

ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО- ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ



УДК 535.34.083.2

МИНИМИЗАЦИЯ ОШИБОК ЭКСПЕРИМЕНТА В МЕТОДЕ ПМР И ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРА ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

Р.С. Кашаев, А. Ю. Свинин, О.В. Козелков

Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

Резюме: Произведена оценка ошибок в зависимости от этапов процесса измерения методом протонной магнитно-резонансной релаксации (ПМРР) с целью получения параметров спин-спиновой T_{2i} релаксации и значений A_{2i} , соответствующих им относительных амплитуд огибающих спин-эхо. Оценены возможности применения алгоритма обратного преобразования Лапласа (L^{-1}), реализованного в программе UpenWin, для получения спектра времен релаксации, минимизации ошибок и облегчения интерпретации полученных данных кинетической кривой релаксационного процесса ПМР.

Ключевые слов: ошибка, протонная релаксации, обратное преобразование Лапласа, спектр времен релаксации.

DOI: 10.30724/1998-9903-2018-20-11-12-152-160.

Для цитирования: Кашаев Р.С., Свинин А. Ю., Козелков О.В. Минимизация ошибок эксперимента в методе ПМР и возможности получения спектра времен релаксации // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2018. Т. 20. № 11-12. С. 152-160. DOI: 10.30724/1998-9903-2018-20-11-12-152-160.

MINIMIZATION OF EXPERIMENT ERRORS IN THE METHOD OF PMR AND OPPORTUNITIES FOR RECEIVING OF RELAXATION TIMES SPECTRA

P.S. Kashaev, A.Yu. Svinin, O.V. Kozelkov

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

Abstract: Made an appreciation of measurements errors in method of proton magnetic resonance relaxation (PMRR) for receiving of values of spin-spin relaxation times T_{2i} and corresponding them values A_{2i} , of relative amplitudes of spin-echo envelope. Estimates of opportunities of reverse Laplace transformation (L^{-1}) algorithm realized in UpenWin program for relaxation times

spectra determination, minimization of errors and facilitation for interpretation received data of kinetic curve PMRR relaxation process.

Key words: *error, proton relaxation, reverse Laplace transformation, relaxation times spectra.*

For citation: *P.S. Kashaev, A.Yu. Svinin, O.V. Kozelkov. Minimization of experiment errors in the method of PMR and opportunities for receiving of relaxation times spectra. Proceedings of the higher educational institutions. ENERGY SECTOR PROBLEMS 2018. vol. 20. № 11-12. pp. 152-160. DOI:10.30724/1998-9903-2018-20-11-12-152-160.*

Основные параметры о веществе и материалах, получаемые методом протонной магнитной резонансной релаксации (ПМР-релаксации - ПМРР), - значения времен спин-решеточной T_{1i} и спин-спиновой T_{2i} релаксации и значения A_{1i} и A_{2i} , соответствующие относительным амплитудам сигналов ПМР, характеризующие населенность протонов, соответствующих этим временам релаксации. При выделении этих параметров из экспериментальных данных и их интерпретации исследователь сталкивается с ошибками, которые следует учитывать и, по возможности, минимизировать. По данным работы [1] доли ошибок измерений, в зависимости от этапов процесса измерения, возникают и распределяются следующим образом: при подготовке пробы $\approx 38\%$, при сбоях аппаратуры и неверно подобранных методически $\approx 30\%$, при неверной калибровке прибора $\approx 23\%$, при лабораторном отборе пробы $\approx 10\%$. Рассмотрим их на примере ошибок измерений времен спин-спиновой T_{2i} релаксации и значений A_{2i} , встречающихся при использовании релаксметра ПМР на частоту 14,3 МГц, разработанного сотрудниками лаборатории кафедры «Приборостроение и мехатроника» КГЭУ [2].

Целью данной работы является оценка возможности применения алгоритма обратного преобразования Лапласа (L^{-1}), реализованного в программе *OpenWin*, для получения спектра времен релаксации, минимизации ошибок и облегчения интерпретации полученных данных кинетической кривой релаксационного процесса ПМР.

Погрешности измерений в методе ПМРР

В методе ПМР-релаксации ошибки пробоподготовки исключаются, поскольку она отсутствует, что является одним из главных преимуществ метода. Ошибки неправильной калибровки и пробоотбора минимизируются настройкой релаксметра стандартными образцами перед каждым измерением и использованием калиброванных ампул одного и того же диаметра, которые наполняются на одну и ту же высоту пробирки, соответствующую размерам катушки датчика релаксметра.

Поэтому основное внимание следует уделить аппаратурным погрешностям измерений, внешним факторам и погрешностям обработки экспериментальных данных.

Погрешность *воспроизводимости* сигнала γ_B определяется уравнением

$$\gamma_B = \frac{\Delta_{\text{куMax}} 100\%}{\lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{мин}}} = \frac{\Delta_{\text{куMax}} 100\%}{Nq} = \frac{100\%}{2N}, \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{куMax}}$ – абсолютная погрешность аналого-цифрового преобразователя (АЦП), $N = \lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{мин}}$ – число квантования. При использовании 8-разрядного АЦП $\gamma_B = 100\%/2 \cdot 256 = \pm 0,2\%$. Амплитудный детектор имеет линейность $> 40\text{Дб}$ и обеспечивает линейность измерений в до $N = \lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{мин}} = 2^8 = 256$.

Погрешности внешних факторов

Погрешность γ_d вызвана изменением ν (кГц) поля магнита от изменения температуры внешней среды. Она устраняется термостатированием магнита с образцом в устройстве, описанном в патенте РФ №136143 [3].

Погрешность от неоднородности радиочастотного (РЧ) поля H_1 сводится к минимуму использованием рулонной катушки датчика с особым профилем наматываемой полосы, и составляет $\delta H_1 < 2\%$ в 75% объема образца.

Погрешность от нестабильности РЧ-поля по тестовым измерениям H_1 не превышает $\pm 0,3\%$. Стабильность длительностей импульсов автоматически обеспечивается фиксированными уровнями напряжений цифровых микросхем.

Стабильность питающих напряжений составляет $\pm 0,2\%$.

Таким образом, суммарная погрешность от внешних факторов составляет $\gamma_d \approx \pm 0,9\%$.

Стабильность температуры в датчиках с изменяемой температурой поддерживается с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$, т.е. *систематическая* погрешность составляет $\gamma_c = \pm 0,25\%$.

Погрешности обработки данных

Погрешность измерений времен релаксации $\Delta T_2/T_2$ можно оценить по формуле для скоростей релаксации $(T_2)^{-1}$:

$$(T_2)^{-1} = (T_2^*)^{-1} + (T_{2\text{ест}})^{-1}, \quad (2)$$

где $(T_2^*)^{-1} = \gamma \delta H / 2\pi$ – вклад, обусловленный неоднородностью магнитного поля; $(T_{2\text{ест}})^{-1}$ – вклад от естественных релаксационных процессов (диполь-дипольных, скалярных, диффузионных взаимодействий и др.). В нашем случае неоднородность внешнего магнитного поля $\delta H/H_0 \approx 10^{-4}$, следовательно в диапазоне резонансных частот 6 – 14 МГц $(T_2^*)^{-1} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. То есть ошибка измерений составляет $\Delta T_2/T_2 \approx \pm 1\%$.

Доверительная вероятность P_d измерений обычно принимается $P_d=0,9$. Тогда погрешности обработки измерения будут описываться уравнением

$$\gamma_i = \gamma_{i\text{ср}} \pm 1,6\sigma_i. \quad (3)$$

Здесь $k_i = 1,6$ – квантиль, соответствующий $P_d=0,9$, а σ_i – среднеквадратическое отклонение (СКО) или выборочная дисперсия при суммировании до n – числа накоплений:

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{[1/(n-1)]} \left\{ \sum y_i^2 - (1/n) \left[\sum y_i \right]^2 \right\}. \quad (4)$$

Точность измерения растет с числом накоплений в \sqrt{n} раз, поэтому при измерениях стараются использовать максимальное n до $n = 100$, что незначительно увеличивает время измерения (не более 1–2 минут).

Таким образом, суммарная погрешность измерений составляет $\gamma_a \approx \pm 2,4\%$.

Методика разделения огибающей спин-эхо на экспоненциальные компоненты

Зависимости огибающей амплитуд A_e спин-эхо при измерениях времен спин-спиновой релаксации T_{2i} (где $i = A, B, C$ – индекс, обозначающий три протонные фазы с временами релаксации T_{1i} и T_{2i}) по методике Карра-Парселла-Мейбум-Гилла КПМГ, см. [4] после амплитудного детектирования для жидкой фазы, намагниченность обычно описывается уравнением $M(t)/M(0) = \exp\{-nt_e/T_2\}$ или в относительных единицах амплитуд спин-эхо (СЕ) A_e :

$$A_e = \sum_{i=A, B, C} A_{0i} \exp(-t/T_{2i}) \quad (5)$$

где A_{0i} в долях от единицы соответствует относительному числу протонов фаз разной степени упорядоченности, а T_{2i} – временам релаксации этих протонных фаз $i = A, B, C$.

Стандартный метод разделения огибающей СЕ на компоненты включает построение логарифмов амплитуд СЕ в зависимости от времени измерения. Тогда для каждой компоненты со временем релаксации T_{2i} и амплитудой A_i будет выполняться соотношение

$$\ln(A_i/A_0) = -t/T_{2i} + \ln A_i. \quad (6)$$

Последовательным вычитанием из экспериментальных точек теоретических прямых, начиная с наиболее длинновременной экспоненциальной компоненты, последовательно получают амплитуды A_{0i} протонных фаз и времена релаксации T_{2i} , за которые принимается время, в течение которого амплитуда A_i сигнала СЕ уменьшается в e раз. При различии T_{2i}

в 4–5 раз, в соответствии с исследованиями Чижик [5], огибающую сигналов спин-эхо можно уверенно расщеплять на две и три компоненты.

При графоаналитическом анализе на экране осциллографа огибающая СЕ, ее логарифмы и ее разложение на экспоненциальные компоненты при измерениях времен T_{2i} по методике Карра-Парселла-Мейбум-Гилла (КПМГ) [4], выглядят как на рис.1. Полученные параметры высвечиваются в нижней центральной части экрана.

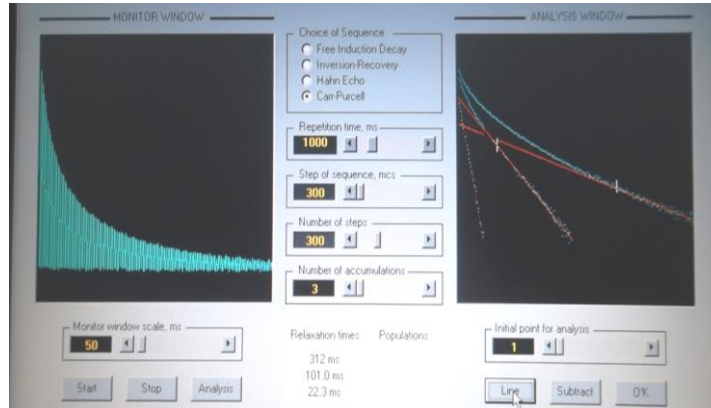


Рис.1. Огибающая СЕ (в левой части экрана) и ее разложение на экспоненциальные компоненты (правая часть экрана) при измерениях времен спин-спиновой релаксации T_{2i} по методике Карра-Парселла-Мейбум-Гилла (КПМГ)

Анализ возможностей использования обратного преобразования Лапласа для получения спектров времен релаксации

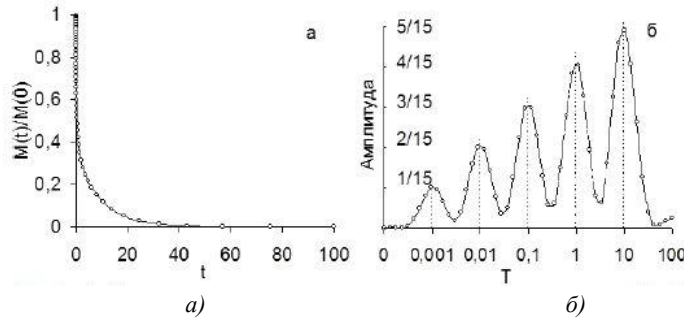


Рис. 2. а – Модельная кинетическая кривая огибающей спин-эхо, б– спектр времен релаксации, задаваемый суммой пяти экспонент, полученный путём применения обратного преобразования Лапласа к уравнению (9)

В последние декады исследователи за рубежом при анализе продукции скважин [6] и распределения пор в кернах [7] используют спектры времен релаксации, получаемые с помощью компьютерных программ *Contin*, *Dasha*, *Upen* обратного преобразования Лапласа [8] для получения спектров времен релаксации T_2 . Они достаточно удобны, но требуют тщательного выбора числа точек, алгоритмов, интервалов поиска, начальных условий и других параметров. Это связано с тем, что затухание $f(t)$ намагниченности в многофазных системах, имеет «многоэкспоненциальную» форму, описываемое формулой, включающую зависимость времен релаксации $P(T_{2i})$:

$$f(t) = \int P(T_{2i}) \exp(-t/T_{2i}) dT_{2i}. \quad (7)$$

Существует ряд математических алгоритмов описания многоэкспоненциального сигнала огибающей СЕ. Но поскольку увеличение числа экспонент дает неустойчивое решение, на практике выделяют не более трех экспонент, что целесообразно, если заранее

известно, что сигнал является двухфазным (напр. «сырая» нефть, состоящая из воды и нефти) и реже – трехфазным (напр. нефть, содержащая легкие (алкановые и нафтеновые), средние (дизельные) и тяжелые (мазутные) фракции).

Расшифровка кривой релаксации намагниченности с математической точки зрения сводится к решению интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода:

$$\int_{T_{2\min}}^{T_{2\max}} P(T_2) \exp(-t/T_2) dT_2 = A(t), \quad (8)$$

т.е. к нахождению распределения времен релаксации $P(T_2)$. Здесь $T_{2\max}$ и $T_{2\min}$ – максимальное и минимальное время релаксации. Задача характеризуется тем, что малые изменения исходных данных могут приводить к большим изменениям решений.

Одним из чаще всего используемых анализов полиэкспонент является математическая инверсия. Система n уравнений, предложенная в работе [9] описывает отдельные сигналы спин-эхо. В ней предполагается, что распределение T_2 состоит из m отдельных времен релаксации T_{2i} с соответствующими компонентами ϕ_i . Инкременты значений T_{2i} задаются заранее с логарифмическим интервалом по степени числа 2 (напр. 0.5, 1, 2, 4, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024...). Обычно необходимо 30-50 интервалов. Существуют методы инверсии, позволяющие решить уравнения данного типа. Сложность данной ситуации в том, что задача относится к классу «некорректно поставленных», т.е. задач, имеющих множество решений. Решение (8) заменой интегральной формы $f(t)$ на дискретную неадекватно, и в зависимости-решении невозможно получить линию, ширина которой на полувысоте ΔT_2 меньше 0,5 dec, а линия шириной $\Delta T_2 > 0,5$ dec может соответствовать набору узких линий.

Важно задать пределы – интервалы поиска решения. При задании интервала левая граница всегда постоянна и минимальное время определяется раздвижкой τ_0 между импульсами, которая, как правило, является постоянной для конкретного релаксометра аппаратуры. Правая граница – величина непостоянная и меняется в зависимости от объекта анализа. В нашем случае анализа $T_{2\min}$ равно времени парализации и составляет $T_{2\min} = 20$ мкс. Время $T_{2\max}$ не превышает 2.2 сек для воды.

При достаточном числе экспериментальных точек обратным преобразованием Лапласа L^{-1} временную зависимость сигнала (функцию $\exp(-t/T_{2i})$) можно преобразовать в дельта-функцию $\delta(t-T_{2i})$ [6] по формуле $L^{-1}[\sum P_i \exp(-t/T_i)] = P_i \delta(\tau - T_i)$. Тем самым может быть оценено распределение (спектр) времен релаксации $p_i(T_{2i})$. Одним из достоинств подхода является отсутствие необходимости задания числа релаксационных компонент. **Проверка правильности построения спектра времен релаксации обратным преобразованием Лапласа L^{-1}**

Для проверки правильности работы алгоритма построения спектра построен спектр от модельной кинетической кривой [7], заданной суммой пяти экспонент (9):

$$M(t) = M_0 \left(\frac{1}{15} e^{-\frac{t}{0.001}} + \frac{2}{15} e^{-\frac{t}{0.01}} + \frac{3}{15} e^{-\frac{t}{0.1}} + \frac{4}{15} e^{-\frac{t}{1}} + \frac{5}{15} e^{-\frac{t}{10}} \right) \quad (9)$$

При правильно настроенном алгоритме построения спектра из огибающей сигналов спин-эхо на рис. 2, а должен получиться спектр на рис. 2, б.

Применим к цифровым данным кривой рис. 2, а программу *UpenWin*. Большое влияние на построение спектра оказывают параметры *MI* и *HiXtrap*, описание которых будет дано далее. То, что параметр *HiXtrap* нужно увеличить или уменьшить, можно понять эмпирическим путём в процессе построения спектра со стандартными настройками *UpenWin*: в определенный момент спектр будет отображать всю информацию о процессе, но далее программа выдаст критическую ошибку ввиду невозможности дальнейшего построения спектра или выдаст спектр, не несущий никакой информации (рис. 3). В ходе

построения данного модельного спектра возникла необходимость уменьшить данный параметр с 4 до 2.

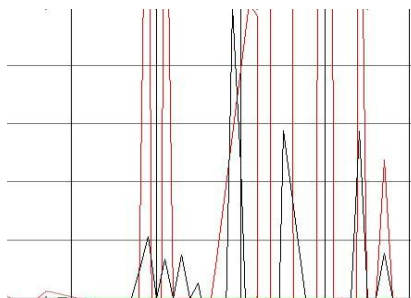


Рис.3. Пример нежелательного построения спектра

Упомянутый выше параметр MI , в свою очередь, позволяет получить, при его увеличении, более «гладкий» спектр. Однако чрезмерное увеличение данного параметра также увеличивает и количество информации, которую необходимо обработать. В качестве наглядного примера можно задать значение данного параметра равным 180 (рис. 4).

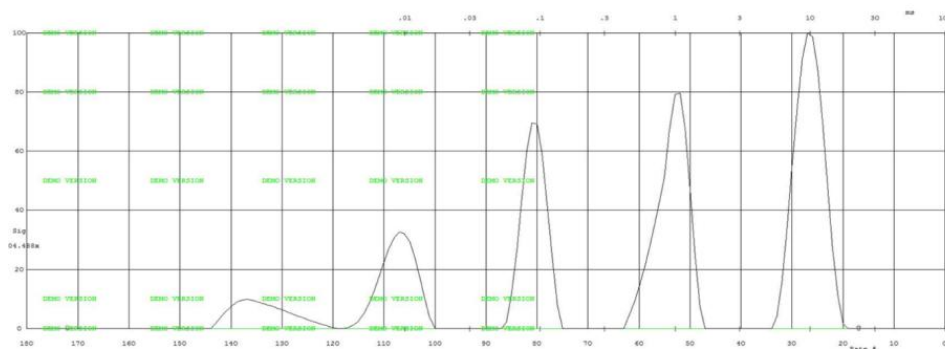


Рис. 4. Спектр временной релаксации с параметром $MI = 180$

Для проверки получения спектра времен релаксации от двухфазных образцов использована двухкомпонентная (из данных графоаналитического метода) кривая на рис. 5.

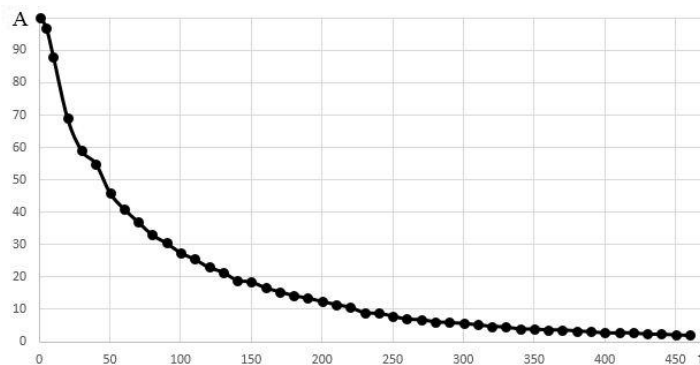


Рис. 5. Экспериментальная кинетическая кривая для двухфазной легкой нефти

Для обратного преобразования Лапласа L^{-1} количество точек взято 48. Это практически оптимальное количество, и дальнейшее их увеличение не приведёт к существенному улучшению спектра. Для того, чтобы произвести обратное преобразование Лапласа с помощью *OpenWin*, необходимо создать текстовый файл в формате 001, а затем

использовать специальную функцию **T_2 Filter** (для данных, полученных последовательностью *CPMG* [4]). В результате получается рабочий файл формата *.

Главной задачей является точное построение плавного спектра, который даст наибольшее количество информации об исследуемом процессе. Эмпирическим путём было установлено, что стандартные настройки *UpemWin* не дают в полной мере точного представления о протекаемом процессе, т.к. параметр **MI** (количество логарифмически разнесённых выходных времен релаксации, для которых вычисляется распределение времён релаксации) слишком мал (100). Дальнейшее увеличение данного параметра не даёт ощутимого эффекта для спектра до тех пор, пока не будет изменён параметр ***HiXtrap*** (соотношение последняя расчётная точка времени/последняя точка времени). То, что данный параметр необходимо увеличить, можно увидеть в ходе построения спектра со стандартными настройками, когда до окончания построения видны все точки экстремума, а в конце часть из них исчезает, превращая спектр в бессмысленный набор пиков, как на рис. 6. После уменьшения данного параметра с 4,0 до 0,2 и увеличения параметра **MI** со 100 до 245 программа выдаёт следующий спектр: B01, на котором уже применяется преобразование.

Построение данного спектра занимает более полутора минут. Сравнение полученных данных времен релаксации и амплитуд с графоаналитическим методом анализа даёт удовлетворительное совпадение в пределах $\pm 3\%$.

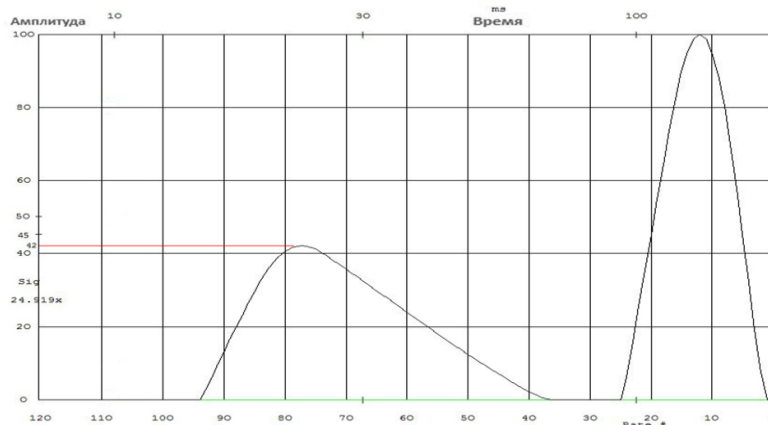


Рис. 6. Спектр времён релаксации кинетической кривой

Заключение

1. Сделан анализ возможных ошибок эксперимента при использовании созданного в лаборатории кафедры ПМ релаксметра ПМР на резонансную частоту $\nu_0 = 9.2$ МГц.
2. Построены спектры времен релаксации обратным преобразованием Лапласа L^{-1} на модельной и экспериментальной кинетических кривых и отработаны методы настройки параметров преобразования.
3. Сравнение полученных данных L^{-1} с графоаналитическим методом анализа кинетических кривых релаксации дал удовлетворительные результаты.

Литература

1. Analytical Methods Committee, AMCTB No 56. [What causes most errors in chemical analysis?] Analytical Methods. 2013, 5, 2914-1915. DOI: 1.1039/C3AY90035E, pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2013.
2. Kashaev R.S. Correlation between viscosity and nuclear (proton) magnetic relaxation in oil disperse systems // Applied Magnetic Resonance, 2018, №49, p.309–325. <https://doi.org/10.1007/s00723-018-0977-2>.

3. Патент РФ №136143, МПК F28D 1/00. Устройство термостатирования магнита с образцом// Кашаев Р.С., Масиаб А.Г.Н.; заявитель и патентообладатель КГЭУ. № 2013143081/28; заявл. 23.09.2013; опубл. 27.12.2013, Бюл. № 36.
4. Deng F., Tao E., Kong L., Zhang X., Liu X., Geng D. On-line NMR flowing Fluid Measurements, Appl. Magn. Res. 2016, 47, 11, 1239–1253.
5. Чижик В.И. Квантовая радиофизика : учеб. пособие. С.-Пб.: Изд. С.-Пб. университета, 2004. -689 с.
6. Zaleskiy S.S., Daniele E., Blumich B., Ananikov V.P. Miniaturization of NMR systems. Chem. Rev. 2014, 114, 5641-5694. Dx.doi.org/10.1021/cr400063gi.
7. C.Lu, Z.Heidari // 2014 International Petroleum Technology Conference. Session 23 (EAGE, 2014).
8. Ge X., Fan Y., Cao Y., Xu Y., Liu X., Chen Y// Applied Magnetic Resonance, 2014, №2, P.155-167.
9. Coats G.R., Xiao L., Prammer M.G. NMR Logging Principles and Applications.// 1999 Houston: Halliburton Energy Services, P. 335.
10. Перепухов А.М., Шестаков С.Л. Алгоритм обратного преобразования Лапласа для обработки сложных релаксационных зависимостей // Труды МФТИ. 2010. Том 2, № 2. С.36–37.

Авторы публикации

Кашаев Рустем Султанхамитович – д-р техн. наук, профессор кафедры «Приборостроение и мехатроника» (ПМ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Свинин Андрей Юрьевич – магистрант Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Козелков Олег Владимирович – канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой «Приборостроение и мехатроника» (ПМ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

References

1. Analytical Methods Committee, AMCTB No 56. [What causes most errors in chemical analysis? Analytical Methods. 2013, 5, 2914-1915. DOI: 1.1039/C3AY90035E, pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2013.
2. Kashaev R.S. Correlation between viscosity and nuclear (proton) magnetic relaxation in oil disperse systems // Applied Magnetic Resonance, 2018. N 49. P.309–325. <https://doi.org/10.1007/s00723-018-0977-2>.
3. Patent RF №136143, МПК F28D 1/00. Ustroistvo dlya termostatirovaniya magnita s obrztsom // Kashaev R.S., Masiab A.G.N.; zayavitel I patentoobladatel KGEU. № 2013143081/28; zayavl. 23.09.2013; opubl. 27.12.2013, Biul. N 36.
4. F.Deng, E.Tao, L.Kong, X.Zhang, X.Liu, D.Geng On-line NMR flowing Fluid Measurements, Appl. Magn. Res. 2016, 47, 11, 1239–1253
5. Chizhik V.I. Kvantovaya radiofizika. Uch. Posobie. Izd. S.Pb universiteta, 2004. 689 s.
6. Zaleskiy S.S., Daniele E., Blumich B., Ananikov V.P. Miniaturization of NMR systems. Chem. Rev. 2014, 114, 5641-5694. Dx.doi.org/10.1021/cr400063gi.
7. C.Lu, Z.Heidari // 2014 International Petroleum Technology Conference. Session 23 (EAGE, 2014).
8. Ge X., Fan Y., Cao Y., Xu Y., Liu X., Chen Y// Applied Magnetic Resonance, 2014, №2, P.155-167.
9. Coats G.R., Xiao L., Prammer M.G. NMR Logging Principles and Applications.// 1999 Houston: Halliburton Energy Services, P. 335.

10. Perepukhov A.M., Shestakov S.L. Algoritm obratnogo preobrazovaniya Laplasya dlya obrabotki relaksatsionnykh zavisimostey // Trudy MFTI. 2010. Vol. 2, N 2. P. 36–37.

Authors of publication

Rustem S. Kashaev – Grand PhD in Engineering sciences, Professor Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Andrey U. Svinin– Master's degree courses Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Oleg V. Kozelkov– PhD in Engineering sciences, Associate Professor, Head of Department Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Поступила в редакцию

29 июля 2018 г.