

УДК 539.143.43

© Н. М. Вечерухин, В. В. Фролов, Ю. С. Чернышев, В. И. Чижик

ЯМР-ДАТЧИК ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ГАЗОМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Рассматриваются теоретические предпосылки и приводится описание конструкции датчика сигналов ядерного магнитного резонанса, позволяющего производить измерения как в стационарном режиме, так и в потоке газа под высоким давлением.

ВВЕДЕНИЕ

В стандартных приложениях ядерного магнитного резонанса (ЯМР) объектом исследования является образец жидкого или твердого вещества, ампула с которым помещается внутрь резонатора, обеспечивающего возбуждение и прием сигнала ядерного магнитного резонанса в постоянном магнитном поле \mathbf{B}_0 . Узел, представляющий собой комбинацию резонатора и контейнера с веществом, принято называть датчиком сигнала ЯМР. Однако помимо жидких и твердых веществ большой интерес в качестве объекта исследования методом ЯМР представляют газы и системы газ-пористая среда, в том числе в режиме потока. Такого рода исследования позволяют, в частности, получить важную фундаментальную информацию о характере взаимодействия молекул газа с твердой фазой пористой структуры. Полученная информация может быть использована в целом ряде практических приложений ЯМР: анализе функционирования химических реакторов в потоке, изучении процессов катализа, анализе образцов газо- и нефтесодержащих пород и т. д. Исследование объектов, содержащих газы, должно выполняться при различных давлениях, как правило, существенно превышающих атмосферное. Это связано, во-первых, с необходимостью получать зависимости различных параметров газов от давления, а во-вторых, с тем, что повышенное давление обеспечивает размещение в датчике большого количества вещества и, как следствие, достижение достаточного отношения сигнал/шум.

ВЕЛИЧИНА СИГНАЛА ЯМР

Ядерный магнитный резонанс может регистрироваться в тех случаях, когда в веществе содержатся ядра с магнитным моментом μ . Если вещество помещается в постоянное магнитное поле \mathbf{B}_0 , то в нем устанавливается макроскопическая ядерная намагниченность, которая имеет величину

в соответствии с законом Кюри [1–4]

$$M_0 = \frac{I+1}{I} \frac{N_0 \mu^2}{3kT} B_0, \quad (1)$$

где I — спин ядра; N_0 — число ядер данного сорта в единице объема; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Ядерная намагниченность M_0 очень мала, и ее существование может быть обнаружено только после возбуждения системы ядерных моментов с помощью импульсного переменного магнитного поля \mathbf{B}_1 , приложенного перпендикулярно полю \mathbf{B}_0 . Если охватить образец вещества катушкой индуктивности, ось которой расположена перпендикулярно полю \mathbf{B}_0 , то после возбуждения прецессирующий с частотой $\omega_0 = \gamma B_0$ (γ — гиромагнитное отношение ядра) вектор намагниченности будет пересекать площадь витков катушки и наводить в ней э.д.с

$$E = -n(d\Phi/dt),$$

где n — число витков катушки; Φ — магнитный поток, обусловленный прецессией вектора намагниченности.

Катушка индуктивности обычно включена в состав радиочастотного контура LC с добротностью Q , настроенного на частоту ЯМР, и амплитуда сигнала ЯМР в этом случае дается формулой ([3], § 1.9)

$$U_s = 4\pi n S \omega_0 M_0 Q \zeta \cdot 10^{-8} \text{ [В]}, \quad (2)$$

где S — площадь витков катушки индуктивности; ζ — коэффициент заполнения катушки образцом. Для наиболее часто встречающегося в экспериментах случая ядер водорода ^1H сигнал ЯМР в воде составляет порядка нескольких милливольт и может быть зарегистрирован радиоприемником среднего класса, однако реально для регистрации сигналов ЯМР применяют специально сконструированные усилители. Тот же порядок величины имеют сигналы ЯМР от протонов в углеводород-

ном жидком топливе, т. к. концентрация ядер водорода в нем не сильно отличается от воды. Менее интенсивные, но вполне измеримые сигналы могут быть получены от других ядер, например от ядер ^{19}F фторсодержащих жидкостей (например, фреонов). Для газов необходимо произвести специальную оценку амплитуды импульсного сигнала ЯМР. Величина сигнала свободной прецессии зависит от химической формулы, давления и объема газа, находящегося в регистрирующей катушке датчика сигналов. Выберем следующие исходные условия: газ — метан (CH_4), давление $p = 200$ атм ($2 \cdot 10^7$ Па).

Поскольку в спектроскопии ЯМР из предыдущих исследований известны величины отношений сигнал/шум для различных условий измерения, то в дальнейшем мы будем оценивать величину указанного отношения по сравнению с некоторым стандартом. В качестве такого стандарта выберем отношение сигнал/шум, получаемое от протонов воды.

Из формул (1, 2) получаем, что при выбранных условиях сигнал от протонов метана составит 15 % уровня сигнала от воды. Величина отношения сигнал/шум, получаемая на стандартном релаксметре от воды в стандартной ампуле и рабочей частоте 20 МГц, имеет порядок нескольких сотен. Таким образом, можно ожидать для сигнала ЯМР в газе при давлениях 50–200 атм вполне приемлемое отношение сигнал/шум.

Особый интерес представляют эксперименты по ЯМР при наличии потока газа, что существенно в приложениях, связанных с проточными химическими технологиями или при разработке измерителей скорости потока на основе ЯМР. Для измерения скорости потока газа через датчик необходимо иметь две катушки, пространственно разделенные некоторым интервалом. В этом случае одна из катушек может быть использована в качестве импульсного маркера ядерной намагниченности в потоке (передающая катушка), а другая является приемником сигнала от метки. Очевидно, что скорость потока может быть оценена по времени протекания метки от передающей катушки до приемной.

Равновесная ядерная намагниченность в потоке вещества, попадающего в зазор магнита, устанавливается по экспоненциальному закону с постоянной времени продольной релаксации T_1 [2–4]

$$M(t) = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)]. \quad (3)$$

Амплитуда сигнала ЯМР пропорциональна $M(t_1)$, где t_1 — время нахождения вещества в зазоре магнита (от момента попадания в поле магнита до момента прохождения через катушки, которые формируют сигнал ЯМР). Из формулы (3) следует, что для обеспечения достаточной амплитуды сигнала необходимо, чтобы время t_1 пребывания веще-

ства в магнитном поле удовлетворяло условию $t_1 \geq T_1$, т. е. чтобы вещество успело "намагнититься".

Время релаксации T_1 в газе зависит от давления, температуры, наличия примесей и для ядер водорода метана может составлять от нескольких десятых долей секунды до нескольких секунд. При скоростях течения газа в подводящем трубопроводе до нескольких м/с это приводит к необходимости конструктивной разработки "накопителя" газа в зазоре магнита, в котором происходит установление ядерной намагниченности. Объем зазора магнита может составлять величину порядка 1000 см^3 , и необходимое время намагничивания может быть обеспечено либо за счет значительно замедления течения газа при увеличении диаметра трубопровода, либо за счет увеличения длины трубопровода путем формирования его, например, в виде спирали. Второй путь оказался более предпочтительным ввиду простоты конструкции и обеспечения запаса необходимой прочности при повышенных давлениях. Общая конструкция датчика представляется как многовитковая спираль трубопровода, в центре которой расположен цилиндр с размещенными внутри него передающей и приемной катушками ЯМР сигнала.

КОНСТРУКЦИЯ ДАТЧИКОВ СИГНАЛОВ ЯМР

На рис. 1 приведен схематический разрез датчиков сигналов ЯМР, которые использовались для релаксационных измерений с неподвижным образцом (рис. 1, а) и измерения скорости потока газа (рис. 1, б). Датчики рассчитаны на давление 325 атмосфер при общепринятом коэффициенте безопасности 5. В цилиндрическом медном корпусе 1, который является одновременно радиочастотным экраном, коаксиально расположен каркас 2 с приемно-передающей катушкой 3. Каркас вклеен в штуцер 4, при этом электрические выводы 5 и 6 катушки проходят через малые каналы в дне штуцера, герметизированные эпоксидной смолой. При диаметре каналов 2 мм избыточное давление на герметизирующую эпоксидную пробку составит около 6.3 кг, что вполне допустимо. Штуцер вместе с каркасом и катушкой ввинчивается в корпус датчика с фторопластовой уплотнительной шайбой 7. С противоположного конца каркас катушки центрируется фторопластовой уплотнительной шайбой 8. Газ из входного трубопровода 9 через боковое отверстие в корпусе попадает во внутреннюю часть корпуса датчика и через отверстия 10 в каркасе поступает внутрь каркаса, при этом выходной трубопровод 11 перекрыт вентилем. Такая конструкция позволяет в случае необходимости изменить давление газа или заменить тип газа в датчике без его разборки.

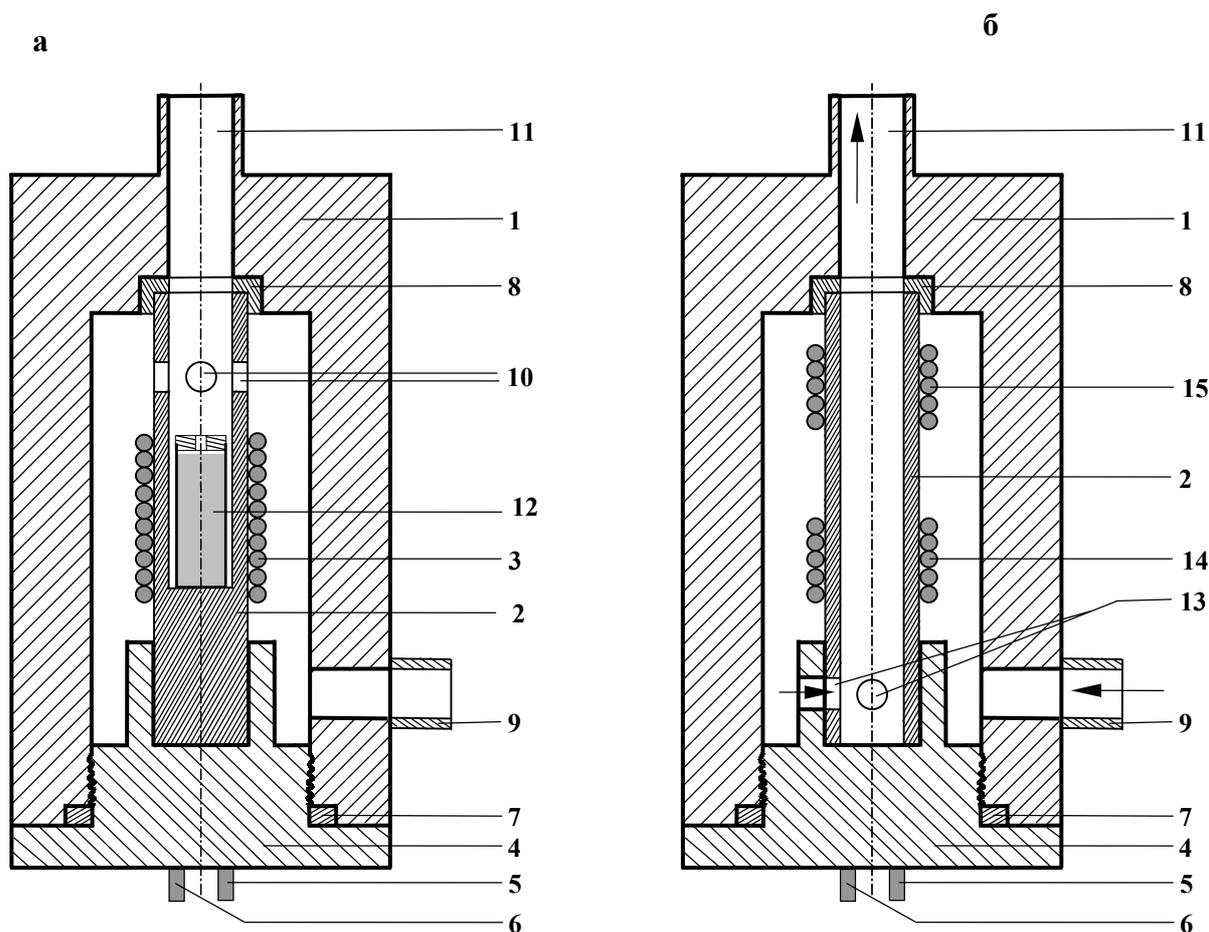


Рис. 1. Схематический разрез датчика в эксперименте с неподвижным образцом (а) и с потоком (б). 1 — корпус датчика; 2 — каркас; 3 — приемно-передающая катушка; 4 — штуцер; 5, 6 — электрические выводы приемно-передающей или приемной и передающей катушек; 7, 8 — уплотнительные шайбы; 9, 11 — входной и выходной трубопроводы соответственно; 12 — исследуемое вещество в ампуле с крышкой, в которой отверстие для доступа газа; 10, 13 — входные отверстия в каркасе и штуцере; 14 — приемная катушка; 15 — передающая катушка. Стрелками обозначено направление движения газа

Если исследуется взаимодействие газа с каким-либо веществом, то оно заранее размещается в ампуле 12. Крышка ампулы имеет отверстие для проникновения газа.

При работе с потоком газа использовалась конструкция, изображенная на рис. 1, б. В этом случае газ через совпадающие отверстия 5 и каркаса 2 поступает внутрь каркаса и вдоль передающей 14 и приемной 15 катушек устремляется в выходной трубопровод 11. В остальной конструкции проточного датчика не отличается от вышеописанного.

Наибольшие усилия в рабочем режиме под давлением развиваются на стенке корпуса датчика, а также на штуцере. Подсчитаем допустимое да-

вление на стенку корпуса, воспользовавшись формулой Барлоу:

$$P = S_0(1 - r/r_0),$$

где P — давление на стенку (кг/см^2); S_0 — допустимое напряжение (кг/см^2); r — внутренний радиус корпуса; r_0 — наружный радиус корпуса. Если принять $S_0 = \sigma_p/5$, где σ_p — прочность на разрыв (для меди $\sigma_p = 3200 \text{ кг/см}^2$), $r = 6 \text{ мм}$, $r_0 = 12 \text{ мм}$, получим $p = 325 \text{ кг/см}^2$ при пятикратном запасе прочности. Расчеты показали, что необходимую надежность соединения штуцера с корпусом обеспечивает резьба М14×1.5 (не менее 6 витков).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для расчета необходимой длины пути газа в магнитном поле, обеспечивающего его намагничивание при максимальной скорости потока, требуется определить время T_1 . Измерение времени продольной релаксации T_1 проводилось в однокатушечном варианте датчика (рис. 1, а) двухимпульсным методом "90°- t -90°" [2–4]. В этом методе начальная амплитуда сигнала свободной индукции после второго 90-градусного импульса зависит от интервала времени t между импульсами в соответствии с формулой (3). Из полученной экспериментальной зависимости определяется значение T_1 . Схема установки для измерения времени продольной релаксации в метане при разных давлениях приведена на рис. 2. Были получены значения T_1 для метана (природного топливного газа) при давлениях в диапазоне 30÷160 атм при комнатной температуре (см. таблицу).

Анализ полученной зависимости T_1 от давления показывает, что наиболее удобным для дальнейших исследований является диапазон давлений вблизи 60 атм. При этом достигается разумный компромисс между величиной отношения сигнала к шуму, более коротким временем релаксации и менее жесткими требованиями к характеристикам взрыво- и пожаробезопасности лабораторной установки.

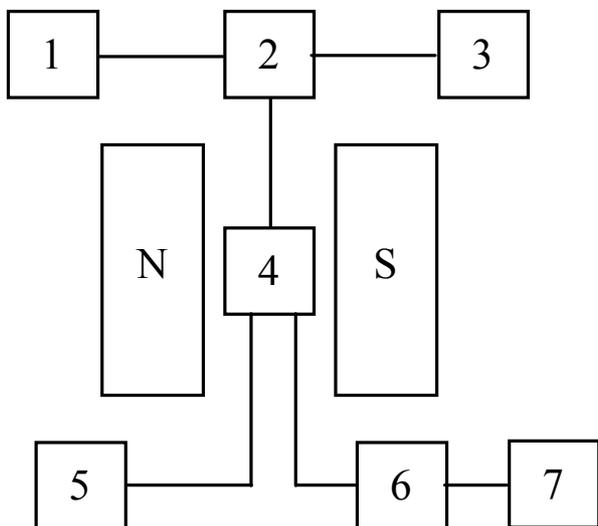


Рис. 2. Схема установки для измерения времени спин-решеточной релаксации.

1 — баллон с газом и вентилем; 2 — вентиль, обеспечивающий возможность подключения манометра к баллону или датчику; 3 — манометр; 4 — датчик с измерительным элементом; 5 — генератор радиочастотных импульсов; 6 — усилитель; 7 — регистрирующее устройство; N, S — полюса магнита

Значения времени продольной релаксации ядер водорода метана при различных давлениях и температуре 24 °С

Давление (атм)	30	60	125	160
Время релаксации (мс)	310	560	900	1150

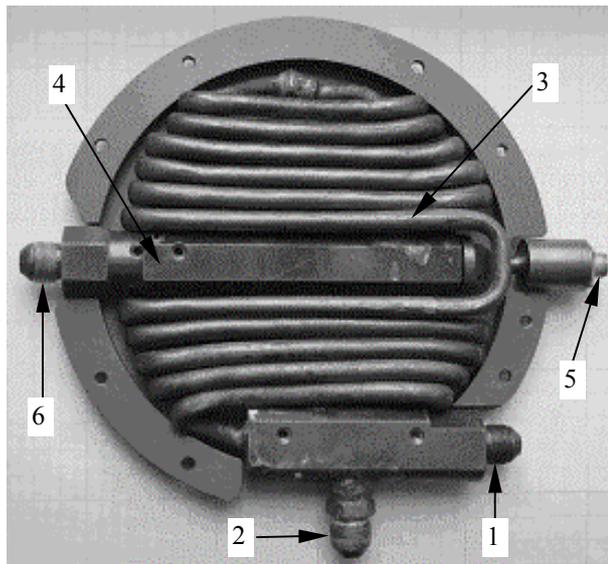


Рис. 3. Общий вид датчика со спиральным входным трубопроводом.

1 — вход; 2 — гнездо для подключения манометра; 3 — входной спиральный трубопровод; 4 — корпус датчика; 5 — разъем с выводами приемной и регистрирующей катушек; 6 — выход

Расчеты показали, что при скорости потока газа 5 м/с и $T_1 \approx 0.6$ с необходимая длина многovitковой спирали трубопровода, обеспечивающая достаточное намагничивание газа, составляет 3 м. На рис. 3 представлен общий вид датчика совместно с входным спиральным трубопроводом, который впаян серебряным припоем в боковое отверстие корпуса датчика.

С помощью 90-градусного импульса, вырабатываемого катушкой 14 (рис. 1, б), создается прецессирующая ядерная намагниченность, которая переносится со скоростью течения газа v . В момент достижения фронта "меченного" объема газа катушки 15 возникает сигнал ЯМР, примерный вид которого изображен на рис. 4. Время между 90-градусным импульсом и началом сигнала ЯМР определяется как $T = L / v$, где L — расстояние между катушками. Для повышения точности измерений нами был реализован автоколебательный режим измерителя скорости течения.

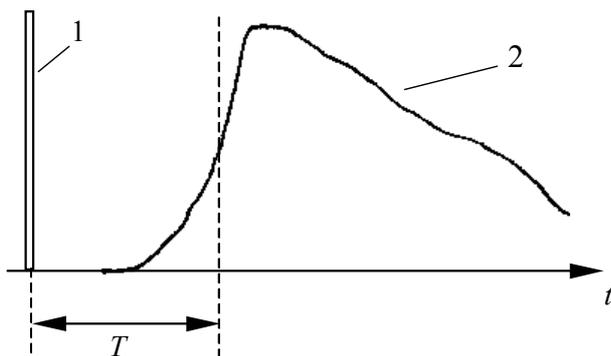


Рис. 4. Вид сигнала ЯМР при измерении скорости потока газа.

1 — 90°-й импульс; 2 — огибающая сигнала ЯМР; T — интервал времени между 90°-м импульсом и началом сигнала ЯМР; t — текущее время

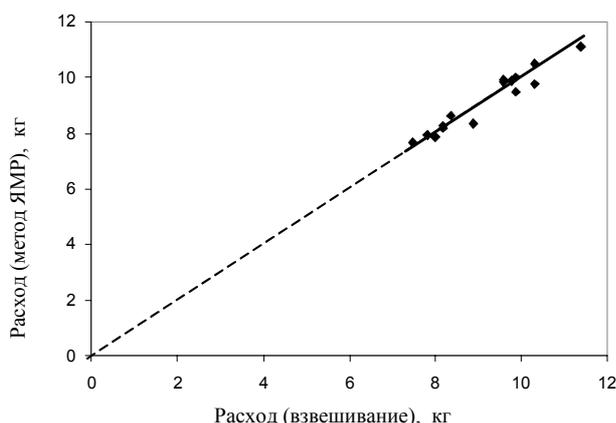


Рис. 5. Сопоставление результатов измерения расхода газа методом ЯМР с результатами, полученными взвешиванием той же порции газа на электронных весах

Для этого с помощью специального импульсного устройства следующий 90-градусный импульс

формировался в момент возникновения сигнала ЯМР. Таким образом, частота следования 90-градусных импульсов оказывается мерой скорости течения рабочего вещества через датчик. Определяя специальными датчиками температуру и давление газа, можно по известным формулам перевести показания скорости в показания расхода.

На рис. 5 сопоставлены результаты измерения расхода газа методом ЯМР с результатами, полученными взвешиванием той же порции газа на электронных весах типа ВУС-250. Коэффициент ковариации для 15 измерений составил 10.0; доверительный интервал — 0.9 % и 1.7 % для доверительных вероятностей 0.7 и 0.95 соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализована возможность проведения количественных измерений некоторых ЯМР-параметров (интенсивности сигнала, времен ядерной магнитной релаксации) в газообразном протонсодержащем веществе, а также скорости потока газа в тонком трубопроводе (диаметром порядка 10 мм) при давлениях до 300 атм.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ Т02-8.0-3278.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сликтер Ч. Основы теории ядерного магнитного резонанса. 2-е изд., дополн. и исправл. М., 1981. 448 с.
2. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. М., 1973. 163 с.
3. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. 3-е изд. СПб.: Изд. С.-Петербургского университета, 2004. 388 с.
4. Квантовая радиофизика / Под ред. В.И. Чижика. СПб.: Изд. С.-Петербургского университета, 2004. 688 с.

НИИ физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета

Материал поступил в редакцию 31.05.2005.

NMR SENSOR FOR HIGH PRESSURE GAS EXPERIMENTS

N. M. Vecherukhin, V. V. Frolov, Yu. S. Tchernyshev, V. I. Chizhik

V.A. Fock Institute of Physics of Saint-Petersburg State University

The paper presents the theoretical background and the design of a NMR signal detector allowing measurements both in a stationary mode, and in a flow of gas under high pressure.