

УДК 621.383

Использование лазерных ИК-оптопар для определения содержания сульфат-иона в водной среде

Е. М. Адоньева, В. П. Астахов, В. В. Карпов,
Н. П. Черноусов, В. Ю. Филиновский
ОАО «Московский завод «Сапфир»», Москва, Россия

Показана возможность использования импульсных лазерных источников ИК-излучения для анализа содержания SO_4^- -ионов в водной среде. Метод контроля основан на уменьшении поглощения воды в области 1,2 мкм в присутствии сульфат-иона. Метод может быть использован для создания компактных анализаторов состава рабочих растворов гальванических ванн, источников тока с кислым электролитом, в процессах гидроэлектросталлургии и пр.

В литературе* отмечается, что пик поглощения воды вблизи 1,2 мкм весьма чувствителен к присутствию в водной среде сульфат-иона. Установлено, в частности, уменьшение пиков поглощения воды при введении в водную фазу сульфат-ионов. Последнее связано, по-видимому, с изменением электромагнитного поля вблизи молекул воды, создаваемого соседними молекулами, и снижением интенсивности обертонов колебательных движений молекул воды. Спектральная зависимость абсорбции в водных растворах, содержащих сульфат-ионы, несколько отличается от спектра абсорбции чистой воды при сохранении общей последовательности пиков поглощения.

На рис. 1 в относительных единицах показано изменение (уменьшение) абсорбционной способности воды в характерных пиках поглощения ИК-излучения при введении серной кислоты (50%-ный раствор). Влияние введенных сульфат-ионов особенно заметно вблизи пика поглощения 1,15–1,2 мкм, где эти изменения достигают 40–50 %. Авторы работы* отмечали монотонное уменьшение коэффициента абсорбции при увеличении содержания сульфат-иона.

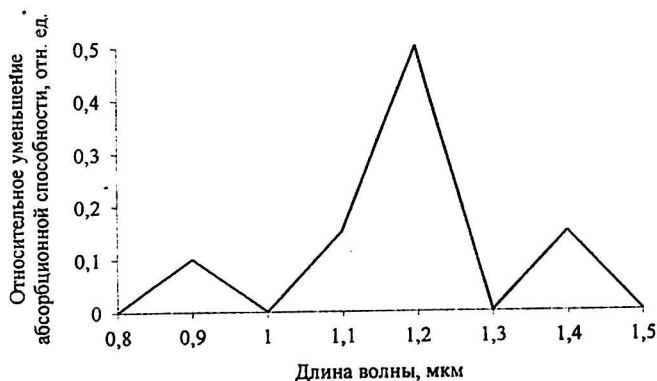


Рис. 1. Изменение (уменьшение) поглощения воды в 50%-ной серной кислоте

Указанные зависимости были рекомендованы* в качестве способа контроля остаточного ресурса кислотных свинцовых аккумуляторов автотранспорта, поскольку степень разряда указанных источников тока обычно контролируется по плотности электролита, т. е. по содержанию в нем серной кислоты.

Источник излучения (вольфрамовая лампа) и применявшиеся методы контроля поглощения* затруднительно использовать при создании компактных анализаторов. Повышение чувствительности метода и создание портативной аппаратуры широкого назначения возможны при переходе к нестационарным методам контроля (в частности, при использовании модулированных световых сигналов), оптоволоконным системам подвода светового сигнала и чувствительным полупроводниковым фотоприемным устройствам. В настоящей работе применялись полупроводниковые свето- и фотодиоды и фотоприемные устройства, разработанные в НПО «Полус» и ОАО «МЗ «Сапфир»».

В качестве источника ИК-излучения в диапазоне 1,2 мкм применяли импульсный лазерный полупроводниковый светодиод ИЛПН-360 с мощностью сигнала на выходе 10–20 мкВт. Приемником излучения служили ФПУ на основе германиевого ФД-7Г и кремниевого ФД-24К фотодиодов, а также приемный оптический модуль ПРОМ-364-0440-1,3, образующий оптическую пару с ИЛПН-360. Спектральные характеристики указанных приборов приведены на рис. 2.

* Weiss J. D., Stallard B. R., Garcia M. J. Opt. Eng. 1998. V. 37. № 12. P. 3254–3259.

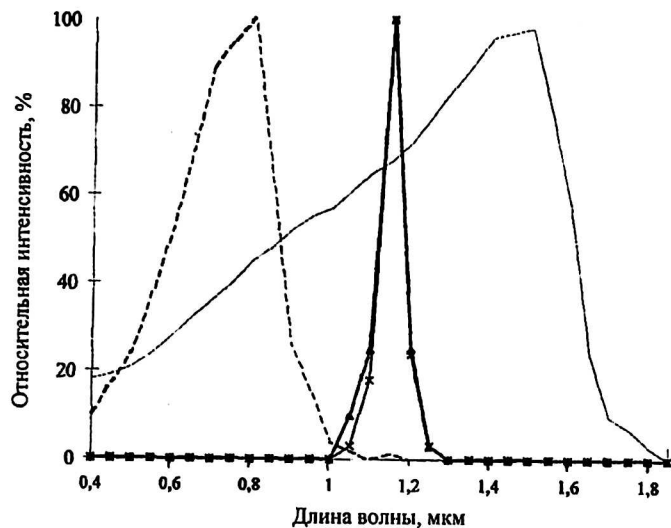


Рис. 2. ИК-спектры использовавшихся фотодиодов и источника излучения:
 — — ФД-7Г;
 - - - - ФД-24К;
 —▲— — ИЛПН-360;
 —x— — ПРОМ-364

Как видно из рис. 2, максимум излучательной способности ИЛПН-360 располагается вблизи длины волны 1,2 мкм, что практически совпадает с одним из пиков поглощения воды. Оптимальным фотоприемником служит оптический модуль ПРОМ-364-0440-1,3, максимум чувствительности которого соответствует максимуму излучательной способности источника. Однако при практической реализации указанной оптопары в экспериментах по анализу поглощения возникают трудности при совмещении узкого пучка излучения с приемным окном оптического модуля. В связи с этим для анализа регистрируемого излучения были использованы также стандартные промышленные ФПУ с фотодиодами ФД-24К и ФД-7Г.

Спектральные характеристики ФД-24К и ФД-7Г, приведенные на рис. 2, показывают, что для регистрации использовавшегося ИК-излучения целесообразно использовать ФПУ с ФД-7Г. Применение кремниевого фотодиода возможно (особенно для импульсного сигнала), но менее эффективно. При создании прецизионных анализаторов в оптическую схему необходимо вводить интерференционные фильтры для ограничения используемых спектральных интервалов.

Для ввода и вывода оптического сигнала в изучавшиеся растворы использовали волоконные световоды.

Для модуляции сигналов ИЛПН-360 применяли генератор низкочастотных сигналов ГЗ-118, позволяющий менять частоту оптического сигнала до 10^4 Гц. Основные измерения проводили при частотах 10^2 - 10^3 Гц, что позво-

ляло снизить уровень помех и получить максимальное отношение сигнал/помеха.

Стеклоквартовая кювета с плоскопараллельными стенками объемом около 100 см³ обеспечивала оптический путь в исследуемом растворе 35 мм. Удовлетворительные результаты получены с более тонкими кюветами (с оптическим путем не более 10 мм).

В качестве рабочих использовали водные растворы H₂SO₄, CuSO₄, MgSO₄, FeSO₄ с концентрацией сульфат-иона от 1 до 5 М, соответствующие по содержанию аниона составу 10–50%-ной серной кислоте.

Проведенные измерения показали (рис. 3) снижение на 5–20 % поглощения ИК-излучения в присутствии сульфат-иона в указанной области спектра. Зависимость поглощения от содержания сульфат-иона имеет монотонный характер, одинаковый для всех исследованных растворов, и в целом подтверждает данные, приведенные в литературе*. Небольшие отличия в наклонах кривых следует отнести, по-видимому, к систематическим ошибкам эксперимента, а не к влиянию природы катиона. В качестве простейшего приближения указанные зависимости можно полагать линейными, что облегчает практическое использование полученных результатов.

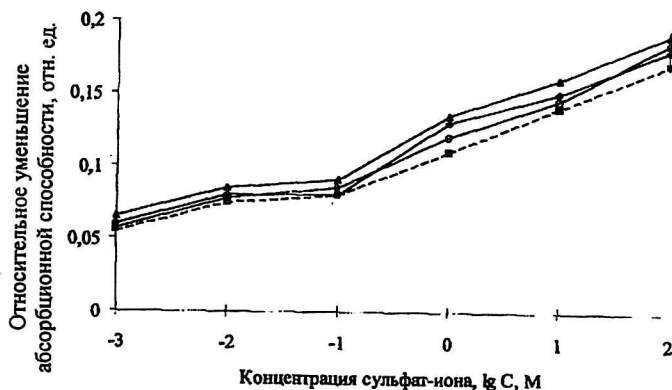


Рис. 3. Изменение поглощения в сульфатных растворах:
 —○— — H₂SO₄;
 —■— — CuSO₄;
 —▲— — MgSO₄;
 —x— — FeSO₄

Выводы

1. Показано уменьшение коэффициента поглощения воды в спектральном диапазоне вблизи 1,2 мкм при введении сульфат-ионов. Снижение коэффициента поглощения, по-видимому, связано с изменением колебательного спектра водородных связей при введении сульфат-иона.

* см. сноску на с. 107.

2. Концентрационная зависимость снижения абсорбции в водных растворах позволяет использовать установленные закономерности для создания анализаторов содержания сульфат-ионов в кислотных источниках тока, гальванических ваннах, рабочих растворах гидроэлектрометаллургии и пр. Преимуществом предлагаемого метода анализа является возможность определения состава растворов *in situ*, в условиях невесомости и герметичности контролируемых

объектов. Предлагаемый метод может служить альтернативой колориметрическим методам анализа бесцветных водных растворов.

3. Использование модулированного светового сигнала, волоконных световодов и полупроводниковых импульсных излучателей с узким спектральным диапазоном позволяет рекомендовать изложенный метод для создания компактных анализаторов широкого назначения.

Application of laser IR-optopairs for sulphate-ion control in aqueous media

*E. M. Adonieva, V. P. Astakhov, V. V. Karpov,
N. P. Chernousov, V. Ju. Filinovsky*

Joint-Stock Company «Moscow Plant "Sapphire"», Moscow, Russia

It's shown possibility to use of laser impulse IR-radiation sources for SO_4^- -anion analysis in aqueous media. Method of control uses of water absorbance diminution in vicinity of $1,2 \mu m$ in sulphate-anion solutions. Method may be applied in portable analyzer of chemical contents of operating solutions of galvanic cells, acid power sources, hydroelectrometallurgy etc.