

03:09;12

## Определение методом ядерного магнитного резонанса средних размеров и концентрации воздушных пузырьков, содержащихся в воде

© Б.Г. Емец

Харьковский государственный университет

Поступило в Редакцию 13 февраля 1997 г.

Методом ядерного магнитного резонанса установлены средний радиус воздушных пузырьков, содержащихся в длительно отстаившейся дистиллированной воде и объемная концентрация таких "приведенных к среднему радиусу" пузырьков. Показана возможность наблюдения за кинетикой процесса изменения концентрации таких пузырьков по изменению времени спин-спиновой релаксации.

Для решения ряда задач физики жидкого состояния, например, для определения прочности жидкости на разрыв, важно знать размеры и объемную концентрацию стабильных газовых пузырьков, содержащихся в жидкой среде. В литературе, посвященной длительно отстаившейся дистиллированной воде, имеются разногласия в оценках этих параметров. Так, в [1] сообщается о наблюдении пузырьков, имеющих радиусы в пределах  $(10^{-7} - 10^{-3})$  см; при этом объемная концентрация пузырьков всех размеров составляет  $(10^6 - 10^7)$  см $^{-3}$ . В работе [2] получен максимальный радиус стабильного газового пузырька в воде  $3 \cdot 10^{-5}$  см. Авторы [3] обнаружили сверхмалые пузырьки радиусом  $1.8 \cdot 10^{-7}$  см с концентрацией  $10^{11}$  см $^{-3}$ . Нами предпринято исследование с целью установить величину усредненного радиуса воздушных пузырьков в воде и объемную концентрацию таких "приведенных к среднему радиусу" пузырьков.

В настоящей работе нами применен импульсный метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), позволяющий измерять время спин-решеточной ядерной магнитной релаксации  $T_1$  и время спин-спиновой ядерной магнитной релаксации  $T_2$  [4]. Использовалось то обстоятельство, что  $T_2$  ядер жидкости, измеряемое методикой Карра-Парселла [5], зависит от

размеров включений, если таковые присутствуют в жидкой среде. Эта методика дает значение амплитуды спинового эха в момент времени  $t$ :

$$h(t) = h(0) \cdot \exp(-t/T_2) \cdot \exp(-1/3 \cdot \gamma^2 \Gamma^2 D \tau^2 t). \quad (1)$$

Здесь  $\gamma$  — гиромагнитное отношение резонирующего ядра,  $\Gamma$  — градиент магнитного поля,  $D$  — коэффициент диффузии молекул жидкости, содержащих резонирующие ядра,  $\tau$  — интервал времени между  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -импульсами,  $h(0)$  — амплитуда сигнала эха в "нулевой" момент времени. Обычно экспериментаторы, зная величину неоднородности поля магнита своего ЯМР-релаксометра ( $\Gamma$ ) и коэффициент диффузии молекул образца, подбирают столь малый интервал  $\tau$ , чтобы диффузионным членом в (1) можно было пренебречь. Поступили так и авторы [6], получившие из результатов своих измерений эмпирические формулы, линейно связывающие скорости релаксации протонов воды  $T_1^{-1}$  и  $T_2^{-1}$  с количеством  $N$  растворенных в  $1 \text{ cm}^3$  воды молекул кислорода:

$$\begin{aligned} T_1^{-1}(N) &= 0.284 + \tilde{T}_1^{-1}(N) = 0.284 + 4.65 \cdot 10^{-19} \cdot N \\ T_2^{-1}(N) &= 0.455 + \tilde{T}_2^{-1}(N) = 0.455 + 5.25 \cdot 10^{-19} \cdot N \end{aligned} \quad (2)$$

В наших опытах были подтверждены результаты, описываемые формулами (2). Степень увеличения скоростей релаксации определяется ростом концентрации растворенных в воде парамагнитных центров, каковыми являются молекулы кислорода.

Из теории ядерной магнитной релаксации [4,7–9] следует, что вторые слагаемые в уравнениях (2) —  $\tilde{T}_1^{-1}(N)$  и  $\tilde{T}_2^{-1}(N)$ , обусловленные присутствием растворенных парамагнитных центров, должны совпадать. В уравнениях же (2) они не равны друг другу. Это обстоятельство объясняется тем фактом, что авторы [6], измерив  $T_2$  по Карру–Парселлу, не учли наличия в воде воздушных микропузырьков, вблизи поверхностей которых имеется существенный градиент магнитного поля

$$\bar{\Gamma} \approx \pi H_0 (\chi_{v,s} - \chi_{v,m}) \cdot 1/\bar{R}. \quad (3)$$

(Здесь  $H_0$  — напряженность внешнего магнитного поля;  $\chi_{v,s}$  — объемная магнитная восприимчивость воздуха;  $\chi_{v,m}$  — объемная магнитная восприимчивость воды;  $\bar{R}$  — средний радиус пузырьков. Выражение (3) является результатом решения уравнения Пуассона  $\Delta \phi = -\bar{\Gamma}$  для

скалярного потенциала  $\phi$  при рассмотрении распределения поля для сферы в среде, помещенной в поле  $H_0$  [10]).

В этой ситуации диффузионным членом в (1) пренебрегать нельзя, поскольку градиент  $\bar{\Gamma}$  может оказаться достаточно большим. Например, в нашем случае ( $H_0 = 6.58 \cdot 10^3 \text{ G}$ ;  $\chi_{v,s} = 3 \cdot 10^{-8}$ ;  $\chi_{v,m} = -7.2 \cdot 10^{-7}$ ) на поверхности пузырька радиусом  $10^{-4} \text{ cm}$  градиент  $\bar{\Gamma} = 149 \text{ G} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Необходимость учета диффузионного члена при измерении  $T_2$  методом Карра–Парселла в жидких средах, содержащих маленькие ( $\bar{R} = 10^{-3} \text{ cm}$ ) стеклянные шарики, убедительно показана в [11]. Согласно уравнению (1), диффундируя в градиенте  $\bar{\Gamma}$ , молекулы воды быстро релаксируют, что ведет к указанному сильному сокращению наблюдаемого времени  $T_2$  относительно времени  $T_1$ , которое совершенно нечувствительно к градиенту магнитного поля.

С учетом сказанного вклад, обусловленный наличием растворенных парамагнитных центров в воде, в полную скорость спин-спиновой релаксации примет вид:

$$\tilde{T}_2^{-1}(N) = \tilde{T}_1^{-1}(N) \cdot (1 - \alpha) + 1/3 \cdot \gamma^2 \bar{\Gamma}^2 D \tau^2 \cdot \alpha. \quad (4)$$

Здесь  $\alpha$  — доля времени, которую каждый протон проводит в слое воды, непосредственно контактирующим с поверхностью каждого из пузырьков (в зоне градиента  $\bar{\Gamma}$ );  $(1 - \alpha)$  — доля времени, которую каждый протон проводит в контакте с парамагнитными центрами (молекулами кислорода), чья концентрация равна  $N$ . (В случае отсутствия пузырьков  $\alpha$  следует положить равным нулю; тогда  $\tilde{T}_1^{-1}(N) = \tilde{T}_2^{-1}(N)$ , т.е. выполняется упомянутое выше требование теории релаксации о равенстве тех вкладов в скорости  $T_1^{-1}(N)$  и  $T_2^{-1}(N)$ , которые обусловлены наличием парамагнитных центров, растворенных в воде).

Приняв толщину слоя воды, контактирующего с поверхностью пузырька, равной диаметру молекулы воды  $\delta = 1.54 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  и, введя объемную концентрацию  $\nu$  пузырьков "усредненного" радиуса  $\bar{R}$ , получим  $\alpha = 4\pi \bar{R}^2 \delta \cdot \nu$ . Подстановка  $\alpha$  в (4) указывает на возможность контролировать непрерывно процесс изменения концентрации  $\nu$  путем измерения  $\tilde{T}_2^{-1}(N)$  в образце (т.к.  $\bar{\Gamma} \sim 1/\bar{R}$ ). Подставив в (4)  $\tilde{T}_1^{-1}(N)$  и  $\tilde{T}_2^{-1}(N)$  из эмпирических формул (2) для концентрации  $N$ , соответствующей растворимости кислорода в воде при  $25^\circ \text{C}$  [12], а  $\bar{\Gamma}$  из (3), а также приняв, что измерения проводились на протонах воды ( $\gamma = 2.68 \cdot 10^4 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$ ,  $D = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) при  $\tau = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ , получаем  $\bar{R} = (1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ ,  $\nu = (9 \pm 1) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3} \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

## Список литературы

- [1] *Гаврилов Л.Р.* Содержание свободного газа в жидкостях и методы его измерения. В кн.: Физические основы ультразвуковой технологии. (Ред. — Розенберг Л.Д.) М.: Наука, 1970. С. 395–426.
- [2] *Макаров В.К., Чулкова Н.В.* // Акустический журнал. 1989. Т. 35. № 1. С. 175–177.
- [3] *Бункин Н.Ф., Виноградова О.И., Куклин А.И., Лобеев А.В., Мовчан Т.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. № 8. С. 659–662.
- [4] *Abraham A.* The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford: Clarendon Press. 1961. 560 p. (на русск. яз. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: Изд. ин. лит., 1963, 551 с.)
- [5] *Carr H.J., Purcell E.M.* // Phys. Rev. 1954. V. 94. N 3. P. 630–638.
- [6] *Hausser R., Noak F.* // Z. Naturforsch. 1965. Bd 20a. N 12. S. 1668–1675.
- [7] *Carrington A., McLachlan A.D.* Introduction to Magnetic Resonance. N.Y.: Harpen & Row, 1967. 460 p. (на русск. яз. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. 447 с.)
- [8] *Вашман А.А., Пронин И.С.* Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986. 232 с.
- [9] *Чижик В.И.* Ядерная магнитная релаксация. Л.: Изд. ЛГУ, 1991. 256 с.
- [10] *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. М.: Наука, 1976. 616 с. или *Menzel D.* Fundamental Formulas of Physics. N.Y.: Prentice–Hall, 1955, p. 315.
- [11] *Glaser J.A., Lee K.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. N 4. P. 970–978.
- [12] *Кэй Дж., Лэби Т.* Таблицы физических и химических постоянных. М.: Физматгиз, 1962, 247 с. (англ. изд.: *Tables of physical and chemical constants.* London.: Longmans, 1959. 290 p.).