УДК 543.423; 537.528

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОВОДЯЩИХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ДИАФРАГМЕННОМ РАЗРЯДЕ В АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОМ РЕЖИМЕ

Медведев Р.Н.[1], Зарубин И.А.[2]

[1]*Институт гидродинамики им М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия*

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты №№ 12-08-31087, 13-08-00838.

АННОТАЦИЯ

Экспериментально показана возможность проведения спектрального анализа проводящих жидкостей в автоколебательном режиме диафрагменного разряда при напряжении менее 1 кВ. Достигнуты пределы обнаружения калия и меди около 50 мг/л в растворах, получены градиуровочные зависимости относительной интенсивности линий калия на длине волны 766,49 нм и меди на длине волны 510,55 нм от массовой концентрации этих веществ, которые описываются логарифмической зависимостью Ломакина-Шайбе. Методом спектральной пирометрии определена температура плазмы разряда, равная примерно 2200 К.

ВВЕДЕНИЕ

Оперативное определение примесей в воде – одна из актуальных задач современности. Существующие методы анализа водных ресурсов не достаточно оперативны. Одной из основных целей данной работы являлось создание простого и дешевого прибора для спектрального анализа жидкостей в малых объемах (~1см^3). Представленный в данной статье метод основан на анализе спектров излучения от электрического разряда в отверстиях диэлектрических пленок (диафрагм) [1]. В данном случае область высокой концентрации плотности тока находится вблизи отверстия диафрагмы, где за счет нагрева жидкости происходит ее испарение с последующим разрядом между двумя жидкими электродами. Диафрагменный разряд исключает паразитный спектр от электродов за счет их выноса из зоны разряда.

Для низковольтных (<1кВ) диафрагменных разрядов в проводящих жидкостях существует автоколебательный режим, который заключается в том, что за счет протекания тока в отверстии диафрагмы генерируется парогазовый пузырь, который перекрывает отверстие, обрывает ток, затем остывает и схлопывается. Далее образуется новый пузырь, и процесс повторяется. Таким образом, при постоянном напряжении на электродах, ток носит пульсирующий характер [2, 3].

Если в цепи разряда присутствует катушка индуктивности, то при обрыве тока растущим пузырьком генерируется дополнительное напряжение на электродах, которое может превышать напряжение источника питания в несколько раз [4]. При этом происходит пробой пузырька и ионизация содержащегося пара. Таким образом, создается положительная обратная связь, обеспечивающая образование плазмы внутри пузырька при достаточно низком напряжении питания, что делает автоколебательный процесс привлекательным для проведения спектрального экспресс анализа состава жидкости [5].

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились при атмосферном давлении и комнатной температуре. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.

Круглая кювета 1 заполнялась электролитом, в нее помещалась круглая диэлектрическая вставка 2 с диафрагмой 3, имеющей круглое отверстие посередине. Положительный электрод кольцевой формы 4 располагался на стенке вставки, отрицательный (5) – на дне кюветы. Во вставку был помещен фокон 6 для фокусировки светового потока на входную щель спектрометра 7 (Колибри-2, ООО «ВМК-Оптоэлектроника»), имеющего спектральный диапазон длин волн λ = 190 – 1100 нм.

Электроды изготавливались из нержавеющей стали.

В качестве диафрагмы использовались пластинки из кварцевого стекла толщиной 140 мкм, диаметр отверстия варьировался в пределах d = 50 – 200 мкм. Расстояние от фокона до диафрагмы составляло около 5 мм.

В экспериментах использовались растворы солей K_2CO_3 и $CuSO_4$ в дистиллированной воде с массовыми концентрациями 0,01 – 2 %. Для обеспечения проводимости и нормировки спектров в растворы вводилась соль NaCl с фиксированной концентрацией.

Цепь разряда установки состояла из катушки индуктивности L = 18 мГн и электронного ключа К, запускаемого одновременно с запуском начала регистрации спектра. Установка подключалась к источнику постоянного напряжения U = 500 – 800 В. Время разряда и экспозиция регистрации спектра составляли 1 с.

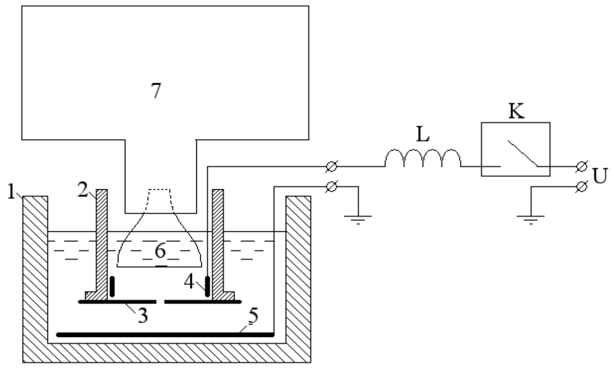

Рис.1 Схема постановки эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 2 приведен спектр раствора солей NaCl и K_2CO_3 с массовыми концентрациями 3% и 0,2% соответственно. Напряжение U = 500 В, диаметр диафрагмы d = 50 мкм.

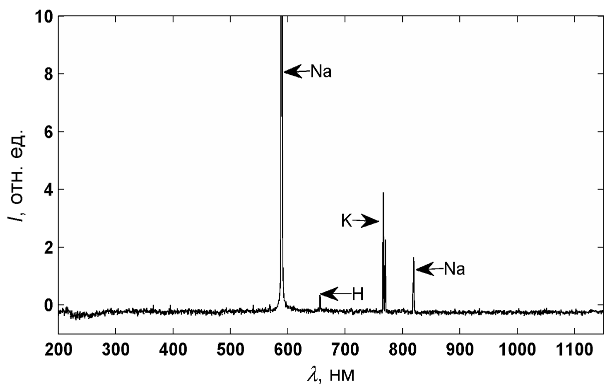

Рис.2 Спектр раствора NaCl (3%) и K_2CO_3 (0,2%) в дистиллированной воде.

В спектре хорошо видны линии натрия (589 нм и 819 нм), калия (766 нм) и водорода (656 нм). Предел обнаружения определялся по уровню аналитического сигнала, соответствующему удвоенному среднеквадратичному отклонению фонового сигнала, и для калия составил 50мг/л.

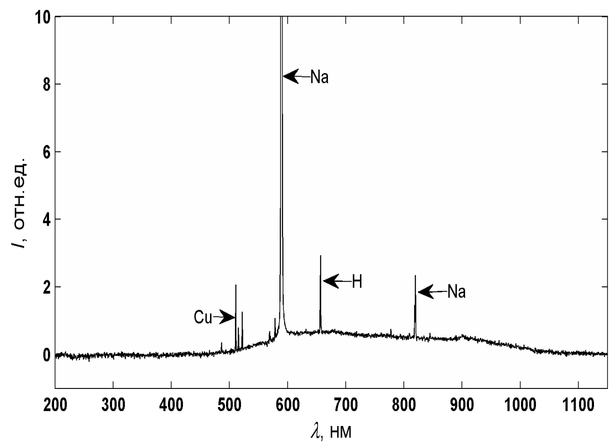

Рис.3 Спектр раствора NaCl (0,5%) и $CuSO_4$ (1,3%) в дистиллированной воде.

На рис. 3 приведен спектр раствора солей NaCl и $CuSO_4$ с массовыми концентрациями 0,5% и 1,3% соответственно. Напряжение U = 800 В, диаметр диафрагмы d = 200 мкм. Амплитуда тока разряда составляла около 15 мА.

Видно, что в спектре присутствует триплет меди на длине волны 510 нм, 515 нм и 522 нм. Предел обнаружения для меди также составил 50 мг/л.

На рис. 4 показана градуировочная зависимость относительной интенсивности линии калия I/Ic на длине волны 766,49 нм от массовой концентрации калия C в логарифмическом масштабе. Интенсивность линии Na (588,99 нм) Ic использовалась в качестве сравнения.

Градуировочная зависимость описывается уравнением [6] $\lg(I/Ic) = c_0 + c_1 \lg(C)$, где c_0=-0.76, c_1=0.83. Как видно из рис. 4, интервал определяемых концентраций калия в водном растворе составляет 0,005-0,5%, в данном диапазоне зависимость линейна.

Для меди (линия 510,55 нм) c_0=-0.91, c_1=0.50, интервал определяемых концентраций такой же, как и для калия.

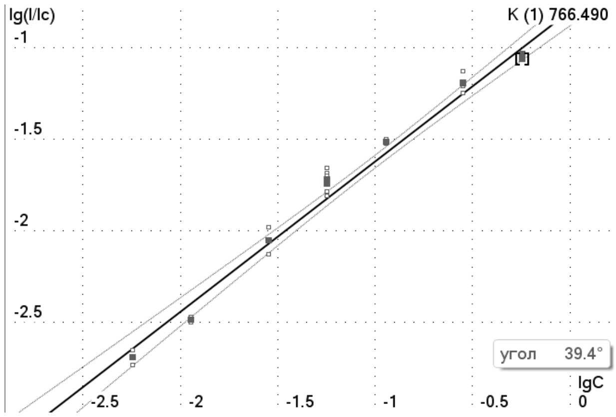

Рис.4 Градуировочный график для определения калия (766,49 нм).

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные спектры и градуировочные зависимости (рис. 2-4) показывают возможность определения концентрации металлов (K, Cu) в проводящих жидкостях при помощи автоколебательного режима диафрагменного разряда.

В результате экспериментов были достигнуты пределы обнаружения по калию и меди 50 мг/л.

На рис. 3 в диапазоне λ = 500 – 1000 нм виден непрерывный тепловой спектр, соответствующий температурному излучению плазмы разряда. При помощи метода спектральной пирометрии [7] можно определить температуру плазмы, пользуясь характеристиками полученного спектра. Температура равна угловому коэффициенту прямой, получаемой при построении спектра теплового излучения в координатах $x = \ln(I\lambda^5/C_1)$, $y = C_2/\lambda$, где C_1 = 37418 Вт·мкм^4/см^2, C_2 = 14388 мкм·К. Интенсивность излучения на длине волны λ определяется выражением

$$I = \frac{\hbar c N}{\lambda t S} K_Э Д_Э,$$

где N – регистрируемый спектрометром тепловой спектр; t – время экспозиции; $\hbar$ – постоянная Планка; c – скорость света; S – площадь светоприемника; $K_Э$ – квантовая эффективность линейки фотодиодов, используемой в спектрометре (данные о $K_Э$ взяты из [8]);

$$Д_Э = \left[\frac{\sin \pi (k - \frac{\lambda_0}{\lambda})}{\pi (k - \frac{\lambda_0}{\lambda})}\right]^2$$

– дифракционная эффективность дифракционной решетки спектрометра, где λ_0 = 0,315 мкм – длина волны в блеске (соответствует максимуму на кривой эффективности), k = -1 – порядок спектра.

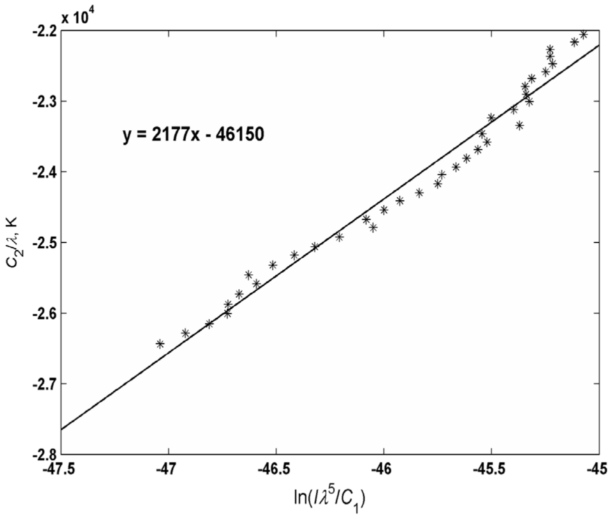

Рис.5 Тепловой спектр разряда, построенный в координатах $x = \ln(I\lambda^5/C_1)$, $y = C_2/\lambda$.

На рис. 5 показан спектр теплового излучения разряда, построенный в координатах x-y.

Аппроксимация спектра на рис. 5 линейной функцией, построенной методом наименьших квадратов, дает значение температуры разряда, равное 2177 К. Видно, что полученная температура достаточна только для диссоциации щелочных и щелочноземельных металлов [9].

Для повышения температуры разряда необходимо увеличивать рабочее напряжение.

В диапазоне напряжений до 800 В отверстие в диафрагме за время проведения экспериментов (около часа) заметно не изменилась в размерах, что говорит о возможности использования кварцевого стекла в установках спектрального анализа при помощи диафрагменного разряда.

Рабочий диапазон эмиссионного спектрального анализа лежит в пределах 200 – 400 нм по причине того, что возбуждаемые переходы в атомах, то есть спектральные линии, подавляющего большинства элементов (за исключением щелочных и щелочноземельных металлов) лежат в данной области. Соответственно, для того, чтобы проводить более полный анализ содержания примесей, необходимо уменьшать слой жидкости между пузырьком и регистрирующей аппаратурой для большего пропускания ультрафиолета.

ВЫВОДЫ

1. В работе показано, что диафрагменный разряд в автоколебательном режиме может быть использован для атомно-эмиссионного анализа проводящих жидкостей и позволяет избавиться от паразитного спектра электродов за счет их выноса из зоны ионизации.
2. С помощью спектрометра «Колибри-2» удалось зарегистрировать спектры водных растворов K_2CO_3 и $CuSO_4$. Экспериментально определенные пределы обнаружения для калия и меди говорят о необходимости дальнейшего усовершенствования предлагаемого метода для возможности количественного анализа.
3. Температура плазмы разряда находится на уровне 2200 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дробышевский Э.М., Жуков Б.Г., Резников Б.И., Розов С.И. Излучение и равновесный состав плазмы импульсного диафрагменного разряда в электролитах // ЖТФ. 1977, т. 47, в. 2. С. 255-262. Drobyshevskiy E.M., Zhukov B.G., Reznikov B.I., Rozov S.I. Radiation and equilibrium plasma structure of impulse diaphragm discharge in electrolyte // ZhTF. 1977, Vol. 47, No. 2. pp. 255-262.
2. Тесленко В.С., Дрожжин А.П., Карташов А.М. Генерация автоколебательных процессов при диафрагменном разряде в электролите // Письма в ЖТФ. 2001, т. 27, в. 20. С. 83-88. Teslenko V.S., Drozhzhin A.P. and Kartashov A.M. Autooscillations generated during a diaphragm discharge in an electrolyte. TPL, 2001, Vol. 27, No. 10. pp. 883-885.
3. Тесленко В.С., Дрожжин А.П., Санкин Г.Н. Автоцикличный кольцевой пробой в электролите с вынужденным коллапсом пузырьков. Письма в ЖТФ. 2006, т. 32, в. 4. С. 24-30. Teslenko V.S., Drozhzhin A.P., and Sankin G.N. Autocyclic Circular Breakdowns with Induced Bubble Collapse in Electrolyte. ISSN 1063-7850, Technical Physics Letters, 2006, Vol. 32, No. 2, pp. 149–152.
4. Medvedev R.N., Teslenko V.S. Cumulation of energy by multispark diaphragm autooscillation process in electrolyte. 20th IET Symposium on “Pulsed Power 2007”, STFC Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire, UK, pp. 139-141. Medvedev R.N., Teslenko V.S. Cumulation of energy by multispark diaphragm autooscillation process in electrolyte. 20th IET Symposium on “Pulsed Power 2007”, STFC Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire, UK, pp. 139-141.
5. Зуев Б.К., Ягов В.В., Гецина М.Л., Руденко Б.А. Разряд при вскипании в канале – новый источник атомизации и возбуждения для атомно-эмиссионного определения металлов в потоке // Журнал аналитической химии. 2002, т. 57, № 10. С. 1072-1077. Zuev B.K., Yagov V.V., Gecina M.L., Rudenko B.A. Disharge during boiling in channel – the new source of atomization and excitation for atomic-emission detection of metals in flow // Journal of analytical chemistry. 2002, Vol. 57, No.10. pp. 1072-1077.

6. Барсуков В.И. Атомный спектральный анализ. М.: «Издательство Машиностроение-1», 2005. 132с. Barsukov V.I. The atomic spectral analysis. Publishing “Mashinostroenie-1”, 2005. 132p.
7. Магунов А.Н. Спектральная пирометрия объектов с неоднородной температурой // ЖТФ. 2010, т. 80, в. 7. С. 78-82. Magunov A.N. Spectral pyrometry of objects with a nonuniform temperature // Technical Physics. 2010, Vol. 55, No. 7. pp. 991-995.
8. Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Зарубин И.А., Галлямов Р.Г. Измерение квантовой эффективности многоэлементных фотодетекторов в спектральном диапазоне 180–800 нм // Автометрия. 2008, т. 44, № 1. С. 27-38. Labusov V.A., Selyunin D.O., Zarubin I.A., Gallyamov R.G. The measurement of quantum efficiency of multielement photo detectors in spectral range 180-800 nm // Avtometria. 2008, Vol. 44, No.1. pp. 27-38.
9. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: “Химия”, 1967. 307с. Poluektov N.S. The analysis technique by flame photometry. "Chemistry", 1967. 307p.