

(ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени С. И. ВАВИЛОВА

На правах рукописи

ЕГОРОВА К. А.

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОЧАСТОТНОГО
БЕЗЭЛЕКТРОДНОГО РАЗРЯДА В АРГОНЕ
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ И ВОЗМОЖНОСТЕЙ
ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В СПЕКТРАЛЬНОМ
АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ
(044 Оптика)**

Автореферат

*диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук*

Москва, 1968

(ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени С.И.ВАВИЛОВА

На правах рукописи

ЕГОРОВА К.А.

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОЧАСТОТНОГО БЕЗЭЛЕКТРОДНОГО РАЗРЯДА
В АРГОНЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ И ВОЗМОЖНОСТЕЙ ЕГО
ПРИМЕНЕНИЯ В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ**

(044 Оптика)

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук**

Ленинград, 1968 г.

ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Работа выполнена в спектральной лаборатории Казахского научно-исследовательского института минерального сырья.

Научный руководитель кандидат физико-математических наук, доцент КАРИМОВ М.Г.

Официальные оппоненты: кандидат технических наук ИВАНЦОВ Л.М. и доктор физико-математических наук, профессор КАЛИТОВСКИЙ Н.И.

Ведущее высшее учебное заведение: Ленинградский Государственный университет имени А.А.Жданова.

Автореферат разослан " 10 " XI 1968 г.

Защита диссертации состоится " 15 " XII 1968 г. в 15 час, на заседании совета физико-математической секции Государственного Оптического института имени С.И.Вавилова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке.

Ученый секретарь совета
канд. физико-математ. наук

В.Д. Михалевский

ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

В настоящее время в аналитической практике получили развитие эмиссионные спектрохимические методы анализа вещества. Метод фотометрии пламени характеризуется высокой точностью и эффективностью, но вследствие низкой температуры пламени применяется для определения ограниченного числа элементов. При использовании высокотемпературных источников возбуждения (дуга, искра) не всегда достигается высокая точность анализа ввиду недостаточной стабильности условий возбуждения, невозможности осуществления строгого контроля за количеством вводимого в источник раствора и других различного рода трудностей технического порядка.

Создание источника возбуждения, сочетающего достаточно широкий диапазон температур с высокой стабильностью и возможностью введения анализируемого раствора по принципу распыления является актуальной задачей.

Одним из вариантов решения этой задачи может служить высокочастотный безэлектродный разряд в кварцевых трубках при атмосферном давлении, зажигаемый в токе инертного газа. В таком разряде, по данным отечественных и зарубежных исследователей, наблюдается сравнительно высокий нагрев плазмы ($\sim 10^4$ K). Осуществленный, как правило, при индуктивном типе связи разрядной трубки с контуром генератора мощностью 10 квт. (Н-разряд), он применяется в качестве "высокочастотного плазмотрона" для изучения кинетики плазмохимических процессов, так как в нем отсутствуют загрязнения плазмы материалом электродов.

Но использование в качестве источника света индукционного разряда может вызвать определенные затруднения, связанные с размещением крупногабаритной ВЧ установки.

Поэтому в данной работе внимание было направлено на получение высокочастотного безэлектродного разряда с использованием небольших мощностей ($\sim 1,5$ квт). Это оказалось легко осуществимым при емкостной связи разрядной трубки с контуром генератора (Е-разряд).

ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Представляло интерес получить ряд физических характеристик возникающей в таких условиях плазмы и сравнить их с подобными данными для индукционных разрядов. С другой стороны, знание физической модели источника делало возможным проведение теоретического расчета чувствительности по схеме С.Л.Мандельштама и В.В.Недлера и сопоставление ее с экспериментально полученными величинами.

Наряду с выше отмеченными задачами реферируемой работы исследовались вопросы стабильности ВЧ разряда, точности и производительности спектрохимического метода анализа с применением нового источника.

Материал диссертации расположен в виде 4-х глав в следующем порядке:

В первой главе кратко изложены основы теории высокочастотных разрядов с привлечением газокинетического уравнения Больцмана. Приведен литературный обзор по исследованию ВЧ плазмы в различных газах и по применению ВЧ разрядов в качестве источников света в спектральном анализе.

Во второй главе описана экспериментальная установка и конструкция ультразвукового распылителя, примененного в работе. Показаны некоторые особенности геометрии возникающей в условиях эксперимента плазмы. Представлены результаты наблюдения над смесями двух форм разряда в определенных условиях, дана качественная характеристика их спектров испускания. Измерены локальные значения электронной концентрации (n_e); температуры "возбуждения" (T_e) и температуры "ионизации" (T_i).

В третьей главе приведен расчет теоретической чувствительности, результат сопоставлен с экспериментально полученной величиной. Проведено сопоставление с данными по чувствительности для других источников (пламя, дуга, полый катод).

В четвертой главе приведена оценка степени стабильности ВЧ разряда; изложен спектрохимический метод анализа на фосфор и магний продуктов обогащения фосфоритовой руды, разработанный применительно к новому источнику света. С помощью аппарата дис-

ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

персонального анализа показан вклад некоторых звеньев аналитического процесса в общую ошибку анализа.

I

Отправной точкой для создания конструкции разрядника и получения емкостного высокочастотного разряда при атмосферном давлении послужил высокочастотный тлеющий разряд низкого давления, широко применяемый при анализе газовых смесей.

Разрядная камера была выполнена из кварцевых трубок с $d = 25$ и 18 мм, вставленных одна в другую так, что между ними могла циркулировать проточная вода, интенсивно охлаждающая стенки во время горения разряда. Высокочастотное напряжение от генератора ЛДІ-2 ($f = 36$ мГц, $P = 1,5$ кВт) подавалось с помощью четвертьволновой проводной линии к металлическим плоским кольцам, охватывающим трубку с внешней стороны. В камеру тангенциально подавался аргон, выход его обеспечивался через второй открытый торец трубки. Расход аргона был минимально возможным в условиях эксперимента и составлял ~ 2 л/мин. Анализируемый раствор, распыленный до дымообразного состояния, вносился в зону разряда аргоном.

В работе применялись пневматический и ультразвуковой принципы распыления, причем конструкция ультразвукового распылителя была разработана группой авторов в спектральной лаборатории КазИМСа на основе терапевтического аппарата УТП-3 ($f \sim 3$ мГц).

В пневматическом распылителе количество распыленного раствора было постоянно и составляло $0,1$ мл/мин. В ультразвуковом распылителе можно было менять количество раствора, поступающего в плазму в единицу времени (от одного до нескольких мл/мин.), расход аргона при этом оставался неизменным.

Поджиг разряда осуществлялся путем внесения металлического проводника в зону разряда при предварительной ионизации разрядного промежутка. Самостоятельный разряд возникал в виде контрагированного яркосветящегося шнура с $d = 0,2$ см, вытянутого вдоль оси разрядной трубки. Шнур имел цилиндрическую форму на большей части своей длины ($l = 10$ см), его "хвостовая" часть, формиру-

ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

вавшаяся за счет потока аргона, имела небольшую протяженность (1-2 см). При введении в плазму раствора, по мере увеличения концентрации содержащихся в нем элементов, наблюдались качественные изменения плазмы:

появлялось дополнительное свечение около шнура с изменяющейся в зависимости от состава раствора окраской. На определенной стадии этого процесса разряд скачком переходил к новой форме; исчезал шнур, светящаяся окрашенная плазма заполняла всю трубку. Условно эти различные состояния плазмы были названы нами I и II формой существования разряда. Эксперименты показали, что II форма разряда возникала при вполне определенных количествах элемента в растворе, причем, чем выше был потенциал ионизации вводимого элемента, тем большие его количества оказывались необходимы для перехода разряда во II форму. Эти "критические" концентрации были найдены для ряда элементов, результаты представлены в виде графиков $\lg C_i - \lg I \frac{\sqrt{r}}{d \cdot L}$, где, I - интенсивность ультразвука. Определив величину C_i , зная расход раствора в единицу времени и предполагая равномерное распределение атомов по объему трубки, рассчитали примерное количество атомов ($N_{ат}$) для ряда элементов, при котором совершается переход плазмы ко II форме. Величина $N_{ат}$ для большинства элементов составила величину порядка $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Спектры испускания 2-х форм разряда имели свои особенности: в спектре шнуровой части аргоновой плазмы присутствовали линии атомарного аргона ("синий" объект), линии водорода (серия Бальмера), отдельные линии кислорода с потенциалом возбуждения $\sim 13 \text{ эв}$. Интенсивность сплошного излучения имела максимальное значение в области $4500 \text{ \AA}^0$, спадая практически до нуля при $\lambda = 3000 \text{ \AA}$.

При введении в разряд раствора в спектре шнура появлялись линии присутствующих в растворе элементов. Сравнение спектров испускания для шнуровой аргоновой плазмы и средней части дуги постоянного тока в аргоне показало их большое сходство.

ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

С переходом разряда во II форму исчезал спектр A_2 , H_2O , резко ослаблились линии элементов с высоким значением потенциала ионизации, исчезал спектр сплошного излучения. Для элементов с небольшим значением V_i наблюдалось некоторое усиление линий (Ca , Pb , Ca и др.). Интенсивный ионный спектр появлялся лишь для элементов с низким значением потенциалов ионизации и легко-возбуждаемыми линиями ионов (Ba , Sr , Ca , Mg).

Для обеих форм разряда был характерен интенсивный спектр гидроксидов с квантами $3004 \text{ \AA}$ и $1811 \text{ \AA}$, его излучение наблюдалось по всему сечению трубки. Поскольку для анализа интересным является высокотемпературный шнур (I форма), определение физических параметров (T и n_e) проводилось для этой формы разряда.

Фиксированию излучения в условиях эксперимента оказалось возможным со стороны открытого торца трубки так, что, фотографируя разряд на полную высоту щели спектрографа, получали распределение интенсивности излучения по радиусу шнура, причем, в каждой точке радиуса величина интенсивности представляла собой суммарную величину по всей длине шнура l .

Согласно современным представлениям, процессы возбуждения в плазме и установление равновесной заселенности уровней в большой степени зависят от столкновения с электронами. С этой точки зрения определение величины n_e представляло несомненный интерес.

Для ее определения были использована зависимость $l_g \Delta \delta_{n,p}$ — $l_g n_e$ полученная Н.Н.Соболевым, В.Н.Колесниковым и др. при сравнении экспериментальных контуров с теоретическими, приведенными в работе Колба, Грима и Шена. Она составила величину $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и в пределах ошибки эксперимента сохранила постоянное значение для всех точек радиуса. Наблюдавшееся распределение интенсивности сплошного спектра с экспоненциальным спадом, начиная с $\lambda = 4500 \text{ \AA}$, дало возможность предполагать рекомбинационный характер такого излучения и максвелловское распределение электронов по скоростям (согласно теории Крамерса-Уинзольда).

Как известно, для описания состояния плазмы пользуются условиями "температуры", которые при наличии термического равновесия должны иметь одинаковые значения.

ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

В данной работе определялась температура "возбуждения", которая должна характеризовать температуру электронов, если основным процессом в плазме являются соударения I и II рода с электронами, скорости которых распределены по закону Максвелла. Для этой цели использовалась пара линий железа $I\ 5233,9\ \text{\AA}$ и $I\ 5167,5\ \text{\AA}$.

Близкое расположение линий в спектре позволило проводить измерения по принципу гомохромной фотометрии. Величина T_B , в пределах радиуса шнура, менялась от $11100 \pm 500^\circ\text{K}$ до $10200 \pm 500^\circ\text{C}$.

С "температурой возбуждения" оказалось возможным сопоставить "температуру ионизации", которая, по существу, характеризовала степень ионизации плазмы. (Ее определяют как такую равновесную температуру, при которой в плазме определенного химического состава может быть получена величина n_e , совпадающая с экспериментальной).

Экспериментальный расчет показал, что соотношение между количеством атомов аргона, молекул H_2O и атомов Fe , при содержании последнего в количестве $\sim 0,01\ \text{мг/мл}$, составляло $100000:1:5$.

Используя экспериментальную величину n_e и решая систему уравнений (уравнение Саха, Дальтона и условие квазинейтральности плазмы) в предположении, что основным поставщиком электронов в плазме является аргон, нашли величину T_i , которая составила $11700 \pm 160^\circ\text{K}$.

Таким образом, концентрация электронов в шнуре аргоновой плазмы имела порядок величины, совпадающей с тем пороговым значением, найденным В.Н. Колесниковым, при котором завершается переход дуговой аргоновой плазмы в равновесное состояние.

Найденные величины T_e и T_i близки по своим значениям. Это дало возможность предполагать плазму аргонового шнура в присутствии аэрозоля с незначительным содержанием элементов близкой к равновесию (понятие равновесия в данном случае исключает выполнение закона Планка).

ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Согласно теории высокочастотного разряда, плазма должна удовлетворять определенному соотношению между частотой поля и частотой столкновения электронов с частицами газа.

Величина $\nu_{cr} \cdot \frac{2m}{M}$ составила $0,45 \cdot 10^8 \text{ сек.}^{-1}$ (расчет проведен по Энгелю и Штенбеку). Для частоты поля ω соответственно получена величина $0,29 \cdot 10^8 \text{ сек.}^{-1}$.

Таким образом, исследуемая высокочастотная плазма подчиняется условию $\omega \approx \frac{2m}{M} \cdot \nu_{cr}$

Найденная величина n_{Ar} для ряда элементов, при которой совершается переход во II форму, совпадает по порядку величины с электронной концентрацией n_e . Это дало возможность предположить механизмы смены двух форм разряда в следующем виде: с введением раствора в прищипованной части плазмы начинается термическая ионизация вводимого компонента (потенциал ионизации его, как правило, ниже, чем у аргона) и появляется дополнительное свечение. Как только концентрация вводимого элемента делается достаточной для выполнения равенства $n_{Ar} \approx n_e$, проводимость в разрядном промежутке обеспечивается уже за счет ионизации вводимого элемента; количественные изменения состава плазмы приводят к качественному "скачку", происходит расширение ее в объеме.

Сопоставление полученных экспериментальных величин n_e и T с подобными данными для индукционных разрядов приведено в таблице I.

Сравниваемые разряды зажигались в одном диапазоне частот (I-40 мГц), расход аргона при этом колебался от 2-х до 66 л/мин. Как показывают данные таблицы, величины T и n_e имеют одинаковый порядок величины во всех цитируемых работах.

Это дало возможность предположить, что величина мощности, реализуемой в плазме, отражается лишь на геометрических размерах самой плазмы, удельная мощность не испытывает значительных изменений.

Таким образом, основываясь на проведенных исследованиях, можно сделать следующие выводы:

ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Приведенная выше методика была использована для анализа продуктов технологической переработки руды с фосфоритового комбината Кара-Тая (Казахстан).

Спектрохимический трехкратный анализ 54 проб, выполненный параллельно с химическим, показал, что он является высокоэффективным методом и позволяет контролировать содержание фосфора и магния в исходных и промежуточных продуктах технологического процесса с высокой производительностью и достаточной точностью.

Невязка баланса по P_2O_5 и MgO составила 3,4% и 7,3% (спектрохимический метод), II, 5% и 8,1% (химический метод).

Основное содержание диссертации было доложено на Новосибирском симпозиуме по спектроскопии (1966 г.) и опубликовано в первых трех статьях следующего списка:

I. Егорова К.А.

Использование высокочастотного безэлектродного разряда при эмиссионном спектральном анализе растворов. ЖПС, № I, 1967 г.

2. Егорова К.А.

К вопросу о физике высокочастотного безэлектродного разряда в аргоне при атмосферном давлении. ЖПС, № 3, 1967 г.

3. Грановский Э.И., Грязнова С.Г., Егорова К.А. и др.

О возможности повышения чувствительности спектрохимического анализа при ультразвуковом распылении растворов. Материалы 5-го Уральского совещания по спектроскопии, г.Свердловск, 1966 г.

4. Егорова К.А. Каримов М.Г.

О двух формах высокочастотного безэлектродного разряда в аргоне при атмосферном давлении.

Сборник соискателей и аспирантов МВ ССО КазССР, № 4, 1967 г.

5. Егорова К.А., Каримов М.Г.

О чувствительности определения элементов из раствора при использовании ВЧ безэлектродного разряда в аргоне при атмосферном давлении.

Сборник соискат. и аспирантов МВССО Каз.ССР, № 4, 1967 г.

ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

6. Егорова К.А., Каримов М.Г.

Спектры испускания 2-х форм ВЧ безэлектродного разряда
в аргоне при атмосферном давлении.

Сборник соискат. и аспирант. МВССО Каз.ССР, № 4, 1967 г.

Зак. 852 Л79599 Подп. к печ. 5.5.68 г. объем 1¹/₄ п.л. тир. 200

ОНЭИ ВИЭМС