



УДК 543.421/.424

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ДАТЧИК УГЛЕВОДОРОДНОЙ ПРИМЕСИ В ВОДЕ

Н.П. Белов, Л. Мартинес Серрано, В.Т. Прокопенко, И.Г. Смирнова,
И.А. Устинова, А.Д. Шамолин

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: iaustinova@corp.ifmo.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 24.10.18, принята к печати 14.01.19

doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-2-369-373

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Белов Н.П., Мартинес Серрано Л., Прокопенко В.Т., Смирнова И.Г., Устинова И.А., Шамолин А.Д. Ультрафиолетовый спектрофотометрический датчик углеводородной примеси в воде // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2019. Т. 19. № 2. С. 369–373. doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-2-369-373

Аннотация

Показано применение спектрофотометрического метода и датчика определения наличия загрязняющей углеводородной примеси в сточной воде по спектрам поглощения в ультрафиолетовой части спектра. В датчике, собранном на современной элементной базе, для повышения точности измерения осуществляется машинная обработка результатов анализа спектров поглощения жидких сред в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Созданный датчик и машинная регистрация позволили провести исследование наличия углеводородной примеси в воде. Представлены спектры поглощения бензина, дизельного топлива, синтетического моторного масла, мазута, природной нефти как наиболее часто присутствующих в виде примесей в сточной воде, измеренные на созданном спектрофотометрическом макете датчика. Использование современных малоразмерных элементов позволяет в дальнейшем сконструировать малогабаритный высокочувствительный датчик экспрессного анализа качества воды.

Ключевые слова

спектрофотометрия, поглощение, спектр пропускания, ультрафиолетовое излучение, фотоприемник, машинная обработка, анализ качества воды, малоразмерные элементы, датчик примесей

Благодарности

Исследования выполнены на факультете лазерной фотоники и оптоэлектроники Университета ИТМО в рамках выполнения магистерской и аспирантской работы. Авторы благодарны сотруднику факультета Вере Ситниковой и профессору факультета Майе Валерьевне Успенской за возможность снятия УФ-спектра поглощения некоторых интересующих нас примесей на серийном УФ-спектрофотометре типа Uniko на предмет достоверности получаемых результатов на нашем УФ-спектрофотометре.

ULTRAVIOLET SPECTROPHOTOMETRIC SENSOR OF HYDROCARBON IMPURITY IN PURE WATER

N.P. Belov, L. Martinez Serrano, V.T. Prokopenko, I.G. Smirnova,
I.A. Ustinova, A.D. Shamolin

ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: iaustinova@corp.ifmo.ru

Article info

Received 24.10.18, accepted 14.01.19

doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-2-369-373

Article in Russian

For citation: Belov N.P., Serrano L. Martinez, Prokopenko V.T., Smirnova I.G., Ustinova I.A., Shamolin A.D. Ultraviolet spectrophotometric sensor of hydrocarbon impurity in pure water. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 369–373 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-2-369-373

Abstract

The paper deals with the application of spectrophotometric method and the sensor for determination of contaminating hydrocarbon impurity presence in waste water. The sensor is designed on the basis of modern element base. For measurement accuracy increase it has computer processing of analysis results for the absorption spectra of liquid (water) media in the ultraviolet wavelength range. The proposed sensor and computer program enabled the study of hydrocarbon impurity presence in the water that is an important factor for continuous monitoring of the environment. The absorption spectra of

gasoline, diesel fuel, synthetic motor oil, fuel oil, natural oil are given as the most frequently present as impurities in the water, measured on an automated spectrophotometric sensor model. The use of modern small-sized elements makes it possible to design a small-sized highly sensitive sensor for express analysis of the water quality.

Keywords

spectrophotometry, absorption, transmission spectrum, ultraviolet radiation, photodetector, machine processing, water quality analysis, small-sized elements, impurity sensor

Acknowledgements

The studies were carried out at the Faculty of Laser Photonics and Optoelectronics of ITMO University as part of the master's and postgraduate work. The authors are grateful to Vera Sitnikova, the faculty member, and Maya V. Uspenskaya, Professor of the faculty, for the possibility of carrying out the UV absorption spectrum measurements for some impurities of interest on the Uniko type UV spectrophotometer for the reliability of the results obtained on our UV spectrophotometer.

Метод фотометрии применяется во всех спектральных областях оптического диапазона длин волн [1–3], но для ультрафиолетовой части (УФ) спектра необходимы специальные источники и приемники излучения, а также материалы, прозрачные в этой области спектра [4–7]. Поскольку УФ-излучение невидимо, появляются дополнительные трудности в юстировке оптической системы. Практической областью использования УФ-излучения является диапазон длин волн 192–400 нм, поскольку в более коротковолновой части спектра излучение поглощается кислородом и азотом атмосферы и для их устранения необходимо использование вакуумной системы (так называемая область вакуумного УФ).

В основе метода УФ-спектрофотометрии лежит исследование спектров поглощения или пропускания [8]. Существуют так называемые правила отбора, разрешающие электронные переходы внутри атома за счет поглощения определенной величины квантов световой энергии, что объясняет наличие полос поглощения и пропускания. Природа полос поглощения в УФ (200–400 нм) и видимом (400–800 нм) спектрах одинакова и связана с числом и расположением электронов в поглощающих молекулах и атомах. В полосе поглощения наблюдается максимальный коэффициент поглощения. В спектре поглощения может наблюдаться несколько полос максимального поглощения, соответствующих разным типам электронных переходов. Поглощение называют характеристическим, если оно вызвано определенной группой атомов. Причем характер поглощения мало изменяется с появлением дополнительной части атомов. Наличие характеристических полос позволяет выявлять в веществе другие элементы, спектры поглощения которых просматриваются в общем спектре, и определить общий состав исследуемого вещества [9, 10].

Цели настоящей работы: подтверждение возможности применения разработанного УФ спектрофотометрического устройства (датчика) для качественного лабораторного обнаружения углеводородных примесей в воде; тестовые измерения спектров поглощения углеводородных примесей.

Следует отметить, что в настоящее время мониторинг сточных вод осуществляется путем забора воды и анализа содержания в ней примесей в лабораторных условиях. Однако для непрерывного мониторинга водных сред необходим экспресс-анализ, для осуществления которого в основном используются дорогостоящие зарубежные УФ-датчики, которые по спектрам люминесценции позволяют идентифицировать примесь и определять ее концентрацию. В частности, с целью импортозамещения необходимо создать датчик углеводородной примеси в сточных водах на отечественной элементной базе.

Для достижения конечной цели необходимо решение нескольких задач. Одна из них – определение в УФ-диапазоне максимального поглощения отдельных загрязнителей водной среды, наиболее часто в ней встречающихся. Это, как правило, углеводородные примеси – продукты отработки различных двигателей, попадающие в сточные воды. Определение области максимального спектрального поглощения позволит правильно подобрать УФ-источники излучения для датчика.

В качестве основы взята лабораторная УФ спектрофотометрическая установка [11], предназначенная для определения неорганических элементов в исследуемом веществе. Ее усовершенствование проведено за счет использования других оптических элементов, а кюветная камера размещена в параллельном пучке УФ-излучения. Собран на современной элементной базе преобразователь, позволяющий электрические аналоговые сигналы от фотоприемника преобразовывать в цифровой формат. Компьютерная программа позволяла усреднять результаты измерения и запускать начало записи спектра поглощения.

Как правило, линии потенциальных примесей известны и вводятся в программу обработки результатов измерения. В рассматриваемом случае снимаются только характеристические спектры, по которым можно качественно идентифицировать характер примеси.

Оптическая схема экспериментального варианта установки (датчика) для определения качества воды и наличия в ней углеводородов представлена на рис. 1. Датчик состоит из двух жестко связанных камер. В первой размещены осветитель и кювета с исследуемой жидкостью, во второй – спектрофотометр с приемником.

В качестве источника УФ-излучения использовалась газоразрядная дейтериевая лампа типа ДДС-30, спектр максимального излучения которой лежит в диапазоне 186–350 нм. Лампа работает в режиме непрерывного свечения. С помощью коллимирующей системы, состоящей из кварцевых линз 2 и 4, излучение формируется линзой 2 в параллельный пучок, в котором находится кварцевая кювета размером 10×10×50 мм с

исследуемым жидким веществом. Линза 4 формирует излучение в сходящийся пучок, который направляется на входную щель спектрофотометра, установленную в месте перетяжки луча. Далее за входной щелью расходящийся пучок падает на плоское зеркало, а затем на вогнутую дифракционную решетку с радиусом кривизны 125 мм и числом штрихов $N=600$ штр/мм (диспергирующий элемент), которая раскладывает прошедшее через жидкость излучение по спектру и проецирует его на линейку фотоприемников (входная щель и ПЗС-линейка типа Hamamatsu S8377-256Q установлены на круге Роуланда диаметром $d=125$ мм). Фотодетектор 8 состоит из большого числа последовательно размещенных микрофотоприемников (пикселей), размер каждого несколько микрометров.

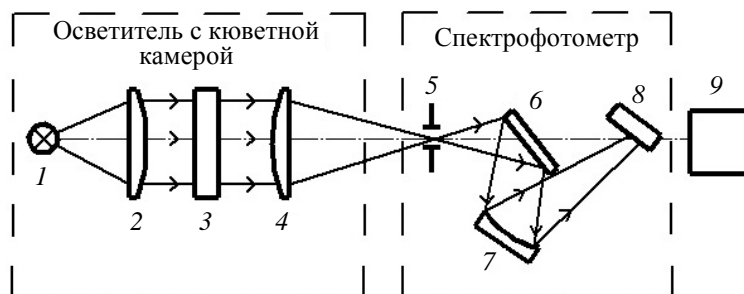


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

- 1 – лампа ДДС-30; 2 и 4 – кварцевые линзы коллиматора; 3 – кювета с исследуемым веществом; 5 – входная щель спектрофотометра; 6 – плоское зеркало; 7 – вогнутая дифракционная решетка; 8 – фотодетектор (ПЗС-линейка); 9 – монитор

Каждый пиксел вырабатывает электрический сигнал, пропорциональный интенсивности падающей на него спектральной линии излучения. Электрические сигналы от всех пикселей направляются в электронный блок, в котором после обработки информационных сигналов на экране монитора 9 появляются кривые зависимости коэффициента поглощения (пропускания) от длины волны. Калибровка спектра поглощения осуществляется по спектру излучения эталонной ртутной лампы типа ДРГС-12 на нескольких характерных линиях излучения ртути 253,7; 312,6 и 365 нм. Фотометрическая погрешность калибровки при этом не более 5 %.

На рис. 2 приведены УФ-спектры поглощения различных углеводородных примесей, смешанных с водой. Поглощение воды практически отсутствует и спектр ее пропускания принят за 100 %, т.е. УФ-излучение проходит через воду без поглощения. Затем последовательно исследовались спектры поглощения воды с мазутом, природной нефтью, синтетическим моторным маслом, дизельным топливом, бензином – как наиболее часто встречающиеся в виде примеси в сточных водах. Во всех случаях содержание углеводородной примеси в воде составляло около 0,02 %. Достоверность некоторых полученных спектров поглощения проверялась на серийном УФ-спектрофотометре типа Uniko.

По спектрам видно, что в коротковолновой части спектра приблизительно в диапазоне длин волн 220–260 нм поглощение максимальное, оно убывает с увеличением длины волны излучения. Известно, что в этой части УФ-спектра сильным поглотителем являются углеводороды, что и видно на рис. 2. Этой информации, во-первых, достаточно для определения качества воды и, во-вторых, в создаваемом нами датчике источники излучения необходимо выбрать такими, чтобы максимум интенсивности их УФ-излучения лежал в области поглощения примеси.

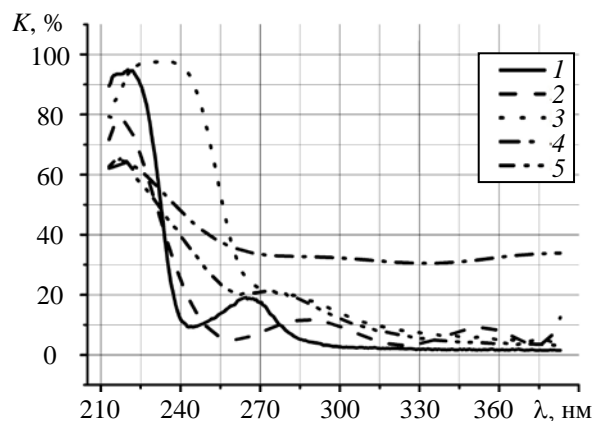


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения (K) различных углеводородов, размешанных в воде (1 – бензин, 2 – дизельное топливо, 3 – моторное масло, 4 – мазут, 5 – нефть)

Для того чтобы идентифицировать примесь, необходимо провести дополнительные исследования, например, снять более тонкую структуру спектров поглощения исследуемой примеси или исследовать спектры их люминесценции. Но это – задача отдельных исследований.

Таким образом, созданная ультрафиолетовая спектрофотометрическая установка (датчик) может использоваться для лабораторного анализа качества сточных вод на предмет обнаружения в них углеводородной примеси.

Самым крупным элементом датчика является источник ультрафиолетового излучения, в качестве которого используются газоразрядные лампы. Однако в настоящее время появились более компактные светодиодные ультрафиолетовые излучатели. Используя полученные спектры поглощения интересующих нас примесей, возможно правильно подобрать ультрафиолетовый источник излучения для построения малогабаритного датчика со световой индикацией с целью оперативного мониторинга водной среды и определения в ней углеводородных примесей, что является конечной задачей наших исследований.

Литература

1. Коган В.Т., Лебедев Д.С., Павлов А.К., Чичагов Ю.В., Антонов А.С. Портативный масс-спектрометр для прямого контроля газов и летучих соединений в пробах воздуха и воды // Приборы и техника эксперимента. 2011. № 3. С. 105–112.
2. Giebler R., McGrown E., French T., Owicki J.C. Performance validation for microplate fluorimeters // Journal of Fluorescence. 2005. V. 15. N 3. P. 363–375. doi: 10.1007/s10895-005-2631-2
3. Вертинский А.П. Применение спектрофотометрического метода для мониторинга природных вод // Успехи современного естествознания. 2014. № 5-1. С. 205–207.
4. Asheri-Arnon T., Ezra S., Fishbain B. Contamination detection of water with varying routine backgrounds by UV-spectrophotometry // Journal of Water Resources Planning and Management. 2018. V. 144. N 9. doi: 10.1061/(asce)wr.1943-5452.0000965
5. Stefanescu R., Brebu S., Matei M. et al. Contribution to casein determination by UV spectrophotometry // Acta Chemica Iasi. 2017. V. 25. N 2. P. 112–126. doi: 10.1515/achi-2017-0011
6. Alves E.M. et al. Use of ultraviolet-visible spectrophotometry associated with artificial neural networks as an alternative for determining the water quality index // Environmental Monitoring and Assessment. 2018. V. 190. N 6. P. 319. doi: 10.1007/s10661-018-6702-7
7. Branquinho R.T. et al. HPLC–DAD and UV–spectrophotometry for the determination of lychnopholide in nanocapsule dosage form: validation and application to release kinetic study // Journal of Chromatographic Science. 2012. V. 52. N 1. P. 19–26. doi: 10.1093/chromsci/bms199
8. Калитеевский Н.И. Волновая оптика. 3-е изд. М.: Высш. школа, 1995. 463 с.
9. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007. 368 с.
10. Чакчир Б.А., Алексеева Г.М. Фотометрические методы анализа: Методические указания. СПб: СПХФА, 2002. 44 с.
11. 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 // Известия ВУЗов. Приборостроение. 2011. Т. 54. № 5. С. 81–87.

Авторы

Белов Николай Павлович – инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 35202910200, ORCID ID: 0000-0002-4401-9753, belof_2010@mail.ru

Мартинес Сerrано Леонардис – студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0003-3394-3948, leoandrismartinez@gmail.ru

Прокопенко Виктор Трофимович – доктор технических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 7102390810, ORCID ID: 0000-0001-5037-4252, prokopenko@mail.ifmo.ru

References

1. Kogan V.T., Lebedev D.S., Pavlov A.K., Chichagov Yu.V., Antonov A.S. A portable mass spectrometer for direct monitoring of gases and volatile compounds in air and water samples. *Instruments and Experimental Techniques*, 2011, vol. 54, no. 3, pp. 390–396.
2. Giebler R., McGrown E., French T., Owicki J.C. Performance validation for microplate fluorimeters. *Journal of Fluorescence*, 2005, vol. 15, no. 3, pp. 363–375. doi: 10.1007/s10895-005-2631-2
3. Vertinskii A.P. Application of spectrophotometric method for monitoring natural waters. *Advances in Current Natural Sciences*, 2014, no. 5, pp. 205–207. (in Russian)
4. Asheri-Arnon T., Ezra S., Fishbain B. Contamination detection of water with varying routine backgrounds by UV-spectrophotometry. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 2018, vol. 144, no. 9. doi: 10.1061/(asce)wr.1943-5452.0000965
5. Stefanescu R., Brebu S., Matei M. et al. Contribution to casein determination by UV spectrophotometry. *Acta Chemica Iasi*, 2017, vol. 25, no. 2, pp. 112–126. doi: 10.1515/achi-2017-0011
6. Alves E.M. et al. Use of ultraviolet-visible spectrophotometry associated with artificial neural networks as an alternative for determining the water quality index. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, vol. 190, no. 6, pp. 319. doi: 10.1007/s10661-018-6702-7
7. Branquinho R.T. et al. HPLC–DAD and UV–spectrophotometry for the determination of lychnopholide in nanocapsule dosage form: validation and application to release kinetic study. *Journal of Chromatographic Science*, 2012, vol. 52, no. 1, pp. 19–26. doi: 10.1093/chromsci/bms199
8. Kaliteevskii N.I. *Wave Optics*. 3rd ed. Moscow, Vyshaya Shkola Publ., 1995, 463 p. (in Russian)
9. Schmidt W. *Optical Spectroscopy in Chemistry and Life Sciences*. Wiley, 2005, 384 p.
10. Chakchir B.A., Alekseeva G.M. *Photometric Methods of Analysis: Guidelines*. St. Petersburg, SPbCFA Publ., 2002, 44 p. (in Russian)
11. Belov N.P., Gaydukova O.S., Panov I.A., Patyaev A.Yu., Smirnov Yu.Yu., Sherstobitova A.S., Yas'kov A.D. Laboratory spectrophotometer for ultraviolet spectral region. *Journal of Instrument Engineering*, 2011, vol. 54, no. 5, pp. 81–87. (in Russian)

Authors

Nikolay P. Belov – engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 35202910200, ORCID ID: 0000-0002-4401-9753, belof_2010@mail.ru

Leoandris Martinez Serrano – student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0003-3394-3948, leoandrismartinez@gmail.ru

Victor T. Prokopenko – D.Sc., Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 7102390810, ORCID ID: 0000-0001-5037-4252, prokopenko@mail.ifmo.ru

Смирнова Ирина Геннадьевна – кандидат технических наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 57195684395, ORCID ID: 0000-0001-8357-3987, igsmirnova@corp.ifmo.ru

Устинова Ирина Александровна – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 57092625400, ORCID ID: 0000-0002-4535-4617, iaustinova@corp.ifmo.ru

Шамолин Алексей Дмитриевич – аспирант, главный инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0003-2960-162X, ash@corp.ifmo.ru

Irina G. Smirnova – PhD, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 57195684395, ORCID ID: 0000-0001-8357-3987, igsmirnova@corp.ifmo.ru

Irina A. Ustinova – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 57092625400, ORCID ID: 0000-0002-4535-4617, iaustinova@corp.ifmo.ru

Alexey D. Shamolin – postgraduate, Chief engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0003-2960-162X, ash@corp.ifmo.ru