
**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРИБОРОВ
И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МЕТОДИК**

УДК 53.082.7, 53.088.7

© В. Л. Одиванов, Я. В. Фаттахов, 2023

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИК ЯМР
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ
САМОДИФФУЗИИ И ДВИЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ**

Описан способ уменьшения влияния неидентичности градиентных импульсов на точность измерения диффузионных параметров образца и скорости потока флюида методом ЯМР при использовании серии из нескольких градиентных импульсов перед первым радиочастотным импульсом, за счет чего в измерительной системе устанавливается динамическое равновесие и в результате воздействие градиентных импульсов выравнивается. Это приводит к повышению точности и расширению диапазона измерений.

Кл. сл.: ЯМР, импульсный градиент магнитного поля, самодиффузия, скорость потока, томография магнитно-резонансная

ВВЕДЕНИЕ

Методики ядерного магнитного резонанса являются наиболее информативными способами исследований свойств и состояний физических объектов. Для изучения молекулярной структуры используются установки высокого разрешения, позволяющие различать характеристики атомов, расположенных в различных позициях, по их линиям спектра. Макроскопическое пространственное распределение свойств объекта исследуется с применением технологий магнитно-резонансной томографии. Среди публикаций — способ исследования диффузии с помощью МРТ [1]. Интегральные характеристики веществ (в основном жидкостей) и их состояния могут определяться с помощью недорогих ЯМР-релаксометров или специализированных приборов, например измерения скорости потока [2], времени релаксации [3].

Измерения параметров самодиффузии различных веществ в свободном состоянии и внутри гетерогенных структур позволяют получать информацию как о свойствах вещества, так и о параметрах структуры. Среди недавних публикаций — исследования ограниченной самодиффузии в пористых средах [4–6], растворах и расплавах полимеров [7, 8], биологических системах [9], усовершенствования методик измерений [10, 11].

Как отмечалось выше, во многих случаях для исследований или технологических измерений используются недорогие ЯМР-релаксометры, специализированные измерительные приборы, а также магнитно-резонансные томографы, которые позволяют получать релаксационные и диффузи-

онные параметры исследуемых образцов, а также измерять скорость направленного потока флюида. Для реализации функций измерения параметров самодиффузии и скорости потока релаксометры и другие приборы оснащаются модулем импульсного градиента магнитного поля (ИГМП).

В данной статье предлагается способ повышения точности и расширения диапазона измерения диффузионных параметров и скорости движения флюида методом ЯМР с использованием ИГМП.

АППАРАТУРА И ОБРАЗЦЫ

Измерения проводились на релаксометре собственного изготовления с постоянным магнитом и частотой резонанса протонов около 19 МГц (0.45 Тл). Релаксометр имеет в составе программируемый блок генератора последовательностей, позволяющий реализовать практически любую импульсную программу в пределах имеющегося объема памяти (16 К) — интервалов с точностью установки длительности 0.1 мкс. Передатчик обеспечивает длительность 180-градусного импульса 16 мкс. Регистрация квадратурных сигналов обеспечивается с периодом точек от 0.1 до 6553.6 мкс, разрядность АЦП — 12 бит. Модуль импульсного градиента в данном исследовании обеспечивал амплитуду градиентных импульсов G до 94 Гс/см. Диаметр образца до 5 мм. Для измерений использовались модельные вещества: раствор сернокислой меди в воде с концентрацией 0.3% в качестве эталонного образца и вакуумное масло в качестве образца с высокой вязкостью и низким коэффициентом самодиффузии.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ САМОДИФФУЗИИ

Рассмотрим наиболее распространенную методику определения коэффициента самодиффузии (КСД) с ИГМП, в которой измерение диффузионного затухания проводится с использованием импульсной последовательности [12], временная диаграмма цикла которой показана на рис. 1.

В данном методе используются два одинаковых по амплитуде и длительности градиентных импульса с инвертирующим радиочастотным импульсом между ними. Первый импульс расфазировывает спины в образце в зависимости от их расположения вдоль оси градиента, а второй возвращает их к исходной фазе. Перемещение спинов за счет самодиффузии в промежутке между импульсами приводит к тому, что часть спинов не полностью восстанавливает свою фазу после второго импульса, за счет чего амплитуда эха уменьшается. Расчет амплитуды эха производится по формуле

$$A(g) = A(0) \exp \left[-\gamma^2 t_g^2 G^2 \left(t_d - \frac{t_g}{3} \right) D \right], \quad (1)$$

где $A(g)$ — амплитуда эха при амплитуде градиента, равного G ; $A(0)$ — его амплитуда при нуле-

вой амплитуде градиента; γ — гиромагнитное отношение; t_g — длительность градиентных импульсов; t_d — интервал времени диффузии; D — коэффициент самодиффузии, который измеряется в системе СИ в единицах $\text{м}^2/\text{с}$, его значение для воды при комнатной температуре $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ($2500 \text{ мкм}^2/\text{с}$).

Относительное уменьшение амплитуды эха в присутствии ИГМП называется диффузионным затуханием (ДЗ), а зависимость логарифма амплитуды сигнала эха от эффективного параметра

$X = \gamma^2 t_g^2 G^2 \left(t_d - \frac{t_g}{3} \right)$ называется диффузионным

спадом (ДС). Для различных задач, в частности при исследовании ограниченной самодиффузии, в цикле последовательности также может изменяться интервал диффузии t_d и длительность градиентных импульсов t_g . В случае свободной диффузии однокомпонентного вещества график ДС должен быть линейным, а КСД определяется по наклону графика. На рис. 2 показан ДС для тестового раствора CuSO_4 в воде.

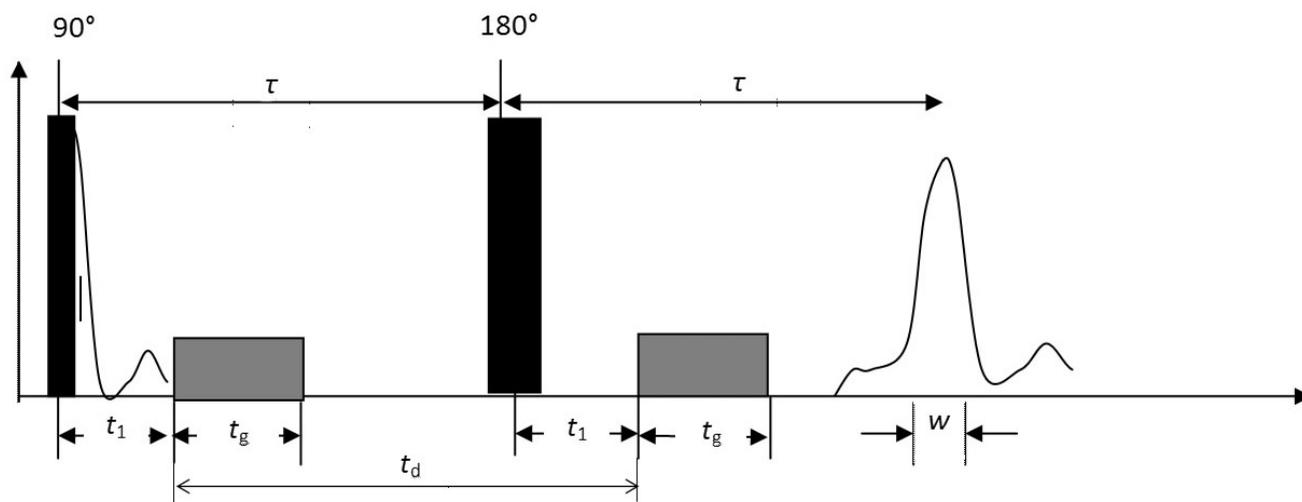


Рис. 1. Временная диаграмма цикла импульсной последовательности ЯМР для измерения диффузионного затухания.

Черным обозначены 90-градусный и 180-градусный радиочастотные импульсы, серым — градиентные.

Использованы обозначения: t_d — время диффузии, t_g — длительность градиентных импульсов. Амплитуда сигнала эха усредняется за время w

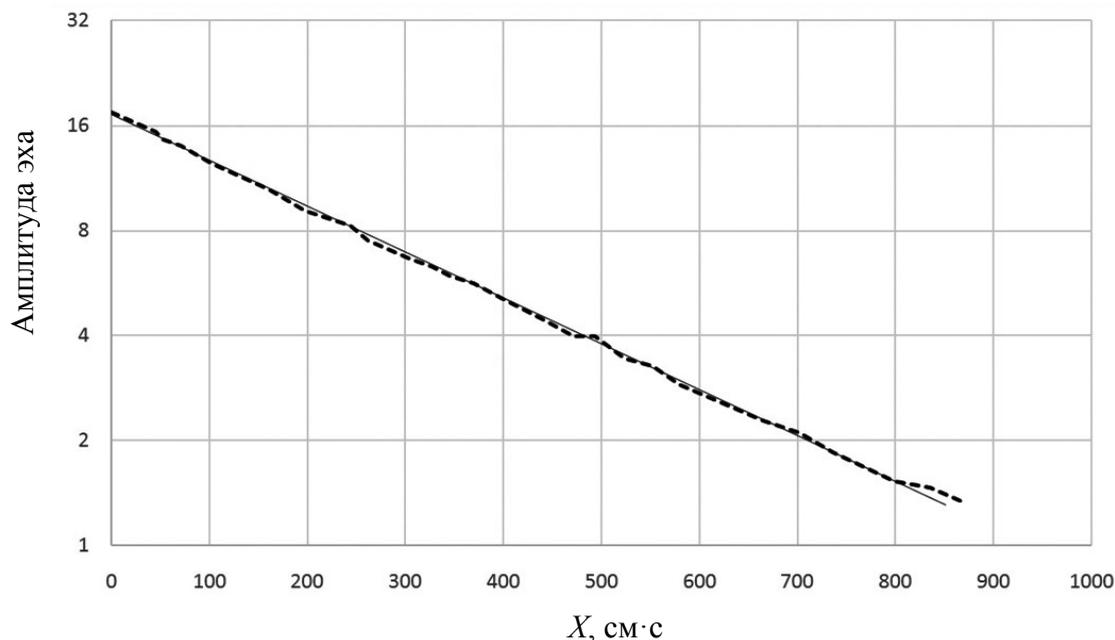


Рис. 2. Диффузионный спад для образца CuSO_4 в воде, измеренный с параметрами импульсной последовательности: длительность градиентных импульсов $t_g = 1$ мс, время диффузии $t_d = 5$ мс (штриховая линия).

По вертикали ось — амплитуда эха в относительных единицах (логарифмическая шкала); по горизонтали ось — параметр $X = \gamma^2 t_g^2 G^2 \left(t_d - \frac{t_g}{3} \right)$ в единицах (см·с). Сплошная линия — расчет. Тренд построен для величины $\text{КСД} = 2700 \text{ мкм}^2/\text{с}$

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Недостатком метода является его высокая чувствительность к неидентичности градиентных импульсов, которая приводит к неполному восстановлению фазы спинов при действии второго импульса. Измерение ДС маловязких образцов (значение $\text{КСД} > 1000 \text{ мкм}^2/\text{с}$) затруднений не вызывает, особенно при не очень коротких временах релаксации T_2 (более 10–20 мс). Графики ДС получаются линейными в широком диапазоне амплитуд, поэтому измеренные значения КСД достаточно точны. При малых значениях КСД (менее нескольких сотен $\text{мкм}^2/\text{с}$) измерить ДС значительно труднее, особенно при наличии коротковременных компонент релаксационного спада. Это связано с тем, что для получения диффузионного спада в достаточном диапазоне параметра требуются большие амплитуды и длительности градиентных импульсов или большой интервал диффузии, выбор которого, в свою очередь, ограничен временем релаксации образца и неоднородностью основного поля. При использовании таких параметров импульсной последовательности для об-

разца вакуумного масла с низким КСД получился диффузионный спад с искажением (рис. 3, график $N = 0$).

Такие искажения могут быть связаны с неидентичностью воздействия двух градиентных импульсов, в результате чего не происходит полного восстановления фазы. Причин неидентичности может быть несколько:

1. При увеличении произведения амплитуды градиента на длительность импульса увеличивается нагрев опорного резистора в схеме стабилизации тока градиентной катушки, что приводит к увеличению его сопротивления, которое проявляется в уменьшении амплитуды второго импульса.

2. Поле градиентных катушек оказывает влияние на ферромагнитные полюсные наконечники магнитной системы установки, параметры которых имеют собственные релаксационные свойства и гистерезис, что также может приводить к неидентичности импульсов.

3. Под действием градиентных импульсов в элементах конструкции установки возникают токи Фуко, которые могут не до конца затухать до следующего импульса.

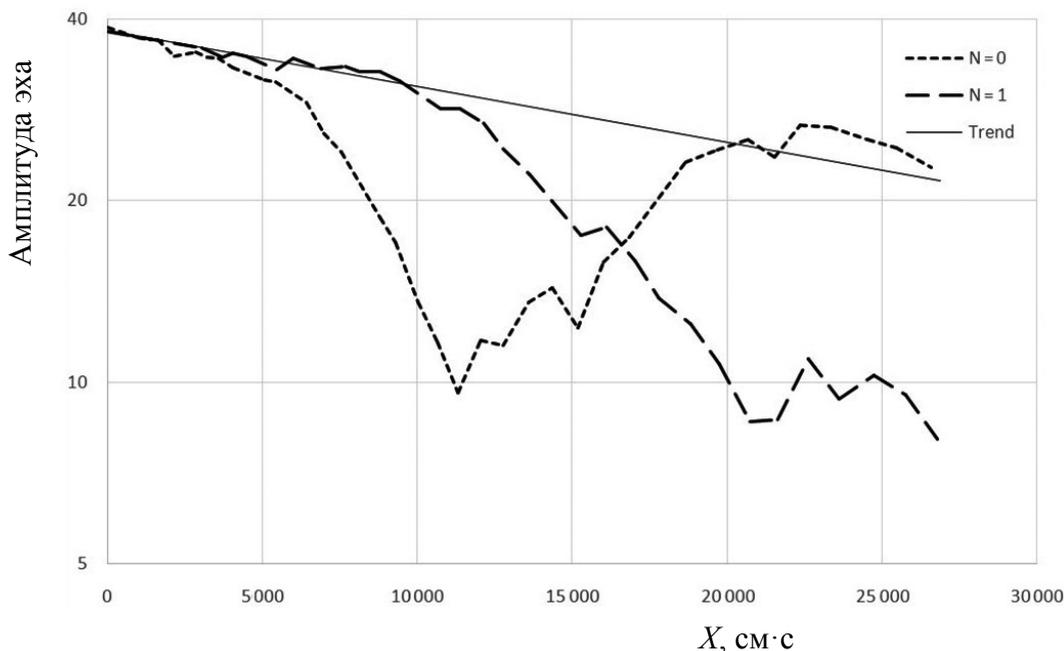


Рис. 3. Диффузионные спады для образца вакуумного масла, измеренные с параметрами импульсной последовательности: $t_g = 4$ мс, $t_d = 10$ мс без предварительного градиентного импульса ($N = 0$) и с одним предварительным градиентным импульсом ($N = 1$). По вертикали ось — амплитуда эха в относительных единицах (логарифмическая шкала);

по горизонтали ось — параметр $X = \gamma^2 t_g^2 G^2 \left(t_d - \frac{t_g}{3} \right)$, в единицах (см·с).

Сплошная линия — расчет. Тренд рассчитан по начальному участку диффузионного спада с $N = 1$, соответствует КСД $D = 23.5$ мкм²/с

Попытки уменьшить влияние этих факторов предпринимались в изобретении [13] и приводили к улучшению результатов измерений, но полной компенсации не давали.

Анализ причин недостатков позволяет предложить решение проблемы.

РЕШЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТ

В данной работе предлагается способ преодоления неидентичности градиентных импульсов путем многократного повторения их последовательности до подачи возбуждающего РЧ-импульса с таким же периодом и интервалами. Эти импульсы не могут вывести из равновесия невозбужденную спин-систему, но при этом в схеме формирования ИГМП и остальных элементах устанавливается динамическое равновесие, в результате чего два импульса в активной части последовательности становятся близкими к идентичности. На рис. 4 по-

казана временная диаграмма импульсной последовательности для измерения ДЗ с двумя предварительными градиентными импульсами.

На рис. 3 также показан диффузионный спад для того же образца вакуумного масла с одним предварительным импульсом ($N = 1$), а на рис. 5 — с количеством предварительных импульсов 2 и 5. Также на рис. 5 изображен тренд диффузионного спада для величины КСД $= 20.5$ мкм²/с, полученный методом наименьших квадратов для всего спада $N = 5$, тогда как на рис. 3 тренд удается рассчитать только для начального участка спада $N = 1$, погрешность расчета при этом достигает 15 %.

Таким образом, применение предлагаемой методики позволяет существенно улучшить точность измерения КСД и исследовать диффузионные характеристики вещества в более широком диапазоне параметров. Способ защищен патентом РФ [14].

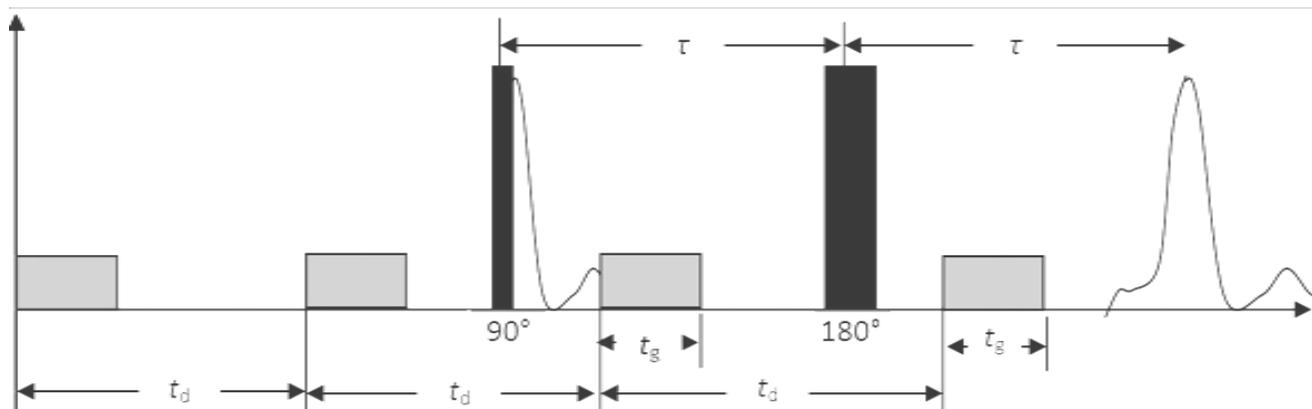


Рис. 4. Временная диаграмма цикла импульсной последовательности для измерения диффузионного затухания с двумя предварительными градиентными импульсами. Черным обозначены 90-градусный и 180-градусный радиочастотные импульсы, серым — градиентные. Используются обозначения: t_d — время диффузии, t_g — длительность градиентных импульсов

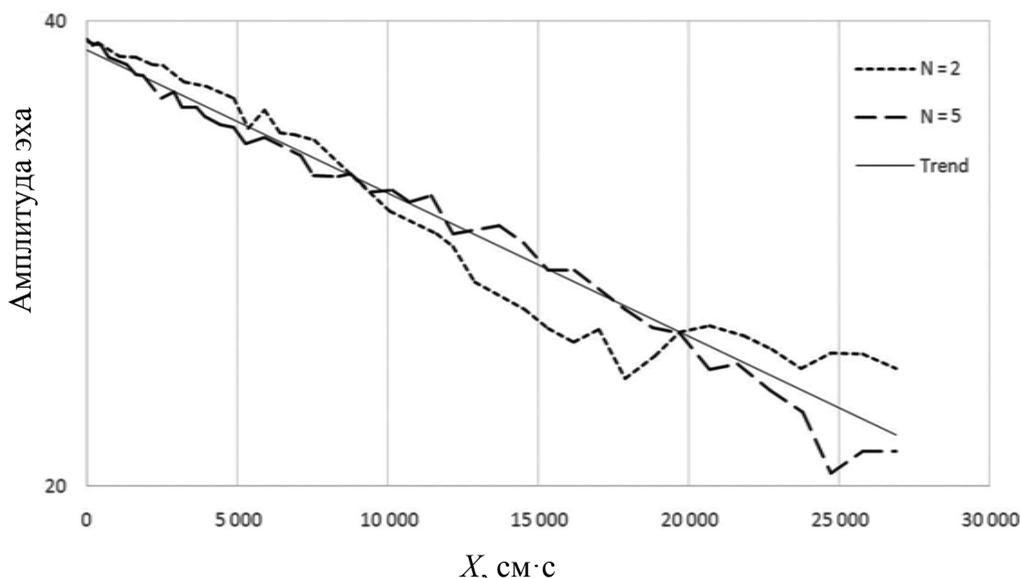


Рис. 5. Диффузионные спады для образца вакуумного масла, измеренные на импульсных последовательностях с различным количеством предварительных градиентных импульсов $N = 2$ и $N = 5$.

По вертикали ось — амплитуда эха в относительных единицах (логарифмическая шкала), по горизонтали ось — параметр $X = \gamma^2 t_g^2 G^2 \left(t_d - \frac{t_g}{3} \right)$ в единицах (см·с).

Сплошная линия — расчет. Тренд рассчитан по всему графику $N = 5$ и соответствует КСД $D = 20.5 \text{ мкм}^2/\text{с}$

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ ПОТОКА

Такой же подход может быть применен и к способу измерения скорости направленного движения флюида с использованием той же импульсной последовательности [12, 15].

Рассмотрим, как влияет на сигнал эха движение потока вдоль направления импульсного градиента. Предполагаем, что смещение исследуемого объема вещества за время измерения 2τ мало по сравнению с самим объемом. Скорость потока v , значение проекции постоянного градиента на направление потока g , амплитуда импульсного градиента

в первой половине последовательности $G + \Delta G$, во второй — G . Движение вещества приводит к тому, что фаза переместившихся спинов восстанавливается со смещением:

$$\Delta\varphi = \gamma v \left[\int_{t_1}^{t_1+t_g} (G + \Delta G) t dt + \int_0^{\tau} g t dt + \int_{\tau+t_1}^{\tau+t_1+t_g} G t dt + \int_{\tau}^{2\tau} g t dt \right]. \quad (2)$$

Выполнение преобразований дает результат:

$$\Delta\varphi = \gamma v \left[\Delta G \left(\frac{t_g^2}{2} + t_1 t_g + \tau t_g \right) - G \tau t_g - g \tau^2 \right]. \quad (3)$$

Таким образом, скорость потока может быть вычислена по смещению фазы сигнала спинового эха при действии ИГМП относительно фазы при выключенном градиенте:

$$v = \frac{\Delta\varphi - \Delta\varphi_0}{\gamma \left[\Delta G \left(\frac{t_g^2}{2} + t_1 t_g + \tau t_g \right) - G \tau t_g \right]}. \quad (4)$$

Наличие разницы амплитуд двух градиентных импульсов ΔG приводит к погрешности в вычислении скорости. Использование вышеописанной последовательности предварительных градиентных импульсов может уменьшить ΔG и повысить точность определения скорости.

Во многих методиках получения изображений в магнитно-резонансной томографии (МРТ) также требуется точность и повторяемость амплитуд градиентных импульсов для обеспечения качества изображений. В этом случае нужно перед первым радиочастотным импульсом подать несколько циклов градиентных импульсов, повторяющих их последовательность в активном интервале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение описанной методики позволяет повысить точность, расширить диапазон измеряемых параметров методом ЯМР с использованием ИГМП и повысить качество получаемых изображений МРТ без многовариантной коррекции амплитуд градиентных импульсов и применения дорогостоящих компонент и сложных схем в формирователе градиентных импульсов. При этом обычно не требуется какой-либо доработки аппаратной части приборов, а только усовершенствование программного обеспечения.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания "Развитие физических принципов квантовых оптических и спиновых технологий, спинтроники сверхпроводящих и магнитных топологических систем", номер регистрации в ЕГИСУ 122011800133-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Неронов Ю.И., Иванов В.К.* Способ исследования диффузии атомов гадолиния в воде с помощью ЯМР-томографа // Научное приборостроение. 2006. Т. 16, № 2. С. 101–104. URL: <http://iairas.ru/mag/2006/abst2.php#abst11>
2. *Вечерухин Н.М., Мельников А.В.* Датчики ядерного магнитного резонанса как преобразователи скорости движения жидкости в частоту // Научное приборостроение. 2007. Т. 12, № 2. С. 39–47. URL: <http://iairas.ru/mag/2007/abst2.php#abst4>
3. *Марусина М.Я., Неронов Ю.И.* Метод определения времени релаксации протонов моторного масла и возможности его практического использования // Научное приборостроение. 2010. Т. 20, № 2. С. 37–41. URL: <http://iairas.ru/mag/2010/abst2.php#abst4>
4. *Takekawa R., Kawamura J.* Measurement of the diffusion of multiple nuclei in restricted spaces by pulsed field gradient NMR // Journal of Magnetic Resonance. 2021. Vol. 326. Art. 106958. DOI: 10.1016/j.jmr.2021.106958
5. *Dvoyashkin N.K., Skirda V.D., Maklavov A.I. et al.* Peculiarities of self-diffusion of alkane molecules in kaolinite // Apl. Magn. Resonance. 1991. Vol. 2, iss. 1. Art. 83. DOI: 10.1007/BF03166269
6. *Васина Е.Н., Скирда В.Д., Волков В.И.* Самодиффузия в регулярных пористых системах методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Учебное пособие. Казань: КГУ, 2000. 50 с.
7. *Blum F.D., Pickup S., Waggoner R.A.* NMR measurements of solvent self-diffusion coefficients in polymer solutions // ResearchGate. 1989. URL: https://www.researchgate.net/publication/235174154_NMR_Measurements_of_Solvent_Self-Diffusion_Coefficients_in_Polymer_Solutions
8. *Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: КГУ, 1987. 220 с.
9. *Несмелова И.В., Федотов В.Д.* Самодиффузия молекул миоглобина и воды в растворах // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1997. Т. 39. С. 521–526.
10. *Viel S., Ziarelli F., et al.* Pulsed field gradient magic angle spinning NMR self-diffusion measurements in liquids // Journal of Magnetic Resonance. 2008. Vol. 190, iss. 1. P. 113–123. DOI: 10.1016/j.jmr.2007.10.010
11. *Kiraly P., Swan I., Morris G.A.* Improving accuracy in DOSY and diffusion measurements using triaxial field gradients // Journal of Magnetic Resonance. 2016. Vol. 270. P. 24–30. DOI: 10.1016/j.jmr.2016.06.011

12. *Stejskal E.O., Tanner J.E.* Spin diffusion measurements: spin echoes in presence of a time-dependent field gradient // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 42, no. 1. P. 288–292. DOI: 10.1063/1.1695690
13. *Анисимов А.В.* Способ измерения диффузии адсорбированных молекул жидкости. Авт. свид. СССР № 649996, 28.02.1979.
14. *Асланян А.М., Давыдов Д.А., Одиванов В.Л.* Импульсная последовательность для измерения параметров самодиффузии методом ядерного магнитного резонанса. Патент РФ № 2517762, 12.09.2012.
15. *Скирда В.Д.* Методы измерения потоков жидкости в ЯМР. Методическое пособие. Ч. 1. Казань: КГУ, 2014. 25 с.

**Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр
РАН, г. Казань**

Контакты: *Одиванов Владимир Леонидович,*
odivanov@mail.ru

Материал поступил в редакцию 11.04.2023

IMPROVEMENT OF NMR TECHNIQUES TO INCREASE ACCURACY OF THE MEASUREMENTS OF SELF-DIFFUSION AND FLUID MOTION

V. L. Odivanov, Ya. V. Fattakhov

Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia

A method is described for reducing the effect of non-identical gradient pulses on the accuracy of NMR measuring the diffusion parameters of a sample and fluid flow rate using a series of several gradient pulses before the first radio frequency pulse, due to which a dynamic equilibrium is established in the measuring system, as a result of which the impact of gradient impulses levels out. This leads to increased accuracy and extended measurement range.

Keywords: NMR, magnetic field pulse gradient, self-diffusion, flow speed, magnetic-resonance imaging

INTRODUCTION

Nuclear magnetic resonance techniques are the most informative ways to study the properties and states of physical objects. To study the molecular structure, high-resolution installations are used to distinguish the characteristics of atoms located in different positions by their spectral lines. The macroscopic spatial distribution of object properties is investigated using magnetic resonance imaging technologies. Among the publications, one can note a method for studying diffusion using MRI [1]. The integral characteristics of substances (mainly liquids) and their states, for example, the flow rate [2], relaxation time [3], can be determined using inexpensive NMR relaxometers or specialized instruments.

Measurements of the self-diffusion parameters of various substances in their free state and inside heterogeneous structures make it possible to obtain information about both the properties of the substance and the parameters of the structure. Recent publications include studies of limited self-diffusion in porous media [4–6], solutions and melts of polymers [7, 8], biological systems [9], and improvements in measurement methods [10, 11].

As noted above, in many cases, for research or technological measurements, inexpensive NMR relaxometers, specialized measuring instruments, and magnetic resonance tomographs are used, which make it possible to obtain relaxation and diffusion parameters of the samples under study, as well as to measure the directed fluid flow rate. To implement the functions of measuring self-diffusion parameters and flow

rate, relaxometers and other devices are equipped with a pulsed field gradient (PFG) module.

This article proposes a method for improving the accuracy and extending the range of NMR measurements of diffusion parameters and the fluid rate using PFG.

INSTRUMENTATION AND SAMPLES

The measurements were carried out on a relaxometer of our own manufacture with a permanent magnet and a proton resonance frequency of about 19 MHz (0.45 T). The relaxometer includes a programmable sequence generator unit that allows you to implement almost any pulse program — intervals with a duration setting accuracy of 0.1 μs — within the available memory volume (16 K). The transmitter provides a 180° pulse duration of 16 μs . A record of quadrature signals is provided with a period of points from 0.1 up to 6553.6 μs , ADC bit depth is 12 bits. The impulse gradient module in this study provided the gradient impulse amplitude G up to 94 Gs/cm. The sample diameter is up to 5 mm. Model substances were used for measurements: a solution of copper sulfate in water with a concentration of 0.3% as a reference sample and vacuum oil as a sample with a high viscosity and a low self-diffusion coefficient.

METHOD FOR MEASURING SELF-DIFFUSIONS PARAMETERS

Let's consider the most common method for determining the self-diffusion coefficient (SDC) with PFG. The diffusion decay measurement is carried out using the pulse sequence [12], the cycle time diagram of which is shown in Fig. 1.

Fig. 1. Timing diagram of the NMR pulse sequence cycle for measuring diffusion decay. Black colour indicates 90° and 180° radio frequency pulses, gray colour — gradient ones. Symbols used: t_d — diffusion time, t_g — duration of gradient pulses. The amplitude of the echo signal is averaged over time w

This method uses two gradient pulses of the same amplitude and duration with an inverting RF pulse between them. The first pulse dephases the spins in the sample depending on their location along the gradient axis, while the second pulse returns them to their original phase. The movement of spins due to self-diffusion in the interval between pulses leads to the fact that some of the spins do not completely restore their phase after the second pulse, due to which the echo amplitude decreases. The echo amplitude is cal-

culated using the formula

$$A(g) = A(0) \exp \left[-\gamma^2 t_g^2 G^2 \left(t_d - \frac{t_g}{3} \right) D \right], \quad (1)$$

where $A(g)$ is the echo amplitude at gradient amplitude equal to G ; $A(0)$ is its amplitude at zero gradient amplitude; γ is the gyromagnetic ratio; t_g is the duration of gradient pulses; t_d is the diffusion time interval; D is the self-diffusion coefficient, which is measured in the SI system in units of m^2/s , its value for water at room temperature is $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ($2500 \mu\text{m}^2/\text{s}$).

The relative decrease in echo amplitude in the presence of PFG is called diffusion decay (DD), and the dependence of the logarithm of the echo signal amplitude on the effective parameter

$X = \gamma^2 t_g^2 G^2 \left(t_d - \frac{t_g}{3} \right)$ is called diffusion attenuation

(DA). For various tasks, in particular in the study of limited self-diffusion, in a sequence cycle, the diffusion interval and the duration of the gradient pulses can also change. In the case of free diffusion of a single-component substance, the DA graph should be linear, and the SDC is determined from the slope of the graph. Fig. 2 shows the DA for the CuSO_4 in the water test solution.

Fig. 2. Diffusion attenuation for a CuSO_4 sample in water, measured with pulse sequence parameters: duration of gradient pulses $t_g = 1 \text{ ms}$, diffusion time $t_d = 5 \text{ ms}$ (dashed line). The vertical axis is the echo amplitude in relative units (logarithmic scale); horizontal axis — parameter in units (cm·s). The solid line is the calculation. The trend is plotted for $\text{SDC} = 2700 \mu\text{m}^2/\text{s}$

PROBLEM STATEMENT

The disadvantage of the method is its high sensitivity to the non-identity of gradient pulses, which leads to incomplete restoration of the spin phase under the action of the second pulse. Measurement of DA of low-viscosity samples (SDC value $> 1000 \mu\text{m}^2/\text{s}$) is not a problem, especially if relaxation time T_2 is not very short (more than 10–20 ms). DA graphs are linear over a wide range of amplitudes, so the measured SDC values are quite accurate. At low SDC values (less than a few hundred $\mu\text{m}^2/\text{s}$), it is much more difficult to measure DA, especially in the presence of short-time components of relaxation decline. This is due to the fact that large amplitudes and durations of

gradient pulses or a larger diffusion interval, the choice of which, in turn, is limited by the relaxation time of the sample and the heterogeneity of the main field, are required to obtain diffusion attenuation in a sufficient parameter range. When using such parameters of the pulse sequence for a sample of vacuum oil with low SDC, a diffusion attenuation with distortion was obtained (Fig. 3, graph N = 0).

Fig. 3. Diffusion attenuations for the vacuum oil sample measured with pulse sequence parameters: $t_g = 4$ ms, $t_d = 10$ ms without a preliminary gradient pulse (N = 0) and with one preliminary gradient pulse (N = 1). Vertically, the axis is the echo amplitude in relative units (logarithmic scale); the horizontal axis — parameter $X = \gamma^2 t_g^2 G^2 \left(t_d - \frac{t_g}{3} \right)$, in units (cm · s). The solid line is the calculation. The trend is calculated from the initial section of diffusion decline with N = 1 and corresponds to the SDC $D = 23.5 \mu\text{m}^2/\text{s}$

Such distortions can be associated with the non-identity of the action of two gradient pulses, as a result of which there is no complete restoration of the phase. There may be several reasons for non-identity:

1. With an increase in the product of the gradient amplitude and the pulse duration, the heating of the reference resistor in the gradient coil current stabilization circuit increases, which leads to an increase in its resistance, which manifests itself in a decrease in the amplitude of the second pulse.
2. The field of gradient coils affects the ferromagnetic pole pieces of the magnetic system of the installation, the parameters of which have their own relaxation properties and hysteresis, which can also lead to non-identical pulses.
3. Under the action of gradient pulses in the structural elements of the installation, Foucault currents arise, which may not completely fade until the next impulse.

Attempts to reduce the influence of these factors were made in the invention [13] and led to an improvement in the measurement results, but full compensation was not given.

An analysis of the causes of shortcomings makes it possible to offer a solution to the problem.

DECISION AND RESULT

In this paper, a method is proposed to overcome the non-identity of gradient pulses by repeating their sequence until the excitation RF pulse is applied with the same period and intervals. These pulses cannot

unbalance the unexcited spin system, but at the same time, dynamic equilibrium is established in the PFG formation scheme and other elements, as a result of which two pulses in the active part of the sequence become close to identity. Fig. 4 shows the timing diagram of the pulse sequence for measuring the DD with two preliminary gradient pulses.

Fig. 4. Timing diagram of the pulse sequence cycle for diffusion decay measurement with two preliminary gradient pulses. Black colour indicates 90° and 180° radio-frequency pulses, gray colour — gradient ones. Symbols used: t_d — diffusion time, t_g — duration of gradient pulses

Fig. 3 also shows the diffusion attenuation for the same sample of vacuum oil with one preliminary pulse (N = 1), and in Fig. 5 — with the number of preliminary pulses 2 and 5. Furthermore, Fig. 5 shows the diffusion attenuation trend for the SDC value of $20.5 \mu\text{m}^2/\text{s}$, obtained by the least squares method for the entire attenuation N = 5, while in Fig. 3 the trend can be calculated only for the initial attenuation region N = 1, the calculation error reaches 15%.

Fig. 5. Diffusion attenuations for vacuum oil sample measured on pulse sequences with various numbers of preliminary gradient pulses N = 2 and N = 5. Vertically, the axis is the echo amplitude in relative units (logarithmic scale), horizontally, the axis is the parameter $X = \gamma^2 t_g^2 G^2 \left(t_d - \frac{t_g}{3} \right)$ in units (cm · s). The solid line is the calculation. The trend is calculated according to the entire graph N = 5 and corresponds to the SDC $D = 20.5 \mu\text{m}^2/\text{s}$

Thus, the application of the proposed method allows one to significantly improve the accuracy of measuring the SDC and examine the diffusion characteristics of the substance over a wider range of parameters. The method is protected by a patent from the Russian Federation [14].

FLOW RATE MEASUREMENT METHOD

This approach can be applied to a method of measuring the directed fluid motion rate using the same pulse sequence [12, 15].

Consider how the flow motion along the direction of the impulse gradient affects the echo signal. We assume that the displacement of the studied volume of the substance during measurement time 2τ is small compared to the volume itself. Flow rate v , value of constant gradient projection on flow direction is g ,

amplitude of pulse gradient in the first half of the sequence is $G + \Delta G$, in the second — G . The movement of the substance leads to the fact that the phase of the moved spins is restored with displacement:

$$\Delta\varphi = \gamma v \left[\int_{t_1}^{t_1+t_g} (G + \Delta G) t dt + \int_0^{\tau} g t dt + \int_{\tau+t_1}^{\tau+t_1+t_g} G t dt + \int_{\tau}^{2\tau} g t dt \right]. \quad (2)$$

Performing transformations gives the result:

$$\Delta\varphi = \gamma v \left[\Delta G \left(\frac{t_g^2}{2} + t_1 t_g + \tau t_g \right) - G \tau t_g - g \tau^2 \right]. \quad (3)$$

Thus, the flow rate can be calculated by shifting the phase of the spin echo signal under the action of the PFG relative to the phase with the gradient turned off:

$$v = \frac{\Delta\varphi - \Delta\varphi_0}{\gamma \left[\Delta G \left(\frac{t_g^2}{2} + t_1 t_g + \tau t_g \right) - G \tau t_g \right]}. \quad (4)$$

The presence of a difference in the amplitudes of the two gradient pulses ΔG leads to an error in the speed calculation. The use of the above-described sequence of priming gradient pulses can reduce ΔG and improve rate detection accuracy.

Many magnetic resonance imaging (MRI) techniques also require the accuracy and repeatability of gradient pulse amplitudes to ensure image quality. In this case, before the first RF pulse, several cycles of gradient pulses must be applied, repeating their sequence in the active interval.

CONCLUSION

The application of the described method allows to increase accuracy, expand the range of parameters measured with NMR using PFG, and improve the quality of obtained MRI images without multivariate correction of the amplitude of gradient pulse amplitudes or the use of expensive components and complex circuits in the gradient pulse generator. No modification of the hardware of the devices is required, but only the improvement of the software.

REFERENCES

1. Neronov Yu.I., Ivanov V.K. [A method to study diffusion of gadolinium atoms in water by means of a nuclear magnetic resonance tomograph]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2006, vol. 16, no. 2, pp. 101–104. URL: <http://iairas.ru/mag/2006/abst2.php#abst11> (In Russ.).
2. Vecherukhin N.M., Melnikov A.V. [Nuclear magnetic resonance sensors as fluid velocity / frequency converters]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2007, vol. 12, no. 2, pp. 39–47. URL: <http://iairas.ru/mag/2007/abst2.php#abst4> (In Russ.).
3. Marusina M.Ya., Neronov Yu.I. [Method for the definition of motor oil proton time relaxation and possibilities of its practical use]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2010, vol. 20, no. 2, pp. 37–41. URL: <http://iairas.ru/mag/2010/abst2.php#abst4> (In Russ.).
4. Takekawa R., Kawamura J. Measurement of the diffusion of multiple nuclei in restricted spaces by pulsed field gradient NMR. *Journal of Magnetic Resonance*, 2021, vol. 326, art. 106958. DOI: 10.1016/j.jmr.2021.106958
5. Dvoyashkin N.K., Skirda V.D., Maklakov A.I. et al. Peculiarities of self-diffusion of alkane molecules in kaolinite. *Apl. Magn. Resonance*, 1991, vol. 2, iss. 1, art. 83. DOI: 10.1007/BF03166269
6. Vasina E.N., Skirda V.D., Volkov V.I. *Samodiffuziya v regulyarnykh poristyykh sistemakh metodom YAMR s impul'snym gradientom magnitnogo polya. Uchebnoe posobie* [Self-diffusion in regular porous systems by NMR with a pulse gradient of the magnetic field. Tutorial]. Kazan: KGU Publ., 2000. 50 p. (In Russ.).
7. Blum F.D., Pickup S., Waggoner R.A. NMR Measurements of Solvent Self-Diffusion Coefficients in Polymer Solutions. *ResearchGate*. 1989. URL: https://www.researchgate.net/publication/235174154_NMR_Measurements_of_Solvent_Self-Diffusion_Coefficients_in_Polymer_Solutions
8. Maklakov A.I., Skirda V.D., Fatkullin N.F. *Samodiffuziya v rastvorakh i rasplavakh polimerov* [Self-diffusion in polymer solutions and melts]. Kazan, KGU Publ., 1987. 220 p. (In Russ.).
9. Nesmelova I.V., Fedotov V.D. [Self-diffusion of myoglobin and water molecules in solutions]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [Polymer Science, Series A], 1997, vol. 39, no. 3, pp. 525–526. (In Russ.).
10. Viel S., Ziarelli F., et al. Pulsed field gradient magic angle spinning NMR self-diffusion measurements in liquids. *Journal of Magnetic Resonance*, 2008, vol. 190, iss. 1, pp. 113–123. DOI: 10.1016/j.jmr.2007.10.010
11. Kiraly P., Swan I., Morris G.A. Improving accuracy in DOSY and diffusion measurements using triaxial field gradients. *Journal of Magnetic Resonance*, 2016, vol. 270, pp. 24–30. DOI: 10.1016/j.jmr.2016.06.011
12. Stejskal E.O., Tanner J.E. Spin Diffusion Measurements: Spin echoes in presence of a time-dependent field gradient. *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, no. 1, pp. 288–292. DOI: 10.1063/1.1695690
13. Anisimov A.V. Sposob izmereniya diffuzii adsorbirovannykh molekul zhidkosti. Avt. svid. SSSR no. 649996. [Author's Certificate of the USSR: a method for measuring diffusion of adsorbed liquid molecules]. Prioritet 28.02.1979. (In Russ.).
14. Aslanyan A.M., Davydov D.A., Odivanov V.L. Impul'snaya posledovatel'nost' dlya izmereniya parametrov samodiffuzii metodom yadernogo magnitnogo rezonansa.

Patent RF no. 2517762. [Patent for the pulse sequence for measurement of self-diffusion parameters by nuclear magnetic resonance method]. Prioritet 12.09.2012. (In measurement of self-diffusion parameters by nuclear magnetic resonance method]. Prioritet 12.09.2012. (In Russ.).

15. Skirda V.D. *Metody izmereniya potokov zhidkosti v YAMR. Metodicheskoe posobie. Ch. 1* [Methods for measuring fluid flows in NMR. Methodological manual. Part 1. Kazan, KGU Publ., 2014. 25 p. (In Russ.).

Contacts: *Odivanov Vladimir Leonidovich*,
odivanov@mail.ru

Article received by the editorial office on 11.04.2023