

11.4;15.1

Особенности исследования состояния текущей среды методом ядерного магнитного резонанса

© В.В. Давыдов^{1,2}, Н.С. Мязин¹, В.И. Дудкин³, Р.В. Давыдов¹¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия² Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Большие Вяземы, Московская обл., Россия³ Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Davydov_vadim66@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 13 сентября 2019 г.

Принято к публикации 10 октября 2019 г.

Определены особенности исследования состояния текущей жидкости методом ядерного магнитного резонанса. Обоснована методика исследования состояния текущей среды по изменению значений времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации. Установлены соотношения между параметрами системы регистрации сигнала ядерного магнитного резонанса и магнитных полей. Выполнение этих соотношений позволяет получить отношение сигнал/шум $S/N > 5$ для проведения измерений значений T_1 и T_2 в реальном времени с погрешностью не выше 1%. Представлены результаты экспериментальных исследований.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, состояние среды, время продольной и поперечной релаксации, текущая жидкость, отношение сигнал/шум.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48943.18036

В настоящее время явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко применяется для решения различных задач, связанных с проведением научных исследований, для контроля состояния конденсированных сред на промышленном производстве и т.д. [1–5]. Это связано с тем, что проводимые с использованием метода ЯМР измерения не вносят необратимых изменений в физическую структуру и химический состав исследуемой среды [4–10] в отличие от случаев применения оптических, ультразвуковых и других методов [10–12].

Исследования потоков жидких сред являются наиболее сложными, особенно при турбулентном режиме их течения [1,2,4,13–16]. В ряде экспериментов, в которых используется текущая жидкость, в процессе всего исследования необходимо контролировать как ее расход q , так и ее состояние. Кроме того, значение q и состояние жидкости необходимо контролировать в различных отраслях энергетики, в частности для эффективного теплообмена между средами в контурах реактора на атомных электрических станциях или при автоматизации производства, например, медицинских суспензий или углеводородных соединений. Современные средства контроля параметров текущей среды, например проточные рефрактометры или магнитные расходомеры, в ряде случаев не позволяют (в том числе по причине отсутствия необходимого пространства для размещения двух и более измерительных приборов на одном участке трубопровода, низкой прозрачности среды и т.д.) решать одновременно все необходимые задачи: обеспечить контроль значения q и состояния среды с необходимой точностью в реальном времени. Поэтому разработка новых методик контроля параметров текущей среды с

использованием одного измерительного прибора крайне актуальна. Одним из возможных вариантов эффективного и надежного контроля параметров текущей среды является использование метода ЯМР.

Для определения состояния конденсированных сред, находящихся в неподвижном положении, регистрируется спектр ЯМР или измеряются времена продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации. Высокая точность измерений в ЯМР-спектрометрах и релаксометрах со стационарным образцом на резонансных частотах ядер в спектре или при определении значений T_1 и T_2 обеспечивается за счет использования схемы накопления [3,5–9,13]. В современных моделях настольных ЯМР-спектрометров (например, „Pulsar“), работающих в экспресс-режиме, время регистрации спектра с использованием схем накопления составляет более 300 с. При регистрации сигнала ЯМР в текущей жидкости ее сегмент, от которого регистрируется сигнал, в большинстве случаев находится в катушке регистрации в течение времени t_r , которое на два-три порядка меньше времени регистрации спектра в ЯМР-спектрометрах, работающих в экспресс-режиме. Это определяет ряд особенностей исследования текущей среды методом ЯМР по сравнению со стационарным случаем. Поэтому целью настоящей работы является установление этих особенностей, а также исследование их влияния на погрешность определения состояния текущей жидкости.

Основной из установленных нами особенностей является то, что при значениях $t_r \leq 0.2$ s возникают большие сложности при проведении измерений с использованием схем накопления. Это делает нецелесообразным, а в ряде случаев неэффективным по при-

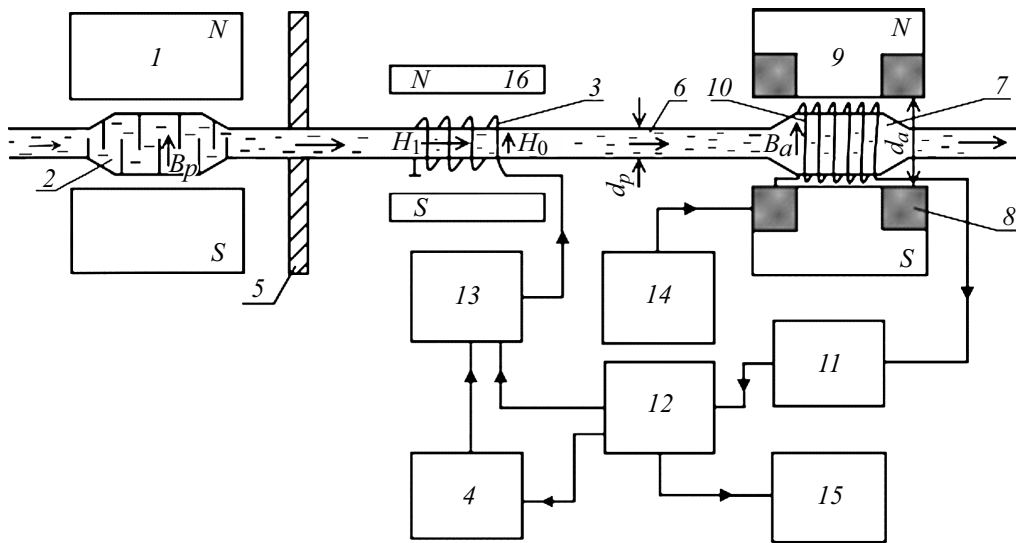


Рис. 1. Структурная схема экспериментальной установки: 1 — магнит-поляризатор, 2 — сосуд-поляризатор, 3 — катушка нутации, 4 — генератор нутации, 5 — магнитный экран, 6 — соединительный участок трубопровода, 7 — сосуд-анализатор, 8 — катушки модуляции поля магнита-анализатора, 9 — магнит-анализатор, 10 — катушка регистрации сигнала ЯМР, 11 — схема регистрации сигнала ЯМР, 12 — схема обработки и управления, 13 — электронный ключ, 14 — генератор модуляции, 15 — схема индикации, 16 — постоянный магнит.

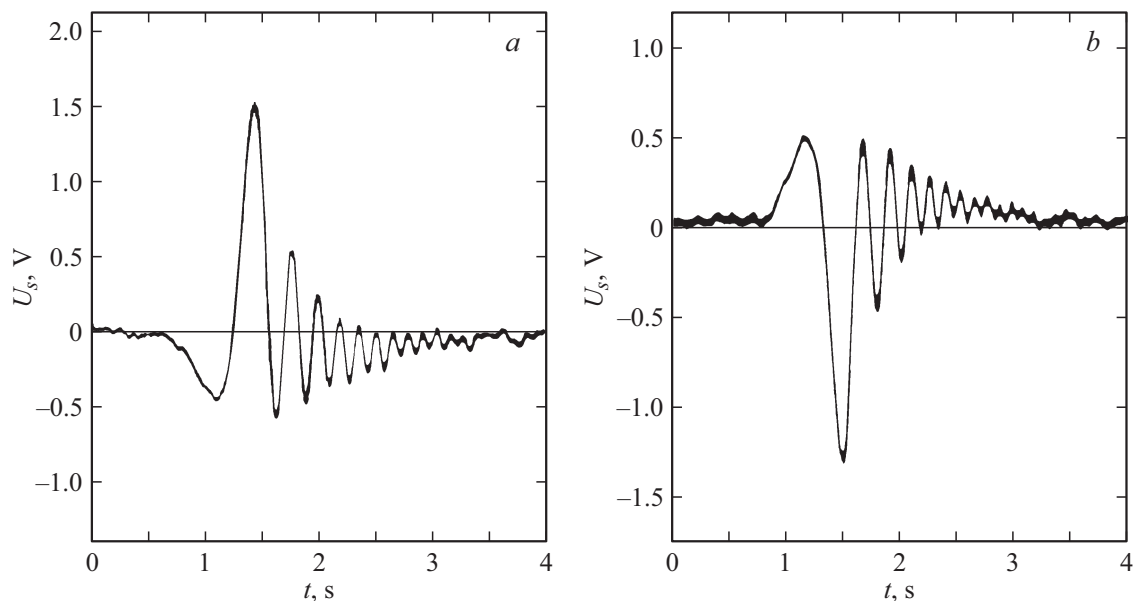


Рис. 2. Формы линий сигналов ЯМР на выходе схемы регистрации 11 от питательной воды при $f_m = 50$ Hz. *a* — при $H_1 = 0$; *b* — с инверсией намагниченности при $f_n = 1\,788\,204$ Hz, $H_1 = 15.2$ A/m.

чине низкого отношения сигнал/шум (S/N) регистрацию спектра ЯМР от текущей жидкости. Поэтому в ряде разработанных конструкций ЯМР-расходомеров для контроля состояния текущей среды измеряется T_2 [2,4,14–16].

Проведенные нами исследования показали, что в большом числе случаев (особенно для смесей жидких сред) измерения одного времени T_2 недостаточно для определения состояния среды [2,9,13]. Для надежного и эффективного контроля состояния текущей среды

необходимо измерять две константы релаксации. Эта проблема также существует при экспресс-контроле состояния конденсированной среды методом ЯМР [9,13].

Другой установленной нами особенностью является то, что импульсные методы, применяемые для измерения времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации конденсированной среды, находящейся в стационарном состоянии, использовать для измерений T_1 и T_2 текущей среды крайне сложно. Это связано с тем, что сумма времен воздействия импульсов на намагниченную те-

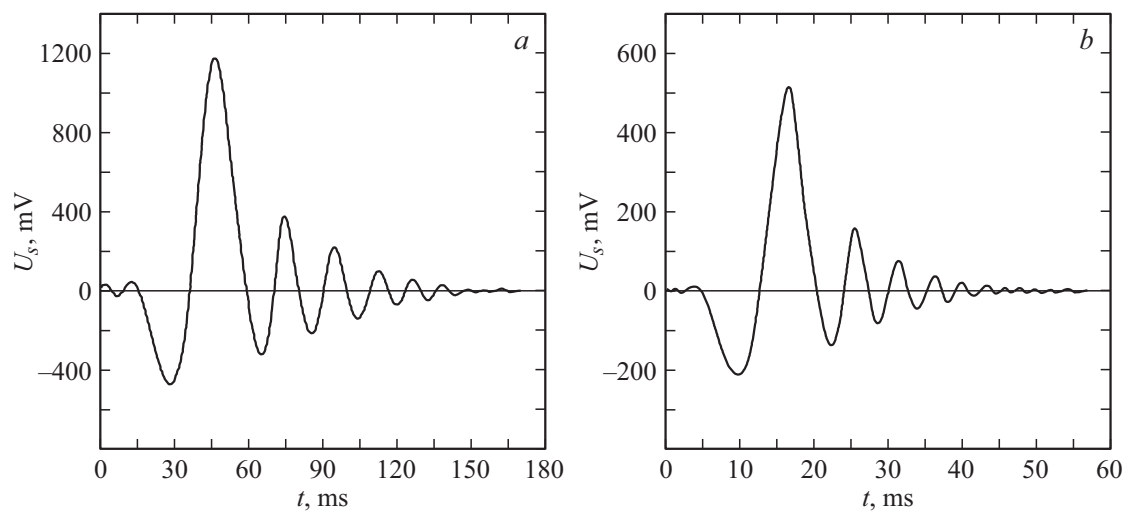


Рис. 3. Формы линий сигналов ЯМР на выходе схемы регистрации 11 от водного раствора гидроксида натрия при $T = 292.4$ К; $f_m = 50$ Hz. Регистрация сигнала ЯМР осуществляется на резонансной частоте протонов $f_p = 19\,287\,097$ Hz (а) и ядер натрия $f_{\text{Na}} = 5\,108\,578$ Hz (b).

кущую жидкость, временных интервалов между ними, а также время регистрации сигнала свободной прецессии (по времени ее спада определяются константы релаксации) должны быть больше времени t_r . Кроме того, в современных конструкциях ЯМР-расходомеров-релаксметров необходимо обеспечить диапазон измерения q и констант релаксации, составляющий минимум два порядка. Проведенные нами эксперименты показали, что выполнение данных условий возможно только в случае регистрации сигнала ЯМР с использованием модуляционной методики.

Для реализации данной методики магнитная система ЯМР-спектрометра была разделена на две составляющие. Одна (для намагничивания текущей жидкости) — магнит-поляризатор с сильным неоднородным магнитным полем ($B_p > 1$ Т), другая — для регистрации сигнала ЯМР с полем не более 0.4 Т и однородностью не хуже 10^{-4} см $^{-1}$. Это является еще одной особенностью исследования состояния текущей жидкости методом ЯМР.

Для исследования этих особенностей нами была разработана экспериментальная установка, структурная схема которой представлена на рис. 1. В данной экспериментальной установке для измерения q используется эффект поворота вектора намагниченности текущей жидкости в катушке нутации 3. Катушка нутации размещается в постоянном магните с $B_0 > 0.2$ Т. Полная инверсия намагниченности M_p — поворот вектора на угол $\varphi_n = 180^\circ$ — происходит на резонансной частоте f_n радиополя H_1 . Сигнал с инверсией намагниченности и без нее используется для измерения q . На рис. 2 в качестве примера представлены зарегистрированные сигналы ЯМР от питательной воды при $T = 299.3$ К, которая используется во втором контуре атомных реакторов.

Рис. 2, а соответствует $\varphi_n = 0$, а рис. 2, б — $\varphi_n = 180^\circ$ (сигнал ЯМР с инверсией намагниченности). В слу-

чае $\varphi_n = 90^\circ = 270^\circ$ компоненты вектора намагниченности $M_z = M_x = M_y = 0$, поэтому в схеме регистрации $U_s = 0$. Полученные сигналы ЯМР (рис. 2) обладают высоким отношением S/N , что позволяет их использовать для измерений констант релаксации. Использование двух сигналов ЯМР (с инверсией намагниченности и без нее) для измерения T_1 и T_2 позволяет повысить точность их определения минимум в 2 раза по сравнению с методами, в которых используется только один сигнал ЯМР (без инверсии намагниченности).

Проведенные эксперименты позволили установить, что для обеспечения отношения $S/N > 5$ при регистрации сигнала ЯМР от текущей жидкости с использованием модуляционной методики необходимо учитывать время нахождения текущей жидкости t_r в катушке регистрации 10 и период модуляции (частоту модуляции f_m) магнитного поля B_a . На основе экспериментальных результатов было установлено, что для обеспечения максимального отношения S/N и разрешения регистрируемого сигнала ЯМР в форме „виглей“ (рис. 2) должны выполняться следующие соотношения

$$t_r > 2/f_m, \quad (1)$$

$$\gamma B_m > 10\Delta f_{nmr}, \quad (2)$$

где B_m — амплитуда поля модуляции, Δf_{nmr} — естественная ширина линии.

В случае невыполнения (1) или (2) уменьшается отношение S/N и искажается форма регистрируемого сигнала ЯМР. Это не позволяет проводить измерения времен релаксации текущей среды с необходимой точностью для определения ее состояния.

Кроме того, проведенные нами исследования показали, что разработанная конструкция экспериментальной установки позволяет регистрировать сигналы ЯМР

от различных ядер текущей среды. Это необходимое условие использования ЯМР для исследований текущей жидкости в различных экспериментах. На рис. 3 в качестве примера представлены зарегистрированные сигналы ЯМР от текущего водного раствора гидроксида натрия (NaOH) на резонансных частотах протонов f_p (рис. 3, *a*) и ядер натрия f_{Na} (рис. 3, *b*) при оптимальном расходе $q = 0.01 \text{ m}^3/\text{s}$ (скорость течения жидкости $v = 3.538 \text{ m/s}$ в соединительном участке трубопровода б).

Анализ представленных на рис. 3 сигналов ЯМР показывает, что при регистрации сигнала ЯМР на резонансной частоте ядер натрия f_{Na} отношение $S/N > 12$ (без использования схемы накопления сигнала ЯМР). На резонансной частоте протонов отношение S/N составляет более 100. Это позволяет проводить измерения значений T_1 и T_2 текущей жидкости с высокой точностью и контролировать ее состояние.

Для потока водопроводной воды при $T = 276.3 \text{ K}$ с использованием разработанных нами ранее методик [9,10,14], дополненных новыми соотношениями, были измерены времена релаксации: $T_1 = 1.44 \pm 0.01 \text{ s}$ и $T_2 = 0.896 \pm 0.007 \text{ s}$. Цикл измерения времен релаксаций повторялся 10 раз для усреднения данных и оценки погрешности измерения в соответствии со стандартными методиками. На стационарном ЯМР-релаксметре Minispec mq 20 (фирма BRUKER) для водопроводной воды при $T = 276.3 \text{ K}$ были измерены $T_1 = 1.434 \pm 0.003 \text{ s}$ и $T_2 = 0.894 \pm 0.003 \text{ s}$. Полученные значения T_1 и T_2 совпали в пределах погрешности измерений.

Анализ экспериментальных результатов показал, что учет при регистрации сигнала ЯМР установленных нами особенностей и полученных в результате их исследований соотношений (1) и (2) позволяет реализовать на основе измерений T_1 и T_2 контроль состояния текущей среды в реальном времени в широком диапазоне изменения q . Это существенно расширяет возможности использования ЯМР-расходомеров-релаксметров как для проведения научных исследований, так и для решения различных задач в энергетике, фармакологии и т. д.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Дьяченко С.В., Кондрашкова И.С., Жерновой А.И. // ЖТФ. 2017. Т. 87. В. 10. С. 1596–1598.
- [2] Kashaev R.S., Gazizov E.G. // J. Appl. Spectr. 2010. V. 77. N 3. P. 321–328.
- [3] Neronov Y.I., Karshenboim S.G. // Phys. Lett. A. 2003. V. 318. N 1-2. P. 126–132.
- [4] Марусина М.Я., Базаров Б.А., Галайдин П.А., Силаев А.А., Марусин М.П., Закемовская Е.Ю., Гилев А.Г., Алексеев А.В. // Измерительная техника. 2014. № 4. С. 62–65.
- [5] Alexandrov A.S., Archipov R.V., Ivanov A.A., Gnezdilov O.I., Gafurov M.R., Skirda V.D. // Appl. Magn. Res. 2014. V. 45. N 11. P. 1275–1287.
- [6] Filippov A.V., Artamonova M.R., Rudakova M.F., Gimatdinov R.G., Skirda V.D. // Magn. Res. Chem. 2012. V. 50. N 2. P. 114–119.
- [7] Chizhik V.I., Tagirov M.S. // Appl. Magn. Res. 2017. V. 48. N 7. P. 621–623.
- [8] Алакишин Е.М., Кондратьева Е.И., Кузьмин В.В., Сафиуллин К.Р., Станиславовас А.А., Савинков А.В., Клочков А.В., Тагиров М.С. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. В. 2. С. 115–118.
- [9] Myazin N.S., Logunov S.E., Davydov V.V., Rud' V.Yu., Grebenikova N.M., Yushkova V.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 929. N 1. P. 012064.
- [10] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Петров А.А., Мязин Н.С. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 13. С. 64–71.
- [11] Nepomnyashchaya E.K., Velichko E.N., Aksenov E.T. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 769. N 1. P. 012025.
- [12] Непомнящая Э.К., Величко Е.Н., Аксенов Е.Т., Богомаз Т.А. // Опт. журн. 2015. Т. 82. № 3. С. 43–48.
- [13] Давыдов В.В., Мязин Н.С., Величко Е.Н. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 13. С. 34–42.
- [14] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Мязин Н.С. // Радиотехника и электроника. 2016. Т. 61. № 10. С. 1026–1032.
- [15] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // Измерительная техника. 2015. Т. 58. № 3. С. 48–51.
- [16] Марусина М.Я., Базаров Б.А., Галайдин П.А., Марусин М.П., Силаев А.А., Закемовская Е.Ю., Мустафаев Ю.Н. // Измерительная техника. 2014. Т. 57. № 5. С. 68–72.