

УДК 535.232.1

ПОВЕРКА СПЕКТРОМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА 3 СМ ДИАПАЗОНА

А.С. Лесков, М.Б. Кувыкина, Н.П. Троценко

*ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.
office@vniiftri.ru*

Предложена усовершенствованная методика поверки спектрометров электронного парамагнитного резонанса, опирающаяся на вновь внесённые в Госреестр СИ типы рабочих эталонов и обеспечивающая прослеживаемость к Государственному первичному эталону ГЭТ 83-2017.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, спектрометры, параметры, поверка, методики.

VERIFICATION OF ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTROMETERS OF 3 CM RANGE

A.S. Leskov, M.B. Kuvykina, N.P. Trotsenko

*FSUE "VNIIFTRI", Mendeleevo, Moscow region
office@vniiftri.ru*

An improved method for the verification of electron paramagnetic resonance spectrometers is proposed, which rests on the types of working standards introduced into the SI State Register and ensures traceability to the State primary standard GET 83-2017.

Key words: electron paramagnetic resonance, spectrometers, parameters, verification, methods.

Существующие методики поверки ЭПР-спектрометров, включённых в Госреестр СИ и производимых различными зарубежными фирмами (например, Bruker, см. [1]), являются зачастую довольно формальными документами, в которых в качестве единственной реально проверяемой характеристики ЭПР-спектрометра выступает, как правило, погрешность определения g -фактора (причём для этой цели обычно используют вещества, которые сами фирмы-производители ЭПР-спектрометров предлагают при поставке приборов), а остальным техническим характеристикам не уделяется никакого внимания. До определённого времени по причинам ненаучного характера специалисты ВНИИФТРИ не привлекались к испытаниям зарубежных ЭПР-спектрометров, а сами испытания имели сугубо ограниченный формальный характер. С 1975 г. во ВНИИФТРИ имеется метрологическая основа для обеспечения единства при измерениях количества парамагнитных центров (далее КПЦ) средствами ЭПР-спектроскопии. Такой основой является Государственный первичный эталон единицы КПЦ ГЭТ 83-2017, который был

полностью модернизирован в 2017 году и обеспечивает измерение КПЦ в диапазоне 10^{14} – 10^{18} . В качестве рабочих эталонов были утверждены меры КПЦ (ДФПГ, УДА, ОМ), выпускаемые также во ФГУП «ВНИИФТРИ». Данный тип мер внесён в Госреестр СИ, аттестуется на Государственном первичном эталоне и имеет все необходимые документы и свидетельства. Также во ФГУП «ВНИИФТРИ» разработаны и проходят испытания в целях утверждения типа меры стандартного спектра (СС). В дополнение к этому, 29 декабря 2018 года приказом Росстандарта № 2829 утверждена новая поверочная схема, согласно которой обеспечивается прослеживаемость парка ЭПР-спектрометров и мер к ГЭТ 83-2017.

С учётом имеющейся в РФ достаточно развитой метрологической базы в области ЭПР-спектроскопии совершенно очевидна необходимость существенной доработки (а лучше сказать, коренной переработки) используемых на данный момент методик поверки ЭПР-спектрометров. Этому вопросу и посвящена предлагаемая статья.

Для лучшего понимания физических основ функционирования данного типа измерительных приборов напомним следующие факты. В зависимости от электронного строения атомы и молекулы различных веществ могут различаться своими магнитными характеристиками. Вещества, молекулы которых обладают отличными от нуля магнитными моментами, называются парамагнетиками.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — это явление резонансного поглощения электромагнитной энергии, как правило, в сантиметровом или более коротковолновом диапазоне длин волн, парамагнитными веществами, помещёнными в постоянное магнитное поле, при условии, что частота электромагнитной волны и индукция магнитного поля связаны определённым соотношением.

Метод электронного парамагнитного резонанса применяется для исследования парамагнитных центров в матрице окружающего их вещества. Методом ЭПР можно определять концентрацию и идентифицировать парамагнитные частицы в любом агрегатном состоянии.

Положение линии в спектре ЭПР характеризуется величиной g -фактора. Резонансное значение магнитного поля обратно пропорционально g -фактору, $H_{\text{рез}} = h\nu/(g\beta)$. Измерение значения g -фактора даёт важную информацию об источнике сигнала ЭПР. Для свободного электрона $g = 2$. С учётом поправки, обусловленной влиянием флуктуации электрон-позитронного вакуума, эта величина составляет $g = 2,0023$. В очень многих случаях (органические свободные радикалы, парамагнитные дефекты кристаллических решёток и др.) величины g -факторов отличаются от чисто спинового значения не более, чем во втором знаке после запятой. Вместе с тем, нередко встречаются и более сложные ситуации. Парамагнитные частицы,

как правило, не являются свободными атомами. Воздействие анизотропных электрических полей, окружающих атом, расщепление зеемановских уровней во внешнем магнитном поле, анизотропия g-фактора в зависимости от ориентации образца во внешнем магнитном поле и другие эффекты часто приводят к существенным отклонениям g-фактора от чисто спинового значения.

Если спиновый и орбитальный моменты электронов в атоме отличны от нуля, так что имеет место спин-орбитальное взаимодействие, энергетические уровни могут дополнительно расщепиться. В результате этого вид спектра ЭПР усложнится и вместо одной спектральной линии в спектре ЭПР появятся несколько линий. В этом случае говорят, что спектр ЭПР имеет тонкую структуру. При наличии сильного спин-орбитального взаимодействия расщепление зеемановских уровней может наблюдаться даже при отсутствии внешнего магнитного поля.

Если кроме неспаренных электронов исследуемый парамагнитный образец содержит атомные ядра, обладающие собственными магнитными моментами, то за счёт взаимодействия электронных и ядерных магнитных моментов возникает сверхтонкая структура (СТС) спектра ЭПР.

Сигнал ЭПР характеризуется определённой шириной спектральной линии. Связано это с тем, что зеемановские уровни энергии, между которыми происходят резонансные переходы, не являются бесконечно узкими линиями. Если вследствие взаимодействия неспаренных электронов с другими парамагнитными частицами и решёткой эти уровни оказываются размытыми, то условия резонанса могут реализовываться не при одном значении магнитного поля H_0 , а в некотором интервале полей. Чем сильнее спин-спиновое и спин-решёточное взаимодействие, тем шире спектральная линия. Эти взаимодействия зависят от природы парамагнитных центров, их окружения и молекулярной подвижности, температуры.

Перечисленные выше характеристики спектров ЭПР — g-фактор, тонкая и сверхтонкая структуры спектра ЭПР, ширины отдельных компонент спектра — являются своего рода «паспортом» парамагнитного образца, по которому можно более или менее достоверно идентифицировать источник сигнала ЭПР и определить его физико-химические свойства.

Интерес к методу ЭПР применительно к исследованиям в области биологии, медицины и экологии объясняется тем, что данный метод, как правило, является экспресс-методом изучения на атомно-молекулярном уровне парамагнитных комплексов металлопротеидов, железа, меди, молибдена, марганца, кобальта, никеля, играющих важную роль в жизнедеятельности биологических систем.

Особенно эффективен метод ЭПР при изучении свободнорадикальных состояний, имеющих различную природу [2, 3].

В последние десятилетия заметно возрос интерес как к научному, так и к прикладному применению ЭПР-спектрометрии. В период с 2007 по 2014 год был разработан и утверждён целый ряд стандартов, в основе которых лежит метод ЭПР [4, 5, 6, 7]. ГОСТы, основанные на ЭПР-спектрометрии, вошли в перечни стандартов, необходимых для исполнения требований технических регламентов Таможенного союза ТР ТС 021/2011 [5, 6, 8] и ТР ТС 034/2013 [4, 9]. Область применения ЭПР-спектрометрии охватывает также дозиметрический контроль населения в чрезвычайных ситуациях [10], дозиметрию при радиационной стерилизации медицинских изделий, исследования химической активности наноматериалов, раннюю диагностику рака и пр.

ЭПР-спектрометрами оснащены многие научные и образовательные учреждения, центры коллективного пользования. В настоящее время парк ЭПР-спектрометров продолжает увеличиваться. По открытым данным на 2018 год в центрах коллективного пользования, научно-исследовательских и других аналитических лабораториях и учреждениях Российской Федерации эксплуатируются около 200 отечественных и импортных ЭПР-спектрометров.

По результатам анализа информации, приведённой в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (ФИФ), по состоянию на 01.01.2019 г. зарегистрированы 10 типов ЭПР-спектрометров.

К числу важнейших технических характеристик ЭПР-спектрометров, которые нормируются, контролируются при производстве, проверяются при эксплуатации и сличаются в ходе интернациональных сравнений данных типов аналитических приборов, принадлежат:

- диапазон рабочей частоты;
- чувствительность в спинах (т.е. в КЩС со спином $\frac{1}{2}$), отнесённых к ширине линии ЭПР в 1 мТл при постоянной времени регистрации 1 с и отношении сигнал/шум 1:1;
- разрешающая способность, характеризующая однородность поляризуемого магнитного поля (ПМТ) как отношение ширины минимально обнаружимой по ширине линии ЭПР к резонансному значению индукции магнитного поля;
- минимальное и максимальное значения амплитуды модуляции индукции магнитного поля;
- диапазон развёртки и погрешность установки ПМТ;
- погрешность измерения g-фактора.

С учётом основных параметров ЭПР-спектрометров, требующих проверки, а также основываясь на огромном опыте, накопленном во ФГУП «ВНИИФТРИ» за годы эксплуатации эталона дифференциальной парамагнитной восприимчивости ГЭТ 83-75 и обновлённого эталона количества парамагнитных центров ГЭТ 83-2017, была разработана и в настоящее время

подготовлена к утверждению «Методика поверки спектрометров электронного парамагнитного резонанса 3 см диапазона».

В предлагаемом проекте МП для ЭПР-спектрометров 3 см диапазона максимально используются меры КПЦ и СС, разработанные ВНИИФТРИ.

Анализируя принцип действия ЭПР-спектрометров и важнейшие параметры спектров ЭПР, можно сделать заключение, что для реализации эффективной идентификации источника сигнала ЭПР важнейшими характеристиками, которые должен реализовывать ЭПР-спектрометр, являются:

- точная установка магнитного поля и диапазона его изменения (обеспечение возможности точного определения g-фактора);
- точная установка (определение) частоты СВЧ-сигнала;
- параметры магнитной модуляции (обеспечение чувствительности по магнитному полю);
- чувствительность детектора (возможность определять предельно малые КПЦ);
- разрешающая способность (возможность регистрации узких линий, шириной порядка 4–6 мкТл).

Характеристики, связанные с магнитным полем и параметрами его модуляции, обеспечиваются качеством изготовления электромагнита, применением специальных материалов, точным заданием силы постоянного и переменного тока в катушках электромагнита.

Точная установка частоты СВЧ-сигнала реализуется применением специализированных генераторов с автоподстройкой частоты и уровня мощности выходного сигнала.

Оценка чувствительности и разрешающей способности ЭПР-спектрометров возможна только с использованием мер КПЦ и мер стандартного спектра (СС).

Проведение поверки ЭПР-спектрометров согласно данной методике включает в себя:

- внешний осмотр;
- опробование;
- определение чувствительности;
- определение параметров магнитного поля;
- определение разрешающей способности;
- определение максимальной амплитуды магнитной модуляции.

Средствами поверки являются меры КПЦ на основе MgO:Mn^{2+} (МГФК.411636.001 ТУ) и мера СС на основе кварца Морион (МГФК.411636.020 ТУ).

Ниже изложены наиболее существенные пункты предлагаемой новой методики поверки ЭПР-спектрометров.

Рассмотрим предлагаемый порядок определения чувствительности ЭПР-спектрометра.

Определение чувствительности ЭПР-спектрометра производят по спектрограмме ненасыщенного сигнала третьей компоненты спектра ЭПР калибровочного образца на основе MgO:Mn^{2+} со значением КПЦ порядка 10^{14} в следующем порядке:

- помещают в рабочий резонатор калибровочный образец;
- настраивают спектрометр на регистрацию третьей компоненты спектра ЭПР;
- производят пятикратную регистрацию третьей компоненты спектра ЭПР;
- на каждой спектрограмме измеряют ширину линии B_{pp} , амплитуду сигнала A_{pp} и амплитуду шумов $A_{ш}$;
- рассчитывают средние значения измеренных величин, пользуясь формулой

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{5}, \quad (1)$$

где X_i — значение измеренной величины (т.е. либо B_{pp} , либо A_{pp} , либо $A_{ш}$) на каждом из пяти спектров ($i = 1, \dots, 5$);

- рассчитывают погрешность измерения указанных величин для числа измерений $n = 5$ и надёжности $P = 0.9$ по формуле

$$\Delta X = 2 \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}, \quad (2)$$

где $\bar{X}$ — среднее значение измеренной величины;

- рассчитывают коэффициенты

$$K_y = \frac{\bar{B}_{pp}}{B_{pp \text{ обр}}}, \quad K_{ш} = \frac{\bar{A}_{pp}}{\bar{A}_{ш}}; \quad (3)$$

- рассчитывают чувствительность по формуле

$$N = \frac{N_{\text{обр}}}{2.5 K_{ш} K_y B_{pp \text{ обр}}} \text{ (КПЦ/Тл)} \quad (4)$$

и погрешность определения чувствительности по формуле

$$\Delta N = N \sqrt{\left(\frac{\Delta N_{\text{обр}}}{N_{\text{обр}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B_{pp \text{ обр}}}{B_{pp \text{ обр}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{pp}}{A_{pp}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{ш}}{A_{ш}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B_{pp}}{B_{pp}}\right)^2}, \quad (5)$$

где $N_{\text{обр}} \pm \Delta N_{\text{обр}}$ — паспортное значение количества парамагнитных центров в калибровочном образце на основе MgO:Mn^{2+} ; $B_{pp \text{ обр}} \pm \Delta B_{pp \text{ обр}}$ — паспортное значение ширины линии указанного калибровочного образца, мТл.

Рассчитанное значение чувствительности должно быть не более указанного в документации на поверяемый ЭПР-спектрометр.

Рассмотрим порядок определения параметров магнитного поля в ЭПР-спектрометре.

Определение параметров магнитного поля в ЭПР-спектрометре производят по спектрограмме ненасыщенного сигнала всех шести компонент спектра ЭПР калибровочного образца на основе MgO:Mn^{2+} со значением КПЦ порядка 10^{15} в следующем порядке:

- помещают в рабочий резонатор калибровочный образец;
- настраивают спектрометр на регистрацию спектра ЭПР образца;
- производят пятикратную регистрацию спектра, на каждой спектрограмме определяют g-факторы компонент g_{ij} ($i = 1, \dots, 6; j = 1, \dots, 5$);
- рассчитывают средние значения $\bar{g}_i$, пользуясь формулой (1), где $X_i = g_{ij}$; в результате будут найдены величины $\bar{g}_i, j = 1, \dots, 6$;
- рассчитывают среднеквадратичные отклонения, пользуясь формулой (2) (где $X_i = g_{ij}$, а $\bar{X}$ — среднее значение данной величины); в результате находят значения $\Delta g_j, j = 1, \dots, 6$.

Полученные значения $\bar{g}_i$ не должны отличаться от приведённых в таблице 1 более чем на 0,01%. Полученные среднеквадратичные отклонения Δg_j не должны превышать 0,0002.

Таблица 1

j	1	2	3	4	5	6
$\bar{g}_i$	2,1407	2,0859	2,0326	1,9805	1,9298	1,8805

Рассмотрим порядок определения разрешающей способности ЭПР-спектрометра.

Проверку разрешающей способности ЭПР-спектрометра производят с помощью калибровочного образца на основе кварца Морион в следующем порядке:

- калибровочный образец устанавливают в резонаторе таким образом, чтобы стрелка ($\uparrow$), нанесённая на шайбу калибровочного образца, совпадала с направлением индукции B_0 в электромагните;
- спектр калибровочного образца регистрируют при следующих условиях:
 - а) затухание мощности СВЧ — 40 дБ;
 - б) индукция магнитного поля — 338,5 мТл;
 - в) амплитуда модуляции магнитного поля — 6 мкТл;
 - г) амплитуда развёртки — 0,5 мТл;
 - д) время развёртки — 50 с;
- измеряют ширину самой узкой линии спектра B_{1pp} (согласно образцу спектра, приведённому в паспорте калибровочного образца);
- разрешающую способность ЭПР-спектрометра подсчитывают по формуле:

$$R = \frac{B_{1pp}}{B_0}, \quad (6)$$

где: R — разрешающая способность; B_{1pp} — ширина линии, мТл; B_0 — индукция магнитного поля, мТл.

Рассмотрим порядок определения максимальной амплитуды магнитной модуляции.

Определение максимальной амплитуды модуляции магнитного поля производят по эффекту модуляционного уширения сигнала ЭПР калибровочного образца MgO:Mn^{2+} со значением КПЦ порядка 10^{15} в следующей последовательности:

- помещают в рабочий резонатор калибровочный образец и регистрируют сигнал ЭПР с минимально возможной амплитудой модуляции;
- устанавливают максимальную амплитуду модуляции и регистрируют модуляционно уширенную линию сигнала с шириной $B_{pp \text{ набл}}$;
- вычисляют отношение $B_{pp \text{ набл}} / B_{pp}$ и по таблице 2 находят отношение $a = B_{\text{мод}} / B_{pp}$ (где B_{pp} — ширина линии ЭПР калибровочного образца);
- определяют максимальную амплитуду модуляции по формуле

$$B_{\text{мод}} = aB_{pp}. \quad (7)$$

Максимальная амплитуда модуляции не должна быть ниже, чем указано в документации наверяемый ЭПР-спектрометр.

Таблица 2

$B_{\text{мод}} / B_{pp}$	$B_{pp \text{ набл}} / B_{pp}$
0.000	1.000
0.173	1.006
0.346	1.029
0.694	1.114
1.388	1.432
2.070	1.903
2.780	2.387
3.460	3.000
4.160	3.564
4.860	4.221
5.560	4.884
6.240	5.537
6.940	6.288
10.400	9.550
13.840	13.000
17.340	16.400
27.720	26.500
34.640	33.700
69.400	68.200

Таким образом, в данной методике проверяются все важнейшие характеристики, которые должен реализовывать ЭПР-спектрометр, а также она обеспечивает прослеживаемость ЭПР-спектрометров к ГЭТ 83-2017 согласно утверждённой поверочной схеме.

Литература

1. ЭПР-спектрометры ELEXSYS, Bruker BioSpin GmbH, Германия. Методика поверки. Москва, 2009.
2. Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н. Электронный парамагнитный резонанс // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 9.
3. Сааков В.С., Драпкин В.З., Кривченко А.И., Сердюк А.С., Розенгарт Е.В., Богачёв Ю.В., Князев М.Н. Производная спектрофотометрия и спектроскопия ЭПР при решении эколого-биологических проблем. СПб.: ООО «Технолит», изд-во «Технолит», 2010.
4. СТ РК ГОСТ Р 52529-2007 Мясо и мясные продукты. Метод электронного парамагнитного резонанса для выявления радиационно-обработанных мяса и мясopодуктов, содержащих костную ткань.
5. ГОСТ Р 52829-2007 Продукты пищевые. Метод электронного парамагнитного резонанса для выявления радиационно-обработанных продуктов, содержащих кристаллический сахар.
6. ГОСТ Р 53186-2008 Продукты пищевые. Метод электронного парамагнитного резонанса для выявления радиационно-обработанных продуктов, содержащих целлюлозу.
7. ISO/ASTM 51607:2013 Система дозиметрическая с применением аланина и сополимера этилена и пропилена (EPR). Практическое руководство по применению.
8. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011), 9 декабря 2011.
9. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности мяса и мясной продукции» (ТР ТС 034/2013), 26 мая 2014.
10. ГОСТ Р 22.3.04-96 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Контроль населения дозиметрический. Метод определения поглощённых доз внешнего гамма-излучения по спектрам электронного парамагнитного резонанса зубной эмали.