DOI:10.20033/j.1003-7241.(2025)06-0166-05

核磁共振变温系统的技术开发与性能分析

周 龙，赵芝弘，谭 蕊，王一川，张明辉

（内蒙古农业大学 材料科学与艺术设计学院，内蒙古 呼和浩特 010018）

摘 要：为了提高核磁共振技术精确控制样品温度的能力，特别是测量过程中样品高低温状态稳定性需求的问题，设计和研制一种高精度的核磁共振变温分析系统，确保核磁共振技术可以在样品处于不同温度下实时、快速、准确地探测到样品中分子的内部信息。该系统采用液体循环控温方法构建了核磁共振仪的温度控制装置和温度变化的实时监测系统。测试结果表明，自主研制的核磁共振变温系统可以精确稳定地控制样品环境温度，控温精度达到±0.1 ℃，同时该系统的自动控温速率达到了高于0.96 ℃/min的水平，满足常规核磁共振变温测量实验要求。核磁共振变温系统实现了对样品精确控温的同时进行核磁共振检测，促进核磁共振技术更广泛的应用。

关键词：核磁共振(NMR)；变温系统；温度监测；高低温原位探测

中图分类号：TP273 文献标识码：A 文章编号：1003−7241(2025)06−0166−05

Technology Development and Performance Analysis of Nuclear Magnetic Resonance Variable Temperature System

ZHOU Long, ZHAO Zhi-hong, TAN Rui, WANG Yi-chuan, ZHANG Ming-hui

(College of Materials Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract: In order to enhance the precision of nuclear magnetic resonance (NMR) technology in controlling sample temperatures, especially the stability of the sample's high and low temperature states during the measurement process, a high-precision NMR variable temperature analysis system is designed and developed, which ensures that NMR technology can detect the internal information of molecules in the sample in real time, quickly and accurately under different temperatures. The system employs a liquid circulation temperature control method to create a temperature control device and a real-time monitoring system for tracking temperature changes. Test results demonstrate that the self-developed NMR variable temperature system can accurately and consistently maintain the sample environment temperature with a temperature control accuracy of ±0.1 ℃. Furthermore, the system achieves an automatic temperature control rate of exceeder than 0.96 ℃/min, meeting the requirements of conventional NMR variable temperature measurement experiments. The NMR variable temperature system realizes the precise temperature control of the sample while performing NMR detection, thereby facilitating broader applications of NMR technology.

Keywords: nuclear magnetic resonance (NMR); temperature-control system; temperature monitoring; high and low temperature in-situ probing

0 引言

核磁共振(nuclear magnetic resonance，NMR)始于低场，当某些原子核置于磁场中并受到特定频率无线电磁波的刺激时，它们会以无线电信号的形式重新发射部分吸收的能量，这种现象称为核磁共振[1]。当电磁波停止后，跳跃高能态的原子核会释放所吸收的电磁波能量返回基态，在原子核恢复平衡状态的过程中，会产生核磁共振信号。核磁共振是一种应用于研究物质成分、分子结构和动力学的重要检测手段。它基于核磁共振原理，具有测试速度快、灵敏度高、非破坏性、原位测量等优点[2]。近年来，核磁共振技术在许多领域都有了重要的发展，已经广泛应用于食品品质分析、种子育种、石油勘探、生命科学和橡胶交联密度等领域[3−4]。核磁共振技术的发展还使得其在医学中成为了成像技术的一种[5]。核磁共振技术可以对材料中分子的运动和微观结构进行可视化研究，并且获取样品中分子的旋转、扭曲、交换和扩散等信息，用于确定化合物的结构、鉴定分子的构象、研究化学反应的动力学过程、探索生物大分子的折叠和交互作用、评估材料的晶体结构和动态性能，从而为材料相转变、流变性能和机械性能等方面的研究提供了非常有价值的数据和理论支持。

温度是影响样品结构变化、动力学和相变行为的关键参数，核磁共振技术虽然提供了一种无损、原位测量样品分子运动和结构信息的方法，但在测量过程中实现对样品的精确和稳定控温是一项技术难题。常规的核磁共

*基金项目：国家自然科学基金项目（31860185, 31160141, 30800866）

收稿日期：2023-12-29

振仪仅能进行室温下的物质检测，且我国低温技术发展起步较晚，国内缺乏变温尤其是低温核磁共振仪的研发能力。为了解决这些问题，研究者们开发了各种各样的核磁共振控温方法，陈文学等人[6]和樊永明等人[7]在核磁共振变温实验中利用水浴控温法对样品温度进行控制，其原理是通过将样品管置于预设温度的水中来控制样品温度，再将样品管置于核磁共振探头中进行实验。在实验过程中，水浴控温法的温度容易受到环境温度和水的扰动等因素的影响，这可能导致样品温度的不稳定性和精度降低。此外，水浴控温法也不能实现非常低的温度，因为水的冰点是0℃，这限制了其在低温实验中的应用。液氮控温法是核磁共振实验中常用的低温控温方法之一[8]。Khodaverdi等人[9]将液氮引入温度控制器中，通过控制器对液氮进行加热蒸发，然后将达到所需温度的液氮通入核磁共振样品槽中，从而控制样品的温度。该方法的优点主要在于液氮可以实现非常低的温度[10]，但是在实验过程中，由于液氮存在挥发问题，导致控温性能极其不稳定、灵敏度低、误差较大，液氮还需要定期加注[11]，而且在样品温度过低的情况下，会出现样品和探测线圈的结冰现象，影响实验的进行。Barbosa等人[12]基于干燥气体构建了核磁共振控温装置，将干燥常温气体通过装有酒精的控温槽中，使其降温后再通过升温模块升温到目标温度，将控制好温度的气体输送到样品管中，使其通过传热来控制样品温度[13-14]。气体控温法需要同时使用酒精降温和电阻加热两种方式来实现对样品温度的控制，并且气体控温法的温度稳定性较差，可能会对实验结果产生影响。其次，在控温过程中需要使用高纯度的干燥气体，气体的制备和处理也相对较为困难，因此限制了该方法的应用和推广[15-16]。除了上述控温方法外，还有一些其他的控温方法。例如，蔡明知等人[17]和Nivelle等人[18]采用基于磁体温度感应器的反馈控制系统来实现控温。该方法通过在磁体上安装温度感应器，利用感应器获取到的温度信号对样品进行控温，该方法具有较高的稳定性和精度，但需要较高的技术要求和设备投入。总的来说，核磁共振控温方法的选择取决于实验需求、样品类型和可用的设备和资源。在选择控温方法时，需要考虑精度、稳定性、成本和易用性等因素。

针对目前低温核磁装置遇到的瓶颈问题，本文设计和研制了基于液体控温法的核磁共振变温分析系统，用于样品在测量过程中周围环境的温度进行控制和监测。构建了核磁共振仪的温度控制装置和温度变化的实时监测系统，为分子动力学研究提供了动态温度的核磁共振分析系统。同时，这种低成本的变温控制技术也可以为其他仪器的变温改造提供技术支持。

1 实验设计和研制

1.1 实验材料与仪器

本实验使用了以下仪器和材料：电子氟化液型号KEY-118，由中科微新材料(深圳)有限公司生产；光纤温度传感器型号GX-05，由南京五石金传感技术有限公司生产；样品管是由本实验自主设计；恒温循环水浴型号DFY-5/80，由巩义市科瑞仪器有限公司生产；核磁共振仪采用的是德国Bruker公司Bruker Minispec mq20时域核磁共振波谱仪，磁场频率为19.95 MHz，探头死时间为5.5 μs，90°脉冲宽度为14.83 μs，180°脉冲宽度为29.25 μs。

1.2 实验系统搭建

核磁共振变温系统采用液体循环控温方法，主要由三大单元构建，即温度控制单元、磁体单元、主机单元，如图1所示。系统将从控温稳定性、控温精度以及控温速率进行设计和研制，具体方案如下：

(1) 控温的稳定性与变温系统的设计有关，为了避免温度梯度和非均匀性对变温系统的影响，重新设计了核

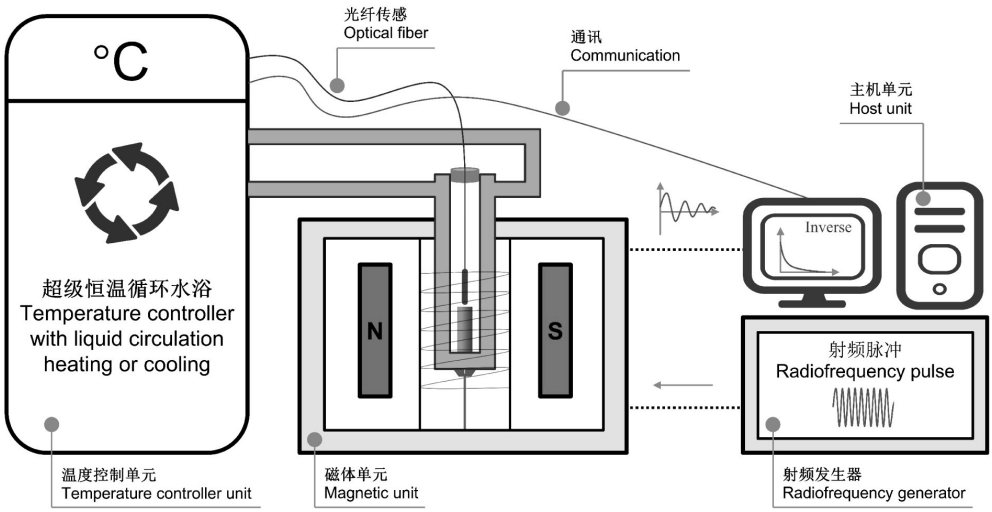


图1 核磁共振控温装置图

磁共振波谱仪磁体箱中的样品管，以确保液体循环的流通性[19]，并且通过恒温循环水浴对样品管中的循环液体温度进行控制，同时对样品管进行保温处理，使样品体系温度与外界磁体以及外界环境间的温度互不干扰实现控温的稳定性，从而实现了对样品管中样品的控温。

(2) 在核磁共振波谱仪对样品测量的过程中，为了避免样品管中循环液体的氢离子对核磁共振信号造成干扰，为此采用了不含氢离子的电子氟化液[20]，是一种高稳定性无色透明、无味、安全无毒全氟化液体[21]，适用于变温系统中导热、冷却的循环介质。此外，电子氟化液的使用可以有效降低水分子或油分子带来的干扰，提高实验结果的信噪比和准确性。

(3) 在核磁共振变温实验中，精确的温度控制对于实验的准确性和可重复性至关重要，普通的温度传感器会受到磁场的干扰。为了满足高精度的控温要求，采用了具有抗电磁、抗原子辐射、耐腐蚀等特点的光纤材质温度传感器来监测样品管中的温度[22−23]。光纤温度传感器利用光纤的热致光学效应，将温度信号转换为光学信号，并通过光纤传输至主机单元进行记录和处理。光纤温度传感器也具有较好的稳定性和可靠性，能够长时间保持稳定的测量精度，同时也能够适应较恶劣的实验环境，如高低温、高压、强腐蚀性等条件下的温度测量[24]。因此，温度监测系统采用光纤温度传感器，可以有效提高核磁共振变温实验的控温精度和可靠性。

核磁共振控温实验开始时，温度控制单元接收来自主机单元的温度调节信号后，变温系统通过调节磁体箱内样品管的温度，使温度维持在一个较窄的范围内。同时，光纤温度传感器对样品管内实际温度值进行连续实时监测记录，并将信息反馈给主机单元进行进一步的温度调节，使系统能够在较长时间内保持稳定可靠的控温精度。为了保证控温精度的高度可靠性和稳定性，变温系统采用了比例−积分−微分(proportional−integral−derivative，PID)自整定程序，能够根据实验环境进行学习，进而实现高精度的变温实验。

2 实验结果分析

2.1 变温系统稳定性分析

核磁共振变温系统通过主机单元直接设置所需温度，待光纤温度值趋于稳定后核磁共振波谱仪通过脉冲序列开始对样品进行扫描检测，同时，并通过温度控制单元和磁体单元将所得数据上传至主机单元。为了评估变温系统的稳定性，温度控制范围设置为环境温度22.39 ℃至−40 ℃、环境温度22.25 ℃至50 ℃。主机单元每10 s记录1次样品环境温度，并进行数据采集，当温度达到所设定温度−40 ℃和50 ℃后，如图2、3可以观察到光纤温度值趋于稳定，表明整体温度控制已达到稳定状态。

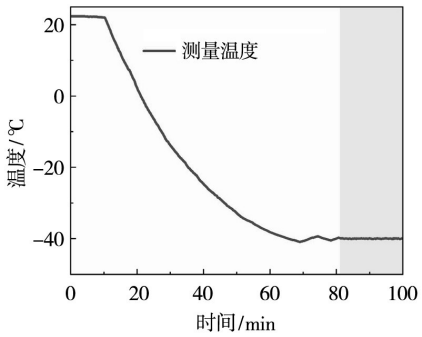


图2 降温曲线检测图

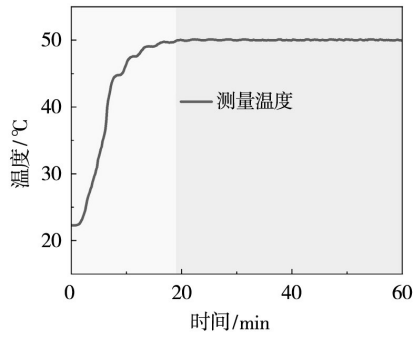


图3 升温曲线检测图

核磁共振变温系统提供了准确的样品温度控制和扫描检测能力。主机单元的直接温度设定和光纤温度值的监测确保了温度的精确控制和实时监控。通过应用脉冲序列进行扫描检测，可以获取样品的核磁共振信息。同时，温度控制单元和磁体单元的数据上传，确保了所得数据的完整性和可靠性。通过监测光纤温度值的稳定性，可以验证系统在设定温度下的性能，并评估温度控制的稳定性。综上所述，核磁共振变温系统通过其精确的温度设定、光纤温度值的监测以及数据上传功能，实现了温度控制和稳定的扫描检测，从而消除了温度变化对谱线质量和解析度的影响。

2.2 变温系统精度分析

精确的温度控制对于核磁共振分析系统的正常运行和实验结果的可靠性至关重要。在变温系统中，温度的精确控制是通过监测系统温度在稳定状态下的波动范围来评估的。控温过程涉及温度控制单元将初始温度调整至设定温度的升温或降温过程。为了评估控温的精度范围，进行了控温精度检测实验，并记录了实验中设定的平衡温度在一定时间内的温度波动情况。实验中，设定了多个温度点进行控温精度检测，例如−30 ℃、−15 ℃、0 ℃、10 ℃、30 ℃和45 ℃。在每个设定温度点上，等待一段时间以确保系统温度稳定，并进行温度数据的连续记录，以监测温度的波动情况，从而反映变温系统的精度范围。

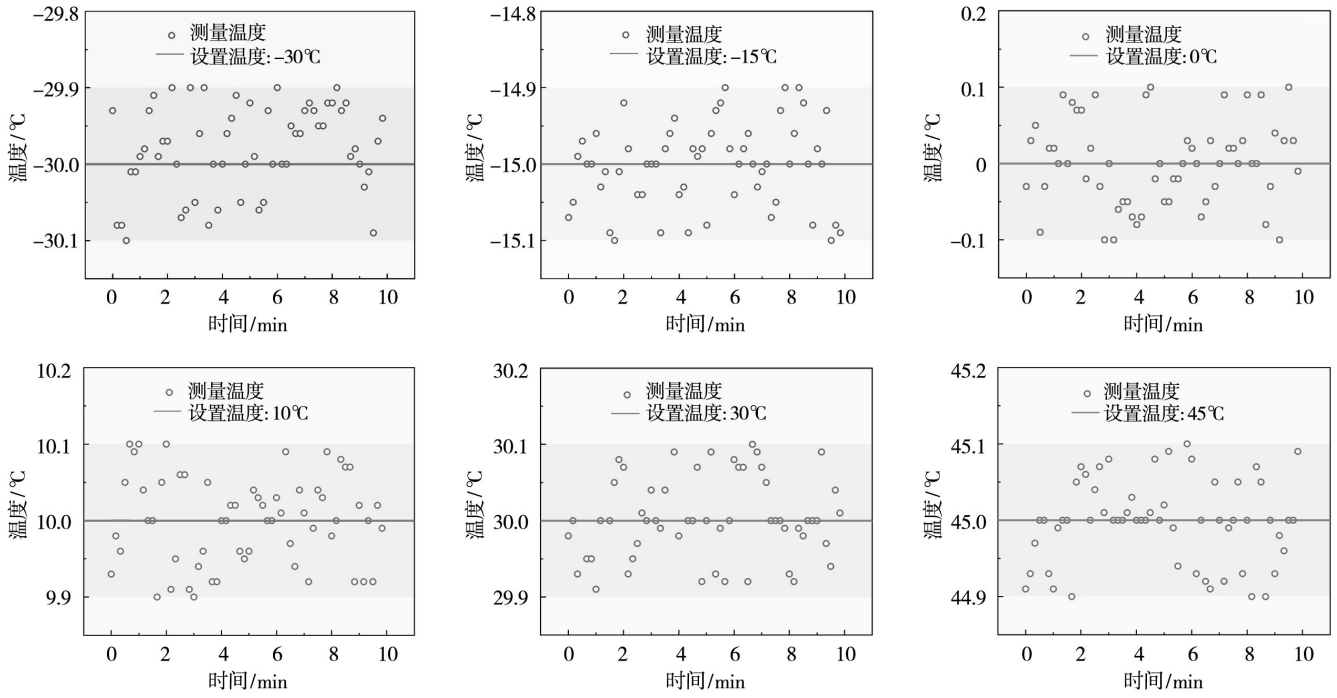


图4 控温精度检测结果

图4展示了不同设定温度下的控温精度检测结果。

通过对变温系统精度实验数据的分析,观察到在每个设定温度点上,一旦系统达到目标温度后,温度波动维持在±0.1 ℃。因此,通过控温精度检测实验,验证了变温系统在不同温度范围内的性能,并证明其能够实现对样品温度的高精度控制。

2.3 变温系统速率分析

温度的变化速率对于样品内部分子的动力学过程和物理性质具有重要影响,尤其与样品的孔径大小和水分子行为密切相关。因此,对变温系统的控温速率进行评估和测试是至关重要的。在测试过程中,没有设定系统的控温速率,而是允许温度控制单元根据接收到的信号自动进行控温。变温系统速率实验环境温度选择了从22.39 ℃降至−40 ℃和从22.25 ℃升至50 ℃的变化过程作为测试样本,并记录了相应的温度变化曲线(见图2、3)。基于记录的温度变化曲线,计算出温度控制单元的自动控温速率,并将结果整理在表1中。根据表中的数据,从20 ℃降至−40 ℃的过程耗时约65 min,平均降温速率超过0.96 ℃/min;从20 ℃升至50 ℃的过程耗时约19 min,平均升温速率超过1.46 ℃/min。

表1 控温速率表

温度控制范围	时间(min)	平均速率(℃/min)
环境温度 22.39 ℃至-40 ℃	65	>0.96
环境温度 22.25 ℃至50 ℃	19	>1.46

通过对变温系统速率实验数据的分析,核磁共振变温系统的自动控温速率可以达到高于0.96 ℃/min的水平,系统温度能够在较短的时间内达到目标温度,并且在稳定状态下的温度波动范围相对较小。这样的控温速率足以确保系统对不同样品进行精确的温度控制。通过控制温度变化的速率,能够满足样品内部分子变化过程的需求,并保持样品在所设定的温度范围内的稳定性。

3 结束语

本文旨在设计和研制核磁共振的变温系统,其中包括对样品管的重新设计和构建样品环境的控温装置。成功地建立了一种能够同时进行控温和检测样品的快速无损分析方法。通过温度控制单元、磁体单元、主机单元共同构建了核磁共振变温系统,并通过基于液体控温法对样品管中样品的环境温度进行程序控制。在新设计的样品管中,优化了管道的几何形状和内部结构,以促进液体的流动。通过合理布置进出口和导流装置,实现了流体在样品管内的均匀循环,保证了液体循环的效率和温度的均匀性。恒温循环水浴系统采用不含氢离子的电子氟化液作为循环液体,防止水分子和油分子中的氢原子可能引起非特定的信号或背景噪声,从而避免干扰所测量核磁共振信号。变温系统具备优秀的稳定性,能够保证在预设的温度范围内,控制温度的稳定性能够得到良好的保持。核磁共振变温系统实现了对样品环境温度的精确控制,具备快速对样品中分子的运动过程进行表征的能力,以捕捉快速反应和动态过程,提供了关于样品中分

子间相互作用、结构变化以及动力学过程的重要信息，并为实现快速、准确的样品分析提供了有效手段。

参考文献：

[1] Pykett I L,Newhouse J H,Buonanno F S,et al.Principles of nuclear magnetic resonance imaging[J].Radiology,1982,143(1):157-168.

[2] Zhou L,Zhao Z,Zhu X,et al.Characterization of water states and pore size distribution in Beijing poplar using nuclear magnetic resonance techniques[J].Wood Material Science&Engineering,2024:1-10.

[3] Cobo M F,Deublein E J,Haber A,et al.TD-NMR in quality control:Standard applications[J].Modern magnetic resonance,2017:1-18.

[4] Xu R,Yang S,Xiao Z,et al.Quantitatively study on imbibition of fracturing fluid in tight sandstone reservoir under high temperature and high pressure based on NMR technology[J].Journal of Petroleum Science and Engineering,2022(208):109623.

[5] Babailov S P,Zapolotsky E N.Dy-DTPA as supersensitive shifting and relaxational probe for NMR/MRI control of local temperature[J].Polyhedron,2021(194):114908.

[6] 陈文学，刘莎莎，李会香."核磁共振法定量测定酚氨咖敏药片中各组分"实验的改进[J].大学化学，2021，36(2)：154-159.

[7] 樊永明，徐艾青，沈艳尼，等.毛白杨木材乙二醇醇解过程中木质素结构的FT-IR、1H NMR分析[J].林产化学与工业，2008(2)：105-109.

[8] 王中平，王弢.简述核磁共振冷冻测孔法的原理及应用[J].材料导报，2013，27(1)：129-133.

[9] Khodaverdi E,Tafaghodi M,Ganji F,et al.In vitro insulin release from thermosensitive chitosan hydrogel[J].Aaps Pharmscitech,2012(13):460-466.

[10] Ding R,Sun Q,Jia H,et al.Effects of liquid-nitrogen cooling on pore characteristics of high-temperature limestone based on NMR[J].Acta Geodaetica et Geophysica,2022,57(3):509-527.

[11] Liu S,Li X,Wang D,et al.Experimental study on temperature response of different ranks of coal to liquid nitrogen soaking[J].Natural Resources Research,2021(30):1467-1480.

[12] Barbosa T M,Rittner R,Tormena C F,et al.Convection in liquid-state NMR:expect the unexpected[J].RSC advances,2016,6(97):95173-95176.

[13] 程沙沙，唐英强，章坦，等.LF-NMR和MRI对干制虾仁复水过程水分状态及品质变化的研究[J].分析测试学报，2017，36(10)：1224-1229.

[14] 周凡丁，高鑫，蔡家斌，等.利用低温NMR技术测定木材及其热处理材纤维饱和点[J].波谱学杂志，2017，34(1)：108-114.

[15] Westergren J,Grönbeck H,Kim S G,et al.Noble gas temperature control of metal clusters:A molecular dynamics study[J].The Journal of chemical physics,1997,107(8):3071-3079.

[16] Ku V W,Chen L,Wu D Y,et al.Method and apparatus for gas temperature control in a semiconductor processing system:U.S.Patent 6,955,211[P].2005-10-18.

[17] 蔡明知.一种工业核磁共振分析仪的精密温控系统设计[J].数字技术与应用，2017(8)：163，165.

[18] Nivelle M A,Beghin A S,Bosmans G M,et al.Molecular dynamics of starch and water during bread making monitored with temperature-controlled time domain 1H NMR[J].Food Research International,2019(119):675-682.

[19] Martin R W,Zilm K W.Variable temperature system using vortex tube cooling and fiber optic temperature measurement for low temperature magic angle spinning NMR[J].Journal of Magnetic Resonance,2004,168(2):202-209.

[20] Zhou B,Han Q,Yang P.Characterization of nanoporous systems in gas shales by low field NMR cryoporometry[J].Energy&Fuels,2016,30(11):9122-9131.

[21] Frant M S,Ross Jr J W.Electrode for sensing fluoride ion activity in solution[J].Science,1966,154(3756):1553-1555.

[22] Corbett R J T,Laptook A R,Tollefsbol G,et al.Validation of a noninvasive method to measure brain temperature in vivo using 1H NMR spectroscopy[J].Journal of neurochemistry,1995,64(3):1224-1230.

[23] Roriz P,Silva S,Frazão O,et al.Optical fiber temperature sensors and their biomedical applications[J].Sensors,2020,20(7):2113.

[24] Schena E,Tosi D,Saccomandi P,et al.Fiber optic sensors for temperature monitoring during thermal treatments:An overview[J].Sensors,2016,16(7):1144.

作者简介：周龙(1999—)，男，博士研究生，研究方向：时域核磁共振技术的系统开发及其在多孔介质中的应用。