

15.1

## Определение времени продольной релаксации текущей жидкости ядерно-магнитным спектрометром дифференциального типа

© В.В. Давыдов<sup>1,2</sup>, Н.С. Мязин<sup>1</sup>, В.И. Дудкин<sup>3</sup>, Р.В. Давыдов<sup>1</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Большие Вяземы, Московская обл., Россия<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Davydov\_vadim66@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 17 августа 2020 г.

Принято к публикации 17 августа 2020 г.

Обоснована необходимость одновременного измерения значений времен продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  релаксации для контроля состояния текущей жидкости при проведении исследования в диапазоне изменения расхода  $q$  минимум в два порядка. Разработан новый метод измерения  $T_1$ . Для его реализации предложена конструкция ядерно-магнитного спектрометра дифференциального типа, позволяющая проводить измерения  $T_1$  во всем диапазоне измерения расхода  $q$ . Представлены результаты экспериментальных исследований.

**Ключевые слова:** ядерно-магнитный спектрометр, время продольной релаксации  $T_1$ , намагничённость, текущая жидкость, состояние среды.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.22.50309.18043

Разработка быстрых и надежных методов контроля состояния текущей среды в широком диапазоне изменения ее расхода  $q$  является одной из актуальных задач технической физики [1–4]. Контролировать состояние текущей среды необходимо как при проведении экспериментов, так и при автоматизации промышленного производства различных жидких сред, биологических растворов и т.д. [3,5,6]. Результаты исследований показали, что наиболее эффективным и целесообразным является контроль состояния текущей среды по измеренным значениям времен продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  релаксации с использованием явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [7–11].

По причине того, что устройства контроля состояния текущей среды должны эффективно работать в диапазоне изменения  $q$  минимум два порядка, при измерении  $T_1$  и  $T_2$  возникает ряд проблем, основная из которых связана с ограничениями, возникающими при использовании ранее разработанных методик для измерения значений  $T_1$  в жидкой среде [7,9–13], так как при проведении экспериментов или контроле технологического процесса достаточно сложно обеспечить проведение измерений  $T_1$  при оптимальном значении расхода  $q_{opt}$  [9,10] с изменением значений  $q$  в пределах двух порядков и более. Кроме того, проведенные нами эксперименты позволили установить, что для обеспечения максимального отношения сигнал/шум и разрешения регистрируемого сигнала ЯМР в форме „виглей“ с использованием модуляционной методики должны выполняться следующие

соотношения:

$$t_r > 2/f_m,$$

$$\gamma B_m > 10\Delta f_{nmr},$$

$$1/f_m > 6T_2,$$

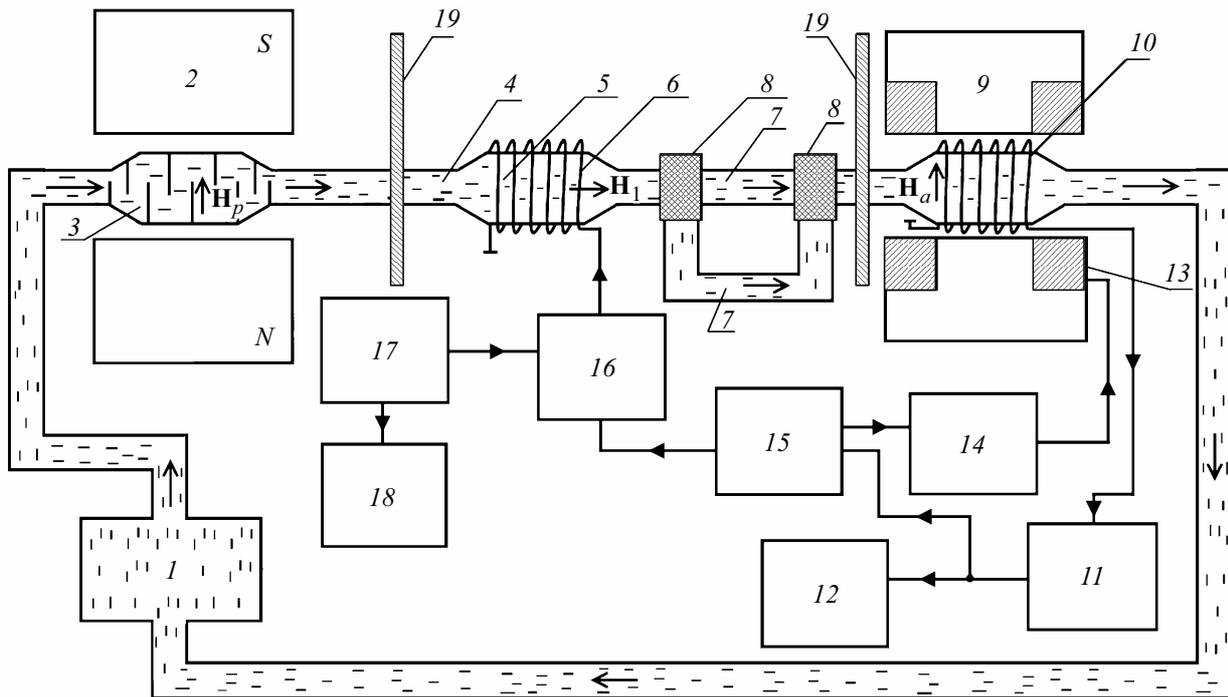
где  $B_m$  — амплитуда поля модуляции,  $f_m$  — частота поля модуляции,  $\Delta f_{nmr}$  — естественная ширина линии.

Выполнение приведенных выше соотношений создает (особенно при быстрых расходах жидкости) сложности с изменением значения  $f_m$  на порядок для измерения  $T_1$  методом изменения величины намагничённости  $M$  жидкой среды, который успешно применяется при экспресс-контроле [11,12].

Метод, изложенный в работе [9], использующий дополнительный коэффициент в соотношении для определения  $q_{opt}$ , предложенном в [10], чтобы исключить „привязку“ измерения  $T_1$  к значению  $q_{opt}$ , показал низкую точность, так как значение вводимого коэффициента, который получается из уравнений Блоха [14], как показали эксперименты, зависит от изменения расхода жидкости  $q$ . В работе [9] авторы предлагают считать его постоянным в некотором диапазоне изменения  $q$ , что противоречит теории ЯМР и экспериментальным данным, особенно при больших значениях  $q$ .

Поэтому целью настоящей работы является разработка нового метода, который позволяет проводить измерения  $T_1$  в текущей жидкости с погрешностью менее 1% в диапазоне изменения  $q$  минимум в два порядка.

В конструкциях ЯМР-спектрометров и релаксометров с текущей средой сигнал ЯМР регистрируется с использованием модуляционной методики автодинным



**Рис. 1.** Структурная схема ядерно-магнитного спектрометра. 1 — насос, 2 — магнит-поляризатор, 3 — сосуд-поляризатор, 4 — соединительный участок трубопровода, 5 — объем катушки нутации, 6 — катушка нутации, 7 — соединительный участок трубопровода, подключенный через переключатели потока, 8 — переключатели потока, 9 — магнит-анализатор, 10 — катушка регистрации сигнала ЯМР, 11 — схема регистрации, 12 — осциллограф, 13 — катушки модуляции, 14 — генератор модуляции, 15 — схема обработки и управления, 16 — электронные ключи, 17 — генератор нутации, 18 — частотомер, 19 — магнитные экраны.

детектором [4,9–11,15]. С учетом особенностей работы автодинного детектора [10,11,15] форма линии  $G(t)$  регистрируемого сигнала ЯМР описывается следующим соотношением

$$G(t) = F \left( \frac{A}{A+B} v^2(t) + \frac{B}{A+B} u^2(t) \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $v(t), u(t)$  — сигналы поглощения и дисперсии,  $A$  и  $B$  — коэффициенты, определяющие вклад в регистрируемый сигнал ЯМР от сигналов поглощения и дисперсии, а  $F$  — коэффициент, учитывающий изменения фазы.

Сигналы поглощения и дисперсии для (1) получаются из решения уравнений Блоха, записанных во вращающейся системе координат [10,14]:

$$du(t)/dt + u(t)/T_2 + \gamma H_m \sin(\omega_m t) v(t) = 0,$$

$$dv(t)/dt + v(t)/T_2 - \gamma H_m \sin(\omega_m t) u(t) + \gamma H_1 M_z(t) = 0,$$

$$dM_z(t)/dt + M_z(t)/T_1 - M/T_1 - \gamma H_1 v(t) = 0, \quad (2)$$

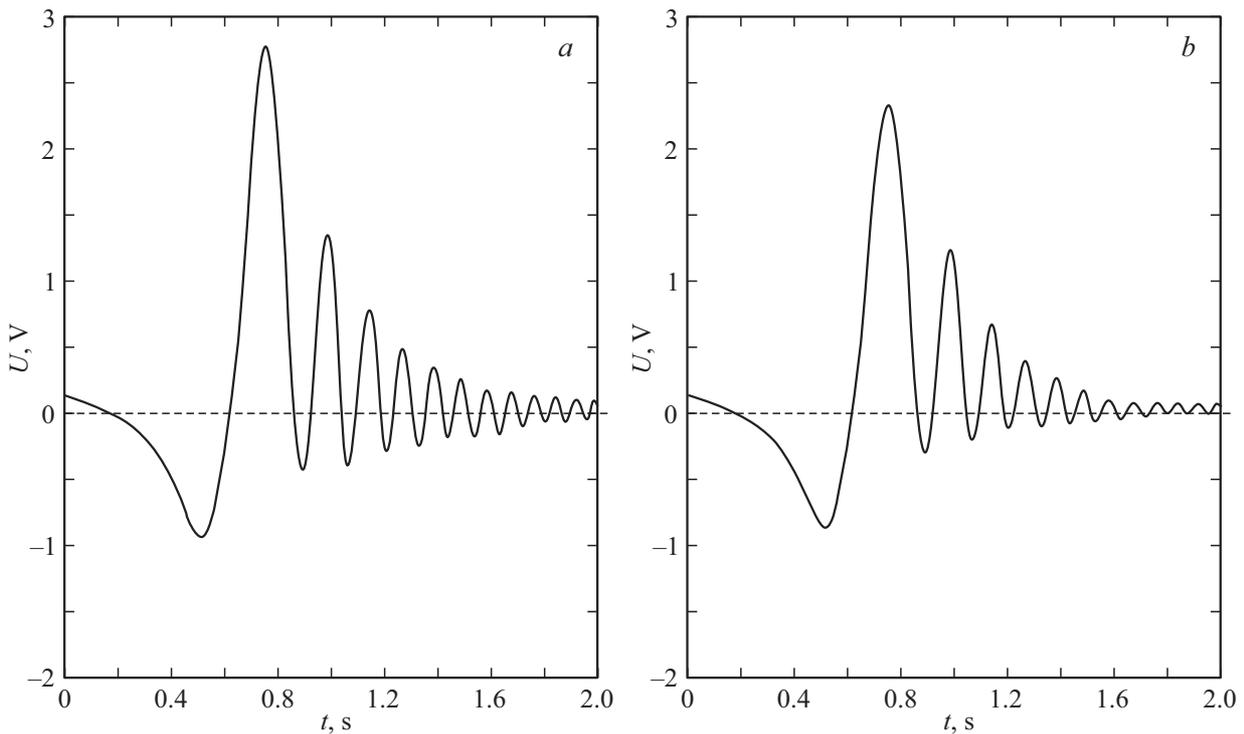
где  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{nmr}$  — расстройка частоты регистрации сигнала ЯМР  $\omega_{nmr}$  от частоты прецессии намагниченности ядер  $M$  в поле  $H_a$  ( $\omega_0 = \gamma H_a$ ,  $M = \chi_0 H_a$ ),  $\chi_0$  — статическая ядерная магнитная восприимчивость,  $T_1$  и  $T_2$  — времена продольной и поперечной релаксации жидкой среды,  $t$  — время.

Система уравнений (2) решается относительно компонент  $v(t), u(t)$  и  $M_z(t)$  с учетом начальных условий  $M_z(0) = M_m$ ,  $v(0) = 0$ ,  $u(0) = 0$ , где  $M_m$  — значение намагниченности жидкости на входе катушки регистрации ЯМР-спектрометра. Проведенные нами эксперименты показали, что значение амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР зависит от изменения величины  $M_m$ . На величину намагниченности текущей жидкости в момент ее протекания между устройствами для намагничивания и регистрации сигнала ЯМР действуют релаксационные и другие процессы. Поэтому в задачу работы входила также разработка конструкции ЯМР спектрометра, в которой действие других процессов на изменение величины  $M_m$  было бы несущественно.

На рис. 1 представлена структурная схема экспериментальной установки ЯМР-спектрометра дифференциального типа для реализации нового метода измерения  $T_1$ . Текущая жидкость с начальной намагниченностью  $M_0$  поступает в сосуд-поляризатор 3 с объемом  $V_p$ , размещенный в магнитном поле  $H_p$ . На выходе из магнита-поляризатора 2 жидкость приобретает намагниченность  $M_1$ :

$$M_1 = \chi_0 H_p [1 - \exp(-V_p/(qT_1))] + M_0 \exp(-V_p/(qT_1)). \quad (3)$$

Для намагничивания жидкости используют поля с индукцией  $B_p > 1$  Т. Начальная намагниченность текущей



**Рис. 2.** Формы линий сигналов ЯМР на выходе схемы регистрации *11* от водопроводной воды при  $f_m = 50$  Hz для различных объемов соединительного участка трубопровода 7:  $V_{c1} = 146$  ml (a) и  $V_{c2} = 204$  ml (b).

среды  $M_0$  формируется в поле Земли ( $B_E \approx 0.5 \cdot 10^{-4}$  Т). Поэтому вторым слагаемым в (3) можно пренебречь по сравнению с первым:

$$M_1 = \chi_0 H_p [1 - \exp(-V_p/(qT_1))]. \quad (4)$$

В случае установки магнитных экранов изменение магнитного поля  $H_t$  в пределах двух соединительных участков трубопровода 4 и 7 и катушки нутации 6 несущественно по сравнению с неоднородностью магнитного поля поляризатора 2. Поэтому при рассмотрении можно взять ее среднюю величину в зоне размещения катушки нутации 6. В этом случае значение  $M_m$  можно представить следующим выражением:

$$M_m = \chi_0 H_t [1 - \exp(-(V_m + V_n + V_c)/(qT_1))] + M_1 \exp[-(V_m + V_n + V_c)/(qT_1)], \quad (5)$$

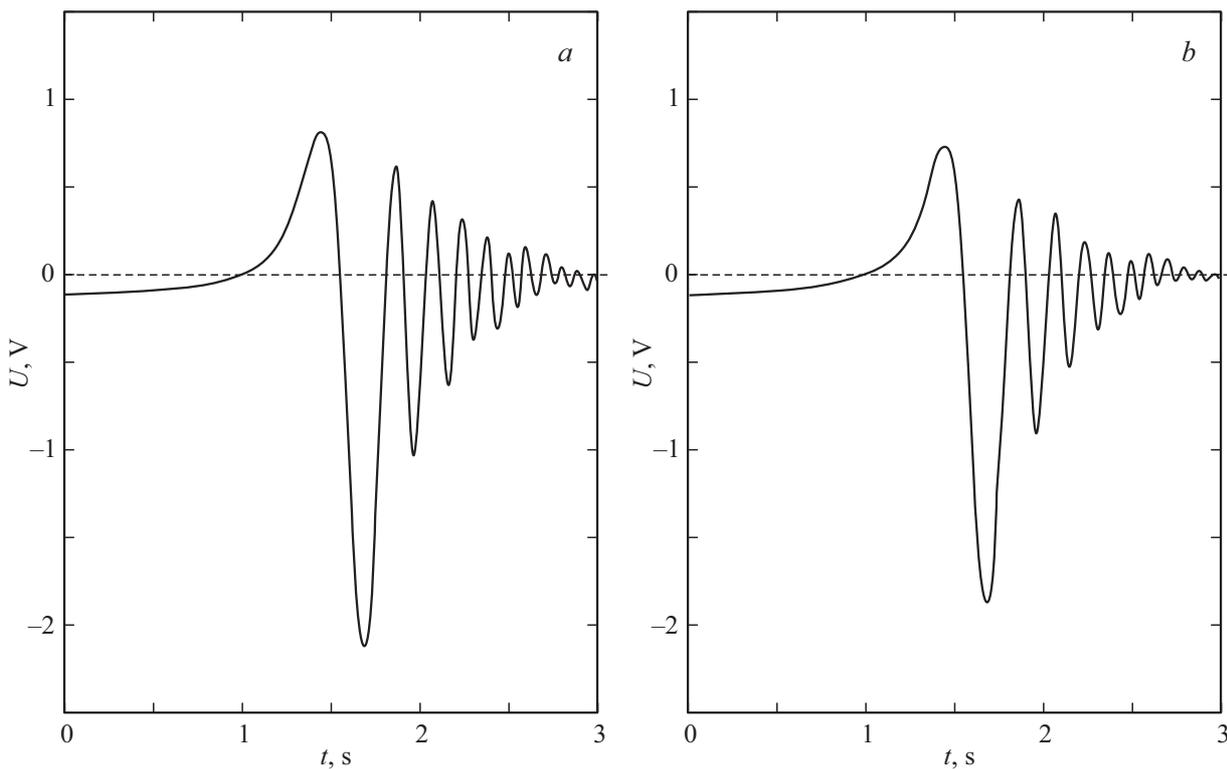
где  $V_m$  — объем соединительного участка трубопровода 4 (рис. 1),  $V_n$  — объем катушки нутации 5 (рис. 1),  $V_c$  — объем соединительного участка трубопровода 7 (рис. 1).

Проведенные нами эксперименты показали, что при  $B_a \approx 0.3$  Т и  $B_p > 1$  Т значение  $B_t < 0.0002$  Т. Кроме того, текущая жидкость в объеме  $V_m + V_n + V_c$  находится в течение времени, которое много меньше  $T_1$ , что не позволяет ей полностью намагнититься в отличие от случая ее протекания через сосуд-поляризатор 3 [1,4,10,14]. Поэтому значения  $M_1$  и намагнитченности  $M_t = \chi_0 H_t$ ,

которая образуется на этом участке трубопровода, будут различаться между собой более чем на четыре порядка. В этом случае первым слагаемым в (5) можно пренебречь по сравнению со вторым, и выражение для определения  $M_m$  приобретает следующий вид:

$$M_m = \chi_0 H_p [1 - \exp(-V_p/(qT_1))] \exp[-(V_m + V_n)/(qT_1)] \times \exp[-(V_c)/(qT_1)]. \quad (6)$$

Если использовать два участка соединительного трубопровода с разными объемами  $V_c$ , то регистрируемые сигналы ЯМР от текущей жидкости будут различаться по амплитуде, так как, согласно (6),  $M_m$  изменяется. На рис. 2 в качестве примера представлены регистрируемые сигналы ЯМР от водопроводной воды при  $T = 293.2$  К для двух объемов  $V_c$  соединительных участков трубопровода. Анализ полученных форм линий сигналов ЯМР показывает, что в случае увеличения  $V_c$  амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР уменьшается, что соответствует (1) с учетом (2) и (6). Для подтверждения полученных данных были исследованы формы линий сигналов ЯМР с инверсией намагнитченности [4,7,10], которая создается в катушке нутации 6. На рис. 3 в качестве примера представлены регистрируемые сигналы ЯМР от водопроводной воды с инверсией намагнитченности при двух значениях  $V_c$ . В результате исследований было установлено, что характер изменения амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР при изменении значения  $V_c$  для сигнала ЯМР с



**Рис. 3.** Формы линий сигналов ЯМР с инверсией намагниченности на выходе схемы регистрации *II* от водопроводной воды при  $f_m = 50 \text{ Hz}$  для различных объемов соединительного участка трубопровода  $\tau$ :  $V_{c1} = 146 \text{ ml}$  (a) и  $V_{c2} = 204 \text{ ml}$  (b).

инверсией намагниченности такой же, как без нее. Это означает, что на всем участке протекания намагниченной жидкости от сосуда-поляризатора до сосуда-анализатора выполняется условие адиабатической теоремы [16,17]. Величина намагниченности изменяется только под действием релаксационных процессов, остальные факторы оказывают несущественное влияние. Поэтому если провести измерения значений двух амплитуд ( $U_1$  и  $U_2$ ) сигналов ЯМР при различных значениях  $V_c$ , то для определения значения  $T_1$  можно использовать следующее соотношение:

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{M_{m1}}{M_{m2}} = \frac{\exp\left(-\frac{V_{c1}}{qT_1}\right)}{\exp\left(-\frac{V_{c2}}{qT_1}\right)}. \quad (7)$$

Поскольку условия протекания жидкой среды по участку трубопровода и в катушке нутации для двух случаев подключения объемов  $V_{c1}$  и  $V_{c2}$  идентичны, соотношение (7) можно преобразовать к следующему виду:

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{\exp\left(-\frac{V_{c1}}{qT_1}\right)}{\exp\left(-\frac{V_{c2}}{qT_1}\right)}. \quad (8)$$

Выражение для определения  $T_1$  по измеренным значениям  $U_1$ ,  $U_2$  и  $q$  после преобразования приобретает вид

$$T_1 = \frac{V_{c2} - V_{c1}}{q \ln\left(\frac{U_1}{U_2}\right)}. \quad (9)$$

Для водопроводной воды при  $T = 276.3 \text{ K}$  с использованием разработанного нами нового метода (соотношение (9)) [9,10,15] было измерено значение  $T_1 = 1.44 \pm 0.02 \text{ s}$ . Цикл измерения времен релаксаций повторялся 10 раз для усреднения данных и оценки погрешности измерения в соответствии со стандартными методиками. Аналогичная проба воды при  $T = 276.3 \text{ K}$  была исследована на стационарном ЯМР-релаксметре Minispec mq 20 (фирма BRUKER), при этом измеренное значение  $T_1 = 1.434 \pm 0.003 \text{ s}$ . Полученные значения  $T_1$  совпали в пределах погрешности измерений.

Анализ экспериментальных результатов показал, что разработанный нами метод позволяет проводить измерения  $T_1$  в реальном времени одновременно с измерениями  $T_2$  для расходов жидкости  $q$ , при которых отношение сигнал/шум  $> 3$ . Это существенно расширяет возможности использования ЯМР-спектрометров для проведения научных исследований и решения других задач.

### Финансирование работы

Работа поддержана Санкт-Петербургским политехническим университетом Петра Великого в рамках программы „5-100-2020“.

### 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. DOI: 10.21883/JTF.2017.10.45007.2213 [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1063784217100097>].
- [2] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 2. С. 8–13. [Пер. версия: <https://doi.org/10.1007/s11182-015-0475-z>].
- [3] Даев Ж.А. // Измерительная техника. 2016. № 3. С. 29–31.
- [4] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 19. С. 96–103. [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1063785014100058>].
- [5] Popovac M., Hanjalic K. // Flow Turbul. Combust. 2007. V. 78. N 2. P. 177–184.
- [6] Карабегов М.А. // Измерительная техника. 2012. № 11. С. 50–55.
- [7] Kashaev R.S., Gazizov E.G. // J. Appl. Spectr. 2010. V. 77. N 3. P. 321–328.
- [8] Алакшин Е.М., Кондратьева Е.И., Кузьмин В.В., Сафиуллин К.Р., Станиславовас А.А., Савинков А.В., Ключков А.В., Тагиров М.С. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. В. 2. С. 115–118. DOI: 10.7868/S0370274X1802008X
- [9] Fatkhutdinova L.I., Matonkina A.N., Ermak S.V., Semenov V.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1124. N 5. P. 051043.
- [10] Жерновой А.И., Латышев Г.Д. Ядерный магнитный резонанс в проточной жидкости. М.: Атомиздат, 1964. 254 с.
- [11] Давыдов В.В., Мязин Н.С., Величко Е.Н. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 13. С. 34–42. [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1063785017070033>].
- [12] Давыдов В.В., Мязин Н.С., Давыдова Т.И. // Дефектоскопия. 2017. № 7. С. 52–61.
- [13] Семенов А.А., Карманенко С.Ф., Мелков А.А., Бобыль А.В., Суриц Р.А., Гальперин Ю.М., Йохансен Т.Х. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 10. С. 13–19. [Пер. версия: 10.1134/1.1412054].
- [14] Bloch F. // Phys. Rev. 1946. V. 70. N 7. P. 460–478.
- [15] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 7. С. 103–110. [Пер. версия: [doi.org/10.1134/S1063785015040057](https://doi.org/10.1134/S1063785015040057)].
- [16] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИИЛ, 1967. 686 с.
- [17] Леше А. Ядерная индукция. М.: ИИЛ, 1963. 684 с.