnimi vrstami, pri isti vlažnosti, se kljub temu, da sledijo istem trendu, med sabo razlikujejo in za vsako lesno vrsto potrebujemo individualno merjenje. Tudi merjenje dveh vzorcev iste lesne vrste, nam v splošnem ne da istih relaksacijskih časov, saj je zaradi nehomogenosti znotraj debla, kot so grče, letnice, razmerje ranega in kasnega lesa in drugih, absorpcija vode v lesu lahko zelo različna.

## 6. Zahvala

Zahvaljujem se dr. Urši Mikac in Ani Sepe za vso pomoč, predloge in popravke.

## LITERATURA

- [1] L. Thygesen, T. Elder, *Moisture in untreated, acetylated, and furfurylated norway spruce studied during drying using time domain NMR*, Wood and fiber science **40** (2008), 300–320.
- [2] G. Almedia, S. Gagne, R. E. Hernandez, *A NMR study of water distribution in hardwoods at several equilibrium moisture contents*, Wood Sci Technol **41** (2006), 293–307.
- [3] R. S. Menon, A. L. Mackay, J. R. T. Hailey, M. Bloom, A. E. Burgess, J. S. Swanson, *An NMR determination of the physiological water distribution in wood during drying*, Journal of applied polymer science **33** (1987), 1141–1155.
- [4] O. Gezici-Koc, S. J. F. Erich, H. P. Huinink, L. G. J. van der Ven, O. C. G. Adan *Bound and free water distribution in wood during water uptake and drying as measured by 1D magnetic resonance imaging*, Cellulose **24** (2017), 535–553.
- [5] E. Fukushima, S. B. W. Roeder *Experimental pulse NMR, A Nuts and Bolts Approach*, Avalon Publishing, 1993.
- [6] F. Demšar, V. Jevtič, G. G. Bačić *Slikanje z magnetno resonanco*, Littera Picta, 1996.