

상자성염 수용액내에 1H 핵 자기공명의 공명점과 완화시간에 관한 연구

한국표준과학연구원 임애란*, 유권상, 김철기, 김창석
고려대학교 물리학과 조성호

Study on Resonance Point and Relaxation Time of ^1H NMR in Paramagnetic Aqueous Solutions

Korea Research Institute of Standards and Science A. R. Lim*, K. S. Ryu, C. G. Kim, C. S. Kim
Department of Physics, Korea University S. H. Choh

1. 서론

양성자 자기회전비(γ_p')는 25°C 에서 순수한 H₂O 구형 시료에 포함된 1H 원자핵이 자기장에 놓여 있을 때 생기는 공명주파수 ω_p 를 자기장 B_0 로 나눈 값으로 정의되므로[1] 특히 저 자기장에서 γ_p' 을 얻으려면 H₂O 내에 1H 핵 자기공명으로 부터 정확한 1H 공명점을 측정하여야 한다. 그러나 저 자기장에서 순수한 물 속에 있는 1H 공명신호를 검출하기가 어려운 것은 공명 신호의 세기가 매우 작고 완화시간이 길기 때문이다[2]. 순수한 물에 상자성 이온을 첨가하게 되면 물에 녹아있는 상자성 이온의 커다란 자기 모멘트때문에 스핀-격자 완화시간이 짧아지고 따라서 공명신호를 얻기가 수월해 진다. 그러나 한가지 고려하여야 할 것은 상자성이온이 포함되면, 상자성 이온농도에 따라 공명점이 이동되며, 또한 시료를 담은 시료병 모양에 따라 공명점 이동이 달라지므로 이를 간과해서는 안된다. 본 연구에서는 상자성염 수용액에 있는 자성 이온들(Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , 및 Cu^{2+})의 농도에 따른 1H 핵 자기공명에 미치는 영향을 공명점 이동과 완화시간으로 연구하였다.

2. 실험방법

상자성염들 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 을 상온에서 각각 증류수에 용해시켜 자성 이온농도를 $1.20 \times 10^{20} \sim 2.10 \times 10^{21}$ ions/cc 인 범위의 시료를 25가지 만들어 1H 핵 자기공명을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

a. 1H 공명점 이동과 공명선폭

원통형 시료병에 시료를 넣은 경우, 자성이온의 농도가 증가됨에 따라 공명점이 그림 1과 같이 순수한 물에서의 1H 핵 자기공명점을 기준으로 차츰 음의 방향으로 이동되는 경향을 나타내었다. 구형의 경우는 원통형 경우와 달리 1H 공명점이 양의 방향으로 이동함을 볼 수가 있다. 공명선의 반치폭으로 측정된 공명 선폭은 시료병 모양과 무관하게 상자성 이온들의 농도가 증가됨에 따라 증가하였다. 상자성 이온이 많아짐에 따라서 1H 핵 자기공명 선폭의 증가는 상자성 이온이 1H 원자핵 위치에 자기쌍극자 자기장을 만들어 주기 때문이다. 이때 상자성 이온의 자기 모멘트는 원자핵의 자기 모멘트보다 수천배나 크지만 1H 점의 시간 평균 자기쌍극자 자기장은 평균적으로 거의 상쇄되고 그 일부만이 영향을 주어 공명선폭의 증대 효과를 가지고 온것이다.

b. ¹H 완화시간

스핀-격자 완화시간(T_1)은 상자성 이온농도가 증가됨에 따라 감소하는 경향을 보이는데(그림 2), 구형 시료병에 시료를 넣어 실험한 경우와 원통형 시료병을 이용한 경우 유사한 값을 나타내었다. 순수한 물에서 스핀-격자 완화시간은 2.4 ~ 2.5 sec로서, 여기에 상자성 이온이 포함됨에 따라 완화시간은 훨씬 짧아짐을 알았다. 자성이온수가 많아짐에 따라 완화시간이 짧아지는 이유는 다음과 같다. 원자핵 스핀의 에너지는 분자의 운동으로 쉽게 전달되지는 않으나, 상자성 이온이 그 근처에 오게 되면 핵 스핀과 상자성 이온간의 자기적 상호작용이 생겨서 결국 분자운동의 에너지와 연결되어 수소핵 주위에 자성 이온수가 많아지면 이온의 자기쌍극자 영향을 많이 받게 되기 때문이다. 측정된 ¹H 공명선 모습이 Lorentz형으로, 공명선폭의 역수로 부터 T_2^* 을 구한 결과 자성이온의 농도가 증가됨에 따라 T_2^* 가 짧아짐을 알았는데, 이는 T_1 의 결과와 유사한 경향을 나타내었다[3].

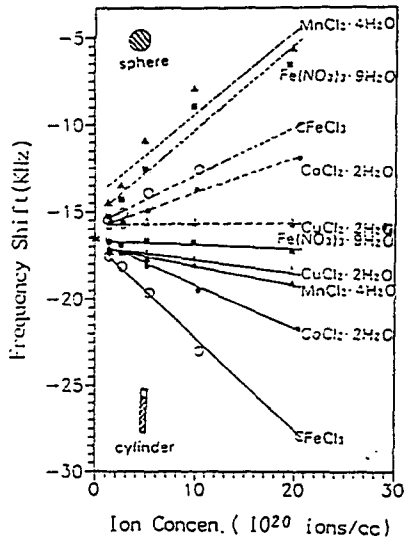


Fig. 1. The frequency shift of the ¹H NMR signal as a function of concentration of paramagnetic ions in aqueous solution contained in the spherical and cylindrical tubes.

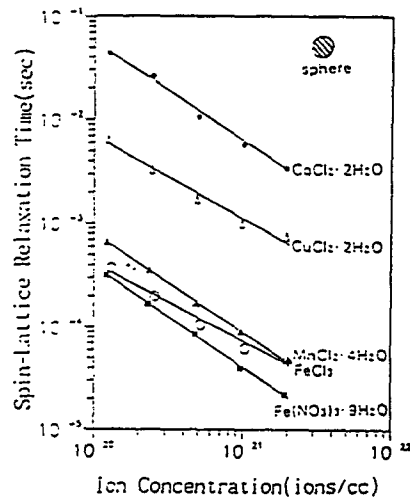


Fig. 2. Spin-lattice relaxation time T_1 of ¹H due to the paramagnetic ions in aqueous solution contained in the spherical tube.

4. 결론

¹H 핵 자기 공명실험 결과 공명점 이동이 거의 없고 완화시간이 짧아 공명흡수가 잘 일어나게 하는데는 Cu^{2+} 가 포함된 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 상자성염 수용액이 저 자기장에서 ¹H 공명신호를 얻는데 가장 적합하다는 결론을 얻었다.

5. 참고문헌

[1] H. Nakamura, N. Kasai, and H. Sasaki, IEEE Trans. Instrum. Meas., IM-36, 196 (1987).
 [2] J. H. Simpson and H. Y. Carr, Phys. Rev., 111, 1201 (1958).
 [3] A. R. Lim, K. S. Ryu, C. S. Kim and S. H. Choh, Sae mulli, submitted (1992).