

6
А-7

АКАДЕМИЯ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР
ОТДЕЛЕНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

А. Л. СКРИПКО

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА ПРОТОНОВ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ВЛАЖНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Автореферат

диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Фрунзе 1963

Академия наук Киргизской ССР

Объединенный Ученый Совет отделения естественных и технических наук г. Фрунзе, ул. Пушкина, 78 тел.

№

« »

1963 г.

Объединенный Ученый Совет отделения естественных и технических наук Академии наук Киргизской ССР направляет Вам автореферат диссертации тов. СКРИПКО А. Л. на тему «Использование магнитного резонанса протонов для определения влажности твердых тел», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук. Публичная защита диссертации намечена на июнь месяц 1963 г. Точная дата защиты будет своевременно опубликована в газетах «Советская Киргизия» и «Советтик Кыргызстан».

Просим прислать Ваш отзыв по данной работе и принять участие в ее обсуждении на защите.

Ученый секретарь Совета

М. КЫДЫНОВ.

АКАДЕМИЯ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР
ОТДЕЛЕНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

А. Л. СКРИПКО

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПРОТОНОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Автореферат
диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель
профессор В. С. ПАНТЮШИН

Фрунзе 1963

А-7

Диссертация выполнена в Московском ордена Ленина
энергетическом институте

Подписано в печать 3/IV 1963 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Объем 1,25 п. л.
Д — 05351. Заказ 1199/1. Тираж 150 экз.

г. Фрунзе, тип. АН Киргиз. ССР.

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

ВВЕДЕНИЕ

Решение задач, поставленных в Программе КПСС, принятой на XXII съезде партии, требует быстрых темпов развития народного хозяйства, что в современных условиях немыслимо без комплексной автоматизации производства. При разработке методов и технических средств автоматизации большое внимание уделяется методам и приборам, предназначенным для контроля технологических процессов. Одним из новых и весьма перспективных направлений в области аналитического приборостроения является разработка приборов, основанных на использовании ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В настоящее время существует реальная возможность создания промышленного образца ЯМР влагомера, обладающего такими ценными свойствами как быстрдействие, широкая номенклатура исследуемых веществ и высокая точность измерений. Известно, что между числом ядер, содержащихся в пробе, и интенсивностью создаваемых ими ЯМР сигналов существует функциональная зависимость. Таким образом, измерение влажности методом ЯМР можно свести к определению интенсивности сигналов, создаваемых протонами воды. Благодаря сравнительно большому значению этих сигналов они могут быть измерены с помощью достаточно простых схем, пригодных для использования в производственных условиях. Из опубликованных за последние годы в зарубежной периодической печати сообщений следует, что выпускаемые рядом фирм универсальные ЯМР спектрометры могут быть использованы не только для различного рода фундаментальных исследований, но также и для определения влажности. Однако, так как универсальный ЯМР спектрометр является дорогостоящей и сложной установкой, требующей к тому же квалифицированного обслуживания, он не может получить массового распространения в производственных условиях. Гораздо целесообразнее для решения таких часто встречающихся задач, как определение влажности, выпускать специализированный при-

бор, выгодно отличающийся от универсального ЯМР спектро-скопа простотой конструкции, невысокой стоимостью и лег-костью обслуживания. Только в этом случае он сможет ус-пешно конкурировать с существующими в настоящее время производственными влагомерами других типов. Актуальность подобной разработки оправдана тем, что среди существующих промышленных способов определения влажности нет таких, которые одновременно обеспечивали бы широкую номенкла-туру исследуемых веществ, высокую точность измерений и пригодность для автоматизации процессов сушки и увлажнения. Все перечисленные свойства в наиболее полной мере при-сущи методу ЯМР.

Приведенные соображения обусловили направление на-стоящей работы, являющейся попыткой рассмотреть в сово-купности все вопросы, связанные с использованием метода ЯМР для определения влажности твердых тел и с разработ-кой промышленного ЯМР влагомера.

К числу этих вопросов относятся:

- а) сопоставление метода ЯМР с другими методами измере-ния влажности;
- б) описание физических основ метода и исследование гармо-нического состава ЯМР сигналов;
- в) выбор параметров ЯМР сигналов, наиболее подходящих для определения влажности;
- г) разработка теории амплитудного ЯМР преобразователя, составление его статической характеристики и анализ по-грешностей;
- д) выбор блок-схемы ЯМР влагомера и принципиальных схем отдельных блоков из условий легкости обслуживания, а так-же надежности и простоты конструкции;
- е) составление методики измерений, обеспечивающей самую простую последовательность операций при высокой точности получаемых результатов;
- ж) экспериментальная проверка теоретических выводов.

Весь материал диссертации, содержащий наряду с выше-перечисленными основными вопросами также целый ряд вспо-могательных сведений и рекомендаций, сгруппирован в четы-рех главах.

ГЛАВА I

ИЗМЕРЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Почти все встречающиеся нам в повседневной жизни и на производстве материалы содержат некоторое количество воды. Под влиянием внешних факторов их влажность может

изменяться в довольно значительных пределах, причем од-новременно с влажностью изменяются вес, качество, а так-же пригодность к технологической обработке и длительно-му хранению. Таким образом, характеризуя свойства мате-риала, обязательно необходимо указать его влажность. При разработке новых методов и приборов для измерения влаж-ности нельзя забывать, что свойства исследуемых материа-лов зависят не только от количества содержащейся в них влаги, но также и от вида ее связи с сухим веществом. По-следнее обстоятельство в значительной степени определяет характер градуировочных кривых и подчас играет решаю-щее значение при выборе того или иного метода измерений. Относительно рассматриваемого нами метода ЯМР, осу-ществляющего определение влажности по интенсивности сигналов создаваемых протонами воды, следует указать, что он может успешно применяться в случае, когда почти вся содержащаяся в материале вода по своим свойствам не от-личается от свободной, то есть при влажностях начиная от нескольких процентов и выше.

Разрабатывая методику измерений влажности, необходи-мо иметь в виду, что при естественном влагообмене между влажным материалом и окружающей его атмосферой со-стояние гигротермического равновесия устанавливается крайне медленно. В результате этого среднеинтегральная влажность материала обычно не равна влажности в от-дельных его точках, и для получения более точных резуль-татов необходимо либо брать пробы большого объема, либо усреднять результаты, получаемые от нескольких проб, взятых из различных точек исследуемого материала.

Все методы измерения влажности можно разделить на две большие группы. Объединяя в первую из них методы, на основе которых производится полное или частичное пред-варительное разделение влаги и сухого вещества, а затем каким-либо способом измеряется количество одного из этих компонентов, назовем их методами разделения. Ко вто-рой группе будем относить методы, использующие для измерений зависимость между влажностью материала и дру-гими его параметрами и, таким образом, позволяющие из-мерение влажности свести к измерению этих параметров. Эту группу методов будем называть методами преобразова-ния. В соответствии с предложенной классификацией метод ЯМР относится к группе методов преобразования.

При измерении влажности методом ЯМР исследуемое ве-щество помещают в катушку датчика, расположенную между полюсами магнита. Спустя несколько секунд, по истечении

которых ядерная спиновая система приходит в состояние термодинамического равновесия, вещество приобретает способность к избирательному поглощению электромагнитной энергии на частотах, соответствующих наступлению квантовых переходов между энергетическими уровнями ядер. Так как каждому виду ядер при заданном значении индукции постоянного магнитного поля соответствует своя резонансная частота, можно настроить аппаратуру на магнитный резонанс протонов и по интенсивности поглощения электромагнитной энергии судить о влажности образца.

Сопоставляя метод ЯМР с другими методами измерения влажности, следует указать, что он так же, как и нейтронный, реагирует на водородсодержащие компоненты, имеет широкий диапазон измерений, независимость показаний от изменений температуры и концентрации солей и осуществляет измерение без нарушения структуры исследуемого вещества. Дополнительными преимуществами метода ЯМР, выгодно отличающими его от нейтронного, являются абсолютная безопасность измерений, отсутствие наведенной радиоактивности и возможность различать сигналы, создаваемые протонами жидкостей от сигналов, создаваемых протонами твердых компонентов. Кроме того к числу присущих методу ЯМР ценных свойств следует отнести: простоту пробоподготовки, быстроту и точность анализа (время измерений составляет несколько минут, а погрешность такая же, как у метода высушивания), независимость результатов от гранулометрического состава исследуемого вещества и, наконец, возможность бесконтактных измерений на герметизированных пробах. Недостатки метода связаны с высокой стоимостью оборудования и ограничениями в классе исследуемых веществ. Применение метода для вещества, в состав которых, кроме воды, входят другие жидкие водородсодержащие компоненты, встречает затруднения. В силу перечисленных выше особенностей метод ЯМР имеет все основания соперничать с такими признанными методами измерения влажности, как емкостной и метод высушивания.

Из работ, предшествовавших настоящей и также посвященных методу ЯМР, следует указать на ряд статей, опубликованных в американских журналах и содержащих краткое изложение результатов испытаний различных материалов. Опыты проводились на ЯМР спектро스코пах. В основу измерений было положено определение двойной амплитуды производной сигнала абсорбции. Отличительной особенностью реферируемой работы является стремление разработать ряд теоретических положений метода и путем их экспериментальной про-

верки получить исходные данные для конструирования промышленного образца ЯМР влагомера.

Так как период лабораторных испытаний метода по существу уже завершен, следует ожидать, что в ближайшее время начнется серийное производство промышленных ЯМР влагомеров. Работы в этом направлении ведутся в США фирмой Schlumberger well surveying corporation, в Советском Союзе Институтом автоматики Академии наук Киргизской ССР, КБ Цветметавтоматика, НИИ Теплоприбор и Ленинградским технологическим институтом холодильной промышленности.

ГЛАВА II

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ЯМР

Решение уравнений Блоха для случая медленного прохождения резонансной области, характеризуемого неравенством

$a \ll \frac{1}{4\gamma T_2^2}$, позволяет найти выражения для поперечных составляющих вектора ядерной намагниченности.

$$J''_m = J_0 \frac{\gamma H_m T_2}{D + (\gamma T_2 a t)^2}, \quad (1)$$

$$J'_m = \gamma T_2 a t J''_m. \quad (2)$$

Здесь $a = \frac{dH}{dt}$ — скорость изменения магнитного поля;

$$D = 1 + \gamma^2 H_m^2 T_1 T_2,$$

$J_0 = \chi_0 H$ — равновесная ядерная намагниченность. Вращаясь в пространстве, J''_m и J'_m индуктируют в катушке датчика переменные э. д. с., которые и воспринимаются нами, как сигнал абсорбции

$$E_m'' = 4\pi \xi w S \omega J''_m \quad (3)$$

и сигнал дисперсии

$$E_m' = 4\pi \xi w S \omega J'_m. \quad (4)$$

В соотношениях (3) и (4) ξ — коэффициент заполнения. При синусоидальной модуляции магнитного поля

$$a t = H' + H'' \cos \omega t, \quad (5)$$

где H' и H'' — постоянные значения расстройки и амплитуды модуляции.

Подставляя (5) в (1) и (2), получим

$$J_m'' = C \frac{1}{1 + (\alpha + \beta \cos \Omega t)^2}, \quad (6)$$

$$J_m'' = C \sqrt{D} \frac{\alpha + \beta \cos \Omega t}{1 + (\alpha + \beta \cos \Omega t)^2}. \quad (7)$$

Здесь $C = \frac{\gamma H_m T_2 J_c}{D}$ — вспомогательный коэффициент, использованный для сокращения записи,

$$\alpha = \frac{\gamma H' T_2}{\sqrt{D}} \text{ и } \beta = \frac{\gamma H'' T_2}{\sqrt{D}} \text{ — безразмерные относительные величины, характеризующие постоянную расстройку и амплитуду модуляции.}$$

Соотношения (6) и (7) справедливы если не нарушается условие медленного прохождения, то есть $H'' \Omega \ll \frac{1}{4\gamma T_2^2}$

и если частота модуляции меньше полуширины сигнала ($\Omega < \gamma \Delta H_n$).

Представляя сигналы ЯМР в виде ряда Фурье и используя известные приемы, найдем выражения, определяющие первую и вторую гармоники сигналов дисперсии и абсорбции.

$$A_{1m} = \sqrt{2} C \frac{m - \sqrt{pm}}{m \sqrt{p} \sqrt{pm} + np} \quad (8)$$

$$A_{2m} = \frac{C}{\beta^2} \left(4 - \frac{Lm + K\sqrt{pm}}{2\sqrt{2m} \sqrt{p} \sqrt{pm} + np} \right), \quad (9)$$

$$D_{1m} = \frac{2C\sqrt{D}}{\beta} \left[\frac{(\alpha\beta - \alpha^2 - 1)\sqrt{pm} - (\alpha\beta + \alpha^2 + 1)m}{m\sqrt{2} \sqrt{p} \sqrt{pm} + np} + 1 \right], \quad (10)$$

$$D_{2m} = 2C\sqrt{D} \left[\frac{Vm + M\sqrt{pm}}{\sqrt{2m} \sqrt{p} \sqrt{pm} + np} - \frac{2\alpha}{\beta^2} \right], \quad (11)$$

Здесь

$$m = (\alpha - \beta)^2 + 1,$$

$$p = (\alpha + \beta)^2 + 1,$$

$$n = \alpha^2 - \beta^2 + 1,$$

$$L = 8\alpha^2 + 4\beta^2 + 16\alpha\beta + 8,$$

$$K = 8\alpha^2 + 4\beta^2 - 16\alpha\beta + 8,$$

$$M = \alpha - \beta + 2 \frac{\alpha + \beta}{\beta^2} m,$$

$$V = \alpha + \beta + 2 \frac{\alpha - \beta}{\beta^2} p.$$

Анализ полученных соотношений позволяет сделать ряд выводов, существенных для выбора режима работы амплитудных ЯМР приборов и стабилизаторов:

1. Для стабилизации могут быть использованы либо первая гармоника сигнала абсорбции A_{1m} , либо вторая гармоника сигнала дисперсии D_{2m} .
2. Если стабилизацию осуществлять с помощью A_{1m} , то целесообразно выбрать $\beta = 0,707$.
3. Если для стабилизации используется D_{2m} , то оптимальным значением β будет 0,8.
4. Количественные измерения удобнее всего осуществлять либо по величине второй гармоники сигнала абсорбции A_{2m} , либо по величине первой гармоники сигнала дисперсии в момент точной настройки на резонанс, то есть при $\alpha = 0$.
5. При измерениях с помощью A_{2m} желательно выбрать $\beta = 2,45$.
6. Если же для измерений используется D_{1m} , то оптимальным назначением β будет 1,275.
7. В случае, если для измерений используется A_{1m} и благодаря двойной модуляции записывается закон изменения амплитуды первой гармоники, подобно тому, как это осуществляется при дифференциальном прохождении, с той лишь разницей, что форма сигнала нас не интересует, и поэтому амплитуду модуляции можно увеличить, целесообразно выбрать $\beta = 2$.

В основу количественного анализа, осуществляемого методом ЯМР положена зависимость интенсивности резонансного сигнала от числа ядер исследуемого вещества. Она вытекает непосредственно из выражений (3) и (4), которые, если их переписать в удобной для анализа форме, примут следующий вид:

$$U''_{km} = A \omega_1 g(at) \quad (12)$$

$$U'_{km} = \gamma T_2 ta U''_{km} \quad (13)$$

Здесь для сокращения записи использованы следующие обозначения:

$$A = 2\pi^2 \omega S \gamma H^2 \nu_0 Q \quad (14)$$

$$\omega_1 = \gamma H_m \quad (15)$$

$$g(at) = \frac{2T_2}{D + (\gamma T_2 at)^2} \quad (16)$$

Множитель Q введен в предположении, что напряжения $U'_{км}$ и $U''_{км}$ снимают не с зажимов катушки, а с зажимов настроенного резонансного контура. Подставляя значения $\chi_0 = \frac{\mu_1^2 N_0}{3kT}$ $(I+1)$ и $\xi = \frac{V}{V_k}$ легко доказать, что коэффициент A пропорционален числу ядер, находящихся в исследуемом веществе.

$$A = 2\pi w S \omega H Q \frac{\mu_1^2 N}{3kT V_k} (I+1) \quad (17)$$

Используя указанную пропорциональность, можно с помощью ЯМР сигналов решать задачи количественного анализа. Однако следует иметь в виду, что точность получаемых результатов будет зависеть от того, насколько остальные сомножители формул (12), (13) и (14) являются постоянными или контролируемы. К числу первых относятся постоянная Больцмана — k и величины, характеризующие свойства ядра: гиромангнитное отношение — γ , спиновое число — I , проекция магнитного момента — μ_1 , а также аппаратные параметры: число витков катушки датчика — w , ее сечение — S , напряженность постоянного магнитного поля — H и рабочий объем катушки датчика — V_k . К числу сомножителей, изменяющихся в процессе измерения при переходе от одной пробы к другой, следует отнести: времена релаксации — T_1 и T_2 , объем исследуемого вещества — V , температуру — T , напряженность высокочастотного поля — H_m и добротность контура, в состав которого входит катушка датчика — Q . Выбором соответствующей методики можно значительно ослабить, а подчас и устранить влияние перечисленных сомножителей на результаты измерений. В ряде случаев для той же цели применяются различные схемы стабилизации режимов.

Анализ выражений, определяющих такие параметры ЯМР сигналов, как их максимальное значение, интегральная интенсивность, двойная амплитуда производной кривой и, наконец, амплитуды первой и второй гармоник, показывает, что все они зависят от A и, следовательно, могут быть использованы для измерения влажности. Однако в силу схемных и конструктивных соображений, а также, исходя из желания обеспечить наиболее простой способ обработки результатов, предпочтительнее следует отдать второй гармонике сигнала абсорбции.

В качестве датчика ЯМР влагомера используется катушка индуктивности, внутрь которой помещают исследуемое вещество. Если выполняются резонансные условия, то в веществе появляется вращающаяся со скоростью $\omega = \gamma H$ поперечная, составляющая вектора ядерной намагниченности.

Индуктируемую ею э. д. с. в соответствии с теоремой компенсации можно рассматривать как изменение параметров катушки на величину $\Delta Z_{вн}$. Приняв во внимание, что дополнительный магнитный поток определяется

$$\Phi_{\partial m} = 4\pi S \xi (J'_m - jJ''_m) \quad (18)$$

для вносимой индуктивности получим

$$\tilde{L}_{вн} = L' - jL'' = 4\pi \chi L \xi \quad (19)$$

откуда

$$\Delta Z_{вн} = j\omega \tilde{L}_{вн} = \omega L'' + j\omega L' \quad (20)$$

Слагаемое $\omega L''$, обусловленное мнимой частью вносимой индуктивности, можно рассматривать как изменение активного сопротивления катушки

$$r_{вн} = \omega L'' = 4\pi L \omega \chi'' \xi \quad (21)$$

а L' показывает как изменяется индуктивность катушки

$$L_{вн} = L' = 4\pi L \chi' \xi \quad (22)$$

Комплексная магнитная восприимчивость $\tilde{\chi}$, использованная в формуле (19), определяется соотношением

$$\tilde{\chi} = \frac{J'_m - jJ''_m}{2H_m} = \chi' - j\chi'' \quad (23)$$

Взаимосвязь между отдельными параметрами катушки датчика удобно отобразить с помощью векторной диаграммы, из которой следует, что вещественная и мнимая составляющие падения напряжения на вносимом сопротивлении равны по величине и противоположны по фазе соответствующим составляющим э. д. с., индуктированной дополнительным магнитным потоком.

Так как при измерении влажности напряжение на катушке датчика поддерживают на низком уровне, обеспечивая условие $D \approx 1$, то, используя (12) и (13), для комплекса падения напряжения на вносимом сопротивлении, получим

$$\Delta \dot{U}_m = \frac{U_m''_{\max}}{1-jn} \quad (24)$$

где $U_m''_{\max} = 2AQ^{-1}\omega_1 T_2 = \text{const}$
 $n = \gamma T_2 \omega t = \text{var}$

Соотношение (24) является уравнением окружности. Таким образом, можно построить круговую диаграмму и с ее помощью находить вектор $\Delta \dot{U}_m$, соответствующий заданному значению расстройки резонансного режима. Как известно, величина вносимого сопротивления очень незначительна и поэтому для увеличения эффекта параллельно катушке подключают конденсатор и настраивают образовавшийся колебательный контур на частоту, соответствующую наступлению ЯМР. В этом случае тем же самым изменениям параметров катушки датчика будут соответствовать в Q раз большие относительные изменения сопротивления контура.

Чувствительность контура к сигналам абсорбции и дисперсии проще всего определить, воспользовавшись выражением для его проводимости

$$Y_k = \frac{1}{R_{oc}} + j(\omega C - \frac{1}{\omega L}) + \Delta Y_{вн}, \quad (25)$$

где

$$R_{oc} = Q \sqrt{\frac{L}{C}}$$

$$\Delta Y_{вн} = g_{вн} + jb_{вн}$$

Сигнал абсорбции приводит к появлению $g_{вн} = \frac{4\pi\chi''}{\omega L}$, а сиг-

нал дисперсии — к появлению $b_{вн} = \frac{4\pi\chi'}{\omega L}$.

После вычислений получим:

$$S_g = 2g(g^2 + b^2) \frac{3}{2} \quad (26)$$

$$S_b = 2b(g^2 + b^2) \frac{3}{2} \quad (27)$$

Здесь S_g и S_b — чувствительности контура к изменениям активной и реактивной проводимостей.

Анализ соотношений (26) и (27) показывает, что при точной настройке контура его чувствительность к изменению активной проводимости максимальна, а к изменению реактивной проводимости равна нулю, то есть в этом режиме контур может быть использован только для выделения сигнала абсорбции. По мере расстройки контура S_g падает, а S_b возрастает. Начиная с точки $b=g$ S_b превышает S_g , при $b = \frac{g}{\sqrt{2}}$

достигает максимума $S_{g\max} = \frac{4}{3\sqrt{3}g^2}$, а затем умень-

шается. Таким образом, если контур настроен неточно, то сигнал ЯМР становится комплексным и состоит из смеси сигналов абсорбции и дисперсии. Воспользовавшись тем, что с увеличением насыщения сигнал абсорбции падает, а сигнал дисперсии возрастает, можно с помощью рассматриваемого контура, увеличив напряженность высокочастотного поля и работая вблизи точки $b = \frac{g}{\sqrt{2}}$, выделить практически чистый сигнал дисперсии.

Выполненное во II главе всестороннее обсуждение позволило прийти к выводу, что при измерении влажности наиболее подходящим параметром является вторая гармоника сигнала абсорбции, получаемая при $\alpha=0$ и $\beta=2,45$. В этом случае она достигает наибольшего значения и определяется соотношением.

$$A_{2m\max\max} = 0,62A\omega_1 T_2 \cdot D^{-1} \quad (28)$$

которое можно рассматривать в качестве статической характеристики преобразователя. Используя (28), после ряда выкладок и подстановок определим частные методические погрешности. Результаты вычислений представим в виде таблицы, в которой против каждого из параметров указана вызываемая его изменением относительная погрешность.

T	$-T^{-1}\Delta T$
T_1	$-\gamma^2 H_m^2 T_2 D^{-1} \Delta T_1$
T_2	$T_2^{-1} \Delta T_2 - \gamma^2 H_m^2 T_1 D^{-1} \Delta T_2$
H_m	$H_m^{-1} \Delta H_m - 2\gamma^2 H_m T_1 T_2 D^{-1} \Delta H_m$
Q	$Q^{-1} \Delta Q$

Анализ полученных формул, а также общие соображения, вытекающие из физической сущности явления ЯМР, позво-

ляют выработать ряд рекомендаций, способствующих повышению точности измерений. С тем чтобы уменьшить погрешность от изменений температуры, желательно перед началом серии измерений калибровать прибор по стандартной пробе, находящейся в одинаковых температурных условиях с образцами, предназначенными для измерений.

Погрешность, обусловленная непостоянством T_1 , которое, как известно, зависит от концентрации парамагнитных примесей, тем меньше, чем слабее высокочастотное поле H_m .

Для устранения погрешности от изменений T_2 целесообразно обеспечить такие условия, при которых этот параметр станет аппаратным, то есть независимым от свойств образца. С этой целью рабочий объем катушки датчика следует выбрать таким, чтобы в его пределах неоднородности внешнего поля превышали максимально возможные естественные неоднородности локальных магнитных полей исследуемого вещества, и при измерениях все образцы брать одинакового размера.

От погрешности обусловленной изменениями H_m легче всего отстроиться, устранив их причину, то есть обеспечив постоянство высокочастотного поля. Для этого во время измерений либо вручную, сверяясь с показаниями контрольного прибора, либо с помощью автоматической регулировки поддерживают заданное значение напряжения на зажимах катушки датчика.

Переходя к погрешности от изменений Q , отметим, что добротность зависит как от электрических свойств исследуемого вещества, так и от коэффициента заполнения. Таким образом, при смене образцов она может колебаться в определенных пределах, что в свою очередь приводит к колебаниям напряжения на зажимах катушки и к изменениям чувствительности схемы. Следует полагать, что наиболее простым способом поддержания заданного значения напряжения и одновременно чувствительности схемы является подключение параллельно катушке датчика двухполюсника с управляемым отрицательным входным сопротивлением. Наличие указанного двухполюсника позволит после установки очередного образца ручной или автоматической регулировкой величины отрицательного сопротивления восстановить прежнее значение добротности и тем самым устранить погрешности, связанные с ее изменениями.

При выводе частных погрешностей в основу анализа было положено соотношение (28), то есть влияние расстройки резонансного режима и амплитуды модуляции не учитывалось.

Легко доказать, что выбранный выше рабочий режим $\alpha=0$ и $\beta=2,45$) обеспечивает не только наибольшее значение выходного сигнала, но также сводит на нет погрешности от изменения расстройки и амплитуды модуляции. Из изложенной выше сущности метода ЯМР следует, что величина выходного сигнала зависит не непосредственно от влажности исследуемого вещества, а от числа содержащихся в пробе протонов. Таким образом, при определении влажности наряду с определением интенсивности сигнала необходимо взвешивание пробы и вычисление окончательного результата по показаниям двух приборов. Следовательно, метод ЯМР является косвенным методом измерения, и к ранее перечисленным погрешностям необходимо прибавить еще погрешность, допускаемую при определении массы пробы. К счастью, даже при работе с техническими весами указанная погрешность очень мала.

В основу предыдущих рассуждений положено предположение, что в исследуемом веществе, кроме воды, нет других протонсодержащих компонентов. Однако во встречающихся на практике случаях это предположение чаще всего не оправдывается, и возникает необходимость каким-либо образом отделить сигналы, создаваемые протонами, входящими в состав воды, от сигналов, создаваемых остальными протонами.

Для разделения сигналов можно использовать то обстоятельство, что сигнал от протонов, входящих в состав твердых компонентов, намного шире сигнала, создаваемого протонами, входящими в состав жидкостей. Это позволяет подобрать амплитуду модуляции так, чтобы огибающая напряжения на выходе преобразователя не зависела от интенсивности широкого сигнала. Если же в составе исследуемого вещества содержатся несколько протонсодержащих жидкостей, то разделение сигналов можно осуществить либо выбором соответствующей температуры образца, либо производя замеры при различных значениях высокочастотного поля, добиваясь в первом случае изменения ширины, а во втором случае насыщения одного из сигналов.

Отметим в заключение, что точность определения влажности зависит не только от рассмотренных выше методических погрешностей ЯМР преобразователя, но также и от свойств измерительной цепи, в которую он включен. Общими требованиями, предъявляемыми к измерительной цепи, являются высокая чувствительность к вносимым сопротивлениям и низкий уровень собственных шумов. В самом общем виде для измерительной цепи с ЯМР преобразователем отношение напряжения сигнала к напряжению шума можно вычислить с помощью соотношения.

$$\frac{U_c}{U_{ш}} = \frac{\xi \chi_0 H_m T_2}{4} \left(\frac{\pi Q \omega^3 V_k}{k T \Delta F} \right)^{1/2} \quad (29)$$

Анализ (29) показывает, что для увеличения отношения сигнал—шум необходимо:

- а) по возможности увеличивать резонансную частоту и соответственно—напряженность постоянного магнитного поля установки,
- б) использовать для выделения сигналов контур высокой добротности,
- в) выбрать измерительную цепь, обладающую узкой полосой пропускания ΔF и малым значением коэффициента шума—III.

ГЛАВА IV

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА МЕТОДА ЯМР

Для проведения опытов была собрана универсальная установка, являющаяся по существу ЯМР спектроскопом низкого разрешения. Она позволяла производить запись и измерение первой и второй гармоник ЯМР сигналов.

Специфическое назначение, а также исследовательский характер работы наложили определенный отпечаток на конструкцию и технические данные описываемой установки.

Так как при измерении влажности приходится иметь дело с образцами сравнительно большого объема, катушки датчика были сделаны сменными, и при некоторых опытах их рабочий объем достигал 6 см^3 . В соответствии с этим установка обладала низкой разрешающей способностью. Вначале опыты проводились в сравнительно однородном поле большого магнита, обладающего в центральной области индукцией 2600 гс и град В

порядка $20 \frac{\text{мгс}}{\text{см}}$. Затем, стремясь приблизить условия эксперимента к реальным условиям работы ЯМР влагомера, для опытов был приспособлен малый магнит, поле которого в центральной области обладало индукцией $B=3200 \text{ гс}$ при град В порядка $300 \frac{\text{мгс}}{\text{см}}$.

Целью исследования наряду с разработкой методики измерений является также выбор оптимальных параметров и схем отдельных блоков, поэтому установка была выполнена в виде макета, позволявшего в процессе работы легко осуществлять замену одних узлов другими. При первых опытах в качестве детектора ЯМР сигналов были использованы автодинные

схемы. Однако вскоре было обнаружено, что применительно к ЯМР влагомерам они обладают рядом недостатков. Перечислим только основные:

1. Для получения оптимальных условий выделения сигнала ЯМР детекторы должны работать при малых значениях напряжения на контуре. У автодинов это режим близкий к срыву генерации, и поэтому они работают очень неустойчиво.
2. Замена образцов приводит к уходу частоты автогенератора, и перед каждым измерением ее приходится подстраивать.
3. Замена образцов приводит не только к изменению частоты, но также к изменению напряжения на контуре и чувствительности схемы. В силу этого появляются дополнительные погрешности и нелинейности.

Исходя из приведенных выше соображений, для последующих опытов был использован амплитудный мост. В качестве двухполюсника с отрицательным входным сопротивлением, предназначенного для восстановления добротности рабочего контура, был использован регенеративный каскад, выполненный по схеме генератора с катодной связью. Величина отрицательного сопротивления регулировалась смещением на сетке правой лампы.

Так как в основу измерений влажности было решено положить вторую гармонику сигнала абсорбции, а контроль точности настройки резонансного режима осуществлять по первой гармонике того же сигнала, то низкочастотная часть установки была выполнена в виде двух самостоятельных каналов. Один из них был настроен на выделение первой гармоники, а другой на выделение второй гармоники. Каждый из каналов состоял из узкополосного усилителя и синхронного детектора. В цепи опорного напряжения синхронного детектора, настроенного на выделение второй гармоники, был предусмотрен удвоитель частоты. В процессе наладки, а также в ходе измерений чувствительность всей установки проверялась с помощью специального калибратора.

Измерения влажности, выполненные на установке, проводились в соответствии с методикой, разработанной применительно к ЯМР влагомеру. К числу основных положений этой методики относятся следующие:

1. Все образцы должны иметь одинаковый объем и при измерениях фиксироваться в центральной части катушки датчика.
2. Перед началом серии измерений необходимо установить на катушке датчика заданное значение напряжения и прокалибровать аппаратуру по стандартной пробе.
3. После замены образца, перед началом очередных измерений с помощью управляемого регенеративного каскада необ-

ходимо восстановить прежнее значение добротности и соответственно напряжения на контуре.

4. В момент отсчета показаний необходимо убедиться в точности настройки резонансного режима. Для этого служит нулевой прибор, подключенный на выходе канала первой гармоники.

5. Величина полученного сигнала пересчитывается на единицу массы исследуемого вещества, а затем по градуировочной кривой определяется влажность.

6. В ходе измерений следует периодически проверять амплитуду модуляции и чувствительность аппаратуры. Для этого в схеме должен быть предусмотрен прибор, измеряющий ток модуляционных катушек и калибратор.

В процессе наладочных работ, предшествовавших использованию установки в качестве ЯМР влагомера, на ней был проведен ряд экспериментов с целью проверки результатов, полученных при теоретических исследованиях. Заслуживают упоминания опыты по выбору оптимальной амплитуды модуляции. Они подтвердили справедливость изложенных выше рекомендаций. Кроме того, на серии специально приготовленных образцов угольной шихты увлажненных растворами сульфата меди разной концентрации, были проведены опыты, подтвердившие, что при работе с малыми значениями высокочастотного поля погрешность от изменений спин-решеточного времени релаксации значительно уменьшается. Ряд опытов был посвящен сопоставлению результатов, получаемых при определении влажности одних и тех же герметизированных образцов по амплитуде второй гармоники и по двойной амплитуде производной сигнала абсорбции. Как и предполагалось при теоретическом рассмотрении, получено полное соответствие градуировочных кривых. По окончании этих экспериментов установка была использована в качестве макета ЯМР влагомера. Измерения проводились по амплитуде второй гармоники в соответствии с изложенной выше методикой. Большое количество замеров, выполненных как на искусственно приготовленных, так и на случайно отобранных образцах угольной шихты и зерна, позволяет утверждать, что при наиболее часто встречающихся значениях влажности, лежащих в диапазоне от 5 до 25%, погрешность измерения не превышает 0,5% абсолютных. Следует отметить, что указанная погрешность распространяется и на наиболее тяжелые условия опыта, когда в случае угольной шихты используются образцы, увлажненные растворами сульфата меди, а в случае зерна сопоставляются результаты замеров, полученных до и после размола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Так как принцип работы ЯМР влагомера ничем не отличается от принципа работы других амплитудных ЯМР приборов, то разработанные в диссертации схемы, методика измерений и теория ЯМР преобразователя могут быть использованы также при решении задач, связанных с конструированием различного рода производственных приборов, в частности, ЯМР концентратомеров и расходомеров. Отметим, что основные положения диссертации были использованы при разработке опытного образца ЯМР влагомера в Институте автоматизации АН Киргизской ССР. Эксперименты по моделированию условий стабилизации резонансного режима, выполненные в ходе работы, привели к созданию автоматического резонансного прибора [5, 10].

Теоретические положения и экспериментальные данные, представленные в работе, позволяют сделать следующие выводы:

1. При измерении влажности метод ЯМР по сравнению с другими методами обладает рядом существенных преимуществ, среди них: быстрота анализа, высокая точность, универсальность и возможность использования для целей автоматизации.

2. Если положить в основу измерений, как это предлагается в работе, вторую гармонику сигнала абсорбции, а контроль точности настройки резонансного режима осуществлять по первой гармонике того же сигнала, то можно создать сравнительно простой промышленный ЯМР влагомер.

3. Полученные при теоретическом рассмотрении гармонического состава ЯМР сигналов рекомендации, как это подтвердил эксперимент, могут быть с успехом использованы для выбора оптимального режима работы ЯМР влагомера.

4. Формулы, выведенные при рассмотрении статической характеристики амплитудного ЯМР преобразователя, позволяют вычислить частые методические погрешности и кроме того они могут быть полезны при разработке способов, обеспечивающих повышение точности измерений.

5. Для уменьшения погрешности от изменений спин-спинового времени релаксации целесообразно работать с образцами, объем которых выбран так, чтобы аппаратурная неоднородность поля была больше максимально возможной для данного вещества естественной полуширины абсорбционного сигнала.

6. С тем чтобы обеспечить постоянство коэффициента

формы сигнала, объем образцов и их положение в магнитном поле должны быть постоянными.

7. Для уменьшения погрешности от изменения электрических свойств пробы необходимо во время измерений с помощью специального регенеративного каскада поддерживать постоянство добротности рабочего контура.

8. Векторная и круговая диаграммы, построенные при рассмотрении теории амплитудного ЯМР преобразователя, позволяют очень наглядно исследовать взаимосвязь, существующую между отдельными параметрами катушки датчика и величиной расстройки.

9. Применительно к ЯМР влагомерам наиболее подходящими следует считать линейные детекторы ЯМР сигналов.

10. Результаты экспериментов, выполненных на макете ЯМР влагомера показывают состоятельность идей, положенных в основу его работы.

Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Скрипко А. Л. Измерение влажности на основе магнитного резонанса протонов, ч. I, Автоматизация химических производств, 1, 14, 1961.
2. Скрипко А. Л. Измерение влажности на основе магнитного резонанса протонов, ч. II, Автоматизация химических производств, 3, 13, 1961.
3. Скрипко А. Л. ЯМР — спектроскоп низкого разрешения, Автоматизация химических производств, 4, 20, 1961.
4. Шумиловский Н. Н., Скрипко А. Л. Физические основы амплитудных ЯМР приборов, Известия АН Киргизской ССР, серия естественных и технических наук, IV, 8, 5, 1962.
5. Скрипко А. Л. Способ автоматической настройки резонансных контуров и устройство для его осуществления. Авторское свидетельство 145902 от 26 декабря 1960.
6. Белых Л. Г., Куролени О. А., Скрипко А. Л. Измерение влажности угольной шихты методом ядерного магнитного резонанса, Заводская лаборатория, 2, 168, 1963.
7. Шумиловский Н. Н., Скрипко А. Л. Уменьшение погрешностей при измерениях, основанных на определении интенсивности сигналов ядерного магнитного резонанса, Известия АН Киргизской ССР, серия естественных и технических наук (в печати).
8. Скрипко А. Л., Король В. С. Использование мостовых схем в ядерных магнитно-резонансных влагомерах, Известия АН Киргизской ССР, серия естественных и технических наук (в печати).
9. Скрипко А. Л., Король В. С. Гармонический состав ЯМР сигналов. Известия АН Киргизской ССР, серия естественных и технических наук (в печати).
10. Скрипко А. Л., Ковалев Г. В. Автоматизация резонансного прибора с помощью экстремального регулятора, Известия АН Киргизской ССР, серия естественных и технических наук (в печати).

По отдельным вопросам диссертации сделаны доклады на следующих конференциях:

1. Научно-техническая конференция по итогам научно-исследовательских работ за 1959 г., МЭИ.
2. Научно-техническая конференция по итогам научно-исследовательских работ за 1960 г. МЭИ.
3. Всесоюзная конференция по автоматическому контролю и методам электрических измерений. Новосибирск 1962 г.