

ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ЖИДКОСТЕЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

С. Н. САЗОНОВ

Уфимский государственный авиационный технический университет, 450008, Уфа, Россия
E-mail: SazonovSN@mail.ru

Предложена схема прибора для измерения относительной магнитной восприимчивости жидкостей. Принцип действия прибора основан на изменении индукции магнитного поля в полости магнитомягкого однородно намагниченного шара, погруженного в исследуемое вещество. Приведены расчеты, показывающие, что ожидаемая разрешающая способность при измерении объемной восприимчивости диамагнетиков порядка 10^{-9} (СГС), что позволяет определять, например, концентрацию этанола в воде с точностью $\approx 1\%$ по объему.

Ключевые слова: магнитная восприимчивость, диамагнетик, постоянный магнит, индукция магнитного поля, магнитный потенциал

Концентрационная зависимость магнитной восприимчивости бинарных жидких растворов давно изучается экспериментально [1]. Поскольку для смесей веществ А и В, молекулы которых не взаимодействуют между собой, выполняется закон аддитивности Видемана [1, 2]

$$\chi(p) = (p\chi_A + (1-p)\chi_B)(V_A + V_B) / V,$$

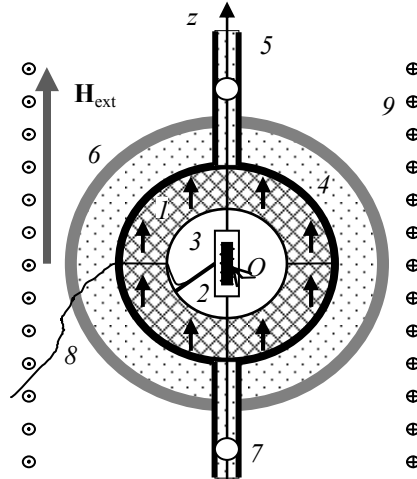
где V , V_i , χ , χ_i , $i = A, B$, — объемы и объемные магнитные восприимчивости смеси и компонентов соответственно, $p = V_A / (V_A + V_B)$ — концентрация компонента А, отклонение экспериментальной зависимости $\chi(p)$ от закона Видемана позволяет судить о наличии взаимодействия между молекулами компонентов, а измерение $\chi(p)$ является одним из методов изучения структуры растворов.

В последнее время для исследования взаимодействий элементарных частиц необходимы вещества (в том числе, жидкие) с нулевой магнитной восприимчивостью (МВ) при комнатной температуре [3]. Раствор, в котором $\chi = 0$, получают добавлением парамагнитного вещества в диамагнитную жидкость, определяя искомую концентрацию по точке пересечения графика $\chi(p)$ с осью абсцисс. Таким образом, актуальность задачи об измерении зависимости $\chi(p)$ для различных водных и не водных растворов возрастает.

Между тем методика построения этой зависимости, даже с появлением новых методов измерения индукции слабых магнитных полей [4], остается неизменной: после измерения магнитной восприимчивости $\chi(p_N)$ раствора с концентрацией p_N ампула с этим раствором извлекается из измерительной ячейки, раствор выливается, ампула заполняется раствором $(N+1)$ -й концентрации и помещается в ячейку для $(N+1)$ -го измерения $\chi(p_{N+1})$. Этот способ использован авторами работы [5] при построении зависимости $\chi(p)$ для раствора этанола в воде. Состав раствора изменялся с шагом $\Delta p = p_{N+1} - p_N = 0,1$. Построенная зависимость имела 2 локальных максимума, положение которых было определено с точностью 5 %. Определение положения максимумов с точностью 1 % по этой же методике (для каждого измерения ампула заполняется раствором заново) потребовало бы значительного увеличения трудоемкости эксперимента.

В настоящей статье предлагается конструкция прибора, с помощью которого измерения параметра χ можно проводить в режиме перетекания жидкости из сосуда, где осуществляется изменение ее молекулярного состава, в измерительную ячейку и обратно или в слив (возможны измерения и с жидкостью неизменного молекулярного состава).

Схема прибора для измерения магнитной восприимчивости жидкостей приведена на рисунке, где 1 — постоянный магнит (стрелки — векторы локальной намагниченности \mathbf{M} в пренебрежении частичным саморазмагничиванием магнита), 2 — подставка — крепление феррозонда, 3 — датчик феррозонда, 4 — оболочка магнита, 5 — трубки, обеспечивающие протекание жидкости, 6 — сосуд, содержащий жидкость, 7 — вентили, 8 — провода управления феррозондом, 9 — соленоид.



Постоянный магнит 1 в виде полого шара с внутренним радиусом L и наружным радиусом h состоит из двух одинаковых частей (полушарий), изготовленных методом порошковой металлургии [6]. В геометрическом центре O шара к нижнему полушарию на подставке 2 крепится датчик феррозонда 3, так что ось его симметрии совпадает с осью Oz декартовой системы координат (СК). Шар намагничивается вдоль оси Oz после крепления датчика, соединения полушарий и заключения их в оболочку 4 (полимер), предохраняющую магнит от коррозии.

Крепление магнита в пространстве осуществляется с помощью упоров 5. Упорами служат две тонкие полые трубки из прочного материала с наружным радиусом r и толщиной Δr ($\pi(r - \Delta r)^2 = S$, ось Oz параллельна оси симметрии трубок). Шар удерживается в пространстве трубками, на которых крепятся детали сосуда 6 с внутренним радиусом a . На концах трубки имеют прорезы (на рисунке не показаны) для подачи и выпуска раствора. На некотором расстоянии от сосуда, в области больших величин $|z|$, трубки жестко закреплены. Два одинаковых вентиля 7 из слабомагнитного материала симметрично врезаны в трубки и регулируют циркуляцию жидкости. Верхняя трубка соединена с другим сосудом (не показан), в котором смешиваются компоненты раствора. Регистрация зависимости $\chi(p)$ производится путем контролируемого добавления компонента В раствора в сосуд для смешивания, первоначально заполненный компонентом А, и пропускания раствора через измерительную ячейку.

Феррозонд управляется сигналами, которые подаются по проводам 8, выведенным наружу через пазы шара и отверстия в стенках сосуда. К этой системе тел может быть приложено создаваемое соленоидом 9 однородное внешнее поле \mathbf{H}_{ext} , направленное вдоль оси Oz (вертикальная составляющая поля Земли включена в \mathbf{H}_{ext}).

Не уменьшая общности, считаем, что поле намагниченных магнитом диа(пара)магнитных трубок в центре O и магнитное поле оболочки и вентилях компенсируется полем намагниченных пара(диа)магнитных стенок сосуда. Тогда для „идеального“ магнита с фактором качества $Q = K/(2\pi \cdot \mathbf{M}^2) \rightarrow \infty$ (K — константа магнитной анизотропии магнито жесткой фазы магнита, \mathbf{M} — намагниченность магнита) индукция магнитного поля в точке O при отсутствии жидкости в сосуде равна нулю. При заполнении сосуда жидкостью с МВ χ индукция магнитного поля в этой точке будет отлична от нуля и равна

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \Delta\mathbf{B}_1 + \Delta\mathbf{B}_2, \quad (1)$$

где \mathbf{B}_0 — индукция магнитного поля шарового слоя $h < \mathbf{R} < a$ намагниченной жидкости (\mathbf{R} — радиус-вектор точки в выбранной СК, толщиной оболочки 4 пренебрегаем), $\Delta\mathbf{B}_1$ — индукция магнитного поля жидкости в трубках, $\Delta\mathbf{B}_2$ — индукция поля двух „воображаемых“ цилиндров с магнитной восприимчивостью $-\chi$ и боковыми поверхностями, совпадающими с наружными поверхностями частей трубок, находящихся внутри сосуда.

Точное выражение для \mathbf{B}_0 известно [7] и имеет вид

$$\mathbf{B}_0 = 2\rho(\mu-1)(\mu+2)\left(\frac{1}{h^3} - \frac{1}{a^3}\right)/K, \quad (2)$$

$$K = (2\mu+1)(\mu+2) - 2(h/a)^3(\mu-1)^2,$$

где $\mu = 1 + 4\pi\chi$ — магнитная проницаемость жидкости, $\rho = \mathbf{M} \cdot \mathbf{V}_m = \mathbf{M} \cdot \mathbf{V}_m \cdot \mathbf{e}_z$ — магнитный момент магнита, $V_m = 4\pi(h^3 - L^3)/3$ — его объем, \mathbf{e}_z — орт вдоль оси Oz .

В первом порядке малости по χ

$$\mathbf{B}_0 = \frac{8\pi}{3}\chi\left(1 - \frac{h^3}{a^3}\right)\frac{\rho}{h^3}. \quad (3)$$

Величины $\Delta\mathbf{B}_1$ и $\Delta\mathbf{B}_2$ легко вычислить в приближении тонких трубок $r/h \ll 1$ [8]. Интегрируя поля диполей по длине трубок, получаем с точностью до $(z/h)^4$:

$$\Delta\mathbf{B}_1(z) = \frac{8\rho}{h^5}\chi S\left(\frac{1}{5} + \frac{6}{7}\frac{z^2}{h^2}\right) \quad (4)$$

и аналогичное выражение для $\Delta\mathbf{B}_2$. Суммарная индукция магнитного поля в центре сферы

$$\mathbf{B}(\chi) = \frac{8\pi}{3}\frac{\chi\rho}{h^3}\left[1 - \left(\frac{h}{a}\right)^3 - \frac{6r\Delta r}{5h^2} - \frac{3}{5}\left(\frac{h}{a}\right)^3\left(\frac{r}{a}\right)^2\right]. \quad (5)$$

Сравнивая $\mathbf{B}(\chi)$ для исследуемой жидкости и эталонной, можно вычислить относительную магнитную восприимчивость исследуемой жидкости.

Пусть $k = L/h = \sqrt[3]{2}$, $a = 2h$, при этом формула (3) принимает следующий вид:

$$\mathbf{B}_0 = 14(\pi/3)^2\chi\mathbf{M}. \quad (6)$$

Оценим возможности ячейки для измерения χ , считая, что в сосуд налита вода ($\chi = -0,718 \cdot 10^{-6}$ при комнатной температуре [1]). Для идеально текстурированного магнита на основе сплава SmCo_5 с объемом немагнитной фазы 28 %, что соответствует $\mathbf{M} = 635$ Гс [6], согласно (6) получим $\mathbf{B}_0 = 7$ мГс. При $L = 4$ см, $r = 3$ мм и $\Delta r = 1$ мм поправка к \mathbf{B}_0 в формуле (1) от слагаемых $|\Delta\mathbf{B}_1 + \Delta\mathbf{B}_2|$ составляет $|\Delta\mathbf{B}_1 + \Delta\mathbf{B}_2| / \mathbf{B}_0 = 0,1$ %.

Будем считать, что датчик феррозонда имеет следующие параметры: длина сердечника $l = 1$ см, разрешающая способность датчика $\delta\mathbf{B}_0 = 10^{-2}$ мГс*. Расчет по формуле (4) показывает, что для такого датчика при выбранных геометрических размерах магнита ($i = 1, 2$) $\Delta\mathbf{B}_i(l/2) - \Delta\mathbf{B}_i(0) \ll \delta\mathbf{B}_0$, так что неоднородностью магнитного поля трубок с жидкостью по длине сердечника можно пренебречь. (Неоднородность магнитного поля вентилей и отверстий в сосуде b , рассматриваемых как точечные диполи, еще меньше.)

Как видно из формулы (6), датчик среагирует на относительное изменение МВ жидкости на величину $\Delta\chi/\chi = \delta\mathbf{B}_0/\mathbf{B}_0 = 0,15$ %, что соответствует погрешности определения МВ воды $\Delta\chi \sim 10^{-9}$. Эта величина на 2 порядка меньше погрешности капнометра QTX-1 фирмы

* Эти параметры соответствуют современной технике: в работе [9] описан датчик с сердечником — стержнем, имеющим длину $l = 2$ см, $\delta\mathbf{B}_0 = 10^{-3}$ мГс, а в работе [10] — датчик с замкнутым в прямоугольной рамке $0,6 \times 1$ см² магнитным потоком, $\delta\mathbf{B}_0 = 10^{-2}$ мГс, верхний предел измерения индукции 100 мГс.

“Scientific Equipment & Services” (Индия), рассчитанной по приведенным в его описании параметрам [11], но на порядок больше погрешности, заявленной авторами работы [12], где предложен метод измерения магнитной восприимчивости диамагнетика по высоте парения капли материала над сверхпроводящим соленоидом.

При разрешающей способности $\Delta\chi = 10^{-9}$ можно зафиксировать появление со временем примеси этанола в воде, составляющей менее 1 % объема (для оценочного расчета использован закон Видемана и значение $\chi = -0,575 \cdot 10^{-6}$ для C_2H_5OH [2]). Зависимость $\chi(p)$ для смеси C_2H_5OH и H_2O , таким образом, может быть построена с шагом $\Delta p = 1$ %.

При учете неидеальности магнита данная схема измерений не изменяется принципиально, хотя и становится более сложной. Пусть оси легкого намагничивания (ОЛН) всех кристаллитов магнитожесткой фазы магнита параллельны оси Oz . Для рассматриваемого магнита на основе сплава $SmCo_5$ фактор качества Q , вычисленный по справочным данным для температурных зависимостей $M(T)$ и $K(T)$, монотонно убывает от $Q(100\text{ K}) = 190$ до $Q(350\text{ K}) = 100$. При комнатной температуре $Q = 120$. Вектор намагниченности магнита при конечном Q становится функцией радиус-вектора \mathbf{R} и в первом порядке малости по $(1/Q)$

$$\mathbf{M}(\mathbf{R}) = M \left(\mathbf{e}_z - \frac{1}{2Q} \left(\frac{L}{R} \right)^3 \sin 2\theta \cdot \mathbf{e}_p \right), \quad (7)$$

где \mathbf{e}_p — радиальный орт цилиндрической СК с центром в точке O , θ — полярный угол вектора \mathbf{R} в сферической СК.

Это легко доказать, минимизируя плотность энергии W_i [6] i -го кристаллита ($1 \leq i \leq N$, N — число кристаллитов магнитожесткой фазы в магните) по углу отклонения φ_i вектора $\mathbf{M}_i(\mathbf{R})$ от ОЛН:

$$W = K \sin^2 \varphi_i - \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{H}', \quad (8)$$

в собственном размагничивающем поле $\mathbf{H}'(\mathbf{R}) = (-4/3)\pi\mathbf{M} + \mathbf{H}_{\text{ball}}(\mathbf{R})$, где $\mathbf{H}_{\text{ball}}(\mathbf{R})$ — поле шара радиусом L с центром в точке O и намагниченностью $-\mathbf{M}$. Решая методом последовательных приближений по $(1/Q)$ уравнение Пуассона [13, 14]

$$\nabla^2 \psi = 4\pi \cdot \text{div} \mathbf{M}(\mathbf{R}) \quad (9)$$

для магнитного потенциала ψ с известной функцией $\mathbf{M}(\mathbf{R})$, определяемой из (7), получаем на оси Oz с точностью до $(1/Q)^3$:

$$\psi(z) = \frac{\mathbf{B}_r}{15Q} \left\{ \left(2(1-k^3) + \frac{1}{7Q}(1-k^6) \right) z + \frac{1}{7QL^2} \left(1 + \frac{20}{3}(k^5 - k^7) - k^8 \right) z^3 \right\}, \quad (10)$$

где $\mathbf{B}_r = 4\pi \cdot \mathbf{M}$.

Для рассматриваемого магнита при комнатной температуре индукция размагничивающего поля \mathbf{B}_d на оси Oz

$$\mathbf{B}_d(z) = -\frac{d\psi(z)}{dz} \mathbf{e}_z = -\left(4,5 + 2,61 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{z}{L} \right)^2 \right) \mathbf{e}_z. \quad (11)$$

Скомпенсировать градиентную составляющую поля (второе слагаемое в (11)) можно с помощью добавленных к конструкции прибора двух токонесящих колец, симметрично расположенных относительно центра (на рисунке не показаны). Расчет показывает, что компенсация возможна, например, для одновитковых колец с радиусом 12 см, расположенных друг от друга на расстоянии 22,5 см, при токе в кольцах 1 А. Постоянный компонент магнитного поля этих колец и самого размагничивающего поля (первое слагаемое в (11)) компенсируется соленоидом.

С помощью предложенного прибора возможно построение для жидкого бинарного раствора концентрационной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(p)$ с шагом $\Delta p = 1\%$, если МВ компонентов раствора отличаются на $\Delta\chi = 0,15 \cdot 10^{-6}$ и более. Измерительную ячейку и сосуд для смешивания достаточно вакуумировать один раз перед началом цикла измерений, после чего измерения могут быть осуществлены без контакта раствора с окружающим воздухом (как подчеркнуто в работе [15], отсутствие такого контакта — необходимое условие получения надежного результата при измерении параметра χ жидких диамагнетиков, на величину которого оказывает влияние даже небольшое количество кислорода, поглощенного жидкостью из воздуха).

Возможно решение и обратной задачи: исследование меняющегося со временем t состава раствора (например, при изучении кинетики разделения жидких смесей в дистилляторах) по измерениям $\chi(t)$ при его протекании через вышеописанную установку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селвуд П. Магнетохимия. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 458 с.
2. Kuchel P. W., Chapman B. E., Bubbl W. A. et al. Magnetic susceptibility: solutions, emulsions, and cells // Concepts in Magnetic Resonance Pt A. 2003. Vol. 18, N 1. P. 56—71.
3. Khawiwada R., Dennis L., Kendrick R. et al. Materials with low DC magnetic susceptibility for sensitive magnetic measurements // Meas. Sci. Technol. 2016. Vol. 27. 025902. 5 p.
4. Marcon P., Ostanina K. Overview of methods for magnetic susceptibility measurement // PIERS Proc. Kuala-Lumpur, Malaysia, March 27—30, 2012. P. 420 — 424.
5. Tsukada K., Matsunaga Y., Isshiki R. et al. Magnetic characteristics measurements of ethanol–water mixtures // AIP Advances. 2017. Vol. 7. 056707. 8 p.
6. Кекало И. Б., Самарин Б. А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. М.: Металлургия, 1989. 496 с.
7. Rikitake T. Magnetic and Electromagnetic Shielding. Dordrecht: Springer, 1987. 224 p.
8. Lewis L. H., Bussmann K. M. A sample holder design and calibration technique for the quantum design magnetic properties measurement system SQUID magnetometer // Meas. Sci. Technol. 1996. Vol. 67. P. 3537—3542.
9. Paperno E. Suppression of magnetic noise in the fundamental-mode orthogonal fluxgate // Sensors and Actuators A. 2004. Vol. 116. P. 405—409.
10. Баранов П. Ф., Муравьев С. В., Огай В. Е., Учайкин С. В. Феррозондовый магнитометр для измерения магнитной индукции до 1 нТл // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2012. Т. 320, № 4. С. 89—92.
11. <http://www.sestechno.com/pro1/21.htm>
12. Takahashi K., Mogi I., Awaji S. et al. Precise measurements of diamagnetic susceptibility of benzophenone and paraffin using a magnetic levitation technique // J. of Physics: Conf. Series. 2009. Vol. 156. P. 1—5.
13. Джексон Д. Классическая электродинамика. М.: Мир, 1965. 700 с.
14. Aharoni A. Magnetostatic energy calculations // IEEE Transact. on Magnetic. 1991. Vol. 27, N 4. P. 3539—3547.
15. Sueoka K., Ikeda K. Determinations of magnetic susceptibilities of diamagnetic liquids by an improved viscometer method // Bull. of the Chemical Society of Japan. 1977. Vol. 50, N 8. P. 2124—2127.

Сведения об авторе

Сергей Николаевич Сазонов — Уфимский государственный авиационный технический университет, кафедра физики; ст. преподаватель; E-mail: SazonovSN@mail.ru

Поступила в редакцию
23.08.17 г.

Ссылка для цитирования: Сазонов С. Н. Прибор для измерения магнитной восприимчивости жидкостей переменного состава // Изв. вузов. Приборостроение. 2018. Т. 61, № 1. С. 78—83.

**DEVICE FOR MEASURING THE MAGNETIC SUSCEPTIBILITY
OF LIQUIDS OF VARIABLE COMPOSITION****S. N. Sazonov***Ufa State Aviation Technical University, 450008, Ufa, Russia**E-mail: SazonovSN@mail.ru*

A scheme of instrument for measuring the relative magnetic susceptibility of weak-magnetic liquids is proposed. The operation principle of the measuring device is based on the effect of change in magnetic field induction inside a cavity of hard-magnet ball when it is enveloped by the spherical layer of the substance under measurement. The measurement of susceptibility may be executed not only with a nonmoving object but in flowing liquid, too. Resolution of the instrument is predicted to be 10^{-9} in CGS system of units. The resolution enables evaluation of the ethanol concentration in water with the accuracy of about one volume percent.

Keywords: magnetic susceptibility, diamagnetic, permanent magnet, magnetic induction, magnetic potential

Data on author

Sergey N. Sazonov — Ufa State Aviation Technical University, Department of Physics; Senior Lecturer; E-mail: SazonovSN@mail.ru

For citation: Sazonov S. N. Device for measuring the magnetic susceptibility of liquids of variable composition. *Journal of Instrument Engineering*. 2018. Vol. 61, N 1. P. 78—83 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2018-61-1-78-83