

РАЗРАБОТКА АНАЛИЗАТОРА АТОМНОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ НИТЕВИДНОГО ВЧ-РАЗРЯДА

В. Н. Шаляпин¹, С. И. Тютюнников

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Приводится описание плазменных горелок для анализатора атомного состава жидких, твердых и газообразных веществ. Атомизатором является нитевидный ВЧ-разряд, который создается в горелках с помощью двух непрерывных ВЧ-генераторов с частотой 13,56 МГц и мощностью до 350 Вт. Представлены результаты измерений концентраций вредных атомарных примесей в воде на уровне предельно допустимых концентраций по санитарным нормам. Показана возможность создания универсального анализатора состава веществ, в котором на одной платформе совмещены горелки для жидкостей, газов и твердых тел.

The description of the plasma torches for the analyzer of the atomic composition of liquid, solid and gaseous substances is given. The filamentary RF discharge, which is created in the torches with the aid of two continuous RF generators with a frequency of 13.56 MHz and a power of up to 350 W, is atomizer. The results of the measurements of the concentrations of harmful atomic admixtures in the water at the level of the maximum permissible concentrations (MPC) according to the sanitary standards are given. The possibility is shown of designing the universal analyzer of the composition of substances, in which on one platform are combined the torches for liquids, gases and solids.

PACS: 52.80.Pi; 552.50.Qt

ВВЕДЕНИЕ

Анализ состава веществ на наличие вредных примесей является одной из важнейших задач в области экологии. Среди огромного разнообразия методов анализа остается актуальной проблема высокой стоимости приборов, их большое энерго- и ресурсопотребление [1]. В работе [2] был описан прототип атомно-эмиссионного спектрометра на основе одноэлектродного импульсного ВЧ-разряда, реализация которого позволяет существенно сократить мощность ВЧ-генератора и расход рабочего газа аргона по сравнению с традиционным анализатором на основе индукционно-связанной плазмы.

В настоящей статье приводятся результаты дальнейшего усовершенствования указанного устройства. Создан ВЧ-генератор на современной полупроводниковой базе, состоящий из двух одинаковых генераторов в одном корпусе. Он работает в непрерывном режиме с частотой 13,56 МГц и суммарной мощностью до 350 Вт. В связи с переходом от

¹E-mail: shal@sunse.jinr.ru

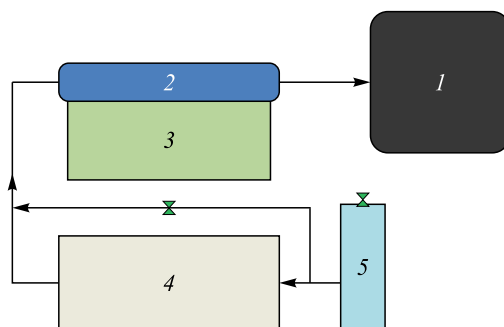


Рис. 1. Схема анализатора: 1 — спектрограф; 2 — горелка; 3 — ВЧ-генератор; 4 — блок пробоподготовки; 5 — баллон с аргоном

импульсного режима к непрерывному произошло изменение терминологии: разряд назван нитевидным по его характерной форме. Некоторые свойства этого разряда описаны в работе [3].

На рис. 1 представлена общая схема анализатора состава вещества.

Исследуемое вещество из блока пробоподготовки 4 потоком рабочего газа аргона из баллона 5 подается в горелку 2, в которой формируется разряд с помощью ВЧ-генератора 3. Излучение разрядной плазмы направляется в спектрограф 1.

Для анализа веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях, необходима своя система пробоподготовки, ввода в разряд и формирования разряда — горелка. В работе [2] были описаны варианты таких систем. В настоящей статье предлагаются усовершенствованные устройства горелок.

1. АНАЛИЗ ЖИДКОСТЕЙ

На рис. 2 представлены схема и изображение горелки для анализа жидкостей.

Как было установлено в работах [3, 4], одним из свойств нитевидного разряда является его возможность формироваться как вдоль потока инертного газа, так и в противоположном направлении. В результате применения обычных электродов и введения их в штуцеры подвода аргона разряд зажигался не только в горелке, но и в подводящих штуцерах и магистралях, что вызывало их нагрев и прогорание. Решение было найдено за счет использования эффекта экранировки металлом поля электромагнитной ВЧ-волны: внутри металлического цилиндра поле значительно ослабевает (скин-слой для меди при частоте 10 МГц \sim 10 мкм).

Электрод теперь не вводится внутрь штуцера, а наоборот, штуцер 1 (рис. 2) из кварцевой трубки для подачи смеси рабочий газ – проба вводится внутрь цилиндрического латунного электрода 2 [5]. Это позволило полностью избежать пробойных явлений.

Второй электрод 4 является точной копией первого электрода и выполняет следующие функции:

- 1) является электродом, на который подается ВЧ-мощность от второго генератора;

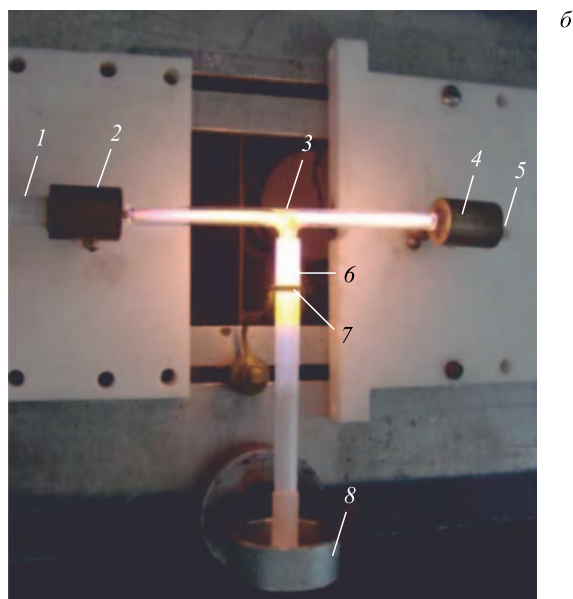
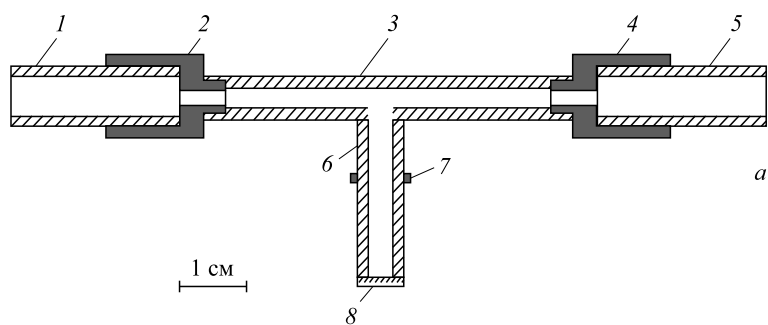


Рис. 2. Схема (а) и изображение (б) горелки для жидкостей: 1 — вводной штуцер из кварцевой трубки диаметром 8 мм; 2 — первый цилиндрический электрод диаметром 12 мм; 3 — кварцевая трубка диаметром 5 мм и длиной 80 мм; 4 — второй цилиндрический электрод диаметром 12 мм; 5 — выводной штуцер; 6 — штуцер для вывода излучения; 7 — заземленный кольцевой электрод; 8 — оптическое окно или диафрагма

2) ограничивает разряд по длине вдоль потока рабочего газа с увеличением ВЧ-мощности;

3) не дает формироваться паразитному разряду при выходе из трубки.

Таким образом, симметричная система из двух электродов концентрирует ВЧ-мощность в промежутке между ними. В кварцевой трубке 3 наружным диаметром 5 мм, внутренним 2 мм и длиной 80 мм формируется разряд. Штуцер 6 из кварцевой трубки диаметром 7 мм служит для организации области стабильного горения разряда и вывода оптического излучения через окно 8. На него надет коаксиально заземленный кольцевой электрод 7 для стабилизации разряда.

В экспериментах исследовалась вода из различных источников, которая превращалась в аэрозоль в ультразвуковом распылителе ИИ-7 «Альбеда» и потоком аргона после осушки в блоке пробоподготовки 4 (рис. 1) доставлялась в разряд. Излучение плазмы исследовалось спектрографом 1 (рис. 1). Использовался спектрограф S3804 фирмы «SOL instruments» [6] с рабочим диапазоном длин волн 200–770 нм и разрешением 0,05 нм (2,5 пикселей). В спектрографе применялся линейный прибор зарядовой связи фирмы «Hamamatsu» с числом пикселей 2048 и шириной 14 мкм.

На рис. 3 показан участок спектра излучения разряда в диапазоне длин волн 385–425 нм при инъекции в него водопроводной воды. Измеренные концентрации (в мг/л) макроэлементов кальция (Ca), магния (Mg), калия (K) и натрия (Na) приведены

Таблица 1. Содержание макроэлементов в водопроводной воде (в мг/л)

Ca	Mg	K	Na
80 ± 8	50 ± 6	5 ± 1	20 ± 3

в табл. 1. Калибровка проводилась с применением растворов с известной концентрацией. Вода соответствует ~ 4 мг-экв/л жесткости.

Характерным для наших водопроводных вод является высокое содержание железа в виде микрочастиц ржавчины (Fe_2O_3). Для их обнаружения в нашем анализаторе необходимо добавлять в воду сверхвысокочистую азотную кислоту (HNO_3) до 1 %-й концентрации. Измерения по характерным линиям железа показали, что его суммарная концентрация на уровне $(0,5 \pm 0,2)$ мг/л, предельно допустимая концентрация (ПДК) 0,3–1 мг/л. При отстаивании воды в течение суток содержание железа уменьшается более чем на порядок.

Известно, что межпластовые воды Московского артезианского бассейна содержат большое количество стабильного стронция (Sr) в концентрациях, значительно превышающих ПДК по санитарным нормам — 7 мг/л [7]. Эти воды все более активно вовлекаются в водооборот. На рис. 3 также имеются две характерные линии Sr II с длинами волн 407,77 и 421,55 нм. Измерения показали, что концентрация Sr в водопроводной воде составляет $C_{\text{Sr}} = (1 \pm 0,2)$ мг/л.

Измерения степени очистки фильтров «Аквафор» кувшинного типа показали их высокую эффективность: жесткость воды, например, снижается более чем в 30 раз.

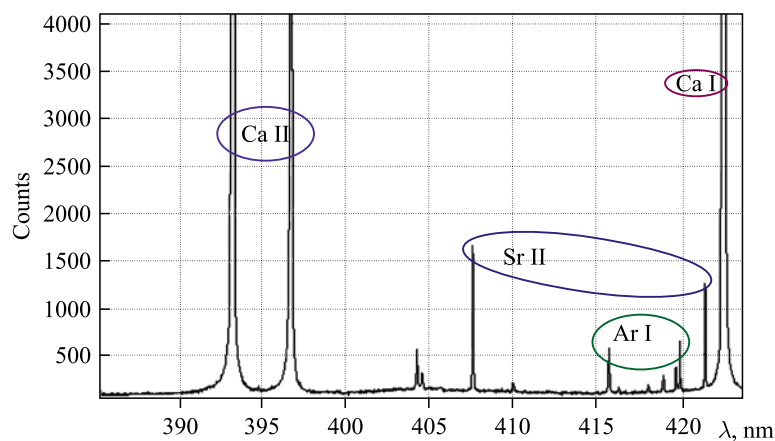


Рис. 3. Участок спектра излучения разряда при инъекции в него водопроводной воды, горизонтальная ось — длина волны в нм

Таблица 2. Пределы обнаружения элементов в воде

Элемент	Pb	Hg	Cd	Sr	Cu	Zn	Fe
Предел детектирования, мг/л	0,005 ± 0,002	0,004 ± 0,002	0,0004 ± 0,0002	0,0003 ± 0,0001	0,003 ± 0,001	0,004 ± 0,002	0,03 ± 0,01
ПДК, мг/л	0,030	0,0005	0,001	7,0	1,0	5,0	0,3–1,0

Были проведены измерения пределов обнаружения различных элементов. Результаты приведены в табл. 2.

Невысокая точность измерений определяется нестабильностью самого разряда, а также факторами разбавления калибровочных растворов. Тем не менее по всем указанным в таблице элементам (кроме ртути) предел детектирования ниже ПДК.

2. АНАЛИЗ ГАЗОВ

Для анализа состава газа в виде проб можно использовать горелку для жидкостей. Необходимо только предусмотреть буферный объем в блоке пробоподготовки для смешивания рабочего газа аргона и пробы в нужной пропорции. Отметим, что при использовании этой горелки в магистрали подачи пробы развивается избыточное давление $\sim 0,2$ атм. Поэтому для непрерывного анализа газов, например, состава атмосферы была разработана специальная горелка (рис. 4) с малым аэродинамическим сопротивлением. Анализируемый воздух поступал в горелку через штуцер 4 за счет подсоса рабочим газом через отверстие в сужающейся части эжекторного насоса. Согласование аэродинамических характеристик эжекторного насоса и сопротивления горелки производилось с помощью зазора d между штуцером 4 и расширяющейся частью кварцевой трубки 3. Сужающаяся часть кварцевой трубки 6 служила для пространственной стабилизации разряда. Сбор излучения производился через кварцевое окошко 9 и световод 10 либо поперек разряда линзой 7.

Эта горелка использовалась в измерениях:

1) по контролю состава атмосферы в изолированных помещениях (так называемые «чистые комнаты» для радиоэлектронной промышленности);

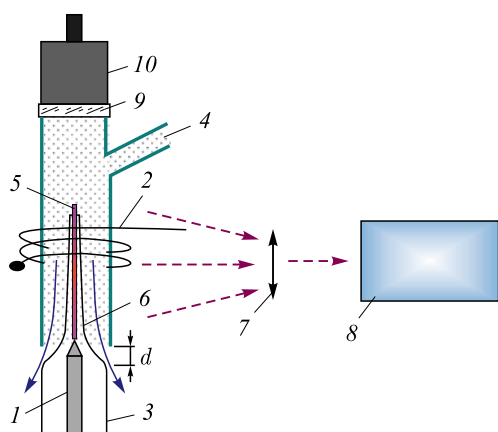


Рис. 4. Схема горелки для анализа состава газа: 1 — электрод первого генератора; 2 — многовитковая спираль; 3 — расширяющаяся часть кварцевой трубки; 4 — штуцер; 5 — разряд; 6 — сужающаяся часть кварцевой трубки; 7 — линза; 8 — оптический спектрометр; 9 — кварцевое окно; 10 — световод

2) концентрации кислорода и углекислого газа в диффузионном респираторе на основе трековых мембран.

Было получено, что предел детектирования составляет ~ 50 ppb, временное разрешение ~ 200 мс. Более детально результаты изложены в работах [2, 8].

3. АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Для анализа твердых веществ была разработана специальная горелка (рис. 5). Рабочий газ (аргон) поступает через вводный штуцер 1 из плавленного кварца и первый электрод 2 из латуни и далее через кварцевую трубку 3 ко второму электроду 4 из нержавеющей стали и выводится через штуцер 5. Исследуемый образец 6 предварительно размещается через крышку 7 в полости электрода 4. При подаче ВЧ-напряжения между электродами

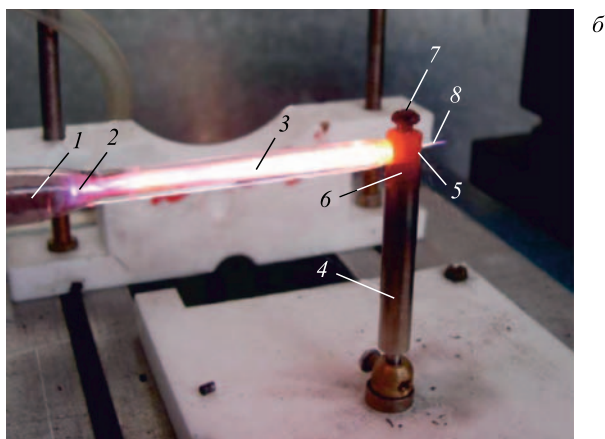
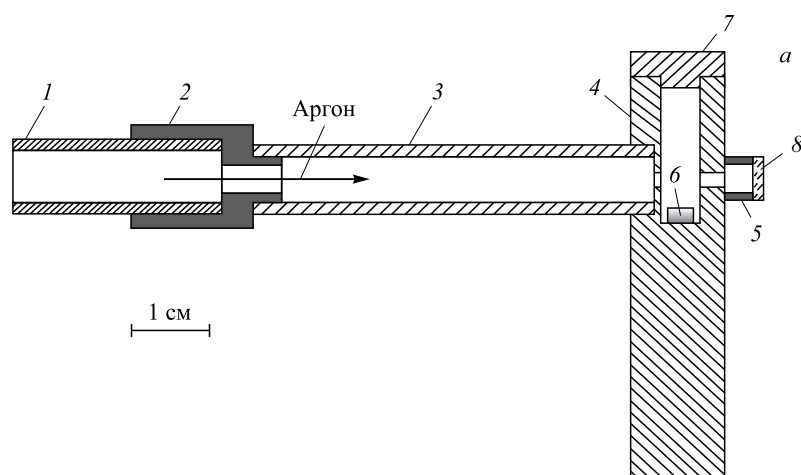


Рис. 5. Схема (а) и изображение (б) горелки для твердых веществ: 1 — вводный штуцер; 2 — первый электрод; 3 — кварцевая трубка; 4 — второй электрод; 5 — выводной штуцер; 6 — образец для анализа; 7 — крышка; 8 — оптическое окно или диафрагма

зажигается разряд, второй электрод интенсивно разогревается, образец плавится и испаряется. Атомы вещества образца попадают в горячую разрядную плазму, где за счет столкновений с электронами и атомами аргона периодически переводятся в возбужденное (ионизованное) состояние с последующей релаксацией в основное состояние. Испускаемое при этом оптическое (ионное) излучение выходит через окно (отверстие) выводного штуцера 8, собирается линзой и анализируется спектрометром.

К настоящему времени достигнута температура образца 650 °С и получены спектры излучения свинца и алюминия.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны горелки для анализатора атомного состава жидких, газообразных и твердых веществ на основе нитевидного ВЧ-разряда.

2. Достигнуты пределы обнаружения вредных веществ в воде ниже ПДК.

3. Возможно создание универсального анализатора, в котором на одной платформе совмещены горелки для жидкостей, газов и твердых веществ.

Авторы выражают глубокую благодарность директору белорусско-японского предприятия «SOL instruments» В.Д. Копачевскому за предоставленную спектральную аппаратуру высокого качества и надежности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Analysis of Chlorine, Bromine and Iodine in Water Using ICP-OES.
<http://www.horiba.com/scientific/products/atomic-emission-spectroscopy/application-notes/environment/ICP10>.
2. *Самойлов В. Н., Тютюнников С. И., Шалыпин В. Н.* Прототип атомно-эмиссионного спектрометра на основе одноэлектродного импульсного ВЧ-разряда для аналитических измерений // Письма в ЭЧАЯ. 2004. № 1(118). С. 58–67.
3. *Шалыпин В. Н., Тютюнников С. И., Крячко И. А.* О некоторых свойствах нитевидного ВЧ-разряда // Письма в ЭЧАЯ. 2013. Т. 10, № 6(183). С. 896–913.
4. *Tutyunnikov S. I., Shalyapin V. N., Tobolkin A. S.* Radio-Frequency One-Electrode Source of Plasma with Automodulation for Gas Analysis. JINR Commun. E13-94-182. Dubna, 1994. 6 p.
5. Изобретения. Полезные модели: Бюл. Патент на изобретение RU 2408871. 2011. № 1.
6. <http://www.solinstruments.com>
7. <http://www.dwater.ru/index.php?act=1>
8. *Крячко И. А., Тютюнников С. И., Шалыпин В. Н.* Измерение концентрации углекислого газа и кислорода в диффузионном респираторе на основе трековых мембран // Письма в ЭЧАЯ. 2007. Т. 4, № 5(141). С. 719–731.

Получено 15 марта 2015 г.