

ЯМР РАСХОДОМЕР ЖИДКОСТЕЙ НА ЭФФЕКТЕ ДЖЕКОБСОНА – ВАНГСНЕССА

The meter of expenditure, principle of which operation grounded on use of effect Jacobson-Wangsness. Which essence consists in registration and analysis of distortions of a spectrum NMR at driving a liquid in a field with a longitudinal and transversal gradient. Measurements of speed of current of liquids differs by the large responsivity in the field of small expenditures.

Для измерения малых расходов с использованием ядерного магнитного резонанса (ЯМР) можно применить эффект Джекобсона – Вангснесса, который заключается в следующем. При регистрации спектра ЯМР в изменяющемся магнитном поле скорость расстройки частоты прецессии ядер от резонансной отлична от нуля, что приводит к сдвигу частоты резонанса и искажениям кривых поглощения и дисперсии.

Основными уравнениями для описания ядерного магнитного резонанса является система уравнений Блоха, решение которой позволяет получить сигнал поглощения или дисперсии. При регистрации спектров ЯМР в изменяющемся магнитном поле получаются кривые поглощения, зависящие от скорости изменения магнитного поля (рис. 1). С увеличением скорости изменения магнитного поля наблюдаются искажения кривой поглощения и сдвиг резонансной частоты (сдвиг Джекобсона – Вангснесса) [1]. Таким образом, воздействие на образец нестационарного магнитного поля изменяет формы кривых поглощения, дисперсии и резонансную частоту, причем величина, знак искажений и сдвиг частоты определяются скоростью изменения магнитного поля. При регистрации сигнала ЯМР модуляционным методом с продольным градиентом поле, воздействующее на элемент объема движущейся жидкости, изменяется по закону

$$\frac{dB}{dt} = W grad_{||} B + 2\pi B_m f_m \cos(2\pi f_m t) + \frac{dB_p}{dt}; \tag{1}$$

где W — скорость жидкости; $grad_{||} B$ — продольный градиент; B_m, f_m — амплитуда и частота модуляции; $\frac{dB_p}{dt}$ — скорость развертки поля. Следовательно, модуляция, развертка и продольный градиент могут вызвать искажение и сдвиг резонансной частоты при регистрации сигнала от проточной жидкости. Для неподвижных образцов эффект проявляется в виде искажений, называемых виглями [1]. Выбором частоты и амплитуды модуляции, а также

условий записи спектра ЯМР можно добиться того, что для каждого объема жидкости скорость расстройки частоты прецессии ядерных моментов от частоты электромагнитного поля будет обуславливаться первым членом формулы (1), т. е. зависит от расхода жидкости и продольного градиента магнитного поля [2]. Тогда искажения сигнала и сдвиг резонансной частоты однозначно связаны с продольным градиентом и расходом жидкости.

Методы измерения расхода жидкостей с использованием эффекта Джекобсона – Вангснесса заключаются в регистрации и анализе искажений спектра ЯМР при движении в поле с продольным градиентом [3].

Структурная схема расходомера на эффекте Джекобсона – Вангснесса представлена на рис. 2. Устройство работает следующим образом. Измеряемая жидкость намагничивается в поляризаторе и поступает в анализатор. Тракт движения жидкости представляет собой стеклянную трубку с внутренним диаметром 6 мм, на которую намотана катушка регистрации длиной 10 мм. Катушки продольного и поперечного градиентов создают градиент поля анализатора вдоль и поперек оси трубопровода. Анализ намагниченности жидкости производится катушкой регистрации, соединенной со спиновым детектором. Для получения производной линии поглощения используется модуляция поля при помощи катушек, питаемых от генератора модуляции. Катушки развертки осуществляют развертку поля. Сигнал спинового детектора и напряжение с генератора модуляции подается на синхронный детектор, соединенный с устройством обработки и индикации, которое обрабатывает искажения формы линии. Асимметрия производной кривой поглощения определяется расходом и продольным градиентом поля. Мерой асимметрии может быть отношение площадей или максимальных отклонений от нуля положительной и отрицательной частей первой производной кривой поглощения. Для оценки вклада в искажения линии релаксационных процессов записывались спектры на воде (рис. 3), выявившие появление асимметрии при меньших чем у децимолярного раствора $NiSO_4$ в воде расходах жидкости.

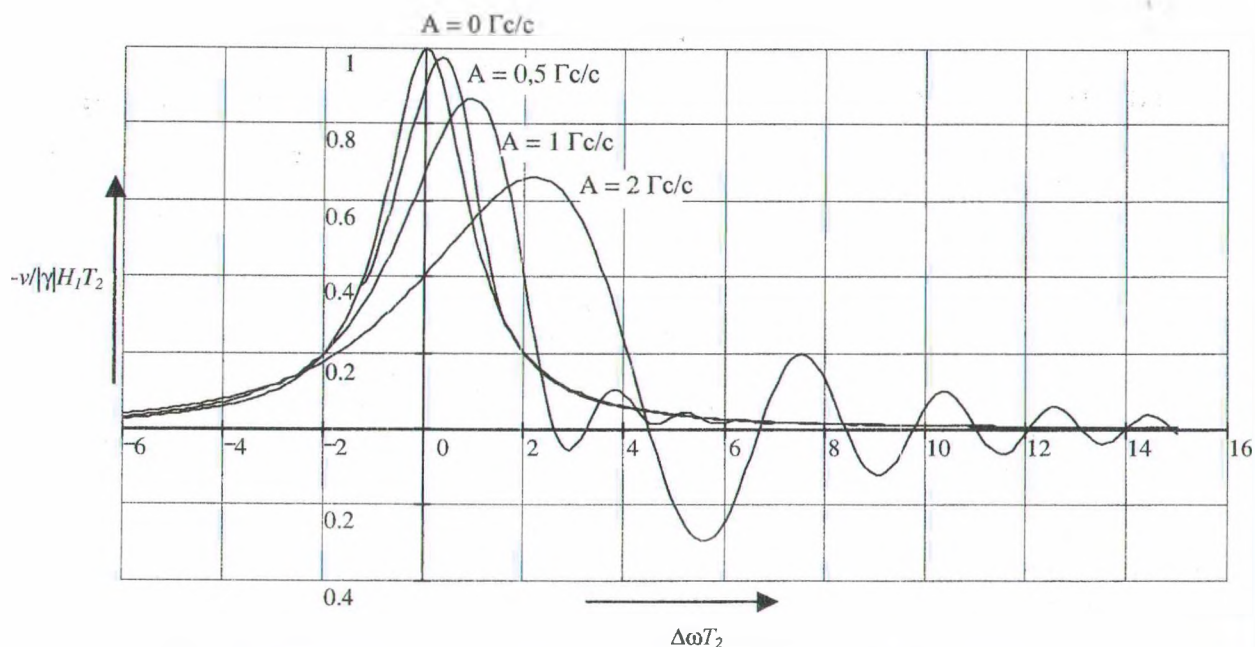


Рис. 1. Кривые поглощения при различных скоростях изменения магнитного поля (возле первых максимумов указана скорость изменения магнитного поля)

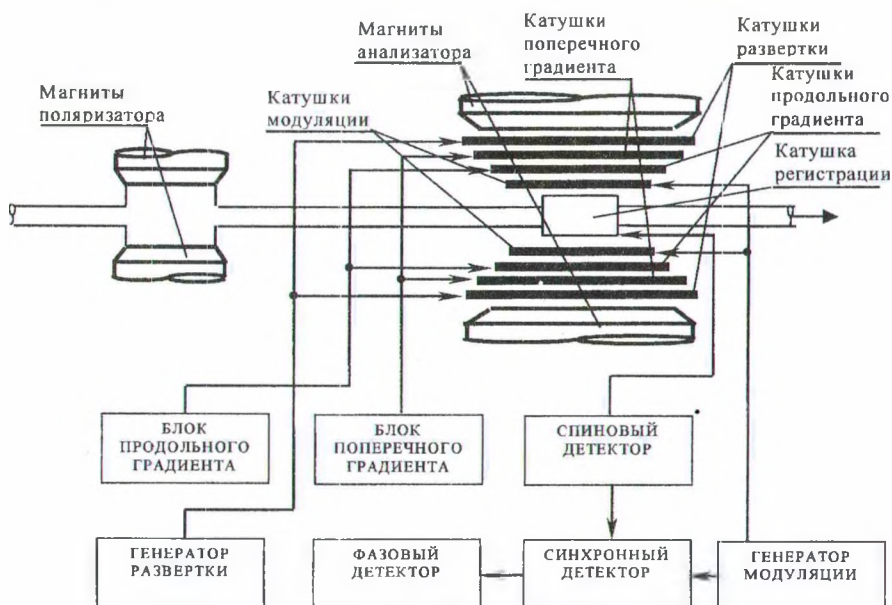


Рис. 2. Структурная схема расходомера на эффекте Джекобсона – Вангснеса

Амплитуда высокочастотного поля уменьшалась до установления неизменной формы сигнала, что позволило пренебречь эффектами насыщения. Асимметрия первой производной линии поглощения для каждого типа жидкостей однозначно связана с величиной скорости жидкости и взаимной ориентацией векторов скорости и продольного градиента, что дает возможность измерять малые скорости (расходы) жидкости.

Зависимости отношения площадей под положительной и отрицательной частями первой производной кривой поглощения от расхода описываются уравнениями (2):

$$\begin{aligned} S_1^{\pm} &= -23 \cdot \exp(-W) + 24, \\ S_2^{\pm} &= -3 \cdot \exp(-0.1 \cdot W) + 4, \\ S_3^{\pm} &= -9 \cdot \exp(-0.12 \cdot W) + 10, \\ S_4^{\pm} &= -14 \cdot \exp(-0.09 \cdot W) + 15, \end{aligned} \quad (2)$$

где отношения площадей $S_1^{\pm}$ – для воды с продольным градиентом 0,1 Гс/см; $S_2^{\pm} - S_4^{\pm}$ – для децимолярного раствора NiSO_4 в воде с продольным градиентом 0,25; 0,2 и 0,1 Гс/см соответственно.

Сравнительный анализ полученных спектров показывает, что искажения линии при движении в поле с продольным градиентом, как искажения сигналов ЯМР, рассчитанные в [3], определяются фактором (3):

$$jW = \sqrt{|\gamma| \cdot \left| \frac{dB}{dt} \right|} \cdot T_2, \quad (3)$$

где γ — гиромагнитное отношение; dB/dt — при движении в поле с продольным градиентом выражается формулой (1); T_2 — время поперечной релаксации.

Время T_2 выражается в виде (4):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} + \frac{\gamma \Delta B}{\pi}, \quad (4)$$

где T_2' — время спин-спиновой релаксации; ΔB — неоднородность магнитного поля в объеме образца.

Зависимость T_2 от неоднородности поля в объеме образца приводит к различному виду искажений спектров от величины градиента и скорости жидкости. Наличие градиента поля, ортогонального к осевой линии трубопровода, приводит к неоднородному уширению сигнала ЯМР. Если изменение T_2 от химических или физических свойств среды мало по отношению к вкладу неоднородного уширения, то искажения спектра определяются неоднородностью поля в пределах катушки регистрации, а не естественной шириной линии. При постоянном градиенте сдвиг частоты и искажения спектра для каждого типа жидкостей однозначно связаны с их скоростью. Для измерения расхода лучше использовать искажения спектра, которые проявляются сильнее, чем сдвиг частоты. Ортогональный градиент поля позволяет также провести измерение дифференциального расхода.

Измерение скорости течения отличается большой чувствительностью в области малых расходов. Для водопроводной воды при нулевом ортогональном градиенте искажения спектра наблюдаются со скоростями течения меньших 0,05 см/с. Достоинством расходомеров на эффекте Джексона — Вангснеса является и возможность использования первичных преобразователей накладного типа, не требующих механического разрыва исследуемого гидравлического тракта. В качестве катушки регистрации такого преобразователя применялась седлообразная катушка, получаемая изгибом плоской кольцевой катушки вдоль ее диаметра. Снижение интенсивности сигнала ЯМР примерно в 5–7 раз у седлообразной катушки по сравнению с прямой цилиндрической однослойной компенсируется соответствующим изменением условий

регистрации — постоянной времени синхронного детектора и скорости развертки.

Полученные результаты показывают перспективность предложенного метода для исследования массопереноса жидких сред; и по ряду показателей, таких, как точность измерения малых скоростей (расходов), обеспечение измерения реверсивных потоков и простота реализации, превосходит известные методы.

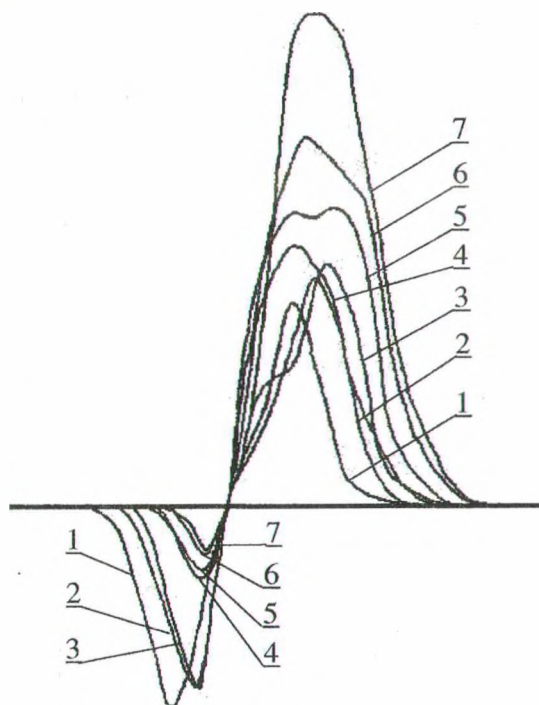


Рис. 3. Спектры первой производной кривой поглощения при движении воды в поле с продольным градиентом:

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 — расход 0; 0,22; 0,6; 1,5; 2,8; 4,3; 6,4 л/ч (расход в л/ч равен скорости в см/с; скорость развертки $1,25 \cdot 10^{-2}$ Гц/с; амплитуда модуляции 0,3 Гс; частота модуляции 250 Гц; постоянная времени синхронного детектора 0,1 с; продольный градиент 0,1 Гс/см; поперечный градиент 0,1 Гс/см

Литература

1. Jacobson B. A., Wangsness R. K. Shapes of Nuclear Induction Signals // Physical Review. 1948. — V. 73. — P. 942–946.
2. Жерновой А.И. Измерение магнитных полей методом нутации. — Л.: Энергия; Ленинградское отделение, 1979.
3. Прякин А.Е., Шушкевич С.С., Оробей И.О. Способ измерения скорости (расхода) жидкости методом ЯМР // А.с. СССР 1673847 А1 кл G 01 F 1/12.