

Н. П. БЕЛОВ, О. С. ГАЙДУКОВА, И. А. ПАНОВ, А. Ю. ПАТЯЕВ,  
Ю. Ю. СМИРНОВ, А. С. ШЕРСТОБИТОВА, А. Д. ЯСЬКОВ

## ЛАБОРАТОРНЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТР ДЛЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Рассмотрены конструктивные особенности и основные технико-эксплуатационные характеристики лабораторного спектрофотометра для измерения коэффициента пропускания различных объектов в ультрафиолетовой области спектра  $\lambda = 200\text{—}400$  нм. Приводятся результаты апробации прибора на твердотельных оптических материалах, водных растворах фенолов и нефтепродуктов, а также рассматриваются возможности его использования для контроля химико-технологических производственных процессов (на примере отбельных производств в целлюлозно-бумажной промышленности).

*Ключевые слова:* ультрафиолетовая спектрофотометрия, оптические материалы, фотометрия фенолов и нефтепродуктов, оптика целлюлозы, теория Кубелки—Мунка.

Спектральные (спектрофотометрические) исследования в ультрафиолетовом диапазоне длин волн ( $\lambda = 200\text{—}400$  нм) представляют существенный интерес для современной экологии (в частности, при определении концентраций фенолов и нефтепродуктов в воде [1]), биологии и медицины [2, 3], химии и химико-технологических производств [4], материаловедения и др.

Применяемые лабораторные приборы достаточно разнообразны по своим конструктивным и техническим характеристикам. Они могут быть построены как на основе монохроматоров традиционного типа (с поворотом плоской дифракционной решетки), что требует значительного времени для регистрации спектров, так и полихроматоров с плоскими или вогнутыми дифракционными решетками. Последние зачастую представляют собой малогабаритные модули с вводом оптического сигнала через оптическое моноволокно и, таким образом, являются скорее комплектующими узлами (спектральными датчиками) для приборов фотометрического типа. Многие из этих модулей имеют низкую чувствительность при длине волны  $\lambda < 350$  нм.

В настоящей работе рассматриваются конструктивные особенности и основные технико-эксплуатационные характеристики лабораторного спектрометра на основе полихроматора, предназначенного для измерения спектров пропускания в области  $\lambda = 200\text{—}400$  нм. Данный прибор имеет относительно высокую скорость регистрации спектров и приемлемую

чувствительность во всем указанном диапазоне длин волн. Внешний вид прибора представлен на рис. 1, а его оптическая система — на рис. 2.

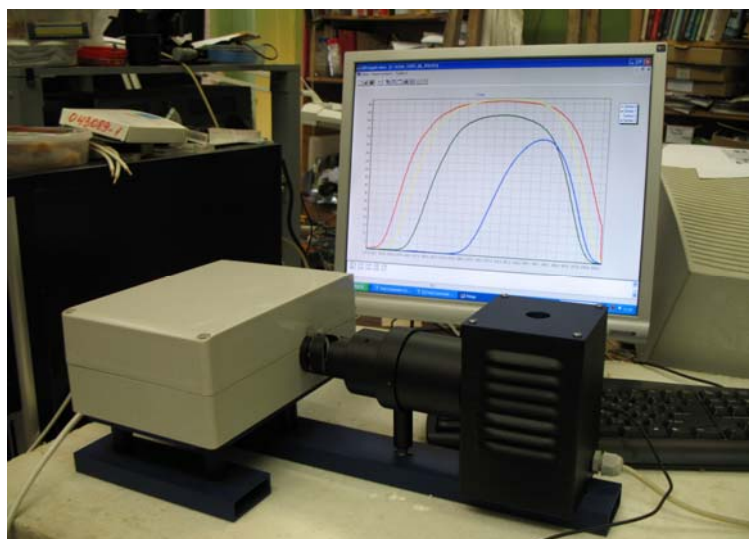


Рис. 1

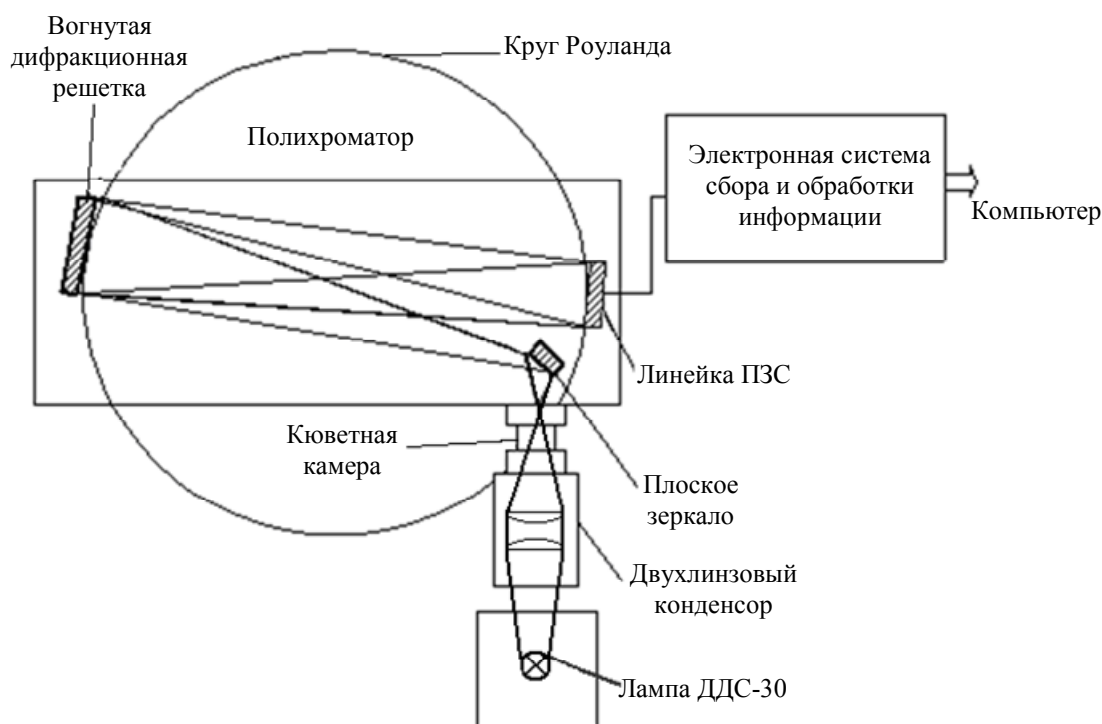


Рис. 2

В состав прибора входят осветитель с кюветной камерой для исследования твердотельных образцов и жидкостных проб, блок спектрометра, электронная система сбора и обработки данных измерений, а также программное обеспечение для обработки, вывода и хранения результатов измерений.

В осветителе использованы дейтериевая лампа ДДС-30 (при калибровке по длинам волн — ртутно-гелиевая лампа ДРГС-12) со стандартным блоком питания, а также двухлинзовый конденсор из плавленого кварца КУ-1, который передает изображение излучателя на входную щель полихроматора с увеличением  $1,3^x$ . Кюветная камера осветителя располагается непосредственно перед входной щелью блока спектрометра и рассчитана на использование твердотельных образцов (стекло или кристаллы) с размерами рабочей поверхности от  $30 \times 30$  мм (или  $\varnothing 42$  мм) и толщиной до 4 мм, а также стандартных жидкостных кювет сечением  $10 \times 10$  или

6×10 мм с длиной прохода луча соответственно 10 и 6 мм, а также жидкостных кювет прокатного типа с длиной прохода луча 1,2 мм.

Блок спектрометра построен на основе полихроматора с классической трехсекционной нарезной вогнутой дифракционной решеткой (постоянная решетки  $N = 600$  штр/мм, радиус ее кривизны 62,5 мм). Спектр пропускания формируется на круге Роуланда и регистрируется линейкой ПЗС HAMAMATSU S8377-256Q. Выходной сигнал ПЗС-линейки обрабатывается электронной системой сбора и обработки данных. Прилагаемое программное обеспечение позволяет выводить данные измерений в виде графиков, числовых массивов, а также осуществлять распечатку и хранение данных.

Измерения производятся по однолучевой схеме, которая предполагает калибровку по уровням 0 и 100 % пропускания. Для жидкостных проб калибровка уровня 100 % производится с использованием кювет, заполненных дистиллированной водой, что позволяет снизить влияние на результаты измерений эффектов рефракции в кювете, а также отражений на рабочих поверхностях ее входного и выходного окон.

Основные технико-эксплуатационные характеристики прибора:

- рабочий спектральный диапазон — 200—400 нм;
- предел спектрального разрешения — не хуже 3 нм;
- погрешность калибровки шкалы длин волн — не хуже 0,3 нм;
- погрешность измерения коэффициента отражения — не хуже 3 %;
- время регистрации одного спектра — 25 мс;
- питание от сети — 220 В, 50 Гц;
- передача данных через порт — RS 232;
- габаритные размеры — 700×250×180 мм.

Приведем некоторые примеры использования рассматриваемого спектрометра.

На рис. 3 сопоставлены измеренные спектральные зависимости коэффициентов пропускания некоторых ультрафиолетовых стекол серий УФС (а) и БС (б) с результатами расчетов тех же зависимостей, выполненных на основании методик и данных [5].

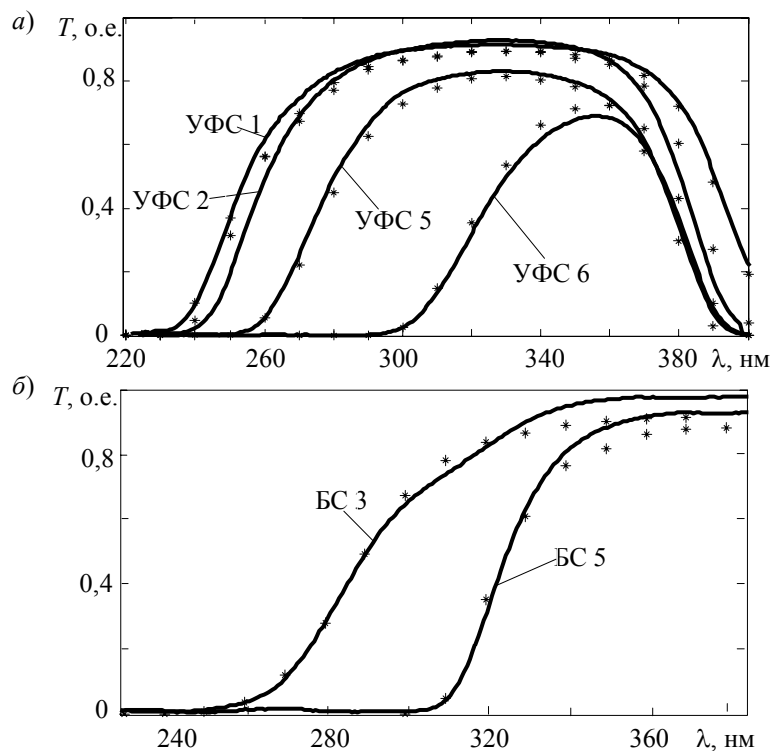


Рис. 3

Как видно из этого рисунка, сходимость экспериментальных (точки) и расчетных (кривые) зависимостей  $T(\lambda)$  не хуже 0,05, что с учетом общей погрешности (в том числе данных, приводимых в работе [5]) вполне приемлемо. Удовлетворительные результаты были получены и при измерении спектров ультрафиолетового пропускания других твердотельных материалов, таких как кристаллы и оптическая керамика на основе ZnO и ZnS, широкозонных полупроводников GaN, AlN и их твердых растворов в виде пленок толщиной до 0,2 мм на подложках из лейкосапфира.

Одним из практически значимых приложений ультрафиолетовой спектрофотометрии является контроль качества воды с целью определения содержания в ней остаточных фенолов и их ароматических производных. Для пробных измерений были использованы водные растворы фенола, бензола, толуола и нефтепродуктов различной концентрации, полученные на основе государственных стандартных образцов (ГСО).

На рис. 4 приведены данные измерений спектров пропускания для водных растворов бензола (*а*: 1 — 0,5; 2 — 1 мг/л) и нефтепродуктов (*б*: 1 — 0,95; 2 — 2,50; 3 — 6,25; 4 — 12,50 мг/л) в кювете шириной 10 мм. Положение характерных особенностей в спектрах  $T(\lambda)$  соответствовало положению, указанному в работах [6, 7]. Как видно из рис. 4, чувствительность прибора к содержанию бензола в воде находилась на уровне предельно допустимой концентрации (ПДК) и составила менее 0,5 мг/л, а по содержанию нефтепродуктов (по отдельным их составляющим) в целом была близка к ПДК и находилась на уровне 0,1 мг/л.

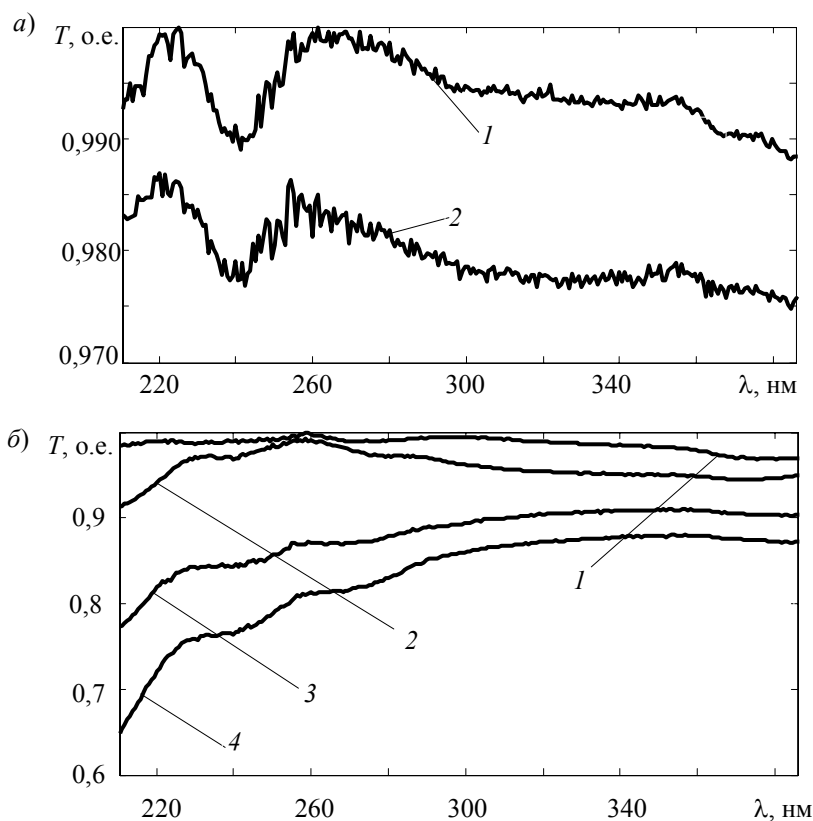


Рис. 4

Ультрафиолетовая спектроскопия может представлять существенный интерес как эффективное средство диагностики и контроля химико-технологических процессов (в том числе в производственных условиях). В качестве примера приведем результаты сопоставления спектров диффузного отражения  $R(\lambda)$  отбеленной хлором целлюлозы (или характеризующего качество белины параметра белизны  $B$ ), представленных в работе [8] для области длин волн

$\lambda = 380\text{—}760$  нм, с данными спектральных измерений в ультрафиолетовом диапазоне коэффициентов пропускания  $T(\lambda)$  водных растворов, полученных при финишной промывке целлюлозной массы. Такие данные позволяют прогнозировать результаты беления целлюлозы (ее качество) на этапе хлорирования.

Согласно имеющимся представлениям, монотонное убывание коэффициентов отражения  $R(\lambda)$  беленой целлюлозы в фиолетово-синей области видимого диапазона (так же как и параметра белизны  $B$ ) обусловлено поглощением в остаточных лигнинах, которое приходится на ультрафиолетовую область спектра [9]. В известной нам научно-технической литературе такой сопоставительный анализ по определению спектров диффузного отражения  $R(\lambda)$  целлюлозы в видимой области спектра с учетом ультрафиолетового поглощения остаточных лигнинов  $T(\lambda)$  ранее не проводился.

В рамках теории Кубелки—Мунка [10] коэффициент отражения отливки (отпрессовки) образца целлюлозы при его толщине, исключая влияние на отражение, задается выражением:

$$R = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + \frac{2K}{S}}. \quad (1)$$

Здесь  $K$  и  $S$  — соответственно коэффициенты поглощения и рассеяния материала образца ( $L^{-1}$ ).

Коэффициент рассеяния  $S$ , обусловленный переотражениями на границах целлюлозных волокон, определяется в основном показателем преломления волокна, который относительно слабо зависит от длины волны излучения. Таким образом, в первом приближении коэффициент рассеяния  $S$  можно принять постоянным по всему интересующему спектральному диапазону.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения  $K(\lambda)$  лигнинов определялась здесь по результатам измерений коэффициента пропускания  $T(\lambda)$  фильтратов водных растворов, полученных из отбеленных целлюлозных масс с концентрацией 2,5 %. Вид измеренных спектров  $T(\lambda)$  для области длин волн 200—400 нм представлен на рис. 5, а для трех проб с параметрами белизны  $B = 40$  (1), 50 (2), 60 (3) %, при этом

$$K(\lambda) = -\frac{1}{x} \ln(T(\lambda)), \quad (2)$$

$x = 10$  мм — ширина кюветы.

Для оценки коэффициента поглощения в длинноволновой области спектра при  $\lambda > 380$  нм спектральные зависимости  $K(\lambda)$  на рис. 5, б представлялись в виде

$$K(\lambda) = \frac{A}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)}, \quad (3)$$

где максимум поглощения  $A$  и его положение по шкале длин волн  $\lambda_0$  считались подгоночными параметрами и определялись из экспериментальных данных. Предполагалось также, что шириной линии поглощения в первом приближении здесь можно пренебречь.

Проведенный на основании (3) анализ результатов (кривые) на рис. 5, б показал, что параметр  $\lambda_0$  остается практически без изменений во всех исследованных пробах целлюлозы и составляет  $\lambda_0 = 183$  нм, а максимум поглощения  $A$  связан линейной зависимостью с параметром белизны  $B$  (точки на рис. 5, б — расчет по (2)).

Коэффициенты диффузного отражения отбеленной целлюлозы, измеренные по методикам аналогично [8], сопоставлены на этом рисунке с данными расчетов по формулам (1)—(3). Как видно из данных рис. 5, в, рассчитанные (кривые) и экспериментальные (точки) спектры

$R(\lambda)$  находятся не только в полном качественном, но и достаточно удовлетворительном количественном соответствии.

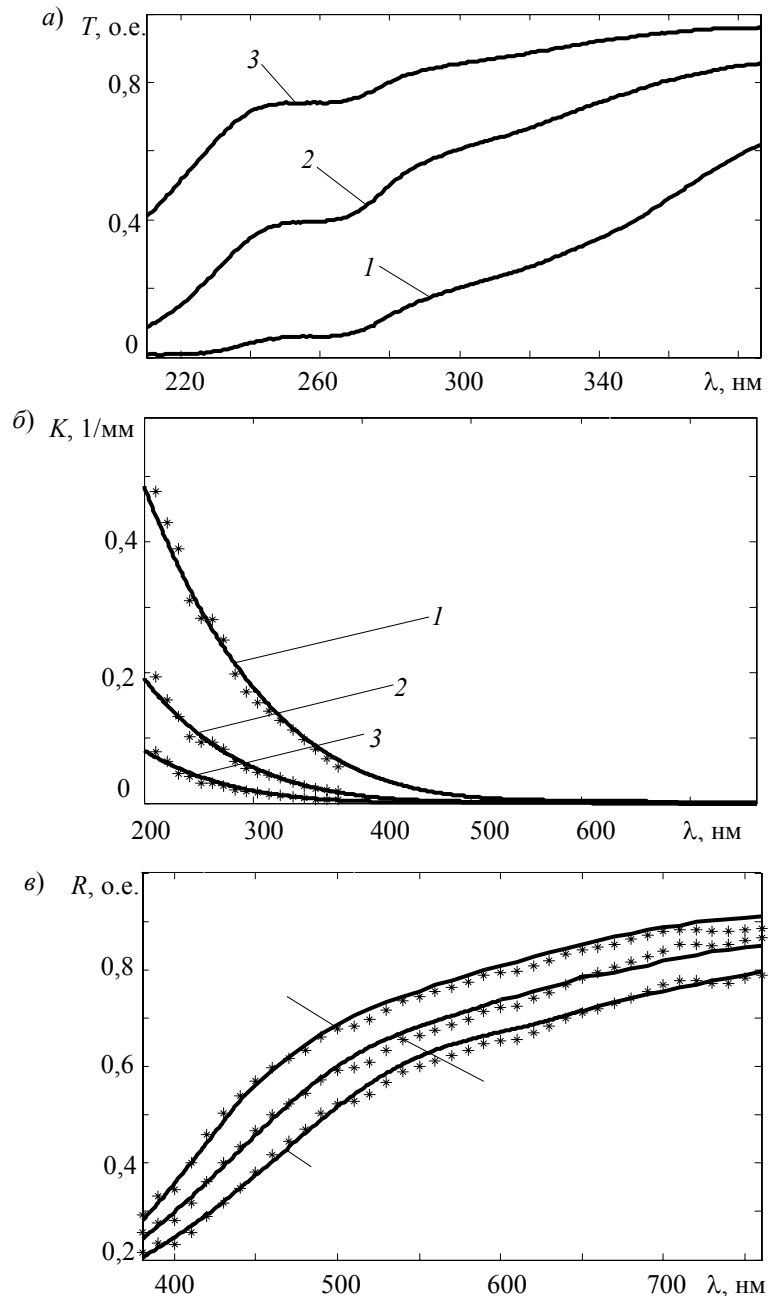


Рис. 5

На основании приведенных данных можно заключить, что рассматриваемый спектрофотометр обеспечивает возможность лабораторных исследований для большинства практически значимых приложений ультрафиолетовой спектроскопии. Кроме того, данный прибор может представлять существенный интерес как средство проведения опытно-конструкторских работ по созданию промышленного ультрафиолетового спектрометра, предназначенного для работы непосредственно в технологических потоках (включая выбор и апробацию оптических и оптоэлектронных элементов, оптимизацию оптических систем, отработку алгоритмов анализа данных измерений и др.).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Столярова В. А.* Новый справочник химика и технолога. СПб, 2003. 255 с.
2. *Залеская Г. А., Маслова Т. О.* Спектры флуоресценции плазмы крови при ультрафиолетовом облучении *in vivo* // Журн. прикл. спектроскопии. 2010. Т. 77, № 4. С. 618—627.
3. *Коноплев Г. А.* Ультрафиолетовая спектрометрия жидких биологических сред и разработка методов анализа поликомпонентных сред. Дис. ... канд. техн. наук. СПб, 2005. 151 с.
4. *Москвин А. Ф., Докторова Л. И.* Применение метода ультрафиолетовой спектроскопии в аналитическом контроле продуктов производства синтетического каучука. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 61 с.
5. Каталог цветного стекла. М.: Машиностроение, 1967. 63 с.
6. *Коробейничева И. К., Петров А. К., Контюг В. А.* Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений. Новосибирск: Наука, 1967. 170 с.
7. *Казицына Л. А., Куплетская Н. Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. школа, 1971. 264 с.
8. *Белов Н. П., Покопцева О. К., Шерстобитова А. С., Яськов А. Д.* Влияние хлорсодержащих отбеливателей на спектры диффузного отражения света целлюлозой // Журн. прикл. спектроскопии. 2010. Т. 77, № 3. С. 470—473.
9. *Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П.* Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1978. 368 с.
10. *Джадд Д., Вышецки Г.* Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. 592 с.

**Сведения об авторах**

- Николай Павлович Белов** — Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра твердотельной оптоэлектроники; старший научный сотрудник
- Ольга Сергеевна Гайдукова** — студентка; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра твердотельной оптоэлектроники
- Игорь Алексеевич Панов** — аспирант; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра твердотельной оптоэлектроники
- Александр Юрьевич Патяев** — аспирант; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра твердотельной оптоэлектроники
- Юрий Юрьевич Смирнов** — аспирант; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра твердотельной оптоэлектроники; E-mail: yuri.smirnov@bk.ru
- Александра Сергеевна Шерстобитова** — аспирант; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра твердотельной оптоэлектроники; E-mail: ashev87@mail.ru
- Андрей Дмитриевич Яськов** — д-р техн. наук, профессор; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра твердотельной оптоэлектроники

Рекомендована кафедрой  
твердотельной оптоэлектроники

Поступила в редакцию  
25.08.10 г.