



УДК 535.324.2

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБАМИДА**Е.В. Авраменко^а, Н.П. Белов^а, П.В. Однороченко^а, А.С. Шерстобитова^а, А.Д. Яськов^а**^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: ashev87@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 22.09.15, принята к печати 26.02.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-2-271-276

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Авраменко Е.В., Белов Н.П., Однороченко П.В., Шерстобитова А.С., Яськов А.Д. Оптические свойства водных растворов карбамида // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 2. С. 271–276. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-2-271-276

Аннотация

Предмет исследования. Приведены результаты исследования оптических рефрактометрических свойств (показатель преломления n , и его температурный коэффициент dn/dt), а также ультрафиолетового спектрального поглощения в водных растворах карбамида в зависимости от массовой доли сухого вещества $m_d = 0–50\%$ и температуры $t = 10–70$ °С.

Метод исследования. Для исследования применены лабораторные методы рефрактометрии и ультрафиолетовой спектрофотометрии жидкофазных сред. Выполнены численное моделирование спектра электронных состояний молекулы карбамида и теоретический расчет собственного электронного поглощения этой молекулы в ультрафиолетовой области длин волн. **Основные результаты.** Установлено, что зависимость показателя преломления n от концентрации раствора m_d имеет нелинейный характер и с неопределенностью $\Delta n = \pm 0,0005$ может быть представлена квадратичным полиномом. Показано, что в зависимости от температуры показатель преломления $n(t)$ изменяется линейно при $t = 10–70$ °С. При этом наклон прямых $n(t)$ увеличивается при увеличении m_d , так что температурный коэффициент dn/dt может быть аппроксимирован квадратичным полиномом. Спектры коэффициента пропускания растворов в области спектра $\lambda = 225–760$ нм не имеют выраженных особенностей, за исключением резкого края на коротковолновой границе диапазона, что обусловлено собственным электронным поглощением. Установлено, что дисперсионные зависимости показателя преломления $n(\lambda; m_d)$ в водных растворах карбамида при $\lambda = 360–760$ нм и $m_d = 0–50\%$ могут быть с удовлетворительной неопределенностью рассчитаны из данных по ультрафиолетовому поглощению на основе одноосцилляторной модели Лоренца без использования каких-либо подгоночных параметров.

Практическая значимость. Представленные исследования оптических свойств водных растворов карбамида могут быть использованы для настройки и калибровки промышленных рефрактометров на технологических линиях по производству реагента AdBlue для селективной каталитической нейтрализации выхлопных газов автотранспорта.

Ключевые слова

карбамид, показатель преломления, температурный коэффициент показателя преломления, собственное электронное поглощение, промышленная рефрактометрия

OPTICAL PROPERTIES OF CARBAMIDE AQUEOUS SOLUTIONS**E. V. Avramenko^а, N. P. Belov^а, P. V. Odnovorchenko^а, A. S. Sherstobitova^а, A. D. Yaskov^а**^а ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: ashev87@mail.ru

Article info

Received 22.09.15, accepted 26.02.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-2-271-276

Article in Russian

For citation: Avramenko E.V., Belov N.P., Odnovorchenko P.V., Sherstobitova A.S., Yaskov A.D. Optical properties of carbamide aqueous solutions. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 2, pp. 271–276. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-2-271-276

Abstract

Subject of Research. The paper presents the results of measurements of refractometric properties (refractive index n , its temperature factor dn/dt) and the ultraviolet spectral absorption in carbonic acid diamide aqueous solutions (carbamide) depending on solid residue mass fraction $m_d = 0–50\%$ and on temperature $t = 10–70$ °С. **Method of Research.** Laboratory methods of liquid-phase medium refractometry and ultraviolet spectrophotometry were applied for the research. We carried out computational modeling of electronic states spectrum for the carbonic acid diamide molecule and theoretical calculation of the fundamental electronic absorption of the molecule in the ultraviolet wavelength region. **Main Results.** We have established that the solution concentration m_d has a nonlinear character and may be represented by the quadratic polynomial with the error $\Delta n = \pm 0,0005$. We have shown the refractive index dependence on temperature $n(t)$ changes in linear fashion at

$t = 10-70$ °C. At that, the inclination of lines $n(t)$ increases at the increase of m_d ; so, the temperature factor dn/dt may be approximated by the quadratic polynomial. Transmission spectra of solutions in the spectral region $\lambda = 225-760$ nm have no special features except for the sharp edge in the short-wavelength region; the fundamental electronic absorption is responsible for it. We have established that dispersion dependences of the refraction index $n(\lambda; m_d)$ in aqueous solutions of carbamide at $\lambda = 360-760$ nm and at $m_d = 0-50$ % may be calculated with the satisfactory error without additional adjustable parameters from the ultraviolet absorption data in terms of the one-dimensional oscillator Lorentz model. **Practical Relevance.** Represented measurements of carbonic acid diamide aqueous solutions optical properties may be applied for the adjustment and calibration of commercial refractometers at processing lines of the AdBlue reagent manufacture for the selective catalytic reduction (SCR) of motor transport exhaust gases.

Keywords

carbamide, refractive index, refractive index temperature factor, fundamental electronic absorption, industrial refractometry

Введение

Водные растворы карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ применяются в различных областях науки и техники, таких как медицина, биология, косметология, экология [1–3]. Эти же растворы находят применение в промышленных объемах при производстве азотных удобрений [4, 5], рабочих жидкостей для технологии селективной каталитической нейтрализации (SCR) выхлопных газов автотранспорта (в частности, реагент AdBlue [6, 7]) и др. [8]. Для технологического контроля состава растворов (массовой доли растворимого сухого вещества m_d в %) представляют интерес рефрактометрические методы и средства [9–11], в том числе промышленная рефрактометрия, использующая погружные датчики полного внутреннего отражения, устанавливаемые непосредственно на производственные линии [12, 13]. При этом необходимы достоверные данные по оптическим (главным образом рефрактометрическим) свойствам контролируемой среды, которые для водных растворов карбамида в доступной научно-технической и справочной литературе отсутствуют.

Представляет интерес исследование коротковолнового поглощения растворов в ультрафиолетовой области спектра, обусловленного собственными электронными переходами, которые формируют диэлектрическую проницаемость и показатель преломления на длинноволновом крае полосы собственного поглощения.

Цель работы состоит в исследовании концентрационной $n(m_d)$ и температурной $n(t)$ зависимостей показателя преломления растворов карбамида в пределах, определяемых их прикладным применением, $m_d = 0-50\%$ и $t = 10-70$ °C, а также коротковолнового оптического поглощения.

Методика измерений

Для приготовления образцовых растворов применялся сухой гранулированный карбамид квалификации «ч» и дистиллированная вода двойной дистилляции.

Измерения показателя преломления $n(m_d; t)$ производились методом наименьшего отклонения на гониометре ГС-5, в осветителе которого использовался светодиодный излучатель на длине волны $\lambda = 589$ нм или 633 нм или же ртутно-гелиевая газоразрядная лампа ДРГС-12. Образцы растворов помещались в термостатируемую кювету для исследования жидкостных проб; ее преломляющий угол составлял $30^{\circ}02'18''$. Термостатирование кюветы с исследуемым образцом обеспечивалось прокачным термостатом MLW U2^C с неопределенностью (погрешностью) $\Delta t = \pm 1$ °C при температурах до $t = 70$ °C. Для измерений $n(m_d; t)$ использовалась также лабораторная установка на базе серийного рефрактометра полного внутреннего отражения УРЛ-1 с такими же излучателями и термостатом.

Неопределенность измерения показателя преломления, обусловленная в основном неопределенностями углоизмерительных операций и термостабилизации раствора, для обоих использованных методов была не хуже $\Delta n = \pm 0,0003$ во всем исследованном диапазоне концентраций и температур растворов. Спектры коэффициента пропускания в ультрафиолетовой и видимой областях длин волн измерялись на спектрофотометре, аналогичном рассмотренному в [14].

Результаты измерений и их обсуждение

Показатель преломления растворов карбамида в зависимости от концентрации растворимого сухого остатка $n(m_d)$ при $t = 20$ °C и $\lambda = 633$ нм представлен на рис. 1. Эта зависимость имеет нелинейный характер и для практической рефрактометрии может быть представлена квадратичным полиномом:

$$n(m_d) = 2,131 \cdot 10^{-6} \cdot m_d^2 + 0,00147 \cdot m_d + 1,3330. \quad (1)$$

Неопределенность квадратичной аппроксимации находилась на уровне $\Delta n = \pm 0,0005$, что вполне удовлетворяет требованиям рефрактометрических технологий контроля растворов карбамида на производственных линиях.

Зависимости показателя преломления от температуры $n(t)$, представленные на рис. 2, имеют линейный характер во всем исследованном диапазоне температур и концентраций растворов. На поле этого рисунка даны также линейные аппроксимационные соотношения для зависимости $n(t)$. При увеличении массовой доли сухого вещества наклон прямых на рис. 2 возрастает, так что температурный коэффициент

показателя преломления раствора dn/dt имеет нелинейную зависимость от m_d . Эту зависимость можно аппроксимировать полиномом:

$$dn/dt(m_d) = -1,942 \cdot 10^{-8} \cdot m_d^2 + 2,535 \cdot 10^{-6} \cdot m_d + 10,49 \cdot 10^{-5}.$$

В пределах приведенной выше неопределенности измерения Δn дисперсионной зависимости показателя преломления n для длин волн $\lambda = 589$ нм и 633 нм не выявлено.

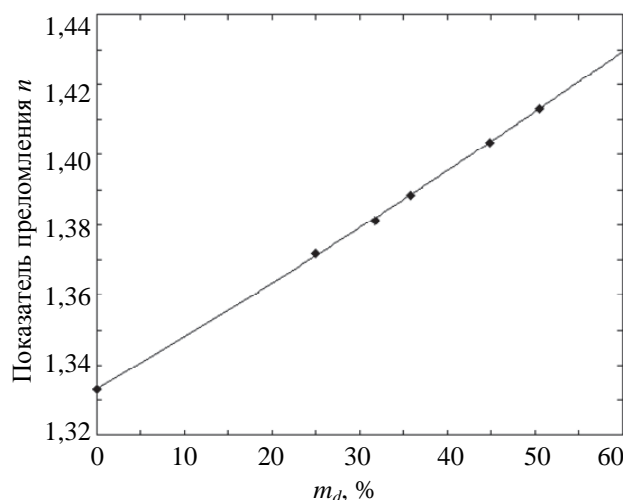


Рис. 1. Показатель преломления n водных растворов карбамида при $t = 20$ °C и $\lambda = 633$ нм в зависимости от массовой доли растворимого сухого вещества m_d : точки – данные измерений; сплошная линия – результат квадратичной аппроксимации (формула (1))

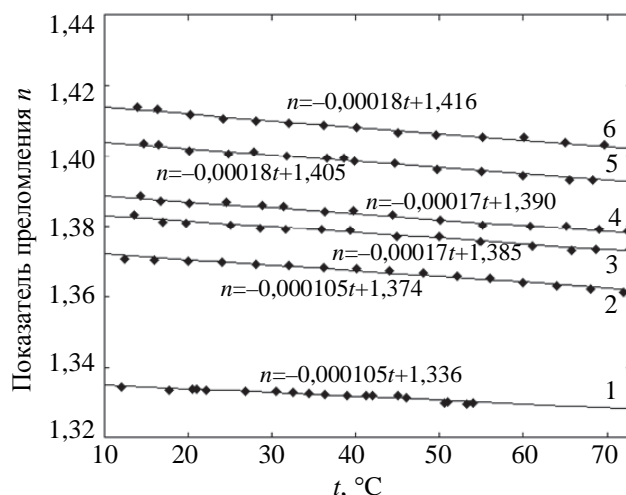


Рис. 2. Зависимость показателя преломления n карбамида от температуры раствора: точки – экспериментальные данные; сплошные линии – результаты линейной аппроксимации. Массовая доля растворимого сухого остатка, %: 1 – 0; 2 – 24,9; 3 – 31,7; 4 – 35,4; 5 – 44,6; 6 – 50,5

Спектральные зависимости коэффициента пропускания исследованных растворов, измеренные в ультрафиолетовом диапазоне длин волн $\lambda = 225$ –400 нм для различного массового содержания сухого вещества, приведены на рис. 3. Как видно, эти зависимости не имеют каких-либо выраженных особенностей, за исключением значительного уменьшения коэффициента пропускания на коротковолновой границе диапазона при $\lambda \geq 225$ нм. Каких-либо спектральных особенностей $T(\lambda)$ не было выявлено и в более длинноволновой области до $\lambda = 760$ нм.

Наблюдаемое коротковолновое снижение коэффициента пропускания растворов, по-видимому, обусловлено собственным электронным поглощением. Это предположение подтверждается результатами расчета спектра ультрафиолетового поглощения, проведенного на базе программного пакета HyperChem [15, 16], где электронные уровни для молекулы карбамида определялись в рамках полуэмпирической модели RM1 [17, 18]. Расчетная полоса электронного поглощения представлена на рис. 4. Эта полоса охватывает область длин волн $\lambda = 31,2$ –230 нм и удовлетворительно воспроизводит экспериментальные данные на длинноволновом крае поглощения; ее максимум приходится на $\lambda = 98,2$ нм. На рис. 4 вертикальными отрезками вдоль оси ординат показана сила осциллятора для разрешенных линий оптического поглощения; сплошная линия на том же рисунке – результат численного интегрирования по двухуровневым

оптическим переходам, что позволяет приблизить расчетный спектр к ожидаемым экспериментальным данным [15, 16].

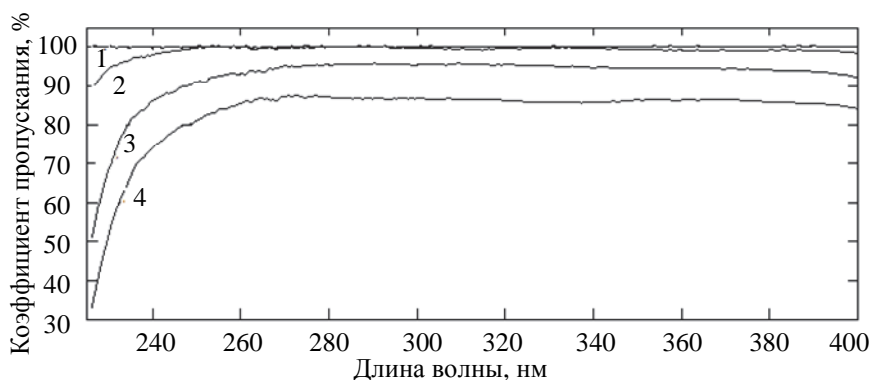


Рис. 3. Измеренные экспериментально спектры ультрафиолетового коэффициента пропускания $T(\lambda)$ водных растворов карбамида. Концентрация раствора m_d , %: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 50

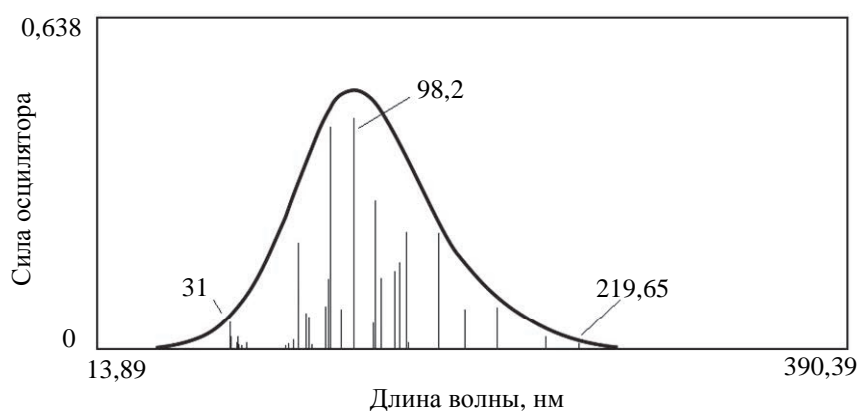


Рис. 4. Спектральная зависимость силы осциллятора для разрешенных оптических переходов (вертикальные линии по оси ординат) и полоса фундаментального электронного поглощения (сплошная линия)

Представляет интерес сопоставить ультрафиолетовое поглощение растворов и длинноволновую дисперсионную зависимость показателя преломления $n(\lambda)$ тех же растворов при различных m_d . Для такого сопоставления целесообразно использовать теорию Лоренца, согласно которой длинноволновый показатель преломления в области прозрачности раствора выражается формулой [19]

$$n^2 = \varepsilon_\infty + \frac{A}{\left(1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2\right)^2}. \quad (2)$$

При выполнении расчетов по (2) предполагалось, что полоса собственного электронного поглощения (рис. 4) значительно удалена по спектру от диапазона длин волн, представляющего интерес для практической рефрактометрии, и, таким образом, эту полосу можно представить одним «эквивалентным» осциллятором с резонансной длиной волны $\lambda_0 = 98,2$ нм и пренебрежимо малой полушириной $\Delta\lambda \ll \lambda_0$. Параметр ε_∞ представляет собой высокочастотную диэлектрическую проницаемость (в коротковолновой области от полосы поглощения на рис. 4), определяемую в водных растворах карбамида растворителем. Для дистиллированной воды показатель преломления имеет значение $n_\infty = 1,3330$ и, таким образом, $\varepsilon_\infty = n_\infty^2 = 1,7769$. Параметр A дается формулой [17]

$$A = \frac{N \cdot e^2}{m_e \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega_0^2}, \quad (3)$$

где $N = \frac{m}{M \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}}$, m – масса сухого вещества в растворе, M – атомная масса карбамида, $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$

– плазменная частота электронов, остальные обозначения общепринятые.

Результаты расчетов дисперсии $n(\lambda)$ по формулам (2)–(3) приведены на рис. 5. Точками представлены экспериментальные данные для длин волн излучения лампы ДРГС-12.

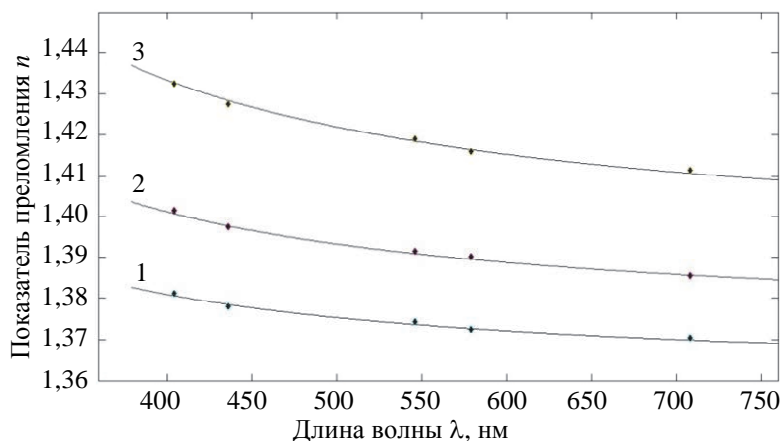


Рис. 5. Дисперсионная зависимость показателя преломления карбамида. Сплошные линии – расчет по формулам (2)–(3), точки – экспериментальные данные для длин волн излучения лампы ДРГС-12. Концентрация сухого вещества в растворе m_d : 1 – 25%; 2 – 35%; 3 – 50%

Как видно из рис. 5 сходимость расчетных и экспериментальных данных находится в пределах неопределенности $\Delta n = \pm 0,0007$, что близко к неопределенности квадратичной аппроксимации зависимости $n(m_d)$ по формуле (1).

Заключение

Впервые на уровне требований рефрактометрических технологий исследованы оптические свойства водных растворов карбамида. Установлено, что показатель преломления раствора изменяется нелинейно в зависимости от массовой доли растворимого сухого вещества $n(m_d)$ при $m_d = 0\text{--}50\%$ и $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$. Температурная зависимость $n(t)$ остается линейной во всем исследованном диапазоне температур $t = 10\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$; температурный коэффициент показателя преломления dn/dt имеет нелинейную зависимость от m_d . Показано, что дисперсия показателя преломления $n(\lambda; m_d)$ в исследованных растворах карбамида при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 360\text{--}760\text{ нм}$ и $m_d = 0\text{--}50\%$ может быть с удовлетворительной неопределенностью рассчитана из данных по ультрафиолетовому поглощению на основе одноосцилляторной модели Лоренца без использования каких-либо подгоночных параметров.

Приведенные данные по оптическим свойствам растворов карбамида были использованы для настройки, калибровки и отладки программного обеспечения специально разработанного промышленного рефрактометра для контроля в технологическом потоке концентрации сухого остатка в реагенте AdBlue для селективной каталитической нейтрализации (SCR) выхлопных газов автотранспорта. В промышленных условиях средняя неопределенность результатов измерений составляла $\Delta n \cong \pm 0,0005$ и $\Delta m_d \cong \pm 0,3\%$, что в целом удовлетворяло требованиям производства.

References

1. Russell J., Cohn R. *Carbamide*. Moscow, 2012, 166 p. (In Russian)
2. Chen H., Cao Y.G., Tang J.X., Tang S.Y., Chen X. Fabrication of large-scale SiC fibers using carbamide as additives. *Journal of Crystal Growth*, 2001, vol. 231, no. 1–2, pp. 4–7. doi: 10.1016/S0022-0248(01)01460-9
3. Matishev V.A. Complexation with carbamide. Past, present, future. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2000, vol. 36, no. 6, pp. 386–391.
4. Shabarov Yu.S. *Organicheskaya Khimiya* [Organic Chemistry]. 5th ed. St. Petersburg, Lan' Publ., 2011, 848 p.
5. Huang W.-Y., Heifner R.G., Taylor H., Uri N.D. Timing nitrogen fertilizer application to reduce nitrogen losses to the environment. *Water Resources Management*, 2000, vol. 14, no. 1, pp. 35–58.
6. *Energomet - official dealer of AdBlue urea in Russia*. Available at: <http://adbluetorg.ru>, свободный. Яз. рус. (accessed 13.03.2016).
7. aus der Wiesche S. Numerical heat transfer and thermal engineering of AdBlue (SCR) tanks for combustion engine emission reduction. *Applied Thermal Engineering*, 2007, vol. 27, no. 11–12, pp. 1790–1798. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2007.01.008
8. Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P. *Organicheskaya Khimiya. V 4 chastyakh. Chast' 3*. [Organic Chemistry. Part 3]. Moscow, BINOM Laboratoriya Znaniy Publ., 2014, 547 p.
9. Dai X., Walker R.B., Mihailov S.J., Callender C.L., Blanchetière C. Optimization of temperature insensitive refractometer. *Proceedings of SPIE*, 2006, vol. 6371, art. 63710L.
10. Plev I.K. Fiber-optic autocollimation refractometer. *Optics Communications*, 1995, vol. 119, no. 5–6, pp. 513–516. doi: 10.1016/0030-4018(95)00342-6

11. Kuzmin B.P., Maltseva N.K., Minin A.V. Interferometer-refractometer for determination of gaseous and liquid samples composition. *Journal of Instrument Engineering*, 2012, vol. 55, no. 7, pp. 56–60.
12. Akmarov K.A., Artemiev V.V., Belov N.P. et. al. Industrial refractometers and their application for control of chemical manufacturings. *Instruments*, 2012, no. 4, pp. 1–8. (In Russian)
13. Belov N.P., Lapshov S.N., Patyaev A.Yu., Sherstobitova A.S., Yas'kov A.D. Temperature dependence of refraction index for ethylene glycol and propylene glycol aqueous solutions. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2012, no. 2(78), pp. 138–139.
14. Belov N.P., Gaydukova O.S., Panov I.A. et. al. Laboratory spectrophotometer for ultraviolet spectral region. *Journal of Instrument Engineering*, 2011, vol. 54, no. 5, pp. 81–87.
15. PC-Based molecular modeling. *R&D Magazine*, 1996, vol. 38, no. 11, pp. 56J.
16. *Chemistry Software, HyperChem, Molecular Modeling*. Available at: <http://www.hyper.com> (accessed 13.03.2016).
17. Fekete Z.A., Hoffmann E.A., Kortvelyesi T., Penke B. Harmonic vibrational frequency scaling factors for the new NDDO Hamiltonians: RM1 and PM6. *Molecular Physics*, 2007, vol. 105, no. 19–22, pp. 2597–2605. doi: 10.1080/00268970701598089
18. Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P. RM1: a reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, CL, BR, and I. *Journal of Computational Chemistry*, 2006, vol. 27, no. 10, pp. 1101–1111. doi: 10.1002/jcc.20425
19. Kaliteevskii N.I. *Volnovaya Optika* [Wave Optics]. St. Petersburg, Lan' Publ., 2008, 480 p.

<i>Авраменко Елена Валерьевна</i>	–	аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, icecherry02@rambler.ru
<i>Белов Николай Павлович</i>	–	старший научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, belof_2010@mail.ru
<i>Одноворченко Павел Владимирович</i>	–	студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, odn-pav@yandex.ru
<i>Шерстобитова Александра Сергеевна</i>	–	кандидат технических наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ashev87@mail.ru
<i>Яськов Андрей Дмитриевич</i>	–	доктор технических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, student_ftt@mail.ru
<i>Elena V. Avramenko</i>	–	postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, icecherry02@rambler.ru
<i>Nikolay P. Belov</i>	–	Senior staff scientist, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, belof_2010@mail.ru
<i>Pavel V. Odnovorchenko</i>	–	student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, odn-pav@yandex.ru
<i>Alexandra S. Sherstobitova</i>	–	PhD, Associate professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ashev87@mail.ru
<i>Andrey D. Yaskov</i>	–	D.Sc., Professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, student_ftt@mail.ru