

Измеритель оптической плотности проточной жидкости на основе алмазного фотодетектора*

В. А. Шепелев², к.т.н. А. А. Алтухов¹, к.т.н. Е. В. Гладченков², к.ф.-м.н. А. В. Попов², д.т.н. Т. Б. Теплова, к.ф.-м.н. В. С. Фещенко², д.т.н. А. О. Жуков³

// ¹ ООО «ЦНИТИ ТЕХНОМАШ», 121108, г. Москва, ул. Ивана Франко, д. 4;

² ООО «ПТЦ «УралАлмазИнвест», 121108, г. Москва, ул. Ивана Франко, д. 4;

³ Институт астрономии РАН, ФГБНУ «Аналитический центр», Россия, 119017, Москва, г. Москва, ул. Пятницкая 48.

E-mail: ² evgenozz@yandex.ru, ³ aozhukov@mail.ru

Аннотация. Загрязнение сточных вод углеводородами неизбежно при работе предприятий и эксплуатации транспорта. Обеспечение контроля степени загрязнения вод необходимо для решения проблем экологии. Контроль может быть обеспечен путем измерения оптической плотности проб воды. В настоящей работе описано устройство измерителя оптической плотности проточной жидкости, разработанного нами на основе алмазного УФ фотодетектора и источника монохроматического УФ излучения. **Ключевые слова:** экология, очистка сточных вод, природные алмазы, УФ спектроскопия, алмазный фотодетектор, контроль уровня загрязнения.

Abstract. The hydrocarbic pollution of wastewater is inevitable in industry and transport operation. The ensuring of control the degree of water pollution is necessary for the solution of ecological problems. Control can be achieved at the expense of measuring the optical density of water samples. In this paper, we describe a device of flowing fluid optical density meter, developed by us on the basis of diamond UV photodetector and non-monochromatic source of UV radiation. **Keywords:** ecology, wastewater clean up, natural diamond, UV spectroscopy, diamond-based photodetector, contamination control.

Наиболее опасными загрязнениями вод являются углеводородные загрязнения [1], возникающие при работе предприятий, мойке транспорта, а также вследствие пролива топлива и смазочных материалов и др. Эти загрязнения опасны для здоровья человека, ухудшают качество воды, придают ей специфический вкус и запах, изменяют ее цвет, ухудшают газообмен с атмосферой. Отрицательное влияние углеводородов (нефтепродуктов) и их присутствие в виде пленки сказывается на развитие высшей водной растительности и микрофитов. Разработка измерительной аппаратуры, позволяющей оценивать концентрации углеводородов в проточной воде — актуальная задача.

Среди методов функционирования измерительной аппаратуры, используемой для анализа степени углеводородного загрязнения воды, наиболее

универсален метод ИК спектроскопии. Один из недостатков этого метода — невысокая чувствительность при значительных размерах емкостей для проб, что связано с относительно слабым поглощением излучения примесями в данном спектральном диапазоне.

Однако в диапазоне 190—225 нм существуют полосы поглощения у ароматических и других разветвленных углеводородов, которые целенаправленно добавляют в бензины и масла для улучшения их потребительских качеств. Эти добавки производят небольшое количество производителей и они имеют примерно одинаковый состав, что обуславливает высокую точность при использовании данного спектрального диапазона.

Чувствительностью в данном диапазоне обладают широкозонные полупроводники, из ряда которых выделяется полупроводниковый алмаз. Датчики УФ излучения на его основе, обладают большим ресурсом непрерывной работы, высокой стойкостью к химическим продуктам, токсичным и загрязняющим реагентам.

Использование алмазных датчиков для детектирования загрязнений сточных вод дает ряд преимуществ по сравнению с имеющимися на рынке УФ датчиками на основе карбида кремния, работающих в UV-C диапазоне (220—290 нм). В частности, рассеяние серосодержащих соединений (сульфиды, сульфиты, сульфаты), содержащихся в сточных водах в области глубокого УФ (190—230 нм) на один—два порядка превышает рассеяние в UV-C, что позволит повысить минимально определяемую концентрацию загрязнений. Преимущества алмазных фотодетекторов делают актуальной разработку измерительной аппаратуры на его основе для анализа загрязнений воды углеводородами.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.579.21.0047, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57914X0047).

Задача заключалась в разработке измерителя оптической плотности проточной жидкости с повышенной точностью обнаружения углеводородных загрязнений, который может быть использован для оперативного непрерывного контроля качества очистки технологических сточных вод.

Из предшествующего уровня техники известны спектрофотометры, колориметры и фотометры, измеряющие оптическую плотность жидкостей по закону Бугера-Ламберта, т.е. в результате ослабления интенсивности излучения при его прохождении через жидкость [2]. Данные устройства, содержащие источник и приемник излучения, одну или две кюветы для исследуемой и образцовой жидкости и фотометр, имеют низкие ошибки определения оптической плотности жидкостей, но не предназначены для непрерывного измерения проточной жидкости.

Также известны проточные анализаторы. Так, например, промышленно выпускаемый волоконно-оптический мутномер типа АОМ-202 измеряет оптическую плотность жидкой среды и содержит источник инфракрасного зондирующего излучения, проточную кювету, фотоприемник зондирующего оптического канала, фотоприемник опорного оптического канала, блок управления и фотометр-вычислитель. Блок управления содержит генератор, синхронизатор и ключи. Фотометр-вычислитель состоит из усилителей, цифро-аналогового и аналого-цифрового преобразователей, счетчика, логарифматора и других электронных блоков.

Принцип работы данного мутномера заключается в следующем. От источника зондирующее излучение поступает по световоду в кювету, где по одному оптическому каналу анализируют исследуемую жидкость. После прохождения через слой жидкости это излучение поступает на фотоприемник, с которого электрический сигнал поступает в фотометр-вычислитель для обработки и сравнения с сигналом, пришедшим от фотоприемника опорного излучения.

Недостаток прибора мод. АОМ-202 заключается в том, что величину оптического пропускания кюветы принимают неизменной во времени с момента установки прибора «на ноль» перед началом работы. Однако, при работе в реальных условиях с течением времени взвешенные вещества и красящие загрязнения из анализируемой жидкости выпадают на внутренних оптических частях проточной кюветы, приводя к снижению ее оптического пропускания, что приводит к ошибке измеряемой

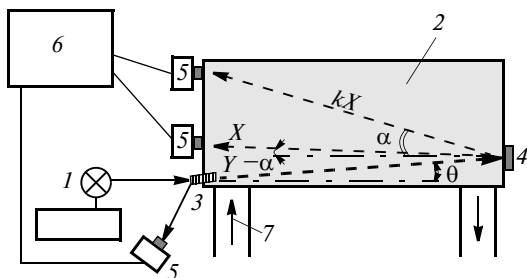
оптической плотности жидкости. Эта ошибка пропорциональна оптической плотности этих загрязняющих отложений.

Описанный недостаток мутномера мод. АОМ-202 исправлен в измерителе оптической плотности подвижной жидкой среды [3]. Данное устройство содержит два одинаковых источника ИК зондирующего излучения и один такой же источник опорного излучения, проточную кювету с двумя оптическими каналами разной длины, один фотоприемник, передающий сигналы на фотометр, с которого сигналы поступают в микропроцессорный вычислитель. Величину оптической плотности проточной жидкости и значение оптической плотности слоя загрязнений вычисляют согласно интенсивностям прошедшего через жидкость излучения в каждом оптическом канале и числового коэффициента, равного отношению длин оптических каналов. Недостаток прототипа при использовании его для анализа проточной жидкости на загрязнение углеводородами и нефтепродуктами — недостаточная чувствительность и точность к обнаружению углеводородных соединений, что связано с использованием ИК спектрального диапазона, в котором слабо проявляется поглощение света на колебательных переходах углеводородных молекул.

Недостаток описанного устройства может быть преодолен использованием УФ спектрального диапазона. Молекулы углеводородов и нефтепродуктов на их основе имеют разрешенные электронные переходы, которые обуславливают исключительно интенсивное поглощение света в дальнем УФ спектральном диапазоне 150—240 нм. Эти абсорбционные свойства углеводородов позволяют в реальном режиме времени обнаруживать даже следовые примеси в непрерывной проточной жидкости.

На основе разработанного в ООО «ПТЦ «Урал-АлмазИнвест» алмазного УФ фотодетектора [4 и 5] и источника немонахроматического УФ излучения разработан измеритель оптической плотности потока проточной жидкости, загрязненной углеводородами (см. рисунок), который должен обладать повышенной точностью обнаружения углеводородных загрязнений, что связано с использованием УФ спектрального диапазона [6].

Разработанное устройство состоит из следующих частей: источник 1 непрерывного немонахроматического зондирующего УФ излучения, излучающий в спектральном диапазоне 190—240 нм; данный источник снабжен блоком питания, подключаемым к электросети. Проточная кювета 2 с



Измеритель оптической плотности потока (7) жидкости, загрязненной углеводородами (поз. 1–6 см. в тексте)

коллиматором 3 для ввода слабо расходящегося пучка излучения и с кварцевыми оптическими окнами, установленными в местах наружного крепления отражающей дифракционной решетки 4 и двух фотоприемных устройств 5 для детектирования зондирующего излучения в диапазоне 190–240 нм.

Блок 6 ввода (вывода) и анализа сигналов, подключенный к трем фотоприемным устройствам 5, к соединенным с кюветой двум фотоприемным устройствам и к третьему (опорному), служащему для определения и контроля интенсивности входящего в кювету зондирующего излучения. Каждое из фотоприемных устройств 5 состоит из алмазного фотодетектора и предусилителя.

Принцип работы разработанного устройства заключается в следующем. Коллиматор 3 формирует пучок зондирующего излучения, который входит в кювету под углом θ к нормали плоскости кюветы, проходит через проточную жидкость и попадает на отражающую дифракционную решетку 4. Дифракционная решетка разлагает излучение в спектр с образованием двух зондирующих лучей во втором порядке дифракции, которые расходятся под углами « $-\alpha$ » и « α ». Эти зондирующие лучи, образуя два оптических канала с разными длинами (X и kX соответственно), детектируются фотоприемными устройствами 5. Электрические сигналы опорного и

зондирующего излучения с каждого из фотоприемных устройств 5 передаются на устройство 6 ввода-вывода для расчета величин оптической плотности зондируемой проточной жидкости.

Оптическую плотность жидкости, протекающей через описанное устройство, определяют по следующей формуле [6]:

$$D = \frac{0,434}{k-1} \left[(\ln I_1 - \ln I_2) \left(\frac{Y+X}{X} \right) \right],$$

где I_1 и I_2 — интенсивности зондирующего излучения в двух оптических каналах с длинами $Y+X$ и $Y+kX$; Y , X и kX — длины оптических каналов зондирующего излучения, соответственно, от коллиматора 3 до падения на отражающую дифракционную решетку 4 (Y) и после нее при спектральном разложении в одном порядке дифракции (X , kX); k — отношение длин оптических каналов лучей зондирующего излучения в одном порядке дифракции.

В заключение следует отметить, что описанное в статье устройство обладает новыми качествами как в результате использования УФ диапазона в анализе пропускания мутных сред, так и в результате использования алмазных УФ фотодетекторов при решении задач экологического мониторинга.

Список литературы

1. Gray N. F. Water pollution. Water technology // Third Edition. — 2010. — P. 117–148.
2. Porro T. J. Double wavelength spectroscopy // Anal. Chem. — 1972. — V. 44. — № 4. — P. 93A.
3. Пат. № 2084873 РФ, МПК G 01 N 21/85. Измеритель оптической плотности подвижной жидкой среды / Герасимов С. А., Койнов Н. В., Поднос М. И. — Бюл. № 20. — 1997.
4. Алтухов А. А., Теплова Т. Б., Фещенко В. С., Гладченков Е. В. Новые направления использования природных алмазов для создания устройств экологического мониторинга для промышленности // СТИН. — 2015. — № 11. — С. 37–40.
5. Mityagin A., Feshchenko V. UV Photodetectors Based on Natural Diamond // Odessa: Politehperiodika. — 2013. — 128 p. — 200 э.
6. Пат. № 157015 РФ, МПК G 01 N 21/85. Алтухов А. А., Попов А. В. и др. Измеритель оптической плотности проточной жидкости. — Бюл. № 32. — 2015.

ООО «СТИН».

Издание зарегистрировано в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-45902 от 17.02.2011

Сдано в набор 25.07.2016 г. Подписано в печать 12.08.2016 г. Дата выхода 26.08.2016
Формат издания 84 × 108 1/16. Бумага офсетная № 1. Уч. изд. л. 5,47. Цена договорная

Адрес редакции: 119334, Москва, ГСП-1, 5-й Донской проезд, 15. Редакция журнала «СТИН».
E-mail: info@stinyournal.ru stinedit@yandex.ru www.stinyournal.ru

Оригинал-макет: ИП Прохоров О. В.
141206, Московская область, г. Пушкино, проезд 1-й Добролюбовский, дом 23, корпус 1, кв.124
Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС.
119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4. Номер заказа — 5163.
Тел./факс: (499) 236-76-17, 236-76-35. E-mail: mpublish@mail.ru

Главный редактор
НОВОСЕЛЬСКИЙ И. А.

Редакционная
коллегия:

д.т.н. АВЕРЬЯНОВ О. И.,
д.т.н. АШКИНАЗИЙ Я. М.,
к.т.н. БОРОВСКИЙ Г. В.,
д.т.н. БУШУЕВ В. В.,
д.т.н. ВАСИН С. А.,
д.т.н. ГРЕЧИШНИКОВ В. А.,
д.т.н. ДЬЯКОНОВ А. А.,
д.т.н. МАКСИМОВ Ю. В.,
д.т.н. СУСЛОВ А. Г.,
д.т.н. ТАРАТЫНОВ О. В.