

Новый оптический метод контроля в видимом свете летучих углеводородных сред и их смесей с использованием данных от изображений границы свет–тень

В.В. Давыдов^{1,2}, Д.В. Вакорина², Г.В. Степаненков²

¹ Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29;

² Санкт-Петербургский государственный университет им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, 193232, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Большевиков, д. 22, кор. 1;

Аннотация

Обоснована необходимость разработки оптического метода для исследования смесей из летучих углеводородных сред в экспресс-режиме. Отмечены проблемы, которые возникают при экспресс-контроле состояния смесей из летучих углеводородных сред с использованием явления рефракции. Разработан новый оптический метод определения состояния летучих углеводородных сред и их смесей. Использование нового метода позволяет определить, кроме отклонения состояния исследуемой среды от стандартного, также её состав и процентное содержание углеводородных компонентов, из которых состоит данная смесь. Для практической реализации нового оптического метода разработана новая конструкция мобильного рефрактометра. Отмечены особенности проведения измерений показателя преломления смесей из летучих углеводородных сред с использованием изображений границы свет–тень в конструкции рефрактометра. Представлены результаты экспериментальных исследований различных летучих углеводородных сред и их смесей.

Ключевые слова: оптический метод, летучая углеводородная среда, смесь, рефракция, экспресс-контроль, показатель преломления, видимый свет, граница свет–тень, концентрация, погрешность измерения.

Цитирование: Давыдов, В.В. Новый оптический метод контроля в видимом свете летучих углеводородных сред и их смесей с использованием данных от изображений границы свет–тень / В.В. Давыдов, Д.В. Вакорина, Г.В. Степаненков // Компьютерная оптика. – 2024. – Т. 48, № 1. – С. 93–101. – DOI: 10.18287/2412-6179-CO-1341.

Citation: Davydov VV, Vakorina DV, Stepanenkov GV. A new optical method for control in visible light of volatile hydrocarbon media and their mixtures using data from light-shadow boundary images. Computer Optics 2024; 48(1): 93–101. DOI: 10.18287/2412-CO-1341.

Введение

Одним из приоритетных направлений в области рационального использования энергетических ресурсов и сохранения окружающей среды являются разработки быстрых и надежных методов экспресс-контроля состояния конденсированных сред [1–3]. Для решения различных задач экспресс-контроля используются два типа приборов (малогабаритные и мобильные). В последние годы к приборам и методам экспресс-контроля стали предъявлять ряд достаточно жестких требований. Основное из них связано с тем, чтобы измерения различных параметров среды не вносили в неё необратимых изменений [4–6]. Это связано с тем, что для ряда жидких сред (опасных (например, кислоты, хлорбензол и прочие), медицинских суспензий или растворов, топлива и т.д.) в случае выявления отклонения необходимо получить подтверждение результатов экспресс-контроля на приборах высокого разрешения в специальной лаборатории [1, 3, 5]. Кроме того, используемые в экспресс-контроле методы должны быть применимы для ис-

следования большого числа сред (прибор для экспресс-контроля должен быть многофункциональным). Погрешность измерения различных физических параметров при экспресс-контроле должна быть не более 0,5%. Данным требованиям для экспресс-контроля в настоящее время удовлетворяют только два метода: ядерный магнитный резонанс и рефракции [7–12]. Другие оптические методы, кроме рефракции, используются при экспресс-контроле для проверки ограниченного числа сред. Поэтому промышленные приборы на их основе не находят широкого практического применения. Это привело к прекращению производства большинства таких приборов и исследований в данных направлениях. Отдельным сегментом среди оптических приборов для экспресс-контроля стоят рефрактометры.

Рефрактометры обладают неоспоримым преимуществом перед малогабаритными и мобильными ЯМР спектрометрами и релаксометрами [10–17] по размеру, массе и стоимости. Поэтому этим приборам отдают наибольшее предпочтение при проведении экспресс-контроля состояния различных конденсиро-

ванных сред. Наибольшее распространение для экспресс-контроля среди рефрактометров получили приборы, принцип работы которых основан на явлении полного внутреннего отражения (ПВО) [10–13, 16–18]. Погрешность измерения показателя преломления n в таких промышленных приборах составляет от $\pm 0,01$ до $\pm 0,0001$. Все измерения показателя преломления n в этих приборах полностью автоматизированы. Информация о значении n поступает на жидкокристаллический индикатор и может быть выведена на компьютер.

При проведении исследований летучих углеводородных или опасных сред при экспресс-контроле в данных приборах возникает ряд проблем. Одна из них связана с тем, что необходимо стабилизировать температуры T исследуемой среды на верхней грани призмы до 20°C (все эталонные измерения сред выполнены для этой температуры). Для этого в полевых условиях требуется время и дополнительная энергия аккумуляторов, которой может не хватить при длительной работе прибора при низкой температуре T . Для летучих сред также необходимо обеспечить герметичность исследуемой пробы длительное время, что создаст в ряде конструкций рефрактометров на явлении ПВО при измерении значений n твердых сред (например, оптические материалы и т.д.) дополнительные проблемы.

Время стабилизации t_c температуры T исследуемой среды и призмы рефрактометра является основной причиной возникновения серьезных ошибок при исследовании смесей из летучих углеводородных сред. Время t_c зависит от температуры $T_{\text{окр}}$ окружающей среды. За время t_c в смеси из бензинов или других легких углеводородных сред (например, керосин, дизельное топливо и т.д.) могут произойти изменения. Более легкие фракции топлива в смеси поднимутся вверх, тяжелые – опустятся вниз. Получится ситуация, когда нижняя грань призмы будет граничить со средой в смеси, которую мы формально проверяем (например, бензин Аи-95). А все примеси (например, бензин Аи-80 и прочие) в бензине Аи-95 будут выше этого слоя. Прибор их наличие в смеси определить не позволит. В итоге будет измерено значение n_m смеси, которое соответствует стандартному значению бензина Аи-95, который мы по факту и проверяем. Аналогичная ситуация относится к керосину, авиационному топливу, средам, предотвращающим обледенение воздушных объектов и т.д. Исследуем бензин с примесями, прибор показывает, что бензин идеален (соответствует стандарту). Причем примесей других топлив в бензине может быть, например, 90 % от общего объема бензина, прибор все равно покажет, что бензин Аи-95 идеален. Установить наличие примесей и идентифицировать их в такой смеси с использованием рефрактометрических методов на явлении ПВО невозможно.

Поэтому целью нашей работы является разработка нового оптического метода контроля состояния и со-

става смесей из летучих углеводородных сред, а также прибора для его практической реализации, так как актуальность экспресс-контроля различных видов топлива постоянно возрастает.

Новый оптический метод контроля состояния и состава смеси из летучих углеводородных сред в видимом свете

На основе анализа результатов ранее проведенных исследований различных конденсированных сред [10–12, 17–25], используемых методов для измерения n_m , а также особенностей конструкций малогабаритных и мобильных рефрактометров, применяемых для экспресс-контроля, нами был разработан новый оптический метод. Этот метод можно разделить на несколько этапов. Первый этап – подготовка исследуемой среды. Предлагается разместить пробу исследуемой среды, состоящую из летучих углеводородов, в мерном объеме 10 мл с герметичной крышкой. Можно, если позволяют условия проведения экспресс-контроля, использовать для размещения исследуемой пробы мерные объемы в 20, 50 и 100 мл. Далее исследуемая проба в этом объеме встряхивается и перемешивается. Рассмотрим самый сложный вариант: мы не знаем среду или смесь, кроме того, что они относятся к летучим углеводородам.

На втором этапе данный объем со средой взвешивается. Определяется масса M_m объема исследуемой пробы в 10 мл. Аналогичное относится к использованию других мерных объемов. Далее из данного объема исследуемой среды берется небольшой объем (порядка 2 мл), который размещается между призмами оптической системы. Грани призм, которые соприкасаются со средой, снабжены специальными прокладками из силикона. Эти прокладки образуют небольшой герметичный объем (вес верхней призмы и конструкция, к которой крепится призма, прижимает одну силиконовую прокладку к другой). Это значительно сокращает скорость испарения летучих углеводородных сред и их смесей при проведении исследований.

Для определения границы свет–тень, по положению которой будем определять показатель преломления n_m , мы предлагаем использовать дневной свет (например, излучение Солнца). В его спектре присутствует желтая линия Na ($\lambda = 589,3$ нм), на которой проводятся измерения показателей преломления конденсированных сред для сравнения со стандартными значениями, выполненными в лабораториях [17–25]. Для этого необходимо, чтобы свет поступал только на грань одной из призм, которая соприкасается с исследуемой жидкостью. На такую же грань второй призмы свет поступать не должен.

В итоге на выходе из призмы 1 (пусть это будет нижняя призма оптической системы) формируется граница свет–тень и измеряется n_b . Далее поступление света на нижнюю грань призмы 1 перекрывается и свет поступает на призму 2 (верхняя призма опти-

ческой системы). По сформированной границе свет-тенность измеряется n_i . Температура T в исследуемой среде постоянно контролируется. В большинстве случаев это температура воздуха, если рефрактометр и среда, например, долго находились на улице. Проведение измерений n_i и n_b необходимо реализовать очень быстро (за время $t_m \approx 6-8$ секунд), чтобы не произошли существенные перемещения между средами в измеряемых углеводородных смесях. В предложенном нами герметичном объеме между призмами испарения летучих углеводородных сред за время t_m не произойдут. Температура так быстро не изменяется.

В результате измерений должно получиться следующее $n_i = n_b$. Это означает, что среда хорошо перемешана. Если это соотношение не получилось, то среду необходимо еще раз перемешать и повторить измерения до получения этого соотношения. Это является одной из особенностей разработанного нами оптического метода для видимого света, которая позволяет заранее исключить ошибку при измерениях. Эта ошибка очень часто возникает при использовании промышленных малогабаритных рефрактометров, работающих на явлении ПВО, для экспресс-контроля летучих углеводородных сред. Далее измеренное значение n_i или n_b с учетом температуры T сравнивается со стандартными значениями летучих углеводородных сред (бензинов, керосинов и т.д.). Если произошло совпадение, то процесс экспресс-контроля данной среды завершен. Если среду установить не удалось (исследуемая проба при этом находится между призмами), то процесс измерения продолжается. Необходимо между первыми измерениями n_i и n_b подождать 130–150 с. За это время в исследуемой смеси, размещенной почти в герметичном объеме, произойдут изменения. Легкая фракция в смеси поднимется вверх, и у неё будет контакт с гранью верхней призмы. Тяжелая фракция опустится вниз, и у неё будет контакт с гранью нижней призмы. Испаряться в первую очередь будет легкая фракция. Поэтому измерения показателей преломления надо начинать с верхней грани призмы. Измеряется n_m^i и температура T_1 , далее свет подается на нижнюю призму и измеряется n_m^b при той же T_1 . Между первыми и вторыми измерениями температура может измениться. По измеренным значениям n_m^i и n_m^b с учетом температуры T_1 можно определить среды на верхнем и нижнем уровнях смеси. Это позволит определить состав смеси.

Смесь, состоящая из трех летучих углеводородных сред, встречается крайне редко. В качестве топлива для различного транспорта такие смеси использовать сложно. Но случайным образом данная смесь образоваться может, особенно в случаях транспортировки топлива и последующей смены емкости. Этот вариант смеси также будет рассмотрен в статье.

Для определения возможности применения исследуемой смеси из летучих углеводородных сред в ка-

честве топлива необходимо установить концентрации компонент, из которых эта смесь состоит. Для этого используем уравнение рефракции [17, 18, 22, 23]:

$$n_m = K_1 n_1 + K_2 n_2 + \dots + K_n n_n, \quad (1)$$

где n_m – измеренный в начальный момент показатель преломления среды ($n_m = n_i = n_b$), n_1, n_2, \dots, n_n – значения показателей преломления сред, из которых может состоять исследуемая смесь, K_1, K_2, \dots, K_n – коэффициенты, которые характеризуют относительное содержание различных сред в исследуемой смеси (в случае необходимости определения процентного содержания эти коэффициенты умножают на 100 %).

Опыт работы с летучими углеводородными средами и анализ результатов различных исследований [3, 5, 11, 17, 18, 24, 25] показал, что в уравнении (1) первоначально необходимо оставить два члена:

$$n_m = K_1 n_1 + K_2 n_2. \quad (2)$$

С учетом разработанного нами метода измерения показателей преломления и полученных данных уравнение (2) принимает следующий вид:

$$n_m = n_i = n_b = K_1 n_m^i + K_2 n_m^b. \quad (3)$$

В уравнении (3) известны три значения показателя преломления (n_i, n_m^i, n_m^b). Если смесь состоит только из двух летучих углеводородных сред, тогда в соответствии с теоремой Коши уравнение (3) имеет единственное решение относительно коэффициентов K_1 и K_2 (концентрации компонент в смеси определяются однозначно).

Если смесь состоит из трех летучих углеводородных сред (третья среда расположилась в промежутке между двумя средами (верхней и нижней)), то решение (3) относительно коэффициентов K_1 и K_2 не существует по причине нарушения физических законов. Необходимо рассматривать уравнение рефракции для трех сред с тремя коэффициентами. Преобразуем уравнение (3) в следующий вид (для трех сред):

$$n_m = n_i = n_b = K_1 n_m^i + K_2 n_m^b + K_3 n_3. \quad (4)$$

Однозначного решения уравнения (4) относительно коэффициентов K_1, K_2, K_3 и выбранного значения n_3 (третья – неизвестная нам летучая углеводородная среда, которая разместилась между нижней и верхней средой в смеси) для трех известных значений (n_b, n_m^i, n_m^b) нет. Будет большое число вариантов по коэффициентам K_1, K_2 и K_3 после решения уравнения (4) с учетом выбора показателя преломления n_3 для реальной третьей летучей углеводородной среды. Поэтому необходимо провести селекцию полученных результатов решения уравнения (4).

Например, смешивать с бензинами дизельное топливо не имеет смысла (эти среды отличаются по цвету (бензин – бледно-желтый, дизельное топливо – цвет заваренного чая)). Наличие дизельного топ-

лива, если оно выдается за бензин, очень хорошо видно визуально. Другой пример: после решения уравнения (4) получилась смесь из бензинов Аи-95, Аи-92 и спирта (метанол) в пропорции 0,4:0,3:0,3. Такое в реальности произойти не может, специально это делать никто не будет. Двигатель автомобиля на такой смеси скорее всего не заведется. Мощный двигатель при запуске на данной смеси может сделать холостой оборот с хлопком по причине образования сжатой жидкой смеси, которая не сгорела в цилиндрах, и прекратить работу. Все топливные системы в автомобиле придется чистить от такого топлива. Такие и подобные им результаты необходимо исключить из дальнейшего рассмотрения в нашем методе.

В результате селекции из решения (4) реальных результатов останется до 10 вариантов, а может, и больше. В этих вариантах мы знаем состав смеси (предположили третью среду при решении (4)) и их весовые коэффициенты сред в смеси. Для однозначного определения коэффициентов K_1 , K_2 и K_3 и третьей компоненты в смеси мы разработали следующую методику, основанную на соотношении масс. Для её реализации предварительно перед измерением показателей преломления проба исследуемой смеси объемом $V_m = 10$ мл была взвешена и было определено значение M_m . Далее составляется следующая пропорция:

$$M_m = V_m(\rho_1 K_1 + \rho_2 K_2 + \rho_3 K_3), \quad (5)$$

где ρ_1 , ρ_2 и ρ_3 – значения плотностей двух установленных нами в пробе сред и одной предполагаемой (с учетом температуры T_1).

Выполнение соотношения (5) позволяет однозначно установить истинные значения K_1 , K_2 и K_3 , а также наименование третьей среды по значению n_3 . Для определения однозначного использования исследуемой смеси из летучих углеводородных сред в качестве топлива достаточно погрешности определения K_1 , K_2 и K_3 порядка 0,01 и менее. Поэтому для определения объема смеси достаточно дискретности шкалы в мерном сосуде 0,05 мл и весов с погрешностью измерения 0,1 г или менее. Дополнительные исследования по влиянию погрешностей измерения V_m и M_m на результат определения K_1 , K_2 и K_3 проводить нецелесообразно.

Возможен случай, когда нет решения для уравнения (4). Кроме того, измеренное значение $n_m = n_i = n_b$ не соответствует ни одной известной углеводородной среде и с течением времени не изменяется. В этом случае исследуемая среда признается некачественной. Она утилизируется или её пробу отправляют на экспертизу в стационарную лабораторию (среда временно не используется). Можно утверждать, что в среде содержатся растворенные примеси, которые не имеют отношения к углеводородам. Экспресс-контроль данной пробы завершается.

Лабораторный макет мобильного рефрактометра для реализации нового оптического метода и экспериментальные данные по плотностям летучих углеводородных сред

Для практической реализации разработанного нами нового метода была собрана новая оптическая конструкция лабораторного макета мобильного рефрактометра. На рис. 1а, б представлена структурная схема рефрактометра и ход оптических лучей для двух случаев измерения: (а) – n_i , (б) – n_b .

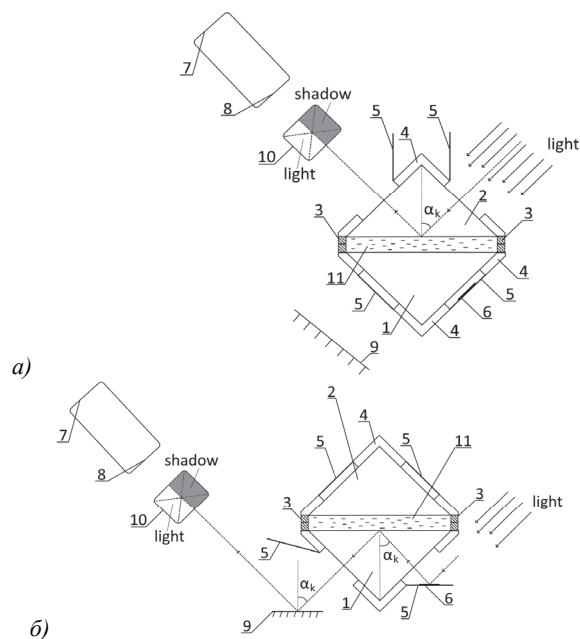


Рис. 1. Структурная схема оптической части лабораторного макета рефрактометра и ход лучей для верхней (а) и нижней (б) призм: 1 – нижняя треугольная призма (материал лейкосапфир), 2 – верхняя треугольная призма (материал лейкосапфир), 3 – силиконовые прокладки, 4 – поворотное крепление призм, 5 – закрывающая заслонка, 6 – зеркало, 7 – окуляр, 8 – линза на подвижном креплении, 9 – зеркало, 10 – пластина для регистрации границы свет-тень, 11 – исследуемая среда

Аналогов данной оптической конструкции рефрактометра по функциональным возможностям (одновременное измерение показателей преломления от верхнего n_i и нижнего n_b слоя исследуемой среды с использованием ПВО) в мире нет. Есть конструкции лабораторных рефрактометров, в которых используются две призмы (исследуемая жидкость размещается между ними). В этих рефрактометрах измеряется только одно значение показателя преломления (всей исследуемой среды), которое мы измеряем на первом этапе реализации разработанного нами метода (после интенсивного перемешивания исследуемой смеси). В этих рефрактометрах при измерении n с использованием нижней призмы применяется метод ПВО, при использовании верхней призмы применяется метод НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Измерять значения n_i и n_b в исследуемой смеси с использованием данных рефрактометров невозможно.

В данной конструкции была реализована возможность размещения пробы исследуемой смеси в герметичном объеме, который располагается между двумя призмами 1 и 2. Также был реализован контроль поступления видимого света на две призмы (возможность измерять показатель преломления среды с использованием верхней 2 или нижней 1 призмы). Для этого на поворотных креплениях 4 для размещения призм используются специальные открывающиеся заслонки 5. При измерении показателя преломления n_i от верхнего слоя исследуемой смеси (рис. 1а) открыты две заслонки 5 для поступления света на верхнюю призму 2 и для выхода отраженного света от нижней грани призмы 2, которая соприкасается с исследуемой смесью. Две заслонки 5 на креплении нижней призмы 1 закрыты. Кроме того, мы в конструкции рефрактометра (в отличие от промышленных рефрактометров) используем специальные призмы, изготовленные из лейкосапфира. Части двух боковых граней призм 1 и 2 отполированы в зонах, где свет поступает в призму и выходит из неё. Остальные части этих граней призм отшлифованы (матовая поверхность). Отшлифованы основания двух призм 1 и 2. В этом случае исключается многократное отражение лучей в призме, так как часть света будет входить под различными углами. Кроме того, такая конструкция призм позволяет обеспечить следующее. Преломленный свет на границе призма–исследуемая смесь, прошедший в исследуемую смесь, после отражения на границе исследуемая смесь–основание нижней призмы 1 на процесс измерения показателя преломления существенного влияния не окажет. Это связано с тем, что коэффициент отражения от матовой поверхности для дневного света менее 1%. Кроме того, коэффициент поглощения дневного света матовой поверхностью составляет более 70%. Еще поглощение в исследуемой смеси. Свет, который пройдет в нижнюю призму 1 после отражений от матовых граней, затухнет. Все это позволяет исключить различные засветки, которые уменьшают точность определения границы свет–тень. Для случая измерения значения показателя преломления n_b от нижнего слоя исследуемой смеси (рис. 1б) все рассуждения и действия аналогичны.

Положение границы свет–тень связано с углом поворота пластины 10 (рис. 1) по отношению к углу α_k . В случае размещения границы свет–тень в перекрестье угол поворота пластины становится критическим и значение n_k определяется из соотношения:

$$\alpha_k = \arcsin(n_m / n_p), \quad (6)$$

где α_k – критический угол (угол полного внутреннего отражения), n_p – показатель преломления материала, из которого изготовлена призма.

Градуировка шкалы рефрактометра выполнена в соответствии с соотношением (6). Точность измерения

n_m определяется механикой подстройки положения пластины 10 и обеспечением условия падения видимого света, используемого для измерений, на грань призмы через открытую заслонку 5 под углом 90° .

Для реализации разработанного нового метода на основе выполненных нами измерений была составлена табл. 1 (плотности всех видов летучих углеводородных сред, которые используются в качестве топлива в РФ для подвижных объектов, а также бытовых приборов и систем).

Табл. 1. Значение плотности ρ различных летучих углеводородных сред при $T = 293 \text{ K}$

Летучая углеводородная среда	ρ , гр/см ³	Летучая углеводородная среда	ρ , гр/см ³
Бензин Аи-76 неэтилированный	0,730	Реактивное топливо	0,778
Бензин (нормаль) Аи-80 неэтилированный	0,730	Классический авиационный керосин	0,780
Бензин А-80 неэтилированный	0,730	Бензин Аи-98 неэтилированный	0,780
Бензин Аи-95 неэтилированный	0,750	Керосин	0,810
Прямоугольный авиационный керосин	0,755	Авиационный керосин Т1	0,819
Бензин Аи-92 неэтилированный	0,760	Дизельное топливо	0,840
Авиационный керосин ТS-2	0,766	Осветительный керосин КО - 25	0,840
Бензин Аи-96 неэтилированный	0,770	Биодизельное топливо	0,870

В случае измерений n при другом значении T значение ρ_n , соответствующее этому значению T , можно пересчитать по следующей формуле:

$$\rho_n(T) = \rho_0 - \Delta\rho_p \cdot (T_0 - T_1), \quad (7)$$

где ρ_0 – значение плотности при температуре $T_0 = 293 \text{ K}$, $\Delta\rho_p$ – значение температурной поправки, которая известна для всех выпускаемых нефтепродуктов, T_1 – температура смеси при измерении n'_m и n''_m .

Использование соотношения (7) позволяет проводить проверку коэффициентов K_1 , K_2 и K_3 в широком диапазоне изменения температуры при экспресс-контроле смесей летучих углеводородных сред.

Результаты экспериментальных исследований и обсуждение

На рис. 2–4 для примера представлены результаты исследования различных углеводородных сред и их смесей с использованием разработанного лабораторного макета мобильного рефрактометра.

В начальный момент времени измерения $n_t = n_b = 1,4121 \pm 0,0004$ (при $T = 300,3 \text{ K}$). Далее было через 140 секунд выполнено два измерения с использованием верхней 2 и нижней 1 треугольных призм (рис. 1).

Измеренное значение $n'_m = 1,3850 \pm 0,0004$ (при $T = 300,3 \text{ K}$) соответствует бензину Аи-80 неэтилированному.

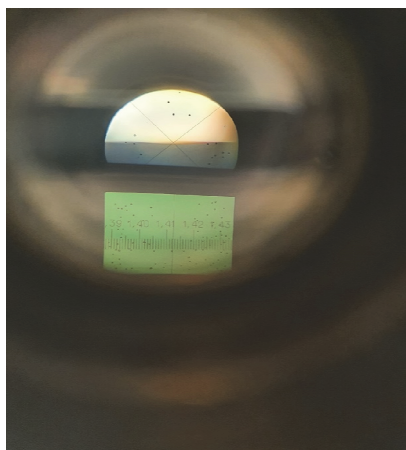


Рис. 2. Граница свет–тьнь и шкала рефрактометра при измерении смеси из двух бензинов Аи-92 и Аи-80 в пропорции 0,7 к 0,3

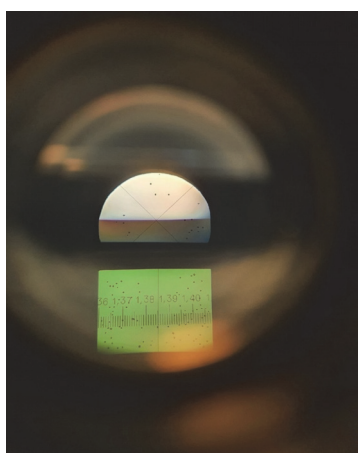


Рис. 3. Граница свет–тьнь и шкала рефрактометра при измерении смеси из двух бензинов Аи-92 и Аи-80 в пропорции 0,7 к 0,3 при использовании верхней призмы – 2

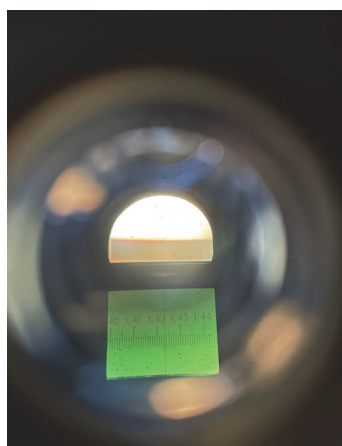


Рис. 4. Граница свет–тьнь и шкала рефрактометра при измерении смеси из двух бензинов Аи-92 и Аи-80 в пропорции 0,7 к 0,3 при использовании нижней призмы – 1

Измеренное значение $n_m^b = 1,4235 \pm 0,0004$ (при $T = 300,3 \text{ K}$) соответствует бензину Аи-92 неэтилированному.

С использованием (3) для измеренных значений показателей преломления n_t , n_m^t , n_m^b были получены коэффициенты $K_1 = 0,7022$ и $K_2 = 0,2978$. Значение ко-

эффициентов K_1 и K_2 с несущественной погрешностью соответствует содержанию бензинов Аи-92 и Аи-80 в приготовленной нами для исследований смеси. Это подтверждает адекватность разработанного нами нового метода.

Для проверки разработанного нами лабораторного макета рефрактометра было реализовано сравнение значений измеренных показателей преломления n_m для 4% раствора амидопирин при небольшом изменении температуры T в лаборатории с использованием двух приборов (лабораторного макета и промышленного рефрактометра). Изменение n_m от T исследовалось на промышленном рефрактометре Аббе NAR-2Т (погрешность измерения $\pm 0,0002$). В табл. 2 представлены результаты исследований n_m от T с использованием двух рефрактометров.

Табл. 2. Изменение показателя преломления n_m 4% раствора амидопирин от температуры T

$T, \text{ K}$	Лабораторный макет рефрактометра	Промышленный рефрактометр Аббе NAR – 2Т
$277,2 \pm 0,1$	$1,3442 \pm 0,0004$	$1,3441 \pm 0,0002$
$283,3 \pm 0,1$	$1,3438 \pm 0,0004$	$1,3437 \pm 0,0002$
$287,5 \pm 0,1$	$1,3432 \pm 0,0004$	$1,3430 \pm 0,0002$
$290,3 \pm 0,1$	$1,3427 \pm 0,0004$	$1,3426 \pm 0,0002$
$293,1 \pm 0,1$	$1,3420 \pm 0,0004$	$1,3418 \pm 0,0002$
$296,2 \pm 0,1$	$1,3414 \pm 0,0004$	$1,3415 \pm 0,0002$
$299,8 \pm 0,1$	$1,3408 \pm 0,0004$	$1,3406 \pm 0,0002$
$303,3 \pm 0,1$	$1,3402 \pm 0,0004$	$1,3401 \pm 0,0002$
$305,9 \pm 0,1$	$1,3395 \pm 0,0004$	$1,3393 \pm 0,0002$
$310,3 \pm 0,1$	$1,3382 \pm 0,0004$	$1,3380 \pm 0,0002$
$313,2 \pm 0,1$	$1,3374 \pm 0,0004$	$1,3371 \pm 0,0002$

Полученные результаты совпадают в пределах погрешности измерения. Это подтверждает надежность проведения измерений показателей преломления с помощью разработанной нами конструкции рефрактометра. Следует отметить, что 4% раствор амидопирин является летучим соединением. Это еще раз свидетельствует о надежности разработанной нами конструкции мобильного рефрактометра и широких функциональных возможностях по её применению для исследования других сред.

В некоторых случаях по результатам измерений показателей преломления решение уравнения (4) относительно коэффициентов K_1 , K_2 и K_3 может отсутствовать. Это означает, что исследуемая смесь состоит из трех сред (мы предполагаем, что это летучие углеводородные среды). Для подтверждения адекватности разработанного нами метода мы изготовили смесь из трех бензинов: Аи-80, Аи-92 и Аи-95 – в объеме 100 мл в соотношении между бензинами 0,04:0,02:0,94.

Для этой смеси были выполнены все измерения показателей преломления n_t , n_m^t , n_m^b и M_m , как и для смеси, состоящей из двух летучих углеводородных

сред. Наличие трех разных данных по показателям преломления в случае проведения экспресс-контроля неизвестной смеси подтверждает, что она состоит только из летучих углеводородных сред, которые не вступили между собой в химическую реакцию. Рассматривается случай, когда визуально наличие примесей в данной смеси не определить. Также рассматривается ситуация, когда исследуемая среда неизвестна.

По измеренным показателям преломления n_m^a и n_m^b было установлено, что на верхнем слое находится бензин Аи-80, а в нижнем слое – бензин Аи-92.

Анализ данных по плотности ρ , представленных в табл. 1, показал, что между марками бензина Аи-80 и Аи-92 могут расположиться только две летучие углеводородные среды. Это бензин Аи-95 и прямогонный авиационный керосин (ПАК). Измерения показателей преломления проводились при $T=300,1 \pm 0,1$ К. Для этого значения T были с использованием (7) рассчитаны значения плотностей всех четырех летучих углеводородных сред:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Аи-80}} &= 0,7254 \pm 0,0008 \text{ гр/см}^3, \\ \rho_{\text{Аи-92}} &= 0,7562 \pm 0,0008 \text{ гр/см}^3, \\ \rho_{\text{Аи-95}} &= 0,7467 \pm 0,0008 \text{ гр/см}^3, \\ \rho_{\text{ПАК}} &= 0,7483 \pm 0,0008 \text{ гр/см}^3. \end{aligned}$$

Для подтверждения результатов расчета ρ с использованием (7) были выполнены измерения значений плотности этих сред при $T=299,9 \pm 0,1$ К с использованием пикнометра DMA 35 EX с погрешностью измерения 0,0007 кг/л. Были получены следующие результаты:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Аи-80}} &= 0,7253 \pm 0,0007 \text{ кг/л}, \\ \rho_{\text{Аи-92}} &= 0,7561 \pm 0,0007 \text{ кг/л}, \\ \rho_{\text{Аи-95}} &= 0,7466 \pm 0,0007 \text{ кг/л}, \\ \rho_{\text{ПАК}} &= 0,7482 \pm 0,0007 \text{ кг/л}. \end{aligned}$$

Анализ полученных данных показывает, что они совпадают в пределах погрешности измерения, что подтверждает обоснованность использования (7) для определения ρ в разработанном нами методе.

В результате решения уравнение (4) для двух возможных вариантов третьей смеси (Аи-95 или ПАК) было получено большое количество коэффициентов K_1 , K_2 и K_3 . В табл. 3 и 4 представлены значения этих коэффициентов после селекции (исключались коэффициенты с вероятностью возникновения таких событий, близкой к нулю).

Полученных вариантов решения (4) для двух предполагаемых сред достаточно много. В одних случаях (табл. 3 и 4) концентрации двух других сред допустимы для возможного использования топлива, в которое они добавлены. В других случаях при таких концентрациях двух других сред в исходном топливе его использовать нельзя. Для однозначного определения значений коэффициентов K_1 , K_2 и K_3 , которые соответствуют исследуемой смеси, воспользуемся уравнением (5). В это уравнение (5) по очереди подставляются значения K_1 , K_2 и K_3 для двух сред. Объем $V_m = 100$ мл. Измеренная масса этого объема

$M_m = 74,6 \pm 0,1$ г. В качестве примера приведен пример расчета M_m^c , который позволяет однозначно установить значения коэффициентов K_1 , K_2 и K_3 , а также третью среду.

Табл. 3. Значение коэффициентов K_1 , K_2 и K_3 для случая третьей среды – бензин Аи-95

N	K_1 (Аи-80)	K_2 (Аи-92)	K_3 (Аи-95)
1	0,02	0,04	0,94
2	0,03	0,03	0,94
3	0,04	0,02	0,94
4	0,01	0,05	0,94
5	0,01	0,04	0,95
6	0,02	0,03	0,95
7	0,03	0,02	0,95
8	0,04	0,01	0,95
9	0,01	0,03	0,96
10	0,02	0,02	0,96
11	0,03	0,01	0,96
12	0,01	0,02	0,97
13	0,02	0,01	0,97
14	0,01	0,01	0,98
15	0,03	0,04	0,93
16	0,04	0,03	0,93
17	0,02	0,05	0,93
18	0,01	0,06	0,93
19	0,04	0,04	0,92
20	0,03	0,05	0,92
21	0,02	0,06	0,92
22	0,01	0,07	0,92
23	0,04	0,05	0,91
24	0,03	0,06	0,91
25	0,02	0,07	0,91
26	0,01	0,08	0,91
27	0,04	0,06	0,90
28	0,03	0,07	0,90
29	0,02	0,08	0,90
30	0,01	0,09	0,90
31	0,04	0,07	0,89
32	0,03	0,08	0,89
33	0,02	0,09	0,89
34	0,01	0,10	0,89
35	0,04	0,08	0,88
36	0,03	0,09	0,88
37	0,02	0,10	0,88
38	0,01	0,11	0,88
39	0,04	0,09	0,87

Табл. 4. Значение коэффициентов K_1 , K_2 и K_3 для случая третьей среды – ПАК

N	K_1 (Аи-80)	K_2 (Аи-92)	K_3 (ПАК)
1	0,04	0,95	0,01
2	0,03	0,96	0,01
3	0,02	0,97	0,01
4	0,01	0,98	0,01

$$M_m^c = 100 \cdot (0,7254 \cdot 0,04 + 0,7562 \cdot 0,02 + 0,7467 \cdot 0,94) = 74,61 \pm 0,08 \text{ з.}$$

Результаты расчетов и измерений по определению массы исследуемой смеси совпали в пределах погрешности измерения. Во всех остальных случаях значения M_m и M_m^c не совпадают в пределах погрешности измерения. Это позволило установить третью летучую углеводородную среду – бензин Аи-95 неэтилированный. Соотношение концентраций сред при их расположении в смеси составляет 0,04 : 0,94 : 0,02. Эти данные полностью совпадают с составом бензинов и их концентрациями, которые использовались для приготовления исследуемой смеси. Результатом анализа с использованием нового оптического метода является то, что в бензин Аи-95 были добавлены два других бензина и данную смесь бензинов не рекомендуется использовать в качестве топлива, как бензин Аи-95. В двигателях, где используется бензин Аи-92, данную смесь использовать в качестве топлива можно.

Заключение

Анализ результатов экспериментальных исследований показал адекватность разработанного нами нового оптического метода для определения состояния углеводородных сред, а также состава двухкомпонентных и трехкомпонентных смесей и их соответствующих концентраций при проведении экспресс-контроля. Разработанная конструкция мобильного рефрактометра позволяет измерять значения n_m в видимом свете с погрешностью $\pm 0,0004$. Это значение удовлетворяет требованиям экспресс-контроля. Следует отметить, что представленное решение задачи контроля состояния летучих углеводородных сред значительно расширяет возможности экспресс-контроля с помощью явления рефракции. В дальнейшем планируется расширение возможностей разработанного оптического метода для определения состава и концентрации компонентов в смесях, состоящих из четырех летучих углеводородных сред. Такая задача возникает на практике в аэропортах и на аэродромах, где используют один и тот же «танк» для транспортировки бензина и авиакеросина.

Проведенные исследования показали, что разработанный новый оптический метод обладает одной важной особенностью его использования. В случае недостаточности интенсивности видимого света можно использовать искусственное освещение, например, свет от фонарика мобильного телефона (регулируя его мощность). Это позволит сформировать изображение границы свет–тень и провести все необходимые измерения показателей преломления даже в ночное время в месте взятия пробы. Погрешность измерения показателя преломления изменяется в данном случае несущественно.

References

- [1] Davydov VV, Moroz AV, Myazin NS, Makeev SS, Dukin VI. Peculiarities of registration of the nuclear magnetic resonance spectrum of a condensed medium during express control of its state. *Opt Spectrosc* 2020; 128(10): 1678-1685.
- [2] Vakhin AV, Khelkhal MA, Mukhamatdinov II, Mukhamatdinova RE, Tajik A, Slavkina OV, Malaniy SY, Gafurov MR, Nasybullin AR, Morozov OG. Changes in heavy oil saturates and aromatics in the presence of microwave radiation and iron-based nanoparticles. *Catalysts* 2022; 12(5): 514.
- [3] Davydov VV, Myazin NS, Dudkin VI, Grebenikova NM. On the possibility of express recording of nuclear magnetic resonance spectra of liquid media in weak fields. *Tech Phys* 2018; 63(12): 1845-1850.
- [4] Sadovnikova MA, Murzakhanov FF, Mamin GV, Gafurov MR. HYSORE spectroscopy to resolve electron–nuclear structure of vanadyl porphyrins in asphaltenes from the athabasca oil sands in situ conditions. *Energies* 2022; 15(17): 6204.
- [5] Kashaev RS, Kien NC, Tung TV, Kozelkov OV. Fast proton magnetic resonance relaxometry methods for determining viscosity and concentration of asphaltenes in crude oils. *J Appl Spectrosc* 2019; 86(5): 890-895.
- [6] Naumova V, Kurkova A, Davydov R, Zaitceva A. Method for the analysis of tissue oxygen saturation disorders using an optical analyzer of visible and IR spectra. *2022 Int Conf on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech)* 2022: 151-153.
- [7] Davydov VV, Myazin NS, Davydov RV. Nuclear-magnetic flowmeter-relaxometer for monitoring the flow rate and state of the coolant in the first loop of the nuclear reactor of a moving object. *Meas Tech* 2022; 65(4): 279-289.
- [8] Marusina MYa, Karaseva EA. Application of fractal analysis for estimation of structural changes of tissues on MRI images. *Russ Electron J Radiol* 2018; 8(3): 107-112.
- [9] Kashaev RS, Suntsov IA, Tung ChV, Kien NT, Usachev AE, Kozelkov OV. Apparatus for rapid measurement of oil density and molecular mass using proton magnetic resonance. *J Appl Spectrosc* 2019; 86(2): 289-293.
- [10] Karabegov MA. Ways of improving the accuracy of analytical instruments. *Meas Tech* 2009; 52(1): 97-104.
- [11] Karabegov MA. On certain information capabilities of analytical instruments. *Meas Tech* 2012; 54(10): 1203-1212.
- [12] Davydov V, Gureeva I, Davydov R, Dudkin V. Flowing refractometer for feed water state control in the second loop of nuclear reactor. *Energies* 2022; 15(2): 457-469.
- [13] Irfan M, Khan Y, Rehman AU, Butt MA, Khonina SN, Kazanskiy NL. Plasmonic refractive index and temperature sensor based on graphene and LiNbO₃. *Sensors* 2020; 22(20): 7790-7802. DOI: 10.3390/s22207790.
- [14] Kazanskiy NL, Butt MA, Degtyarev SA, Khonina SN. Achievements in the development of plasmonic waveguide sensors for measuring the refractive index. *Computer Optics* 2020; 44(3): 295-318. DOI: 10.18287/2412-6179-CO-743.
- [15] Doskolovich LL, Bykov DA, Andreeva KV, Kazanskiy NL. Design of an axisymmetrical refractive optical element generating required illuminance distribution and wavefront. *J Opt Soc Am A* 2018; 35(11): 1949-1953. DOI: 10.1364/JOSAA.35.001949.
- [16] Gubaev MS, Degtyarev SA, Strelkov YS, Ivliev NA, Khonina SN. Vectorial beam generation with a conical re-

- fractive surface. *Computer Optics* 2021; 45(6): 828-838. DOI: 10.18287/2412-6179-CO-1036.
- [17] Karabegov MA. Metrological and technical characteristics of total internal reflection refractometers. *Meas Tech* 2004; 47(11): 1106-1112.
- [18] Ioffe BV. *Refractometric methods of chemistry* [In Russian]. Leningrad: "Himia" Publisher; 1983.
- [19] Davydov VV, Moroz AV. Effect of the absorbance of a flowing liquid on the error of the refractive index measured with a differential refractometer. *Opt Spectrosc* 2020; 128(9): 1415-1420.
- [20] Chen J, Guo W, Xia M, Li W, Yang K. In situ measurement of seawater salinity with an optical refractometer based on total internal reflection method. *Opt Express* 2018; 26(20): 25510-25523.
- [21] Morales-Luna G, Herrera-Domínguez M, Pisano E, Balderas-Elizalde A, Hernandez-Aranda RI, Ornelas-Soto N. Plasmonic biosensor based on an effective medium theory as a simple tool to predict and analyze refractive index changes. *Opt Laser Technol* 2020; 131: 106332.
- [22] Rodriguez EV, Chavez ADG. Application of the generalized linear model to enable refractive index measurement with thermal sensitive interferometric sensors. *Opt Commun* 2022; 524: 128765.
- [23] Calhoun WR, Maeta H, Combs A, Bali LM, Bali S. Measurement of the refractive index of highly turbid media. *Opt Lett* 2010; 35(8): 1224-1226.
- [24] Contreras-Tello H, García-Valenzuela A. Refractive index measurement of turbid media by transmission of backscattered light near the critical angle. *Appl Opt* 2014; 53(21): 4768-4778.
- [25] Luo W, Chen S, Chen L, Li H, Miao P, Gao H, Hu Z, Li M. Dual-angle technique for simultaneous measurement of refractive index and temperature based on a surface plasmon resonance sensor. *Opt Express* 2017; 25(11): 12733-12742. DOI: 10.1364/OE.25.012733.

Сведения об авторах

Давыдов Вадим Владимирович, 1966 года рождения, профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. Область научных интересов: оптика, рефрактометрия, спектроскопия, радиофотоника, лазерные и оптоволоконные системы. E-mail: davydov_vadim66@mail.ru

Вакорина Дарья Владимировна, 2002 года рождения, учится в Санкт-Петербургском государственном университете телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, направление «Фотоника». Область научных интересов: оптика, рефрактометрия, спектроскопия, радиофотоника, лазерные и оптоволоконные системы. E-mail: cementary.lev@gmail.com

Степаненков Григорий Викторович, 1998 года рождения, учится в Санкт-Петербургском государственном университете телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, направление «Оптические системы и сети». Область научных интересов: оптика, рефрактометрия, спектроскопия, радиофотоника, лазерные и оптоволоконные системы. E-mail: 261199g@gmail.com

ГРНТИ: 29.31.29

Поступила в редакцию 1 мая 2023 г. Окончательный вариант – 16 июня 2023 г.

A new optical method for control in visible light of volatile hydrocarbon media and their mixtures using data from light-shadow boundary images

V.V. Davydov^{1,2,3}, D.V. Vakorina², G.V. Stepanenkov²

¹ Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University,
195251, Saint-Petersburg, Russia, Polytehnichskaya 29;

² The Bonch-Bruevich Saint-Petersburg State University of Telecommunications,
193232, Saint-Petersburg, Russia, Bolshevikov 22;

³ All-Russian Research Institute of Phytopathology, 143050, Moscow region, Russia, avenue Institute 5

Abstract

We substantiate a need for developing an optical method for the rapid analysis of mixtures of volatile hydrocarbon media. Problems that arise during the express-evaluation of the state of mixtures composed of volatile hydrocarbon media using refraction-based techniques are outlined. A new optical method for determining the state of volatile hydrocarbon media and their mixtures is developed. As well as being able to detect variations of the medium from a standard state, the proposed method also enables determining its composition and the percentage of constituent hydrocarbon components in the mixture. For the practical implementation of the new optical method, a new design of a mobile refractometer is developed. Specific features of measuring the refractive index of mixtures composed of volatile hydrocarbon media using the proposed refractometer design are described. Results of experimental studies of various volatile hydrocarbon media and their mixtures are presented.

Keywords: optical method, volatile hydrocarbon medium, mixture, refraction, express control, refractive index, visible light, light-shadow boundary, concentration, measurement error.

Citation: Davydov VV, Vakorina DV, Stepanenkov GV. A new optical method for control in visible light of volatile hydrocarbon media and their mixtures using data from light-shadow boundary images. *Computer Optics* 2024; 48(1): 93-101. DOI: 10.18287/2412-CO-1341

Authors' information

Vadim Vladimirovich Davydov (b. 1966), Professor of the St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great. Research interests: optics, refractometry, spectroscopy, radiophotonics, laser and fiber optic systems. E-mail: davydov_vadim66@mail.ru

Darya Vladimirovna Vakorina, (b. 2002), studied at the St. Petersburg State University of Telecommunications named after prof. M.A. Bonch-Bruevich, direction "Photonics". Research interests: optics, refractometry, spectroscopy, radiophotonics, laser and fiber optic systems. E-mail: cementary.lev@gmail.com

Gregory Viktorovich Stepanenkov (b. 1998), studied at the St. Petersburg State University of Telecommunications named after prof. M.A. Bonch-Bruevich, direction "Optical systems and networks". Research interests: optics, refractometry, spectroscopy, radiophotonics, laser and fiber optic systems. E-mail: 261199g@gmail.com

Received May 1, 2023. The final version – June 16, 2023.
