
ОПТИЧЕСКИЕ И ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ

УДК 535.324.2
DOI: 10.17586/0021-3454-2015-58-6-473-477

КОНТРОЛЬ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБАМИДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕФРАКТОМЕТРИИ

В. В. АРТЕМЬЕВ¹, Н. П. БЕЛОВ², С. Н. ЛАПШОВ², П. В. ОДНОВОРЧЕНКО²,
А. В. СМИРНОВ¹, А. С. ШЕРСТОБИТОВА², А. Д. ЯСЬКОВ²

¹ООО „Инженерный центр Технокон“, 198207, Санкт-Петербург, Россия

²Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ashev87@mail.ru

Проведены измерения концентрационной и температурной зависимостей показателя преломления $n(m_d, t)$ водных растворов карбамида, а также его температурного коэффициента dn/dt . Дано краткое описание промышленного рефрактометра для контроля концентрации водных растворов карбамида в технологическом потоке и программных методов его настройки и калибровки. Приведены интерполяционные выражения для показателя преломления и его температурного коэффициента. Представлены результаты численного моделирования спектров коротковолнового поглощения.

Ключевые слова: карбамид, показатель преломления, температурный коэффициент показателя преломления, промышленная рефрактометрия.

Водные растворы карбамида — диамида угольной кислоты $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ — находят применение в медицине и биологии, косметологии, экологии и др. [1]. В промышленных масштабах эти растворы используются в производстве мочевино-альдегидных смол [2] и азотных удобрений [3], при этом производстве требуется контроль их концентрации в режиме реального времени. Перспективным методом такого контроля может быть промышленная рефрактометрия [4], использующая погружные оптические датчики полного внутреннего отражения, которые устанавливаются непосредственно в технологический поток и обеспечивают непрерывное измерение концентрации растворимого сухого вещества в двухкомпонентном растворе. Применять этот метод можно, если достоверно известны оптические, главным образом рефрактометрические, свойства контролируемой среды. В известной научной и справочной литературе данные по оптическим свойствам растворов карбамида отсутствуют.

Цель настоящей работы состояла в исследовании зависимостей показателя преломления растворов карбамида от массовой доли сухого вещества $n(m_d)$ и его температуры $n(t)$ в технологически значимых пределах, соответственно до $m_d = 50\%$ и $t = 70^\circ\text{C}$ (при производстве азотных удобрений). В работе описан промышленный рефрактометр полного внутреннего отражения, предназначенный для контроля технологических процессов с использованием растворов карбамида.

Исследованные растворы приготавливались на основе сухого гранулированного диамида угольной кислоты марки „ч“ и дистиллированной воды, полученной путем двойной дистилляции. Для определения показателя преломления использовались рефрактометр Аббе

УРЛ-1 со светодиодными излучателями (длина волны $\lambda = 589$ или 633 нм) и термостатом прокачного типа MLW U2^C, при $t = 20$ °С — лабораторный цифровой рефрактометр Expert pro. Погрешность измерения показателя преломления для $t = 10$ — 70 °С, $m_d = 0$ — 50 % не превышала $\Delta n = \pm 0,0003$. В области $\lambda = 225$ — 760 нм были исследованы также спектры оптического поглощения растворов с использованием автоматизированного спектрофотометра (аналогичного рассмотренным в работах [5, 6] приборам) на базе полихроматора с вогнутой дифракционной решеткой радиусом $R = 62,5$ мм и постоянной $N = 600$ штр./мм.

Зависимость показателя преломления растворов карбамида от концентрации сухого остатка при $t = 20$ °С приведена на рис. 1 (точки — экспериментальные данные; кривая — результат квадратичной интерполяции). Как видно, эта зависимость нелинейна и может быть интерполирована квадратичным полиномом:

$$n(m_d) = 2,3655 \cdot 10^{-6} m_d^2 + 0,0015 m_d + 1,3331. \quad (1)$$

Погрешность интерполяции составила $\Delta n = \pm 0,001$, что удовлетворяет требованиям промышленной рефрактометрии растворов карбамида.

Температурная зависимость показателя преломления была линейной (рис. 2, 1 — 0; 2 — 24,9; 3 — 31,7; 4 — 35,4; 5 — 44,6; 6 — 50,5 %). Наклон прямых $n(t)$ увеличивался при увеличении массовой доли сухого вещества в растворе. Температурный коэффициент показателя преломления раствора dn/dt нелинейно зависел от содержания сухого остатка (рис. 3; точки — экспериментальные данные, кривая — результат квадратичной интерполяции). С приемлемой точностью эта зависимость может быть представлена квадратичным полиномом:

$$dn/dt(m_d) = (1,9115 \cdot 10^{-3} m_d^2 - 0,2518 m_d - 10,497) \cdot 10^{-5}. \quad (2)$$

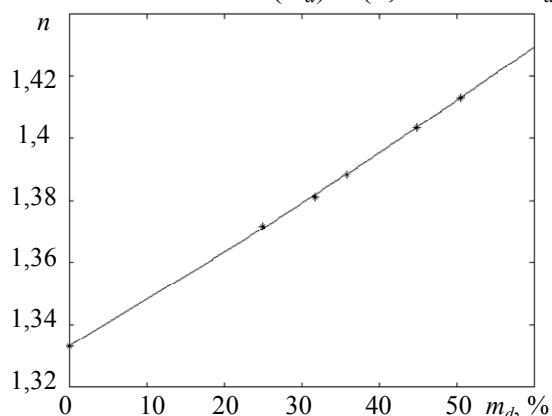


Рис. 1

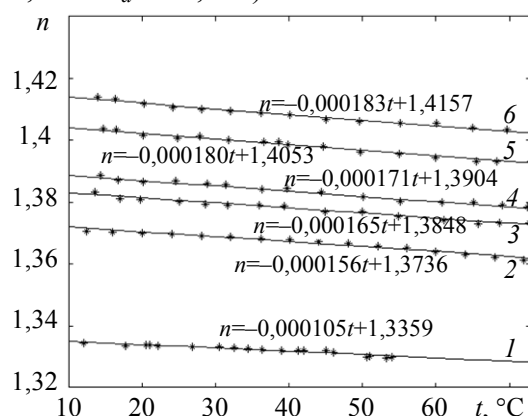


Рис. 2

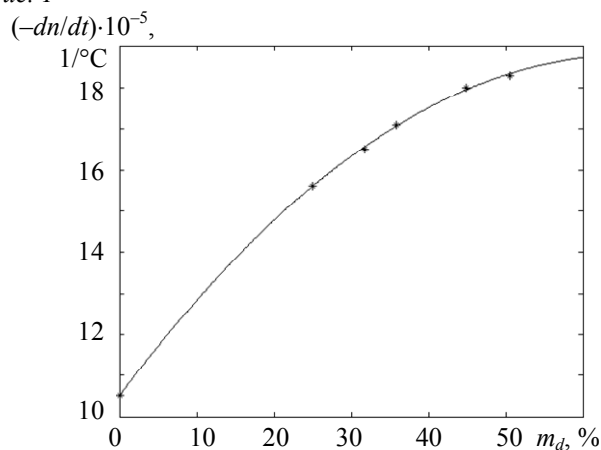


Рис. 3

Спектры поглощения исследованных растворов в области длин волн $\lambda = 225$ — 760 нм не имели выраженных особенностей, за исключением резкого снижения коэффициента пропускания на коротковолновом крае приведенного спектрального диапазона, которое, по-видимому, определяется полосой собственного электронного поглощения.

Этот результат подтверждается также данными численного моделирования спектров коротковолнового поглощения, выполненного с использованием программного пакета Hyper Chem. Электронные уровни в молекуле карбамида рассчитывались на базе полуэмпирической модели RM1 [7]. В результате моделирования было установлено, что оптическое поглощение с участием собственных электронных состояний приходится на область длин волн $\lambda = 31,2\text{—}225,0$ нм и удовлетворительно воспроизводит экспериментально наблюдаемый длинноволновый край полосы электронного поглощения.

Для контроля состава водных растворов карбамида перспективно использование промышленных рефрактометров. Разработанный рефрактометр для контроля массовой доли сухого остатка в водных растворах карбамида при производстве азотных удобрений в целом аналогичен приборам, рассмотренным в работах [8, 9]. Он также представляет собой моноблок, совмещающий погружной зонд с оптической системой и электронный блок сбора, обработки и вывода данных измерений концентрации и температуры раствора. Отличия данного прибора от описанных в работах [8, 9] состоят в использовании в оптической системе представляемого рефрактометра рабочей призмы, также изготовленной из лейкосапфира, геометрическая конфигурация и размеры которой приведены на рис. 4, а. Как видно из диаграммы хода оптических лучей и структурной схемы промышленного рефрактометра (рис. 4, б), при использовании точечного источника света такая геометрия призмы обеспечивает возможность работы рефрактометра в более широком диапазоне значений показателя преломления контролируемой среды, чем в аналогичных приборах [8, 9] с рабочей призмой трапецеидальной формы. В представленном погружном рефрактометре для контроля состава растворов карбамида в качестве излучателя использовался светодиод НАМАМАТСУ L7868, который устанавливался непосредственно на входную грань рабочей призмы рефрактометра с координатой $L = 6,6$ мм (рис. 4, б). Линейные размеры излучателя светодиода не превышали 1 мм, плоский угол диаграммы направленности излучения составил $20,5^\circ$. Этот угол определял диапазон измерений рефрактометра, который составил по критическому углу от $n_{\min} = 1,3207$ до $n_{\max} = 1,5289$. Перекрытие данного рабочего диапазона обеспечивалось фотодиодной линейкой TSL1406R с длиной фоточувствительного слоя 48,77 мм. Расширение диапазона измерений обеспечивалось использованием в рабочей головке рефрактометра с призмой (рис. 4, а) уплотнительной прокладки конической формы, которая не приводила к виньетированию светового пучка по сравнению с призмой трапецеидальной геометрии с кольцевой прокладкой, как в работах [8, 9]. Коническая прокладка обеспечивала также большую надежность уплотнения и герметизации погружного зонда.

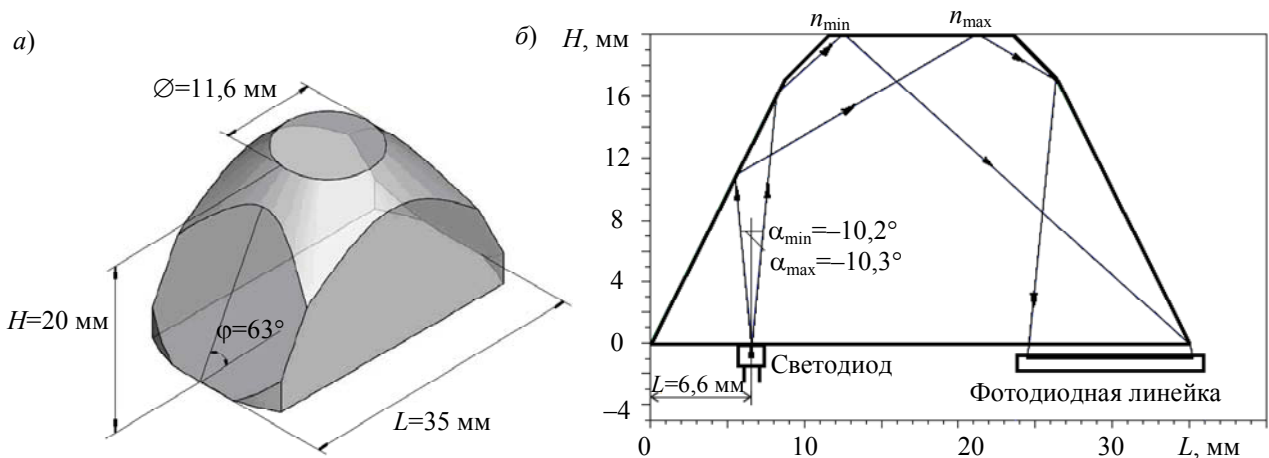


Рис. 4

Другая особенность разработанного датчика состояла в использовании программного обеспечения, которое позволяло одновременно выводить на дисплей и токовые выходы (4—20 мА) значения концентрации раствора m_d и показателя преломления n , а также данные

о температурной корректировке dn/dt получаемых результатов в соответствии с приведенными выше данными (формула (2), рис. 3).

Для настройки рефрактометра была разработана специальная программа. Эта программа позволяла выводить на внешний персональный компьютер поэлементное распределение сигналов аналого-цифрового преобразователя (АЦП) с ПЗС-линейки прибора в виде числовых массивов и графиков S_i (i — номер элемента ПЗС-линейки), а также результаты калибровки шкалы показателя преломления n по нормированному выходному сигналу ПЗС-линейки

$$S = \left(\sum_{i=1}^{256} S_i \right) / S_{\max}, \text{ где } S_{\max} \text{ — максимальное значение сигнала освещенности с ПЗС-линейки.}$$

Для настройки прибора предполагалось использовать от 4 до 8 эталонных растворов, данные по показателю преломления которых вводились в прибор вместе с данными о выходном сигнале S . Получаемая при этом калибровочная зависимость $n(S)$, как правило, могла быть описана полиномом третьей степени. Погрешность результатов калибровки по показателю преломления составляла не более $\Delta n = \pm 0,0003$. В технологическом потоке эта величина доходила до $\Delta n = \pm 0,0015$, что предположительно связано с временной нестационарностью технологического процесса, а также несовпадением по времени показаний рефрактометра (главным образом — из-за инерционности температурного датчика) и данных заводской лаборатории.

Предложенный рефрактометр, настроенный на основании приведенных здесь данных по концентрационной и температурной зависимостям показателя преломления $n(m_d, t)$, обеспечивал в промышленных условиях средние погрешности $\Delta n \cong \pm 0,0015$ и $\Delta m_d \cong \pm 1\%$, что в целом удовлетворяет требованиям производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рассел Дж., Кон Р. Мочевина. М., 2012.
2. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. Ч. 3. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014.
3. Шабаров Ю. С. Органическая химия. СПб: Лань, 2011.
4. Рефрактометры [Электронный ресурс]: <<http://www.tcon.ru/refr/refract.htm>>.
5. Белов Н. П., Гайдукова О. С., Панов И. А., Патяев А. Ю., Смирнов Ю. Ю., Шерстобитова А. С., Яськов А. Д. Лабораторный спектрофотометр для ультрафиолетовой области спектра // Изв. вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54, № 5. С. 81—87.
6. Акмаров К. А., Белов Н. П., Смирнов Ю. Ю., Щербакова Е. Ю., Шерстобитова А. С., Яськов А. Д. Лабораторный спектрофотометр для видимой области спектра // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. Т. 87, № 5. С. 39—44.
7. Fekete Z. A., Hoffmannz E. A., Kortvelyesi T., Penke B. Harmonic vibrational frequency scaling factors for the new NDDO Hamiltonians: RM1 and PM6 // Molecular Physics. 2007. Vol. 105. P. 19—22.
8. Акмаров К. А., Артемьев В. В., Белов Н. П., Лапиов С. Н., Майоров Е. Е., Патяев А. Ю., Смирнов А. В., Шерстобитова А. С., Шишова К. А., Яськов А. Д. Промышленные рефрактометры и их применение для контроля химических производств // Приборы. 2012. № 4. С. 1—8.
9. Белов Н. П., Лапиов С. Н., Майоров Е. Е., Шерстобитова А. С., Яськов А. Д. Оптические свойства растворов черных щелоков и рефрактометрические средства контроля концентрации сухого остатка в сульфатном производстве целлюлозе // Журнал прикладной спектроскопии. 2012. Т. 79, № 3. С. 514—516.

Сведения об авторах

Василий Викторович Артемьев

— канд. техн. наук; ООО „Инженерный центр Технокон“; генеральный директор; E-mail: technocon@mail.ru

Николай Павлович Белов

— Университет ИТМО, кафедра твердотельной оптоэлектроники; старший научный сотрудник; E-mail: belof_2010@mail.ru

- Сергей Николаевич Лапишов** — Университет ИТМО, кафедра твердотельной оптоэлектроники; ассистент; E-mail: serglapshov@gmail.com
- Павел Владимирович Одноворченко** — студент; Университет ИТМО, кафедра твердотельной оптоэлектроники; E-mail: odn-pav@yandex.ru
- Андрей Васильевич Смирнов** — канд. техн. наук; ООО „Инженерный центр Технокон“; технический директор; E-mail: info@tcon.ru
- Александра Сергеевна Шерстобитова** — канд. техн. наук; Университет ИТМО, кафедра твердотельной оптоэлектроники; E-mail: ashev87@mail.ru
- Андрей Дмитриевич Яськов** — д-р техн. наук, профессор; Университет ИТМО, кафедра твердотельной оптоэлектроники; E-mail: student_ftt@mail.ru

Рекомендована кафедрой
твердотельной оптоэлектроники

Поступила в редакцию
29.09.14 г.

Ссылка для цитирования: *Артемьев В. В., Белов Н. П., Лапишов С. Н., Одноворченко П. В., Смирнов А. В., Шерстобитова А. С., Яськов А. Д.* Контроль оптических свойств водных растворов карбамида с применением промышленной рефрактометрии // Изв. вузов. Приборостроение. 2015. Т. 58, № 6. С. 473—477.

MONITORING OF OPTICAL PROPERTIES OF CARBAMIDE AQUEOUS SOLUTIONS WITH THE USE OF INDUSTRIAL REFRACTOMETRY

V. V. Artemiev¹, N. P. Belov², S. N. Lapshov², P. V. Odnovorchenko²,
A. V. Smirnov¹, A. S. Sherstobitova², A. D. Yaskov²

¹Engineering center Technocon, Ltd., 198207, Saint Petersburg, Russia

²ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russia

E-mail: ashev87@mail.ru

Concentration and temperature dependences of the refractive index, $n(m_d, t)$, of carbamide aqueous solutions, as well as the index temperature factor, dn/dt , are measured. Industrial model of refractometer designed for monitoring of concentration of carbamide aqueous solutions in production line, and programmable method of the refractometer adjustment and calibration are described. Interpolation expressions for the refractive index ad its temperature coefficient are derived. Results of numerical simulation of short-wave absorption spectra are presented.

Keywords: carbamide, refractive index, temperature factor of refractive index, industrial refractometry.

Data on authors

- Vasily V. Artemiev** — PhD; Engineering center Technocon, Ltd.; Director General; E-mail: technocon@imail.ru
- Nikolay P. Belov** — ITMO University, Department of Solid State Optoelectronics; Senior Scientist; E-mail: belov_2010@mail.ru
- Sergey N. Lapshov** — ITMO University, Department of Solid State Optoelectronics; Assistant Lecturer; E-mail: serglapshov@gmail.com
- Pavel V. Odnovorchenko** — Student; ITMO University, Department of Solid State Optoelectronics; E-mail: odn-pav@yandex.ru
- Andrey V. Smirnov** — PhD; Engineering center Technocon, Ltd.; Technical Director; E-mail: info@tcon.ru
- Alexandra S. Sherstobitova** — PhD; ITMO University, Department of Solid State Optoelectronics; E-mail: ashev87@mail.ru
- Andrey D. Yaskov** — Dr. Sci., Professor; ITMO University, Department of Solid State Optoelectronics; E-mail: student_ftt@mail.ru

Reference for citation: *Artemiev V. V., Belov N. P., Lapshov S. N., Odnovorchenko P. V., Smirnov A. V., Sherstobitova A. S., Yaskov A. D.* Monitoring of optical properties of carbamide aqueous solutions with the use of industrial refractometry // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Priborostroyeniye. 2015. Vol. 58, N 6. P. 473—477 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2015-58-6-473-477