

Maaperänäytteiden NMR-analyysi

LuK-tutkielma

3.12.2018

Jere Vuorinen

Fysiikan koulutusohjelma

Oulun Yliopisto

Sisältö

1	Johdanto	2
2	NMR	2
2.1	Ytimien spin	2
2.2	Energiatilat	3
2.3	Makroskooppinen ydinmagnetoituma	4
2.4	Kemiallinen siirtymä	5
2.5	Signaalin havaitseminen	6
2.6	Relaksaatio	7
2.6.1	Spin-ympäristörelaksaatio	7
2.6.2	Spin-spin-relaksaatio	8
2.6.3	Relaksaatiomekanismit	9
2.7	Fourier-muunnos	10
3	Kiinteän aineen NMR	12
3.1	Tensorit	12
3.2	Ytimen vuorovaikutukset ympäristön kanssa	13
3.2.1	Varjostusvuorovaikutus	13
3.2.2	Epäsuora spin-spin-vuorovaikutus	14
3.2.3	Suora dipolivuorovaikutus	15
3.3	Olellaiset tekniikat spin-1/2-ytimille	16
3.3.1	Suuren tehon irtaus	17
3.3.2	Maagisen kulman pyöritys	17
3.3.3	Ristipolarisaatio	19
4	Maaperänäytteiden tutkiminen	
	NMR-spektroskopian avulla	20
4.1	Maaperän orgaaninen aines	20
4.2	Miksi maaperää kannattaa tutkia	21
4.3	Tutkiminen	21
5	Yhteenveto	23

1 Johdanto

Ydinmagneettinen resonanssi- tai NMR-spektroskopia (Nuclear Magnetic Resonance) on laajasti käytetty menetelmä fysiikan, kemian ja lääketieteen puolella. Sen avulla saadaan tietoa esimerkiksi aineen koostumuksesta ja rakenteesta.

Tässä tutkielmassa olemme kiinnostuneita miten NMR-spektroskopiaa voidaan käyttää maaperänäytteiden tutkimiseen. Maaperässä on erilaisia hiiliyhdisteitä ja niitä voidaan havaita kiinteän aineen ^{13}C NMR-spektroskopiolla. Maaperän laatua voidaan tutkia tarkastelemalla eri yhdisteiden suhteellisia osuuksia jokaisesta näytteestä ja muutoksia eri ympäristöistä otetuista näytteistä.

Tulen käymään ensin läpi NMR-spektroskopian perusteita, joista siirryn kiinteän aineen NMR-spektroskopiaan. Käymme myös läpi olennaisia tekniikoita, joilla spektrien laatua voidaan parantaa. Lopuksi perehdyn maaperänäytteiden tutkimiseen. Kerron myös aiemmista maaperätutkimuksista, sekä maaperätutkimuksen hyödyistä.

2 NMR

2.1 Ytimien spin

Spin on eräs hiukkasten kvanttimekaaninen ominaisuus. Spin voi olla puoliluku tai kokonaisluku [1]. NMR:ssä olemme kiinnostuneita atomien ytimien spinimpulssimomenteista eli protonien ja neutronien spineistä. NMR:llä voidaan mitata vain sellaisia ytimiä joiden spinimpulssimomentti on nolosta poikkeava. Spinin voidaan ajatella olevan kuin ytimen pyörimismäärä, joka määrittää ytimen suunnan.

Mikäli ytimellä on spinimpulssimomentti \mathbf{J} , niin sillä on myös sen kanssa yhdensuuntainen magneettinen dipolimomentti $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{J}$. Jos tällainen ydin laitetaan ulkoiseen magneettikenttään \mathbf{B} , kenttä kohdistaa ytimeen väntömomentin $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$. Tämän seurauksena ydin alkaa prekessoida. Prekessiotaajuus eli Larmorin taajuus on

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi}B, \quad (1)$$

joka riippuu vain ytimen gyromagneettisesta suhteesta γ ja ytimen kohdalla olevan magneettikentän \mathbf{B} suuruudesta [2, 3]. Jokaisella alkuaineen isotoopilla on oma gyromagneettinen suhteensa. Vedyn ^1H isotoopilla, sen arvo on suurin, joka on osasyynä sen käytön yleisyyteen NMR:kokeissa. Maaperää

tutkittaessa käytämme kuitenkin hiilen ^{13}C -isotooppia, sillä haluamme hiilen kemiallisen siirtymän, sekä tietoa eri hiiliyhdisteiden osuudesta maaperässä.

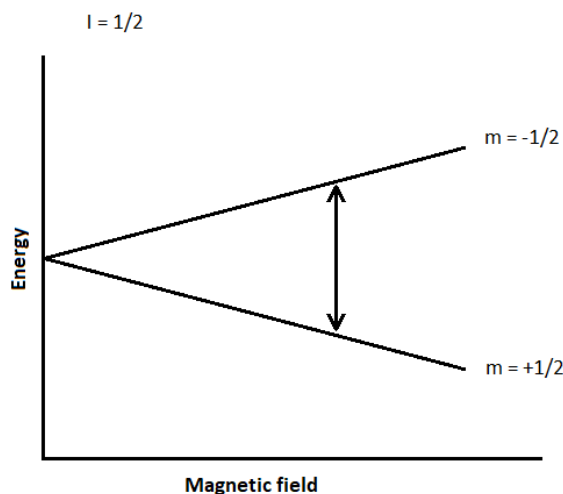
Spinimpulssimomenttivektorin pituus ja suunta ovat kvantittuneet ja voivat saada vain diskreettejä arvoja [3]. \mathbf{J} :n pituus on $|\mathbf{J}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}$, missä \hbar on Redusoitu Planckin vakio eli $h/(2\pi)$ ja I ytimen spinkvanttiluku. Yleensä tarkastellaan z -suuntaista komponenttia, joka on \mathbf{J} :lle $J_z = \hbar m$, missä $m = (I, I-1, I-2, \dots, -I)$. Näitä on yhteensä $2I+1$ kappaletta. Ennen mittaamista ydin voi olla superpositiotilassa, mutta mitattaessa saadaan impulssimomentin z -komponentille joku edellä mainituista luvuista [3].

Koska spinimpulssimomenttivektori on kvantittunut, niin myös magneettinen dipolimomentti on kvantittunut. Tällöin dipolimomentin pituudeksi saadaan $|\boldsymbol{\mu}| = \gamma|\mathbf{J}| = \gamma\hbar\sqrt{I(I+1)}$ ja z -akselin suuntaiseksi komponentiksi $\mu_z = \gamma J_z = \gamma\hbar m$.

Melkein jokaisella atomilla on jokin isotooppi, jolla on nollasta poikkeava spin, mutta NMR:ää voidaan käyttää vain sellaisiin isotooppeihin joiden luonnollinen runsaus on riittävän suuri [1].

2.2 Energiatilat

Yleinen selitys spektriviivoille on, että ne tulevat energiatilalta toiselle energiatilalle siirryttäessä [2]. Energiatasot johtuvat siitä, että energia on kvantittunut. Molekyylillä voi absorboida vain sellaisia fotoneita, joiden energia on sama kuin kahden energiatilan välinen energiaero [1]. Lisäksi fotoni voi absorboitua vain, jos siirtyminen energiatilalta toiselle on sallittu kvanttimekaniikan sääntöjen mukaan [2].



Kuva 1: Kahden energiatilan välinen ero.

Siirtyminen energiatasolta toiselle, voidaan havaita vain, jos m :n muutos on $\Delta m = \pm 1$, jolloin energian muutos on $\Delta E = \pm \gamma \hbar B$ [2]. Koska fotonin energia on verrannollinen sen taajuuteen, saadaan taajuus fotonille, jonka energia on energiatilojen välinen ero. Taajuus on muotoa

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}. \quad (2)$$

Huomataan, että tämä taajuus on sama kuin kappaleessa 2.1 käsitelty Larmor taajuus. NMR:ssä tämä taajuus on radiotaajuudella 10-800 MHz:n välillä [2].

2.3 Makroskooppinen ydinmagnetoituma

Kun ryhmä ytimiä laitetaan ulkoiseen magneettikenttään, niiden spinit pyrkivät minimoimaan energiansa eli asettumaan magneettikentän suuntaisesti. Lämpöliike kuitenkin pyrkii asettamaan spinit satunnaisesti suuntiin [2]. Huonelämpötilassa alemman energiatason spinejä on hieman enemmän kuin korkeamman energiatason spinejä [1]. Nämä tilojen miehitysluvut noudattavat Boltzmannin jakaumaa, joten miehityslukujen suhde on identtisten spin- $\frac{1}{2}$ ydinten tapauksessa

$$\frac{N_{+1/2}}{N_{-1/2}} = e^{-\Delta E/kT} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{kT}, \quad (3)$$

missä k on Boltzmannin vakio ja T on lämpötila Kelvineinä. Huomataan, että kun lämpötila laskee, niin miehityslukujen suhde laskee, ja lämpötilan

noustessa suhde lähestyy lukua 1. Tilojen suhteellinen miehitysero on

$$\frac{N_{+1/2} - N_{-1/2}}{N_{+1/2} + N_{-1/2}} \approx \frac{\Delta E}{2kT} = \frac{\gamma \hbar B_0}{2kT}. \quad (4)$$

Kun identtisten ytimien magneettiset momentit lasketaan yhteen, saadaan ulkoisen magneettikentän suuntainen kokonaismagnetoituma, jonka suuruus on

$$M_0 = \frac{N\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} B_0. \quad (5)$$

NMR-signaalin voimakkuus on suoraan verrannollinen M_0 :n suuruuteen. Kuten yllä olevasta yhtälöstä huomataan, magnetoituman suuruutta voidaan kasvattaa kasvattamalla ulkoisen magneettikentän voimakkuutta tai laskeamalla lämpötilaa [3].

2.4 Kemiallinen siirtymä

Molekyylin ollessa ulkoisessa magneettikentässä B_0 elektronit joutuvat kiertoliikkeeseen B_0 :n ympäri. Tästä liikkeestä aiheutuva sähkövirta aiheuttaa oman magneettikenttensä, jolloin ydin kokee pienemmän magneettikentän. Ytimen kokeman magneettikentän suuruus on $(1 - \sigma)B_0$, missä σ on varjostusvakio [3]. Yhtälöä 1 käyttäen ytimen resonanssitaajuudeksi saadaan

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) B_0. \quad (6)$$

Ydinten erilaisista kemiallisista ympäristöistä johtuen varjostusvakio σ on eri suuruinen molekyylien eri osissa. Ero eri ympäristöjen resonanssitaajuuksiin on niiden välinen kemiallinen siirtymä [3].

Kemiallisen siirtymän asteikko mitataan referenssiaineen suhteen, jonka jokin piikki asetetaan nollakohdaksi. ^1H ja ^{13}C NMR:lle tämä aine on yleensä tetrametyylisilaani, TMS $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$. Käytännössä mitataan piikin resonanssitaajuus ν_i referenssiaineen piikin ν_{ref} suhteen [2]. Matemaattisesti ilmaistuna kemiallinen siirtymä δ saadaan seuraavasti

$$\delta(ppm) = 10^6 \times \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}. \quad (7)$$

Kemiallinen siirtymä ilmoitetaan miljoonasosina (parts per million, ppm), jotta arvot olisivat käytännöllisempiä [2, 3]. Tällä asteikolla siirtymien arvot eivät riipu ulkoisen magneettikentän suuruudesta. NMR-spektreissä δ kasvaa oikealta vasemmalle [3].

2.5 Signaalin havaitseminen

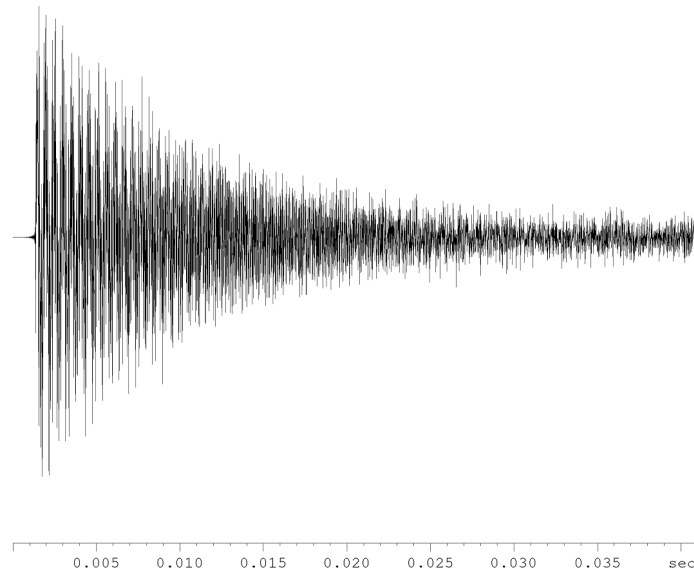
Kun magnetisaatiovektori on muodostunut, se pysyy saman kokoisena ja suuntaisena. Jos magnetisaatiovektoria kallistetaan hieman pois z-akselista, se alkaa prekessoimaan vakiokulmalla. Jos magneettikentän voimakkuus on B_0 , niin prekession taajuus on $\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$, joka on Larmorin taajuus [1]. Tämä prekessointi tapahtuu vain jos magnetisaatiovektori on poikkeutettu pois ulkoisen magneettikentän suunnasta.

NMR-signaalin havaitseminen perustuu induktioon, eli muuttuva magneettikenttä indusoi virran ympärillä olevaan kelaan [2]. Tasapainotilassa magnetisaatiovektori pysyy muuttumattomana, eikä tällöin indusoi virtaa [3]. Jotta saataisiin aikaan prekessointia, magnetisaatiovektoria täytyy kääntää pois z-akselista, eli ulkoinen magneettikenttä pitäisi kääntää xy-tason suuntaiseksi. Magneettikenttä spektrometreihin saadaan voimakkailla suprajohtavilla magneeteilla, joten tätä kenttää ei voida nopeasti kääntää. On kuitenkin olemassa tapa, jolla magneettikenttä voidaan kääntää. Kun x (tai y) - akselin suuntaisesti lähetetään pieni magneettikenttä B_1 oikealla taajuudella, magnetisaatiovektori kääntyy pois z-akselin suunnasta. Taajuus, joka aiheuttaa tällaisen siirtymän on taajuus, joka on Larmorin taajuus tai on lähellä sitä [2]. Toisin sanoen magneettikentän taajuus on ytimen resonanssitaajuudella. Vaikka B_1 on paljon pienempi kuin B_0 se silti kääntää magnetisaatiota pois z-akselista [2].

Kela, jota käytetään prekessoivan magnetisaation havaitsemiseen, voidaan käyttää myös tuottamaan oskilloiva magneettikenttä. Tarvitsee vain syöttää radiotaajuista virtaa kelaan ja siitä aiheutuva oskilloiva virta tuottaa tarvitun oskilloivan x-akselin suuntaisen magneettikentän [2].

Herätepulssin kesto voidaan kalibroida siten, että pulssin loputtua magnetisaatio on xy-tasolla. Pulssin jälkeen vektori jatkaa prekessiotaan ja indusoi ympärillä olevaan kelaan vaihtojännitteen [3].

Relaksaation vuoksi magnetisaatiovektorin poikittainen komponentti alkaa vähitellen pienentyä, ja pitkittäinen komponentti kasvaa [1]. Relaksaatiota käsitellään myöhemmin kappaleessa *Relaksaatio*. Kelaan indusoituvan virran voimakkuus on verrannollinen poikittaisen komponentin suuruuteen, joten havaittava signaali vaimenee vähitellen. Tästä syystä NMR-signaalia kutsutaan FID-signaaliksi (Free Induction Decay) [3]. Kuvassa 2 on glysiinistä mitattu kiinteän aineen FID-signaali.



Kuva 2: Glysiinin FID-signaali

2.6 Relaksaatio

Kappaleen 2.3 mukaan alemman energiatason spinejä on hieman enemmän kuin korkean energiatason. Tämän seurauksena koko ydinspinsysteemi tuottaa z-suuntaisen magnetisaation. XY-tasolla spinit ovat orientoituneet satunnaisesti jolloin poikittainen magnetisaatio on nolla. Kun tällaiseen ydinspinsysteemiin lähetetään herätepulssi, magnetisaation kääntyy poikittaiselle tasolle ja alkaa prekessoimaan. Magnetisaatio palautuu tietyn ajan kuluttua takaisin z-akselin suuntaiseksi relaksaation vaikutuksesta. Relaksaatio kuvaa siis tapahtumia, joiden vaikutuksesta poikkeutettu magnetisaatio palautuu tasapainotilaan [2].

On olemassa sekä pitkittäistä (spin-ympäristö), että poikittaista (spin-spin) relaksaatiota ja näitä kuvataan aikavakioilla T_1 ja T_2 [3].

2.6.1 Spin-ympäristörelaksaatio

Tasapainotilassa magnetisaatiovektori on ulkoisen magneettikentän \mathbf{B}_0 suuntaisesti. Tällöin magnetisaation z-komponentti $M_z = M_0$. Tasapainotilassa ei ole poikittaista magnetisaatiota eli $M_x = M_y = 0$. Pitkittäinen magnetisaatio on verrannollinen kahden energiatilan väliseen populaatioeroon [2].

Energiatilojen populaatiomuutoksia tarkastelemalla saadaan tasapainotilastaan poikkeutetulle z-magnetisaatiolle yhtälö

$$\frac{d(M_z - M_0)}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (8)$$

Kun magnetisaatiovektoria poikkeutetaan tasapainoasemastaan, tarpeeksi suurella energialla saadaan $M_z = 0$. Jos magnetisaatiovektori käännetään -z-akselin suuntaiseksi saadaan M_z :n arvoksi $-M_0$ [1]. Spin-ympäristörelaksaation vaikutuksesta magnetisaation palautuu tietyn ajan kuluttua takaisin tasapainotilaansa [3]. Mikäli magnetisaatio on käännetty 180° -pulsilla eli $M_z = -M_0$, yhtälön 8 perusteella magnetisaation z-komponentiksi saadaan ajan τ kuluttua pulssin jälkeen

$$M_z(\tau) = M_0[1 - 2e^{-\tau/T_1}]. \quad (9)$$

T_1 :sen suuruutta voidaan arvoida käyttämällä kääntämis-palatumiskoetta. Kokeessa M_0 käännetään ensin -z-akselin suuntaan 180° -pulsilla, jolloin $M_z(0) = -M_0$. Magnetoituman annetaan palautua ajan τ verran kohti tasapainoasemaa. Ajan τ jälkeen lähetetään 90° -pulssi, jolloin saadaan FID-signaali, joka muutetaan Fourier-muunnoksella spektrikuvaajaksi. Koe toistetaan usealla eri τ -viiveellä, jolloin lyhyillä τ :n arvoilla M_z on negatiivinen ja pitkillä arvoilla M_z on positiivinen. Jollain τ :n arvolla $M_z = 0$, tätä arvoa merkitään τ_0 :lla [2, 3]. Tämän avulla voidaan ratkaista T_1 yhtälöstä

$$T_1 = \frac{\tau_0}{\ln 2}. \quad (10)$$

NMR-kokeissa yleensä kohinan pienentämiseksi koe toistetaan monta kertaa ja sitten summataan peräkkäisten kokeiden signaalit, jolloin signaalikohina suhde parantuu \sqrt{N} :n verran, missä N on NMR-kokeen toistojen lukumäärä [2, 3]. Ennen kuin koe voidaan toistaa, z-magnetisaation arvo pitää olla palautunut riittävän suureksi, jotta seuraavassa kokeessa havaittu signaali on riittävän suuri [3]. Kolminkertaisella T_1 :n toistoajalla noin 95% magnetisaatiosta on palautunut ja 5-kertaisella toistoajalla magnetisaatio on lähes täysin palautunut, joten riittävän pitkänä toistoaikana pidetään $3 - 5 \times T_1$ [2, 3].

2.6.2 Spin-spin-relaksaatio

Poikittaissuuntaisen magnetisaation vaimeneminen sen tasapainoasemaan on nimeltään spin-spin-relaksaatio. Aikavakio, joka kuvaa poikittaissuuntaista magnetisaation palaamista tasapainotilaansa M_{xy} , kutsutaan spin-spin-relaksaatioajaksi, T_2

$$M_{xy} = M_0 e^{-t/T_2}. \quad (11)$$

T_2 on aina vähemmän tai yhtä suuri kuin T_1 . XY-tason magnetisaatio menee nolnaan ja pitkittäinen magnetisaatio kasvaa, kunnes se on M_0 z-akselin suuntaisesti [1].

Magnetisaation aiheuttamat spin-ryhmät kokevat jokainen hieman erisuuruisen magneettikentän, jolloin ne pyörivät omilla Larmor-taajuuksillaan aiheuttaen magnetisaation vaimenemista [1–3]. Myös molekyylien väliset vuorovaikutukset aiheuttavat magnetisaation vaimenemista [1]. Nämä voidaan esittää yhdistetyllä aikavakiolla T_2^* . Molekyyleistä aiheutuva vaimenenisen ja epähomogeenisyydestä aiheutuvan vaimenemisen välillä on seuraava yhteys

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2inhomog.}}. \quad (12)$$

Magneettikentän epähomogeenisyydestä johtuvan magnetisaation vaimenenisen voi poistaa spin-kaikupulssisarjalla [2, 3]. Pulssisarja alkaa 90_x° -pulssilla, joka kääntää magnetisaatiovektorit y-akselin suuntaiseksi. Pulssin jälkeen magnetisaatiovektorit prekessoivat kohti x-akselia, jolloin kokonaismagneetoituma M_{xy} pienenee nopeasti. Ajan τ kuluttua 180_y° -pulssi kääntää magnetisaation y-akselin ympäri. Nyt magnetisaatiovektorit lähestyvät kohti y-akselia ja ajan τ kuluttua magnetisaatio on y-akselin suuntainen [2, 3]. Spin-kaikupulssin seurauksena havaitaan magneettikentän epähomogeenisyyden vuoksi kaiku [3]. Poikittainen kokonaismagneetoituma on kaiun hetkellä

$$M_{xy}(2\tau) = M_0 e^{-2\tau/T_2}. \quad (13)$$

Tästä huomataan, että ainoastaan T_2 -relaksaatio vaientaa poikittaisen kokonaismagneetoituman suuruutta. T_2 -relaksaatioaika voidaan määrittää mittamalla kaiun amplitudi useilla eri τ -viiveillä ja sovittamalla edellinen yhtälö mittauspisteisiin [3].

2.6.3 Relaksaatiomekanismit

Herätepulssin aikana lähetämme näytteeseen oskilloivan magneettikentän, mutta samankaltaisia oskilloivia kenttiä voi syntyä näytteessä myös luonnollisesti. On monia mekanismeja, jotka luovat kentän näytteeseen [2]. Seuraavaksi on esitelty yleisimpiä spin- $\frac{1}{2}$ ytimien relaksaatiomekanismeja.

Suora dipolivuorovaikutus Tässä vuorovaikutuksessa ydin j aiheuttaa magneettisen momentin. Lähellä oleva ydin i kokee ytimen j luoman oskilloivan magneettikentän, jonka taajuus on verrannollinen molekyylin rotaatio liikkeen taajuuteen [3].

Kemiallisen siirtymän anistropia Ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta molekyylin elektronit indusoivat pienen magneettikentän ytimeen. Ydin kokee tällöin ulkoisen magneettikentän ja indusoidun kentän, joka muuttaa Larmor-taajuutta riippuen indusoidun kentän suuruudesta. Useille molekyyille indusoidun kentän suuruus ja suunta riippuvat molekyylin orientaatiosta ulkoisen kentän suhteen [2, 3].

Spin-rotaatiovuorovaikutus Molekyyleissä on sekä positiivisia, että negatiivisia sähkövarauksia. Molekyylien pyöriessä varausten pyörimisliike vastaa sähkövirtaa, joka aiheuttaa paikallisia oskilloivia magneettikenttiä ja vuorovaikuttavat ydinten magneettisten momenttien kanssa [3].

2.7 Fourier-muunnos

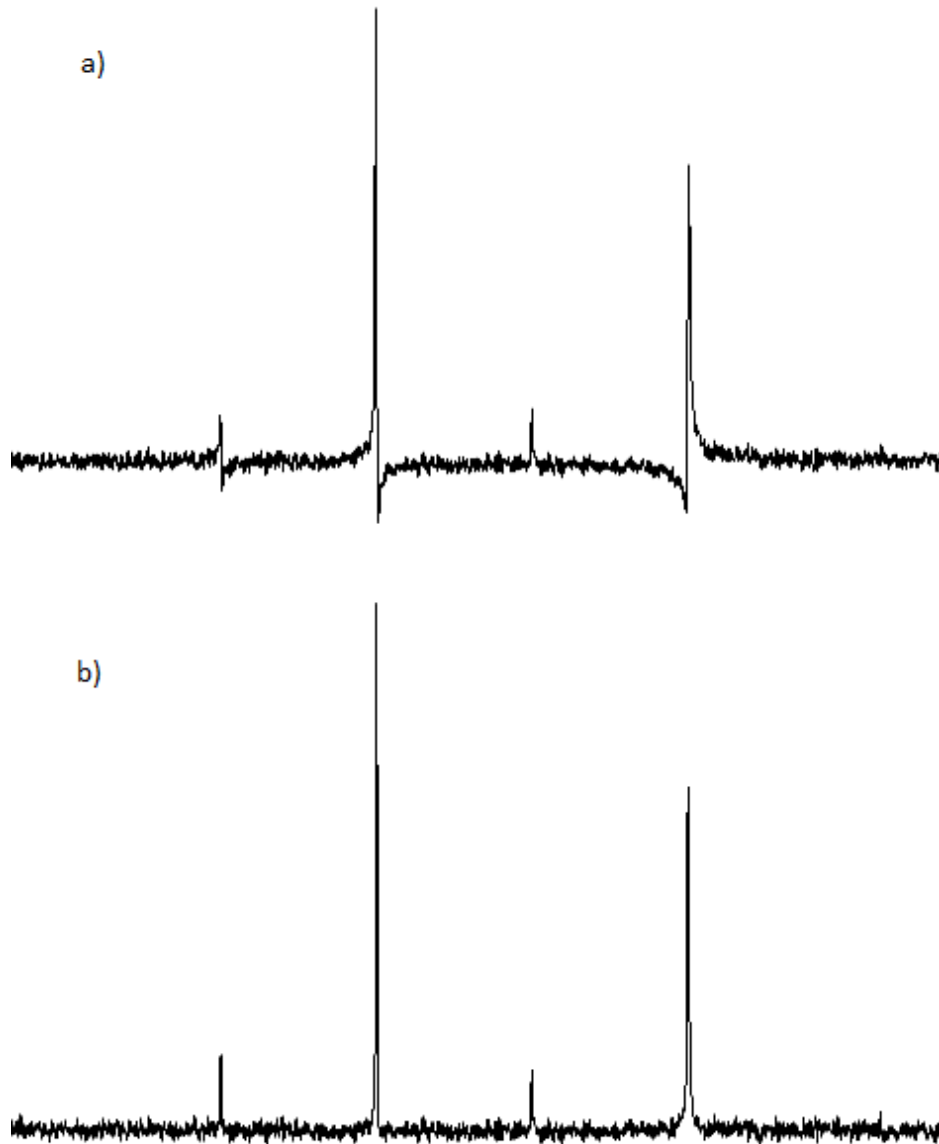
NMR-spektroskopiassa mitataan aikataason signaalia, eli signaali on ajan funktio $f(t)$. Muissa kuin yksinkertaisissa tapauksissa signaalia ei voida tästä analysoida, joten on parempi muuttaa signaali taajuustason signaaliksi $f(\nu)$ [2]. Fourier-muunnos on matemaattinen työkalu, jolla aikataason signaali voidaan muuttaa taajuustason signaaliksi [1]. Signaali, joka saadaan on jatkuva, mutta jotta sitä voidaan käsitellä tietokoneella se pitää muuttaa digitaaliseksi. Tämä tehdään siten, että mitataan signaalin arvo säännöllisillä aikaväleillä ja tallennetaan arvot tietokoneen muistiin [2].

Fourier-muunnos määritellään seuraavanlaisella integraalilla

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\nu 2\pi t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)[\cos(2\pi\nu t) - i \sin(2\pi\nu t)] dt. \quad (14)$$

Käänteinen Fourier-muunnos muuntaa signaalin taajuustasosta aikatasoon [1]. Fourier-muunnoksessa on sekä reaali-, että imaginääriosaa. Voidaan ajatella, että M_x on reaali- ja M_y on imaginääriosaa. Tällöin myös taajuudesta riippuvalla signaalilla on reaali- ja imaginääriosaa. NMR-spektroskopiassa spektrikuvaajaksi otetaan muunnoksen reaali- ja imaginääriosaa [1].

Ideaalisessa NMR-kokeessa millään FID-signaalin taajuuskomponentilla ei olisi vaihesiirtymää, mutta käytännössä kuitenkin signaaliin täytyy tehdä vaihekorjaus. Vaihesiirto riippuu myös taajuudesta, joten NMR spektriin tarvitaan vakio- ja lineaarinen korjaus vaiheeseen, $\phi = m\nu + b$ [1]. Vaihekorjauksen vakiotermi b johtuu siitä että spektrometri ei pysty mittaamaan tarkkaa arvoa M_x :lle ja M_y :lle. Lineaarinen korjaustermi m tulee, koska spektrometri ei pysty heti mittaamaan poikittaista magnetisaatiota häiriöpulssin jälkeen. Vaihekorjaus tehdään yleensä taajuustason signaaliin, koska tiedämme, että taajuusspektrin pitäisi koostua vain positiivisista piikeistä. Tällöin voimme säätää m :ää ja b :tä kunnes kaikki positiiviset piikit nähdään kuvaajassa [1].



Kuva 3: Kuvan 2 signaalille tehty Fourier-muunnos: a) ilman vaihekorjausta ja b) vaihekorjauksen kanssa.

Kuvaajan tarkkuutta voidaan parantaa eri tavoilla. Taustakohinan vaikutus pienenee, mitä vähemmän aikaa FID-signaalia mitataan. Käytännössä signaalin mittaaminen lopetetaan, kun se on vaimentunut tietyn aikaa, ei liian vähän aikaa, koska silloin osa taajuuspiikeistä voi jäädä mittaamatta, eikä

myöskään liian kauaa, koska silloin kohinan vaikutus spektriin kasvaa [2].

3 Kiinteän aineen NMR

Kiinteiden aineiden ja nesteiden ero on molekyylien välisissä liikkeissä. Nesteissä molekyylit pääsevät liikkumaan ja pyörimään vapaasti, kun kiinteissä aineissa liike on rajoittunutta. Monet ominaisuudet riippuvat molekyylien orientaatiosta, joten nesteissä näitä ei havaita [4]. Tässä kappaleessa käsitellään näitä ominaisuuksia ja millaisia tekniikoita kiinteän aineen NMR:ssä käytetään.

3.1 Tensorit

Monet sisäiset vuorovaikutukset NMR:ssä riippuvat orientaatiosta. Tästä syystä ne voidaan esittää tensoreina [4].

Kahden vektorin ulkotulo muodostaa toisen kertaluvun tensorin [5]. Mielivaltaisella toisen kertaluvun tensorilla \mathbf{R} on 9 komponenttia ja se voidaan esittää 3x3-matriisina

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Tensorin komponentit saadaan pistetulolla yksikkövektoreiden kanssa seuraavasti:

$R_{\mu\nu} = \mathbf{n}_\mu \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}_\nu = \sum_\alpha \sum_\beta R_{\alpha\beta} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\beta\nu}$ [5], missä δ_{ij} on Kroneckerin delta, eli

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{jos } i = j \\ 0, & \text{jos } i \neq j \end{cases}. \quad (16)$$

Esimerkiksi varjostustensori σ yhdistää elektronien muodostaman varjostusmagneettikentän \mathbf{B}_S ja ulkoisen magneettikentän \mathbf{B}_0 :

$$\mathbf{B}_S = -\sigma \mathbf{B}_0. \quad (17)$$

Jos \mathbf{B}_0 on z-akselin suuntainen, niin varjostuskentällä on seuraavat komponentit [4]

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{Sx} &= -\sigma_{xz} \mathbf{B}_0 \\ \mathbf{B}_{Sy} &= -\sigma_{yz} \mathbf{B}_0 \\ \mathbf{B}_{Sz} &= -\sigma_{zz} \mathbf{B}_0 \end{aligned} \quad (18)$$

Tensorit ovat yleensä symmetrisiä eli $R_{ij} = R_{ji}$. Vaikka tensori ei olisi symmetrinen niin NMR:ssä antisymmetrisyydet vaikuttavat hyvin vähän spektriin, joten ne yleensä jätetään huomioimatta. Symmetriselle tensorille voidaan aina valita sellainen koordinaatisto, että tensorilla on vain diagonaali-komponentit [4]

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} R_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & R_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & R_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (19)$$

Komponentteja R_{XX} , R_{YY} ja R_{ZZ} kutsutaan tensorin pääkomponenteiksi [4, 5]. Kuitenkin pääkomponenttien sijaan tensoria kuvattaessa käytetään eri suureita: isotrooppisuutta, anisotrooppisuutta ja antisymmetrisyyttä.

Isotrooppisuus määritellään seuraavasti:

$$R_{iso} = \frac{1}{3}(R_{XX} + R_{YY} + R_{ZZ}), \quad (20)$$

jota mitataan nesteiden NMR:ssä, koska se on muuttumaton pyörimisliikkeessä. Monissa korkean resoluution kiinteän aineen spektreissä tämä on myös ainoa parametri jota mitataan [4]. Anisotrooppisuus määritellään seuraavasti:

$$\Delta R = R_{ZZ} - \frac{1}{2}(R_{XX} + R_{YY}), \quad (21)$$

joka määrää tensorin suuntariippuvuuden [5]. Viimeisenä asymmetria

$$\eta = \frac{3(R_{YY} - R_{XX})}{2\Delta R}, \quad (22)$$

joka kuvaa tensorin poikkeamaa sylinterisymmetrisyydestä [5].

3.2 Ytimen vuorovaikutukset ympäristön kanssa

3.2.1 Varjostusvuorovaikutus

Isotrooppisista kemiallisista siirtymistä voidaan saada tietoa myös kiinteillä aineilla, jolloin aineen rakennetta voidaan tutkia, kuten nesteillä. Kiinteillä aineilla tarvitaan erityisiä tekniikoita, jotta isotrooppisia kemiallisia siirtymiä saadaan, kuten myöhemmin kappaleessa 3.3 käsiteltävät maagisen kulman pyöritys ja korkean tehon irtautus [6]. Varjostusvuorovaikutus on anisotrooppinen, joten varjostusta voidaan kuvata tensorilla σ . Sylinterisymmetriselle tensorille pääakselin suuntaista tensorikomponenttia merkitään symbolilla σ^{\parallel} ja sitä kohtisuorassa olevaa komponenttia symbolilla σ^{\perp} [4]. Molekyylin ollessa kulmassa θ ulkoiseen magneettikenttään \mathbf{B}_0 nähden, varjostus z-akselin

suuntaan on

$$\sigma_{zz}(\theta) = \frac{1}{3}(\sigma^{\parallel} + 2\sigma^{\perp}) + \frac{1}{3}(3 \cos^2\theta - 1)(\sigma^{\parallel} - \sigma^{\perp}). \quad (23)$$

Monikiteisellä näytteellä nähdään laaja jakauma kulmia θ , joten saadaan tyyppillinen jauheen spektrikuviio. Resonanssitaajuus riippuu kulmasta θ , joten voimme mitata haluttua orientaatiota odotetusta intensiteettijakaumasta. Signaalin intensiteetti riippuu kulman θ todennäköisyydestä. Pallosymmetrisille ytimille kolme tensorikomponenttia ovat yhtäsuuret, jolloin varjostus ei riipu näytteen orientaatiosta ja spektrissä näkyy yksi suhteellisen terävä piikki [4].

Yleisemmässä tapauksessa tensorin pääkomponentit ovat kuitenkin erisuuria, jolloin spektrissä nähdään komponenttien arvoista riippuvia käännepeisteitä. Yhtälö varjostukselle on nyt muotoa

$$\sigma_{zz}(\theta) = \sigma_{iso} + \frac{1}{3} \sum_{j=X,Y,Z} (3 \cos^2\theta_j - 1)\sigma_{jj}, \quad (24)$$

missä θ_j on magneettikentän ja varjostuspääakselin välinen kulma. Jauhespektreille käännepeisteet antavat pääkomponenttien arvon. Varjostuksen anisotropiat ovat pieniä ^1H :lle, mutta ovat jopa 200 ppm ^{13}C :lle. Ne antavat tärkeää tietoa kiderakenteista [4].

3.2.2 Epäsuora spin-spin-vuorovaikutus

Ydin j muuttaa ytimen i kokemaa magneettikenttää elektroniverhon kautta. Jos oletetaan, että $I_j = \frac{1}{2}$, tämä aiheuttaa ytimen i resonanssin jakauman kahdeksi spektriviivaksi. Nesteissä spektriviivojen taajuuseroa kuvaa kytkentävakio J . Yleisesti n kappaletta ekvivalentteja spin- $\frac{1}{2}$ ydintä jakaa näihin kytkeytyneen spinin $n+1$:ksi spektriviivaksi [1, 3].



Kuva 4: Spektriviivojen jakautuminen. Ekvivalenttien B ytimien spin jakautuu ekvivalenttien A ytimien johdosta kahdeksi spektriviivaksi ja A ytimien spin jakautuu B ytimien johdosta kolmeksi spektriviivaksi. Ytimien A kohdalla keskimäinen piikki on korkeampi, koska tämän energiatason siirtymiä on kaksi kertaa enemmän. Ytimien B spektriviivat ovat korkeampia, koska niitä on kaksi kertaa enemmän kuin A ytimiä.

Vaikka epäsuora spin-spin-vuorovaikutus on tärkeä nesteiden NMR:ssä, se ei ole niin näkyvä kiinteän aineen NMR-spektroskopiassa. Tämä johtuu siitä, että sen vaikutus on pieni verrattuna muihin vuorovaikutuksiin. Vaikka nesteiden NMR:ssä kytkentävakiota J pidetään skalaarina, yleisesti J on kuitenkin tensori. Kaikki asymmetriat \mathbf{J} :ssä jätetään kiinteillä aineilla huomioimatta, koska niiden vaikutukset ovat yleensä hyvin pieniä. Joissain tapauksissa anisotrooppisuudet ΔJ täytyy ottaa huomioon [4, 6]. \mathbf{J} :n vaikutus i ja j ytimien NMR energioihin on

$$E_J = hm_i m_j (J_{iso,ij} + \frac{1}{3}(3 \cos^2 \theta - 1) \Delta J_{ij}) \quad (25)$$

Kiinteillä molekyyileillä epäsuora vuorovaikutus yleensä rajoittuu molekyylien sisäisiin vuorovaikutuksiin, mutta se voi laajentua molekyylien väliin vetysidoksiin ja sitä voidaan siten käyttää kyseisten sidosten tunnistamiseen [4, 6].

3.2.3 Suora dipolivuorovaikutus

Ytimen j magneettinen momentti $\boldsymbol{\mu}_j$ muuttaa hiukan naapuriytimen i kokemaa magneettikenttää. Tämä vastaa kahden magneettisen dipolin välistä vuorovaikutusta. Jos ytimen spin on puoli se voi olla joko spin-ylös tai spin-alas tilassa, jolloin ytimen i kokema magneettikenttä on samansuuruinen, mutta joko positiivinen tai negatiivinen riippuen ytimen j spintilasta. Tämä aiheuttaa ytimen i resonanssin jakautumisen kahdeksi spektriviivaksi, joiden etäisyys riippuu ytimien välisestä etäisyydestä ja niiden välisen vektorin suunnasta ulkoisen magneettikentän suhteen. Toisinsanoen dipolivuorovaikutuksen avulla saadaan tietoa sidosten pituudesta ja niiden välisistä

kulmista. Tätä vuorovaikutusta ei havaita nesteillä molekyylien isotrooppisen pyörimisen vuoksi, mutta se voidaan havaita kiinteillä aineilla [3].

Kahden dipolimomentin $\boldsymbol{\mu}_i$ ja $\boldsymbol{\mu}_j$ välinen energia on

$$E_D = \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right) \frac{\mu_0}{4\pi}, \quad (26)$$

missä r on kahden dipolin välinen etäisyys [4]. Eriytimisille spin-pareille tämä yhtälö voidaan kirjoittaa seuraavasti

$$E_D = -hD_{ij}m_i m_j (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (27)$$

missä θ on ulkoisen magneettikentän ja ytimen suuntavektorin välinen kulma ja D_{ij} on dipolivuorovaikutusvakio i :n ja j :n spinien välillä [4, 6]. D_{ij} on muotoa

$$D_{ij} = \gamma_i \gamma_j \left(\frac{h}{4\pi^2} \right) \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) r_{ij}^{-3}. \quad (28)$$

D :n isotrooppinen komponentti on nolla, joten dipolivuorovaikutus ei vaikuta nesteiden resonanssitajuuksiin, vaikka dipolivuorovaikutukset ovatkin yksi pääsyy relaksaatioon [4].

Yksikiteiselle spin- $\frac{1}{2}$ -parille A ja X joiden välinen etäisyys on r_{AX} , spektri tulee olemaan dupletti, jossa piikkien välimatka on

$$|D_{AX}(3 \cos^2 \theta - 1)|, \quad (29)$$

jonka siirtymä ja silpomisvoimakkuus vaihtelee kiteen orientaation mukaan. Jos kulma $\theta = 54^\circ 44'$, niin välimatka on 0. Tämä kulma on ns. maaginen kulma ja se käsitellään kappaleessa 3.3.2.

Yleisesti spektrit, joissa on mukana dipolivuorovaikutuksia, ovat paljon monimutkaisempia, koska niihin vaikuttavat kaikki näytteen spin-parit, joita on monilla eri etäisyyksillä ja orientaatioilla [4].

3.3 Olennaiset tekniikat spin-1/2-ytimille

Kiinteän aineen NMR:ssä näytteet ovat yleensä jauheita, joten näytteet koostuvat satunnaisesti orientoituneista kiteistä. Kaikki vuorovaikutukset kiinteissä aineissa riippuvat kiteen orientaatiosta, jolloin spektrissä esiintyy laajoja viivoja, koska kaikki erilaiset molekyylin orientaatiot antavat hieman eri taajuisen signaalin [7].

Kiinteän aineen NMR-spektrit ovat monimutkaisempia kuin nesteiden tai kaasujen NMR-spektrit. Niissä täytyy ottaa huomioon jokaisen mikrokristallirakenteen orientaatio magneettikentässä. Seuraavaksi on kolme eri tekniikkaa, joilla spektrin resoluutiota voidaan parantaa.

3.3.1 Suuren tehon irtautus

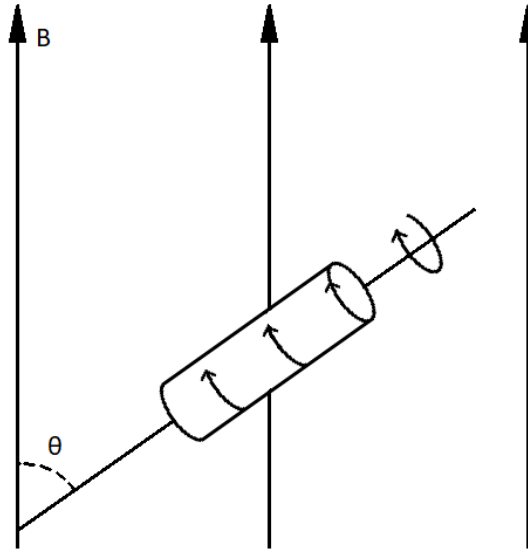
Kun mitataan esimerkiksi ^{13}C -spektriä, lähellä olevat ^1H tai muut runsaasti esiintyvät ytimet aiheuttavat spektriviivojen levenemisen. Ydinten dipolivuorovaikutukset voivat olla hyvin voimakkaita, joka aiheuttaa spektriviivojen levenemisen. ^1H -ydinten dipolivuorovaikutukset ^{13}C -ytimiin voidaan poistaa suuren tehon irtautus eli *High-Power Proton Decoupling*, *HPPD*-menetelmällä [4].

Irtautus voidaan tehdä laittamalla jatkuva irtautuspulssi, joka kestää NMR-signaalin ajan. Koska NMR-signaali kestää tyypillisesti millisekunteja, irrotuspulssi on muutaman magnitudin verran pidempi, kuin häiriöpulssi. Liian suuri pulssin voimakkuus aiheuttaa suuren kohinan mitattavaan signaaliin, tai jopa vahinkoa mittauslaitteeseen [7].

3.3.2 Maagisen kulman pyörittys

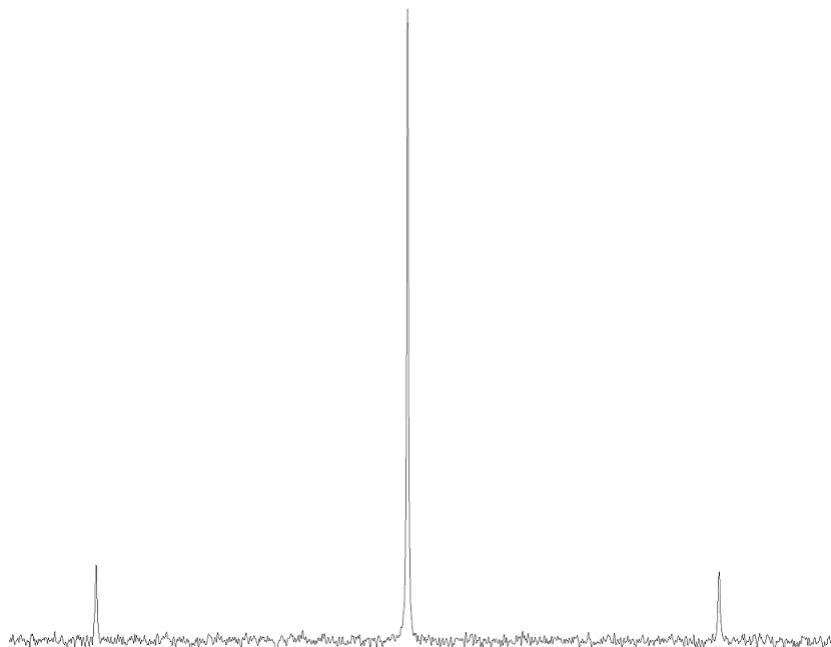
Toinen spektrin tarkkuuteen vaikuttava tekijä tulee varjostuksen anisotrooppisuudesta, jossa identtisillä ytimillä eri kidepartikkeleissa on erilainen kemiallinen siirtymä, jonka seurauksena spektriviiva levenee. Isotrooppisilla aineilla tämä ei vaikuta kemialliseen siirtymään, mutta kiinteillä aineilla tätä vaikutusta ei voida jättää huomiotta. Jos näytettä pyöritetään tietyssä kulmassa β , ulkoiseen magneettikenttään nähden, spektriviivan leveneminen pienenee huomattavasti kiinteän aineen spektrissä [4].

Kun kulma $\beta = 54^\circ 44'$, niin anisotrooppisuudesta johtuvat vaikutukset pienenevät huomattavasti. Tämä kulma on niin sanottu maaginen kulma, josta tekniikka on saanut myös nimensä *Magic-Angle Spinning* tai *MAS*. Tätä tekniikkaa käytetään nykyään kaikkialla kiinteän aineen tutkimuksessa [4, 7]. Kemiallisen siirtymän anisotropian lisäksi MAS poistaa dipolikytkentöjä.



Kuva 5: Näytteen pyöriminen maagisessa kulmassa $\theta = 54^{\circ}44'$.

Spektriin tulee pyörimisnopeudesta riippuvia pyörimissivuviivoja, jotka esiintyvät pyörimistaajuuden välein. Kuvassa 6 näkyvät glysiinin piikin pyörimissivuviivat. Näiden intensiteetti laskee pyörimisnopeuden kasvaessa [4, 7].



Kuva 6: Glysiinin kiinteän aineen spektrin keskikaistaviiva ja pyörimissivuviivat

^1H -ydinten tapauksessa homonukleaariset dipolikytkennät voivat olla niin voimakkaita, ettei niitä saada poistettua MAS-menetelmällä, jolloin kytkentöjen poistamiseen käytetään lisäksi protoni-irtautusta.

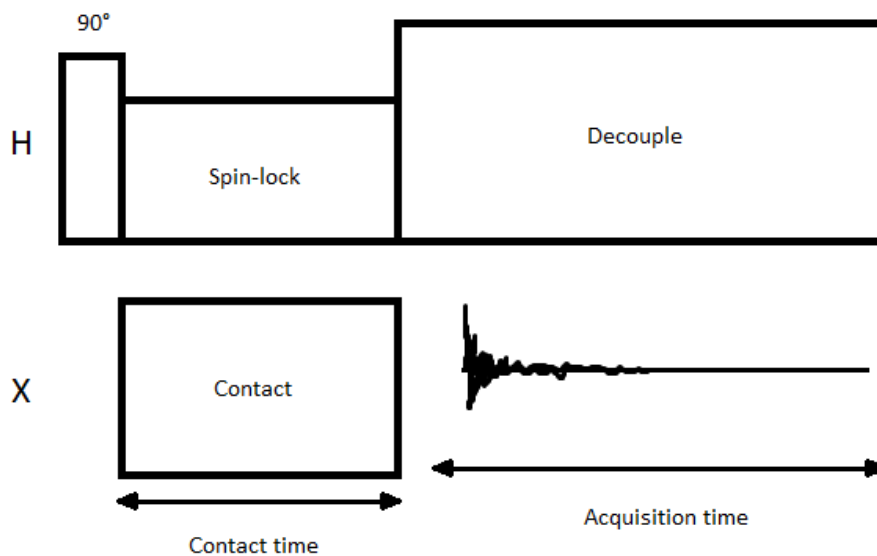
3.3.3 Ristipolarisaatio

Ongelma, joka vaikuttaa signaalin intensiteetteihin, johtuu heteroydinten (esim. ^{13}C) pitkästä relaksaatioajasta. Tämä tekee tavallisesta häiriöpulssteknikasta tehottoman. Vaikka FID-signaali olisi mennyt nolleen, pitää odottaa, että magnetisaatio on palautunut tasapainotilaan ennen kuin uusi pulssi voidaan lähettää. Jos koetta toistetaan useaan kertaan signaali/kohinasuhteen parantamiseksi, se voi kestää todella kauan [4].

Ristipolarisaatio (*Cross-Polarisation, CP*) siirtää magnetisaatiota toiselta ytimeltä toiseen. Yleisin CP tehdään siirtämällä magnetisaatio runsaslukuisista ^1H spineistä vähälukuisiin X spin- $\frac{1}{2}$ -ytimiin [7]. Koska magnetisaatio saadaan ^1H :sta, kokeen toisto-aika riippuu ^1H magnetisaation palautumisajasta, eikä ytimen X spineistä, joten samassa ajassa koe voidaan toistaa useammin kuin ilman CP-tekniikkaa. Lisäksi X ytimen magnetisaatiota saadaan kasvatettua, kun sille siirretään magnetisaatiota protonilta, jonka gy-

romagneettinen suhde on iso, jolloin spektrin laatu paranee. Jos näytteessä ei ole vetyä tai sitä on todella vähän, kyseistä vedyn CP-tekniikkaa ei voida käyttää [4].

Magnetisaatio saadaan siirrettyä lähettämällä kuvan 7 mukainen pulssisarja näytteeseen, kunhan *Hartmann-Hahn-ehto* täyttyy eli, kun $\gamma^H B_1^H = \gamma^X B_1^X$ [4, 7].



Not to scale

Kuva 7: CP-pulssisarja. Aluksi ^1H magnetisaation käännetään y-akselin suuntaiseksi 90° -pulssilla. Tämän jälkeen toinen 90° -pulssi spin-lukitsee magnetisaation. Tämän aikana lähetetään pulssi X taajuudella. Tällöin magnetisaatio siirtyy ^1H -ytimestä X-yttimeen, oikeissa olosuhteissa (Hartmann-Hahn-ehto). Signaali X-spinistä havaitaan keräysajan aikana, samanaikaisesti ^1H -ydin irtautetaan HPPD-pulsilla.

4 Maaperänäytteiden tutkiminen NMR-spektroskopian avulla

4.1 Maaperän orgaaninen aines

Maaperä sisältää erilaisia orgaanisia aineita, kuten kasvien ja eläinten jäännöksiä. Nämä ainekset muuntuvat koko ajan hajoamisprosessien vaikutuk-

sesta. Orgaanisella maaperäaineksella on tärkeä vaikutus maaperän laatuun. Se parantaa kosteuden säilymistä ja suojaa eroosiota vastaan. Hajoamisprosesseissa vapautuu tärkeitä ravintoaineita kasvien ja mikrobien kasvua varten [8]. Maaperän hajoamisprosesseissa huomattavin muutos on O-alkyylin ja alkyyli C:n suhteen pieneneminen. Tämä liittyy hiilihydraattien väheneemiseen ja alkyyli C:n kertymiseen [9]. Matala lämpötila rajoittaa hajoamista, jolloin arktisilla alueilla maaperään on sitoutunut merkittäviä määriä hiiltä orgaanisten aineiden muodossa [10].

4.2 Miksi maaperää kannattaa tutkia

Ilmastonmuutoksen aiheuttama lämpötilan nousu arktisilla alueilla voi kiihdyttää orgaanisen maaperäaineksen hajoamisprosesseja, jotka voivat vapauttaa valtavia määriä hiilidioksidia ilmakehään. [10]. Mikäli maaperän orgaanisissa aineissa oleva hiili vapautuu ilmakehään, se aiheuttaa positiivisen ilmastotakaisinkytkennän. Toisin sanoen lisää hiilidioksidia vapautuu, jolloin ilmasto lämpenee edelleen kiihdyttäen hajoamisprosesseja ja vapauttaen lisää hiilidioksidia ilmakehään, joka puolestaan kiihdyttää lämpenemistä [11].

Maaperän laatu vaikuttaa myös metsien ekosysteemin tuottavuuteen ja kestävyYTEEN. Metsien tuottavuudesta pitkällä aikavällä voidaan saada tietoa tutkimalla maaperän laatua ja sen muutoksia [12]. Maaperän orgaanisen aineen rakenteesta saatava tieto auttaa ymmärtämään maaperässä tapahtuvia monimutkaisia kemiallisia ja biokemiallisia reaktiota, jotka voivat auttaa kehittämään maaperän tuottavuutta parantavia käytäntöjä [13].

4.3 Tutkiminen

NMR-spektroskopian vahvuudet maaperän tutkimiseen johtuvat sen kyvystä antaa tietoa monimutkaisemmista materiaaleista, kuten sellaisista joilla on epäsäännöllinen rakenne tai vahva fysikaalinen tai kemiallinen sidos toisiinsa tai mineraaleihin. Se voi myös auttaa valitsemaan sopivan menetelmän tavanomaisempaan kemialliseen analyysiin [9]. Lisäksi kiinteän aineen NMR tekee maaperän tutkimuksesta nopeampaa kuin aiemmin käytetyt menetelmät [13].

Maaperän laadun tutkimiseen käytetään kiinteän aineen ^{13}C CP-MAS NMR (Hiili-13 Cross-Polarisation Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance)-spektroskopiaa. Tällä tekniikalla voidaan mitata orgaanisten maaperänäytteiden laatua suhteellisen nopeasti. Ennen mittaamista näytteet kuivataan ja jauhetaan hienoksi jauheeksi, jotta niitä voidaan tutkia kiinteän aineen NMR:llä.

Näytteet tulee mitata jonkun referenssiaineen suhteen, mutta koska emme voi liuottaa maaperänäytteen sekaan referenssiainetta, täytyy mitata ensin jonkun toisen aineen spektri ja määrittää siitä jokin spektrin piikki referenssiksi. Tähän voidaan käyttää esimerkiksi glysiinin piikkiä 176 ppm:n kohdalla [14], joka vastaa kappaleessa 2.4 mainitun tetrametyylisilaanin piikkiä 0 ppm:n kohdalla [4].

Saadusta spektristä voidaan kemiallisten siirtymien perusteella analysoida maaperän laatua tutkimalla tiettyjen yhdisteiden suhteellista esiintyvyyttä kussakin näytteessä [10]. Seuraavassa taulukossa on eri yhdisteiden kemiallisia siirtymiä, joita maaperänäytteistä havaitaan.

Kemiallinen siirtymä (ppm)	Yhdiste
0-50	Alifaattiset
50-60	Metoksyyli
60-90	Hiilihydraatti
90-110	Hiilihydraatit & alifaattinen ligniini
110-160	Aromaattinen ligniini
160-210	Karboksyyli/karbonyyli

Maaperänäytteiden laadusta saadaan tietoa integroimalla spektrit edellisen taulukon alueiden yli ja laskemalla suhteelliset osuudet kullekin alueelle. Kun tämä tehdään usealle eri ympäristöstä otetulle näytteelle saadaan tietoa miten maaperän koostumus muuttuu esimerkiksi lämpenemisen vaikutuksesta. Hiilihydraatit ja metoksyylit ovat helposti hajoavia monelle mikroorganismille. Aromaattiset ligniinit, alkyylit ja karboksyylit ovat kestävämpiä mikrobiselle hajoamiselle ja edistävät orgaanisen aineksen muodostumista [15]. Hajoamista ja hiilen määrää varten voidaan laskea aromaattisuus, eli aromaattisen ligniinin signaali jaettuna kokonaissignaalilla ja alkyyli - O-alkyyli-suhde, eli jaetaan 0-50 ppm signaali 50-110 ppm signaalilla [10].

Maaperää on tutkittu kiinteän aineen NMR-spektroskopiaa käyttäen jo aiemmin. Sen käyttö on todettu hyödylliseksi kemiallisen rakenteen määrittämisessä, sekä sen muutoksissa [16]. Tundraa maaperän tutkimisessa on havaittu hiiliyhdisteitä, jotka voivat vaikuttaa tämän ekosysteemin hiilikiertoon lämpenemisen vaikutuksesta [17]. Se on myös todettu hyödylliseksi lämpenemisen ja laiduntamisen aiheuttamien maaperän laadun muutoksien tutkimisessa [14].

Orgaanisen aineen rakenne maaperässä vaikuttaa myös sen heterotrooppiseen mikrobiseen toimintaan monella tapaa, esimerkiksi veden saatavuuteen jäätyneessä tilassa. Jäätyneen maaperän jäätyneen veden määrä ja heterotrooppinen hiilidioksidituotanto ovat verrannollisia orgaanisen maaperän rakenteellisiin muutoksiin, joita voidaan tutkia NMR-spektroskopiolla [18].

CP-MAS NMR-spektroskopiolla on tutkittu sadonkorjuun vaikutusta maaperän laatuun Australiassa. Alhaisen hedelmällisyyden maaperässä sadonkorjuu vähensi maaperän tärkeitä ravintoaineita, jotka aiheuttivat maaperän laadun heikkenemisen [12].

Maaperää voidaan tutkia ^{13}C NMR:n lisäksi ^{31}P - ja ^{15}N -NMR:llä. Monissa maaperissä fosforipitoisuuksia on vaikea analysoida kemiallisin menetelmin. ^{31}P -NMR:ää voidaan käyttää tällaiseen tutkimukseen. Fosforin esiintyvyys maaperässä on kuitenkin pieni, joka rajoittaa ^{31}P -NMR:n käyttöä. Hajoamisprosesseissa hiilen ja fosforin sidoksia voidaan mahdollisesti tutkia. ^{15}N -NMR:ää voidaan käyttää tutkimaan hydrolyysin ja pyrolyysin vaikutuksia, ja määrittämään orgaanisen typen määrää maaperässä [9].

5 Yhteenveto

NMR-spektroskopia on todella tehokas työkalu aineen molekyyllisen rakenteen määrittämisessä. Sitä voidaan käyttää todella monelle eri aineelle. Kiinteän aineen NMR voi olla hieman monimutkaisempaa sillä siinä täytyy ottaa huomioon myös kiteiden orientaatio. Käyttäen MAS-, HPPD- ja CP-tekniikoita spektrien laatu paranee kuitenkin huomattavasti.

Maaperätutkimuksessa kiinteän aineen NMR on yleistynyt, sillä se tarjoaa nopeammin ja tehokkaammin tietoa kuin aiemmin käytetyt menetelmät. Maaperää tutkimalla voidaan saada tietoa miten maaperän rakenne ja koostumus muuttuu esimerkiksi lämpenemisen vaikutuksesta. Sen avulla voidaan myös määrittää maaperän laatua parantavia käytäntöjä. Maaperänäytteitä tutkittaessa tarkastellaan eri hiilyyhdisteiden suhteellisia muutoksia. Maaperästä voidaan myös analysoida fosforin ja typen esiintyvyyttä NMR:n avulla.

Viitteet

- [1] Joseph P. Hornak. The Basics of NMR. <https://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/>.
- [2] James Keeler. *Understanding NMR spectroscopy*. John Wiley and Sons, Chichester, U.K., 2nd ed edition, 2010.
- [3] Ville-Veikko Telkki. NMR-spektroskopia luentomoniste. Oulun yliopisto.
- [4] David C. Apperley. *Solid State NMR : Basic Principles & Practice*. Momentum Press, 2012.
- [5] Juhani Lounila. A1 introduction to tensors, kiinteän aineen nmr-spektroskopia. Oulun Yliopisto.
- [6] Anu Kantola. Kiinteän aineen NMR-spektroskopia luentomateriaalit. Oulun Yliopisto.
- [7] Melinda J. Duer. *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*. Malden, Mass. : Blackwell, Oxford, 2004.
- [8] N. H. Batjes and W. G. Sombroek. Possibilities for carbon sequestration in tropical and subtropical soils. *Global Change Biology*, 3(2):161–173, 1997.
- [9] C. M. Preston. Applications of NMR to soil organic matter analysis: History and prospects. *Soil Science*, 161(3):144–166, 1996.
- [10] M. Väisänen, S. Sjögersten, D. Large, T. Drage, and S. Stark. Long-term reindeer grazing limits warming-induced increases in CO₂ released by tundra heath soil: Potential role of soil C quality. *Environmental Research Letters*, 10(9), 2015.
- [11] E. A. Davidson and I. A. Janssens. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature*, 440(7081):165–173, 2006.
- [12] NJ Mathers and ZH Xu. Solid-state C-13 NMR spectroscopy: characterization of soil organic matter under two contrasting residue management regimes in a 2-year-old pine plantation of subtropical Australia. *GEODERMA*, 114(1-2):19–31, MAY-JUN 2003.

- [13] M. Schnitzer. The in situ analysis of organic matter in soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 81(3 SPEC. ISS.):249–254, 2001.
- [14] Alex Nyakumba Odiyo. ¹³C Solid State NMR Analysis of Soil Organic Matter Decomposition in Arctic Tundra. Master’s thesis, University of Oulu, 2014.
- [15] S. Sjögersten, B. L. Turner, N. Mahieu, L. M. Condron, and P. A. Wookey. Soil organic matter biochemistry and potential susceptibility to climatic change across the forest-tundra ecotone in the fennoscandian mountains. *Global Change Biology*, 9(5):759–772, 2003.
- [16] J. A. Baldock, J. M. Oades, A. G. Waters, X. Peng, A. M. Vassallo, and M. A. Wilson. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state¹³C NMR spectroscopy. *Biogeochemistry*, 16(1):1–42, 1992.
- [17] X. Y. Dai, C. L. Ping, and G. J. Michaelson. Characterizing soil organic matter in arctic tundra soils by different analytical approaches. *Organic Geochemistry*, 33(4):407–419, 2002.
- [18] Stina Harrysson Drotz, Tobias Sparrman, Jurgen Schleucher, Mats Nilsson, and Mats G. Oquist. Effects of soil organic matter composition on unfrozen water content and heterotrophic CO₂ production of frozen soils. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, 74(8):2281–2290, APR 15 2010.