

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Южно-Уральского государственного университета (НИУ)»

«Институт естественных и точных наук»

Физический факультет

Кафедра физики наноразмерных систем

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой д.ф.-м.н. проф.

_____ /Бескачко В.П.

« ___ » _____ 2019г.

Исследование параметров дуги постоянного тока для оптимизации
анализа проб методом атомно-эмиссионной спектроскопии

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ – 11.03.04.2019.453 ПЗ ВКР

Руководитель к.т.н., доцент

_____ /Колмакова Н.С.

« ___ » _____ 2019г.

Автор, студент группы ЕТ-453

_____ / Сайфулина А.Р.

« ___ » _____ 2019г.

Нормоконтролер к.т.н., доцент

_____ /Колмакова Н.С.

« ___ » _____ 2019г.

Челябинск, 2019

Аннотация

Сайфулина А.Р. Исследование параметров дуги постоянного тока для оптимизации анализа проб методом атомно-эмиссионной спектроскопии. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ; 2019, 48 с. 11 ил., 3 табл., библиогр. список – 26 наим.

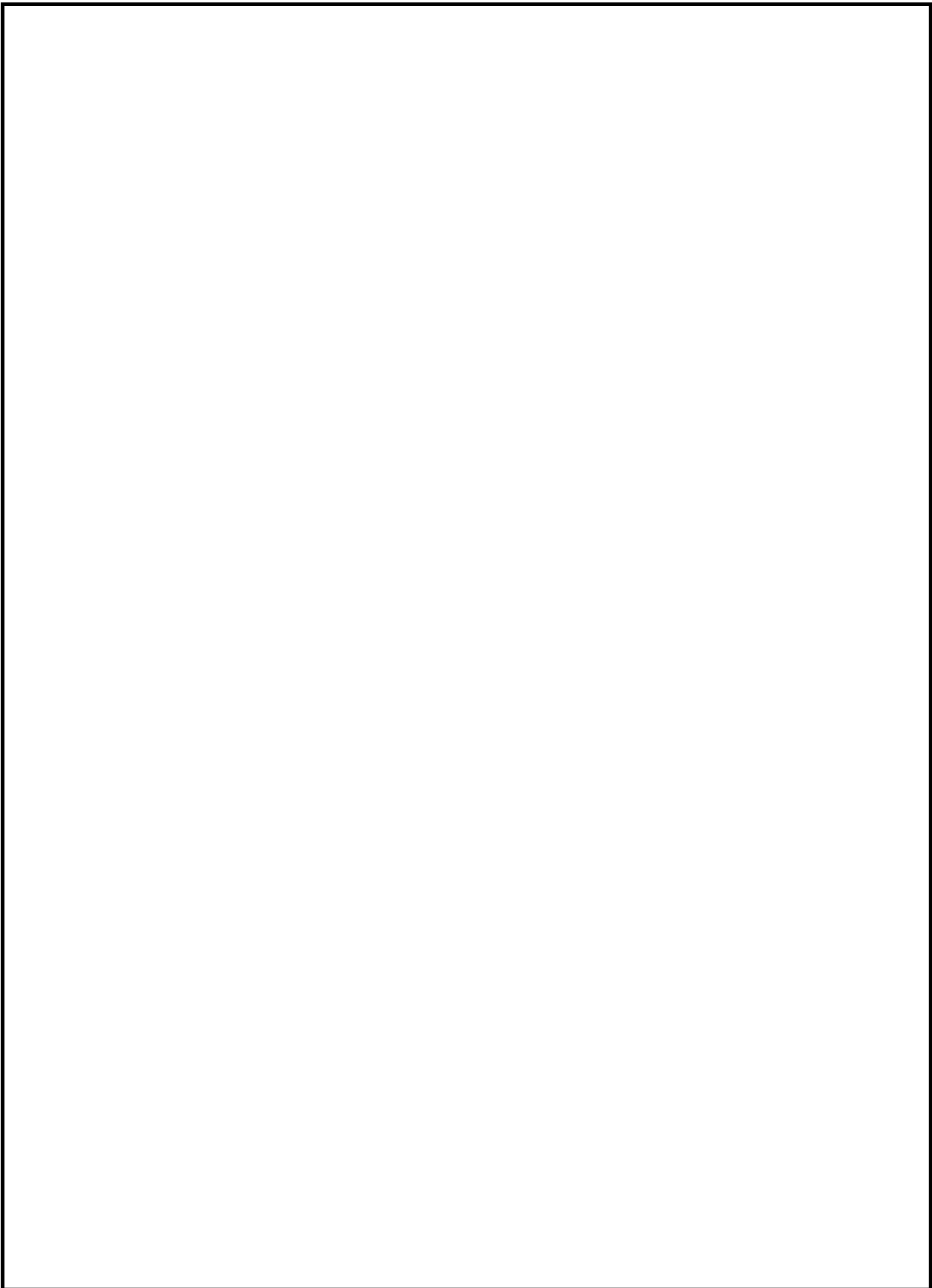
В работе представлен литературный обзор по изучению параметров дуги постоянного тока, а именно температуры и электронной концентрации, которые являются главными факторами, влияющими на интенсивность аналитических линий. Также приведена формула для определения оптимальной температуры плазмы в атомно-эмиссионного анализе и показан способ ее спектрометрического определения. Установлено, что на анализ проб также влияют сила тока в источниках света, параметры электродов и состав анализируемой пробы.

					ЮУрГУ 11.03.04.2018.453 ПЗ ВКР			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	Исследование параметров дуги постоянного тока для оптимизации анализа проб методом атомно-эмиссионной спектроскопии	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>	<i>Сайфулина А.Р.</i>						4	49
<i>Проверил</i>	<i>Колмакова Н.С.</i>							
<i>Н.конт.</i>	<i>Колмакова Н.С.</i>							
<i>Зав. кафедрой</i>	<i>Бескачко В.П.</i>							

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1. Теория метода атомно-эмиссионного анализа.....	11
1.2. Источники света в атомно-эмиссионном анализе	19
2. АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА	32
2.1. Локальное термодинамическое равновесие	33
2.2. Эффективная температура плазмы.....	34
2.3. Электронная концентрация	36
2.4. Влияние параметров плазмы на интенсивность аналитических линий	39
3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА.....	44
3.1. Параметры электродов.....	44
3.2. Сила тока в источниках возбуждения спектров.....	47
3.3. Состав пробы	48
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	50
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	52

									Лист
									5
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				



					11.03.04.2019.453 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		6

ВВЕДЕНИЕ

Определение состава вещества и контроль его чистоты являются одними из важнейших элементов производства в различных отраслях промышленности и науки. Базой аппаратуры в любой области является материал, из которого она изготовлена. Для того, чтобы правильно его подобрать, необходимо знать механические, физические и химические свойства материала. Они в свою очередь тесно связаны с химическим составом вещества и его строением. Именно поэтому важную роль на производстве играет качественный и количественный анализ материала.

На сегодняшний день наука и техника развиваются очень активно. Это влечет за собой необходимость использования точных, чувствительных и недорогих методов анализа химического состава вещества. На ряду с другими многочисленными методами широкое применение получил атомно-эмиссионный спектральный анализ или атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС).

В последние годы возможности данного метода значительно расширились благодаря успехам в области микроэлектронике и компьютерной технике. Однако определяющим фактором популярности стало использование многоэлементных полупроводниковых приемников излучения.

Для идентификации состава вещества может быть успешно использован метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (ДАЭС) с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС). Его преимуществами являются многоэлементность, высокая чувствительность, экспрессность и низкие пределы обнаружения. Также он обладает относительно простотым методом определения состава вещества.

Улучшение параметров дугового атомно-эмиссионного анализа, а именно получение более достоверной информации о составе исследуемого

									Лист
									7
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

вещества, зависит от таких операций, как проботбор, пробоподготовка, атомизация пробы, получение спектра, преобразование спектра в сигнал необходимого вида, его анализ и передача на компьютер. Поэтому данный метод, как и все остальные, имеет определенные недостатки. К ним относится нестабильность плазмы, неоднородная скорость испарения компонентов, влияние матричных компонентов. Данные недостатки вносят определенные негативные изменения на результаты исследования. Поэтому их нужно учитывать и, по возможности, устранять.

Для анализа тугоплавких материалов, порошковых проб, непроводящих электрический ток, и определения малых концентраций примесей в объектах используется ДАЭС, т.к. он имеет высокую скорость испарения пробы и температуру плазмы дугового разряда (5000-7000 К). Изучение таких факторов, как химические реакции на электроде при атомизации и возбуждении, их термодинамическое моделирование, кинетику поступления атомов в зону разряда и параметры плазмы дугового разряда, позволяют обеспечить воспроизводимость, постоянство и повторяемость дугового разряда [2]. Необходимо отметить, что определяющим среди них является контроль параметров плазмы, задающих не только сигнал, но и его стабильность в процессе съёмки. К параметрам плазмы относятся температура дугового разряда, степень ионизации, электронная концентрация атомов аналита. Эти факторы являются наиболее значимыми при ДАЭС.

В зоне разряда при высоких температурах (7000 К), происходит ионизация атомов вещества. Получается, что в атомизированной форме содержится и атомы, и ионы, и они находятся в некотором равновесии. Небольшое изменение плазмы может сместить это равновесие, и, как следствие, изменяется аналитический сигнала атома или иона. Поэтому изучение параметров плазмы, с помощью которых можно добиться лучших

									Лист
									8
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

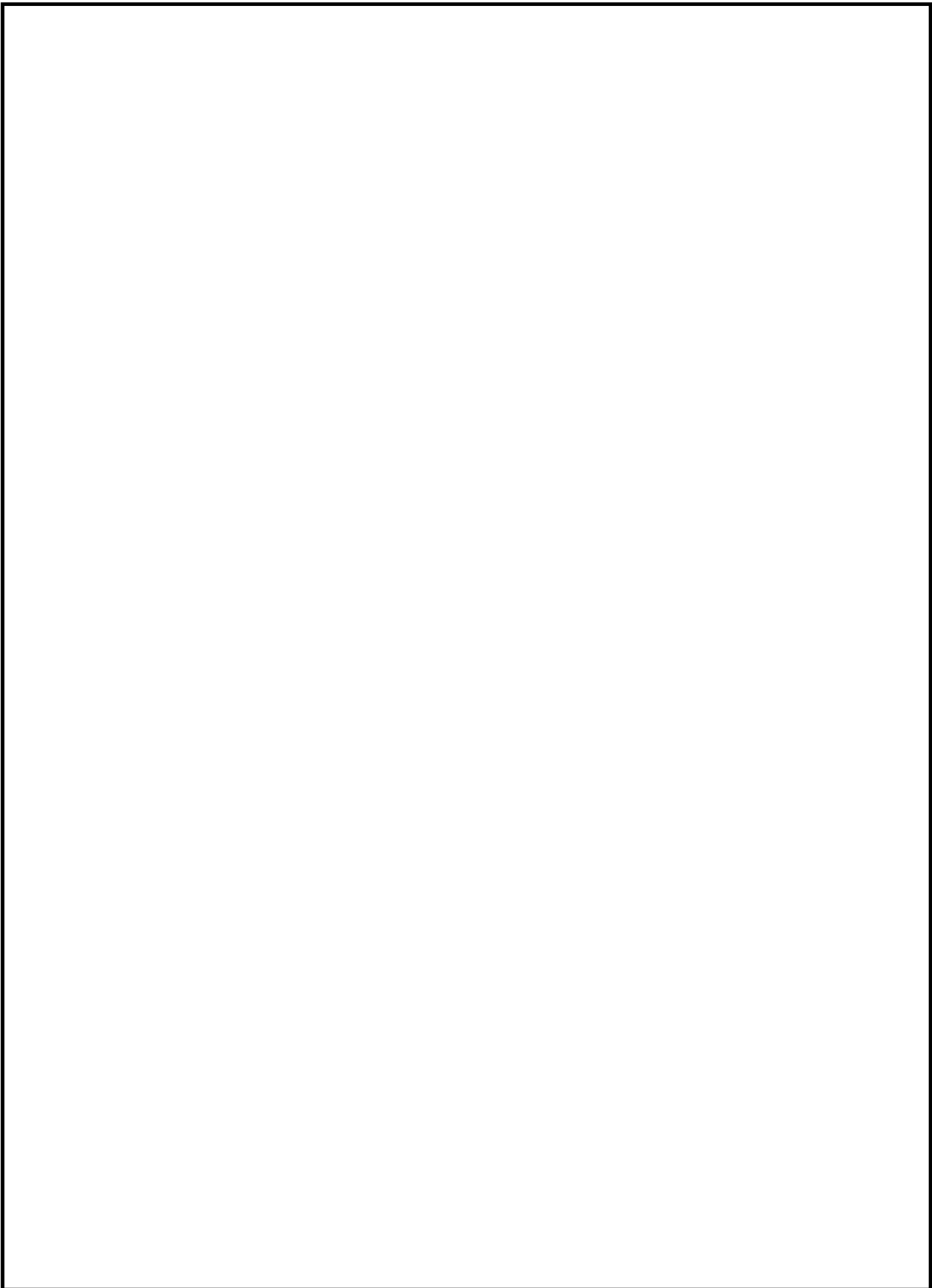
метрологических показателей анализа, остается открытым. Дуга постоянного тока в качестве источника света имеет определенные недостатки, такие как нестабильность плазмы, разная скорость испарения компонентов, спектральные наложения. При нынешних требованиях к выпускаемой продукции это недопустимо. Таким образом, изучение параметров дуги с целью улучшения анализа является актуальным.

Цель работы: изучение параметров плазмы дугового разряда с целью улучшения метрологических показателей анализа методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии.

Для достижения данной цели были поставлены задачи:

- 1) Анализ параметров плазмы, влияющих на интенсивность аналитических линий;
- 2) Определение оптимальных условий анализа;

						Лист
					11.03.04.2019.453 ПЗ	9
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		



					11.03.04.2019.453 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		10

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Теория метода атомно-эмиссионного анализа

Атомно-эмиссионная спектроскопия - метод элементного анализа, основанный на анализе оптических линейчатых спектров излучения атомов газовой фазы. Эмиссионные спектры регистрируют в области длин волн от 200 до 1000 нм (оптический диапазон) [1]. Они испускаются термически возбужденными частицами.

Спектром называется упорядоченное расположение излучений по длинам волн. Каждый луч электромагнитного спектра характеризуется определенной длиной волны. При нагревании вещества до высоких температур получают три вида спектров: атомные (линейчатые), молекулярные (полосатые) и сплошные. В АЭС используются линейчатые спектры, которые получаются в результате нагревания вещества до газообразного состояния. Данные спектры состоят из ряда линий, характеризующихся разными длинами волн. Именно по этим линиям производится определение химических элементов и их количества содержания в пробе при качественном и количественном анализе [2].

Метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии является самым распространенным методом качественного и количественного определения элементов вещества. Он широко используется при идентификации элементов примесей в жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Главными его преимуществами перед другими химическим и физико-химическими методами анализа являются:

- Высокая чувствительность;
- Экспересность;
- Одновременное определение большого количества элементов [1];
- Низкие пределы обнаружения [3].

									Лист
									11
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

В настоящее время более 80 % экспресс-анализов в мире производится с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа. Этот метод является основным при входном и выходном контроле сырья и продукции в таких отраслях, как черная и цветная металлургия; горнодобывающая, обогатительная и перерабатывающая промышленность; производство особо чистых материалов [4]. Наряду с этими традиционными областями использования анализ занимает достойное место в анализе полупроводниковых материалов и материалов для волоконных световодов.

Для возбуждения спектра применяются различные источники света (подробнее о них будет рассказано позже). Общим для всех источников является наличие в них плазмы, температура которой, а значит, и кинетическая энергия частиц в ней достаточна для перевода атома в возбужденное состояние.

Процессы, происходящие в ходе анализа методом АЭС:

1. Испарение исследуемой пробы;
2. Диссоциация-атомизация ее молекул;
3. Возбуждение излучения атомов и ионов;
4. Разложение излучения в спектр;
5. Регистрация спектра;
6. Идентификация спектральных линий для качественного анализа;
7. Измерение интенсивности линий элементов пробы для количественного анализа [2].

Теория метода основана на переходе одного или нескольких электронов с низкоэнергетического уровня (основное состояние) на более высокоэнергетический (возбужденной состояние). В таком состоянии электрон находится очень короткое время (10^{-8} с), т.к. оно не является устойчивым. При переходе электрона обратно на основное состояние выделяется избыточная энергия в виде излучения. Этот процесс носит

									Лист
									12
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

название эмиссии. Т.к. атом имеет только дискретный набор энергетических уровней, то эмиссии соответствует конкретное значение энергии (или частоты и длины волны) в виде излучения [4].

Одним из наиболее вероятных процессов, происходящих в плазме источника света и переводящих атом из основного состояния в какое-либо возбужденное, является неупругое соударение атомов с быстрыми электронами ($E \geq 2-4$ эВ.). При этом часть кинетической энергии электрона, равная по величине энергии возбуждения атома, передается ему, и он переходит в возбужденное состояние. Аналогично может происходить возбуждение атомов и при неупругом столкновении с другими атомами или ионами, имеющими достаточную кинетическую энергию для перевода атома из нормального состояния в возбужденное [5].

Качественный АЭС анализ основан на идентификации спектральных линий в спектре пробы с помощью таблиц спектральных линий элементов. Т.к. каждый элемент имеет свой характеристический атомный линейчатый спектр, принадлежность определенной линии спектра исследуемой пробы к какому-либо элементу однозначна [5]. Обычно, в качестве величины для идентификации используется частота излучения атомов. При переходе атома из одного энергетического состояния (E_s) в другое (E_p) или при процессе релаксации выделяется электромагнитная волна с частотой:

$$\nu_{sp} = \frac{E_s - E_p}{h}, \quad (1.1)$$

где ν_{sp} – частота излучения при переходе электрона из состояния E_s в состояние E_p ,

h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж*с.

Количественный спектральный анализ основан на том, что концентрация элементов в газовой фазе пропорциональна концентрации элементов в исследуемой пробе. Число переходов в единицу объема в единицу времени определяется уравнением:

									Лист
									13
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

$$n_{sp} = N_s * A_{sp}, \quad (1.2)$$

где N_s – концентрация атомов в состоянии s (населенность энергетического уровня s),

A_{sp} – вероятность перехода из состояния s в состояние p , которая определяет статистическую вероятность процесса спонтанного перехода данного атома (отношение числа фотонов, спонтанно испущенных за единицу времени к числу частиц, находящихся в возбужденном состоянии). Также данную величину в литературе называют коэффициентом Эйнштейна.

Так как число эмитированных фотонов равно числу переходов, то в интенсивность излучения будет следующая:

$$I_{sp} = N_s * A_{sp} * h * \nu_{sp}, \quad (1.3)$$

В настоящее время имеется огромное количество разнообразного оборудования, в том числе и старого, но пригодного для использования. Прибор для атомно-эмиссионного анализа должен состоять из основных блоков для атомизации пробы, возбуждения электромагнитного излучения, разложения его в спектр и регистрации его интенсивности. [6].

Важнейшей характеристикой спектральной линии является ее интенсивность (яркость) в спектре. Как уже было упомянуто ранее, каждой спектральной линии соответствует излучение, полученное от возбужденного атома в результате перехода электрона с одного уровня на другой, расположенного ближе к ядру. Таким образом, интенсивность линии будет зависеть от разности энергий между уровнями. Однако теоретически установлено, что интенсивность также определяется числом переходов электрона с дальней орбиты на ближнюю в единицу времени (N_{2-1}).

В большинстве источников света спектрального анализа, работающих при атмосферном давлении, плазма находится в состоянии термодинамического равновесия (ЛТР) (подробнее о нем будет рассказано позже). Это означает, что плазму можно охарактеризовать одним значением

									Лист
									14
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

температуры. Если рассматривать плазму, в которой атомы распределены по энергетическим уровням в соответствии с законом Больцмана, то соотношение заселенностей уровней:

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} \exp\left(-\left(\frac{E_k - E_i}{kT}\right)\right), \quad (1.4)$$

откуда

$$(1.5)$$

где N_k, N_i - концентрация атомов в единице объема плазмы в состоянии k и i соответственно,

g_k, g_i - статистический вес соответственно k -го и i -го уровней,

E_k, E_i - энергия состояний k и i соответственно,

k – постоянная Больцмана равная $1,38 * 10^{-23}$ Дж/К,

T - температура плазмы.

Теперь, подставляя N_k в уравнение (1.3), получим:

$$(1.6)$$

Из данного уравнения видно, что при увеличении температуры плазмы интенсивность спектральной линии должна расти. Однако этот процесс сопровождается также увеличением ионизации атомов, что ведет к тому, что интенсивность линий нейтральных атомов уменьшается. Поэтому в формуле (1.6) нужно ввести степень ионизации атомов, которая численно равна:

						Лист
						15
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ	

(1.7)

где N_{i_0} - количество ионов,

N_a –количество атомов в плазме.

Таким образом, уравнение (1.6) примет следующий вид:

(
1.8)

Из этого уравнения можно сделать следующие выводы:

- 1) интенсивность спектральной линии при постоянной температуре должна увеличиваться прямо пропорционально концентрации элемента;
- 2) интенсивность нейтральных атомов при постоянной концентрации элемента увеличивается при повышении температуры, но до определенного уровня, так как увеличению температуры сопровождается также увеличением степени ионизации атомов [7].

В условиях стационарного состояния число атомов элемента в плазме пропорционально концентрации этого элемента в пробе:

$$N_i \sim r * c, \quad (1.9)$$

где r - коэффициент пропорциональности,

c - концентрация элемента в пробе.

С учетом этого уравнение (1.6) примет вид:

$$I_{ki} = r * c * A_{ki} * h * \nu_{ki} \frac{g_k}{g_i} \exp\left(-\left(\frac{E_k - E_i}{kT}\right)\right), \quad (1.10)$$

При постоянстве температуры и других условий возбуждения уравнение (1.9) принимает вид:

$$I_{m-n} \sim a * c, \quad (1.11)$$

									Лист
									16
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

где a – коэффициент, зависящий от параметров разряда, условий поступления вещества в плазму и констант, характеризующих возбуждение и последующие переходы.

Однако не все кванты, испускаемые возбужденными частицами, достигают приемника света. Часть квантов света может быть поглощена невозбужденными атомами. Этот процесс называется самопоглощением. С увеличением концентрации вещества самопоглощение возрастает. Это учитывается в эмпирическом уравнении Ломакина-Шайбе, которое хорошо описывает концентрационную зависимость интенсивности спектральной линии:

$$I_{m-n} = a \cdot c^b, \quad (1.12)$$

где b – коэффициент самопоглощения, учитывающий поглощение квантов света невозбужденными атомами.

Если прологарифмировать уравнение (1.12), получится следующее выражение:

$$\lg(I) = \lg(a) + b \cdot \lg(c), \quad (1.13)$$

Данное выражение является основой количественного спектрального анализа [8].

На рис. 1.1 представлен график зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации элемента в пробе, которая называется кривой роста.

									Лист
									17
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

11.03.04.2019.453 ПЗ

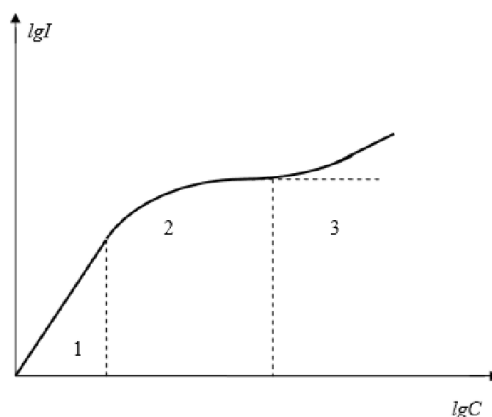


Рис. 1.1. Зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации элемента в пробе (кривая роста).

При малых концентрациях атома в плазме самопоглощения практически нет (коэффициент b близок к единице), поэтому на участке 1 наблюдается прямая зависимость интенсивности от концентрации. При увеличении концентрации на участке 2 интенсивность спектральной линии растет медленнее (здесь b примерно равен 0,7). При дальнейшем увеличении концентрации интенсивность линии может достигнуть насыщения или расти с коэффициентом $b=0,5$ (участок 3).

Так как большинство источников возбуждения спектра, применяемых в атомно-эмиссионном анализе, не отличаются высокой стабильностью и воспроизводимостью условий атомизации пробы и возбуждения спектра, то при проведении количественного спектрального анализа необходимо использовать спектральные линии сравнения, принадлежащие элементу, который вводится в пробу в строго определенном количестве. Назначение линии сравнения сводится к тому, что при неконтролируемом изменении условий атомизации и возбуждения спектра проб в источнике света, интенсивность этой спектральной линии должна изменяться совершенно аналогично изменению интенсивности аналитической линии определяемого элемента [7].

По способу регистрации атомных спектров атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) подразделяется на два вида:

									Лист
									18
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

11.03.04.2019.453 ПЗ

спектрографический и спектрометрический. В первом случае вначале производится регистрация изображения спектра, а потом измерение интенсивности, выбранных в нем спектральных линий. Получение изображения спектра осуществляется на фотопластинке или с помощью многоканального полупроводникового твердотельного детектора (фотодиодной линейки) путем компьютерной записи цифрового изображения спектра. Таким образом, спектрографический метод атомно-эмиссионного анализа еще можно подразделить на классический (фоторегистрация спектра) и цифровой.

Во втором случае при помощи фотоэлектрического приемника света (фотоэлектронного умножителя), установленного за выходной щелью монохроматора, производится регистрация интенсивности отдельной линии спектра.

Таким образом, использование спектрографического метода преимущественнее, так как он позволяет регистрировать спектральные линии для всех элементов одновременно, т.е. обладает лучшим быстродействием[7].

1.2. Источники света в атомно-эмиссионном анализе

Точность, предел обнаружения, скорость выполнения анализа и число определяемых элементов зависят от типа источника света, а именно от его физических характеристик. К ним относятся температура, концентрация электронов, время пребывания атомов в зоне возбуждения спектров, стабильность источника и т. д. Для решения конкретной аналитической задачи необходимо выбрать подходящий источник излучения, добиться оптимизации его характеристик с помощью различных приемов – использование инертной атмосферы, наложение магнитного поля, введение

									Лист
									19
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

специальных веществ, стабилизирующих температуру разряда и степень ионизации атомов [9].

Характер света, излучаемого твердыми телами или жидкостями, обычно очень мало зависит от химического состава и поэтому его нельзя использовать для анализа. Совсем другой характер имеет излучение газов. Оно определяется составом анализируемой пробы. В связи с этим при эмиссионном анализе перед возбуждением вещества его необходимо испарить [10].

В атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА) применяются такие источники излучения, которые способны:

- Перевести твердую пробу в газ;
- Нагреть образовавшийся газ до температуры, необходимой для диссоциации молекул до атомов;
- Возбудить атомы с излучением спектра.

Роль источника света в спектральном анализе гораздо шире, чем простое сообщение атому энергии, достаточной для возбуждения, так как процессу возбуждения в большинстве источников предшествует плавление пробы, ее испарение, диссоциация на атомы, затем возбуждение атомов и их ионизация. Все перечисленные процессы находятся в сложных взаимосвязях, неподдающихся строгому учету.

Так метод АЭС является в основном атомным, то источники возбуждения должны обеспечивать максимально возможно более интенсивное излучение линейчатого спектра при минимальной интенсивности полосатого и сплошного фона. Полосатый спектр задают молекулы в плазме, которые еще не диссоциировали на атомы, а сплошной спектр- взаимодействие электронов с ионами, вследствие которого меняется частота излучения фотона. По возможности возбуждение и интенсивность линий элементов должны зависеть только от концентрации данного элемента

									Лист
									20
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

в пробе и не зависеть от внешних источников таких, как колебание напряжения сети, изменение размеров и формы электродов, химический состав и физическое состояние пробы, окружающая среда. Истинные источники возбуждения не удовлетворяют в полной мере данному требованию, поэтому данный вопрос имеет большое значение [11].

Самым распространенным и наиболее старым источником света в эмиссионном спектральном анализе является пламя. Источниками пламя является горючий газ и окислитель. В практике спектрального анализа применяются пламя ацетилено-воздушное, ацетилено-кислородное и пламя светильного газа с воздушным кислородным дутьем. Возбуждение спектров пламени носит термический характер- энергия, необходимая для нагревания газа и возбуждения спектров, является следствием химических реакций сгорания компонентов горючей смеси. При соударении атомов с атомами и молекулами происходит их возбуждение. Пламя, применяемые в спектральных методах, имеют температуры горения порядка 2000–3000 К. Из-за сравнительно невысоких температур его целесообразно использовать для определения элементов с низким потенциалом возбуждения. Преимуществами данного вида источника является высокая стабильность горения пламени, регулирования температуры путем изменения состава газовой смеси. Именно из-за этого на первых порах пламя применялось очень активно. Однако спектры, получаемые данным источником возбуждения, сравнительно бедны линиями, в них отсутствуют элементы с высокой энергией возбуждения. Поэтому метод с использованием пламени не позволяет идентифицировать все элементы пробы [13].

Также широкое применение получила дуга переменного тока. Она используется в основном при анализе почв и растений. Принцип работы данного источника основан на том, что каждый полупериод, когда напряжение на зажимах электродов дуги больше того минимального, при

									Лист
									21
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

котором начинается разряд, дуговой промежуток пробивается высоковольтным и высокочастотным импульсом малой мощности. Данный импульс ионизирует газ в межэлектродном пространстве и создает токопроводящий канал газа, по которому проходит дуговой разряд, который длится, пока потенциал на электродах не упадет до потенциала гашения, то есть дуга гаснет до следующего полупериода, когда весь процесс повторяется снова. Из-за пауз между импульсами дуговой разряд между электродами в данном случае не дает стабильного разряда. К тому же он имеет меньшую температуру нагрева электродов, чем при использовании дуги постоянного тока. Однако стоит отметить, что несмотря на пониженную температуру, дуга переменного тока обеспечивает воспроизводимость результатов, т.к. имеет более высокие стабильные оптические и электрические параметры.

Следующий источник возбуждения спектра - это искровой разряд. Наиболее широко применяется при количественном анализе монолитных металлических образцов и сухих остатков растворов на торце электрода. Искровой разряд происходит при значительном напряжении на электродах и большой плотности тока. При пробое воздушного пространства сначала образуется узкий канал светящейся плазмы, который «живет» недолго. Небольшой участок поверхности электродов, которые взаимодействуют с ним, быстро нагревается. В месте разогрева происходит взрывоподобный выброс вещества, который имеет вид факела. Именно в этом пространстве происходит возбуждение вещества. В канале искры достигается высокая температура до 30000-40000 К из-за высокой плотности тока в искровом разряде, в периферических областях до 1000 К. В хорошо отрегулированной искре условия возбуждения достаточно воспроизводимы и устойчивы, что является причиной получения более точных и результатов спектрального анализа по сравнению с дуговыми источниками. Но искровой разряд менее чувствителен, особенно для непроводящих электрический ток веществ

									Лист
									22
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

(породы, почвы, минералы), и является дорогостоящим. Эти недостатки делают его слабее перед дугой постоянного и переменного тока [14].

В настоящее время перспективным источником возбуждения является плазмотрон. Принцип его действия основан на следующем: в камере между графитовыми электродами зажигается дуга, в аноде дуги имеется отверстие, через которое выходит инертный газ. Образующиеся в камере вихревые потоки газа охлаждают плазму снаружи, благодаря чему разрядный шнур сжимается и плотность тока в нем увеличивается. Сжатая таким образом плазма вместе с газом выбрасывается через отверстие анода в виде устойчивой струи и светится над поверхностью анода, а анализируемый раствор распыляется в плазму. Температура разряда регулируется от 5000–12000 К и выше в зависимости от величины тока, давления и свойств плазмообразующего газа.

Следующим современным достижением среди плазменных источников в оптической эмиссионной спектроскопии является аргоновая индуктивно-связанная плазма (ИСП). Проба в ИСП вводится в виде аэрозоля и перемещается в центр плазмы распыляющим потоком аргона, где происходит десольватация аэрозоля с получением микро/нано частиц соли и их разложение на молекулы, атомы, ионы. Предполагается, что процессы в высокочастотной плазме происходят из-за столкновений атомов и ионов с электронами высоких энергий, хотя точный механизм возбуждения и ионизации в ИСП полностью пока еще не изучен. Для плазменного факела ИСП, который имеет тороидальную форму, характерна более высокая температура в осевом канале (8000-10000 К), чем в окружающем его торроиде (6000-8000 К) [15].

Следующим источником света является электрическая дуга постоянного тока, являющаяся разновидностью газового разряда, которая характеризуется большой плотностью тока и малым падением напряжения

									Лист
									23
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

между электродами. В аналитической практике используются дуговые разряды с силой тока приблизительно от 5 до 30 А при падении напряжения от 30 до 80 В. Дуга постоянного тока является одним из наиболее простых по оборудованию источников света. Для реализации данного вида понадобится источник постоянного тока напряжением 120- 220 В с мощностью 2- 5 кВт, реостат, амперметр и вольтметр. Электрическая схема дугового разряда постоянного тока представлена на рис. 1.2. На электроды дуги от источника постоянного тока подается напряжение. Последовательно с дуговым промежутком включено переменное сопротивление, которое служит для регулировки величины силы тока, протекающего через дуговой разряд. Кроме того, это сопротивление необходимо для стабилизации дуги. Вольтметр показывает падение напряжения на дуговом промежутке, а амперметр- силу тока, протекающего через дугу.

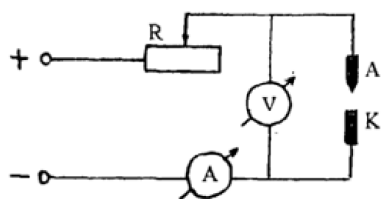


Рис. 1.2. Электрическая схема дуги постоянного тока.

Максимальная температура дуги между угольными электродами достигает порядка 7000 К. Основным преимуществом дуги является то, что с помощью нее возможно добиться полного испарения даже труднолетучих элементов. Высокая температура плазмы, образующаяся между электродами, вызывает возбуждение почти всех линий нейтральных атомов, а также и многих линий ионизированных атомов. Однако большим недостатком дуги постоянного тока является изменение ее направления, бегание анодного и катодного пятен по поверхности электродов. Даже слабые перемещения могут стать причиной значительных ошибок при количественно

									Лист
									24
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

11.03.04.2019.453 ПЗ

спектральном анализе. Таким образом, дуга постоянного тока уступает по воспроизводимости результатов пламени, хоть и по чувствительности является лучше. В таблице 1.1 показано, какие элементы можно определять при помощи электрической дуги. Таких элементов 70 и это в основном металлы [12].

Таблица 1.1

Элементы, которые можно определять при помощи электрической дуги

Li	Be	B	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc	Ti
V	Cr	Mn	Fe	Co	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
Mo	Te	Ru	Rh	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W
Re	Os	Ir	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
Tb	C	Si	P	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Se	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Dy	Ho
Er	Tu	Ib	Lu						

Электроды, между которыми зажигается дуга, бывают нескольких типов. Если образец является металлом и имеется в достаточном количестве, он может быть использован в виде пары самоэлектродов. При этом дуга зажигается между двумя частями образца, имеющими обычно форму стержней. Если количество пробы мало для изготовления обоих электродов, то можно изготавливать противоэлектрод (анод) из любого вещества, которое не даст помех в данном опыте. Обычно в качестве таких веществ используется углерод (графит) или один из основных компонентов анализируемого вещества в чистом виде. Неметаллические образцы наносят на поверхность или внутрь электродов. В одном из методов образец переводится в раствор с помощью кислоты или какого-либо реагента и несколько капель раствора вносятся в гнездо, высверленного в конце графитового электрода. Для удаления растворителя электрод нагревают в небольшой печи. Этот электрод при анализе помещается на нижний зажим

									Лист
									25
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

11.03.04.2019.453 ПЗ

дугового штатива, а верхний зажим помещается противоэлектрод из чистого графита. В другом методе порошкообразный образец смешивается с чистым порошкообразным графитом и насыпается в сухом виде в чашку электрода.

Угольные электроды — это стержни круглого или прямоугольного сечения, изготовленные из электротехнического угля, который представляет собой смесь углерода (в виде кокса или антрацита), сажи и связующих веществ (каменноугольная смола или жидкое стекло). Использование именно этого материала обусловлено тем, что углерод имеет высокий потенциал возбуждения (11,3 эВ). Напряжение горения между электродами при этом 65- 70 В. При применении элементов с низким или средним потенциалом возбуждения они легко ионизируются, создавая большую концентрацию электронов в столбе. Тем самым увеличивается электропроводность столба дуги и уменьшается разность потенциалов между электродами необходимая для поддержания дугового разряда, что в конечном счете ведет к снижению температуры дуги. В таблице 1.2 приведены ионизационные потенциалы некоторых элементов и соответствующие средние значения напряжения на электродах дуги при напряжении источника питания 220 В, силе тока 10 А и межэлектродном промежутке 3,5 мм [7].

Таблица 1.2

Значение падения напряжения на межэлектродном промежутке и потенциалы ионизации элементов, определяющих состав плазмы дуги

Элемент	E, эВ	V, В
К	4,34	16
Na	5,14	18
Li	5,39	18
Al	5,98	25
V	6,74	30
Si	8,15	40

Cd	8,99	50
C	11,27	65

Интенсивность излучения атомных спектральных линий практически полностью определяется температурой плазмы дуги. Основным фактором, определяющим эту температуру, является, как и в случае с напряжением горения, ионизационный потенциал атомного газа, заполняющего дуговой промежуток. Существует линейная зависимость между температурой столба угольной дуги и потенциалом ионизации химического элемента, заполняющего дуговой промежуток, которая представлена на рис. 1.3

Так, например, температура в столбе дуги, горящей между чистыми угольными электродами, будет около 7600 С, и потенциал ионизации- 11,3 эВ; для медной дуги температура в столбе равна 5400 С, а потенциал ионизации- 7,7 эВ.

Если в дуговом промежутке находится несколько элементов в газообразном состоянии с различными потенциалами ионизации, то температура столба дуги будет зависеть от значения эффективного потенциала ионизации, величина которого определяется, как правило, элементом с наиболее низким ионизационным потенциалом.

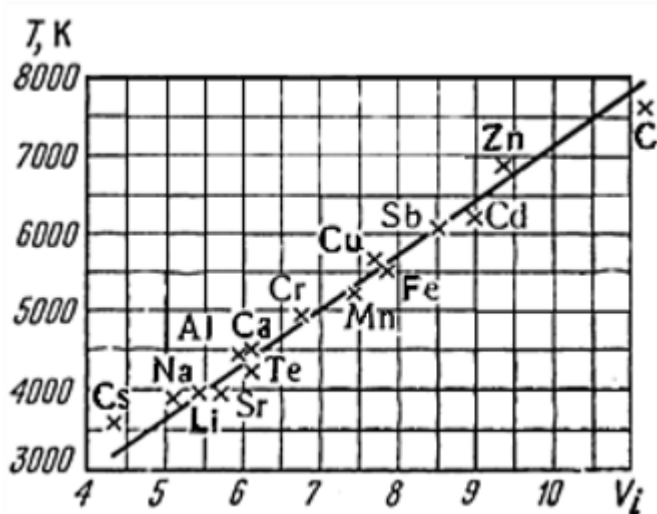


Рис. 1.3. Зависимость между температурой столба угольной дуги и потенциалом ионизации химических элементов

Тот факт, что отдельные элементы влияют на скорость поступления других элементов в пламя дуги из проб при их испарении, используется для повышения чувствительности спектральных линий. Такие элементы специально добавляются к анализируемым пробам перед их испарением. Также многие из таких элементов действуют еще и как стабилизаторы горения дуги, т.е. способны поддерживать температуру дуги на постоянном уровне. Их называют спектроскопическими буферами. Если в составе газового облака в пламени дуги между электродами будут находиться буферы с низким потенциалом ионизации, то температура пламени дуги, которая зависит от ионизационного потенциала газового облака, будет оставаться постоянной во время сжигания буфера и пробы. В качестве спектроскопического буфера применяются главным образом соли CaCO_3 , NaCl , KCl , Ga_2O_3 , H_3BO_3 , BaCO_3 , NaCl , AgCl [12].

При приложении между двумя электродами в смеси газов или паров металлов напряжения больше критического между ними возникает электрический пробой. Т.е. через воздух начинает протекать ток. Один из электродов является катодом, а другой анодом. Процессы, которые определяют высокую температуру дуг и вызывают возбуждение и ионизацию атомов, имеют термический характер и сводятся к следующим явлениям. Электроны, которые испускает раскаленный катод, приобретают очень большую скорость благодаря электрическому полю и устремляются к аноду, образуя таким образом разрядный ток. Эти электроны ударяются об анод и происходит усиленное выделение тепла, что приводит к появлению на нем светлого пятна (рис. 1.3), соответствующего интенсивному местному испарению электрода - анодного пятна.

									Лист
									28
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

При движении к аноду электрон на своем пути встречает атомы исследуемого вещества, находящиеся в газообразном состоянии, сталкивается с ними и ионизирует их. Таким образом появляются положительные ионы, которые стремятся к катоду и, ударяясь о него, поддерживают в нем эмиссию электронов. На катоде тоже появляются более светлое пятно (катодное), на которое опирается шнур дуги и которое испускает значительное количество электронов. В этой части температура является максимальной, она поддерживается за счет постоянного соударения ионов об катод. Благодаря термоэмиссии электронов и обеспечивается характерная для дуги большая плотность электрического тока при сравнительно небольшом падении напряжения на межэлектродном промежутке. В результате столкновения с электронами и друг с другом молекулы, атомы и ионы приходят в возбужденное состояние и дают излучение с определенными длинами волн, которые фиксируются в виде спектральных линий. Концентрация электронов достигает величин 10^{14} - 10^{16} см⁻³. При этом в дуге образуется плазма.

Плазмой называется яркосветящийся ионизированный газ, состоящий из положительно и отрицательно заряженных частиц. Разряд, образующийся между электродами, нагревает электрод с пробой, и ее пары поступают в область высокотемпературного плазму, где происходит атомизация и возбуждение частиц. От состояния плазмы, которая образуется в дуге, зависит ионизация образца, а, следовательно, и получение аналитического сигнала.

Вокруг электродов газообразные продукты испарения образуют раскаленное газовое облако, в центре которого выделяется столб дуги, окруженный менее нагретой газовой оболочкой (рис. 1.3). При использовании дуги нужно стремиться работать с центральной частью облака, так как температура здесь наиболее высокая и достигает 7000 К. К

									Лист
									29
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

тому же в центре условия возбуждения спектров являются более устойчивыми по сравнению с другими участками.

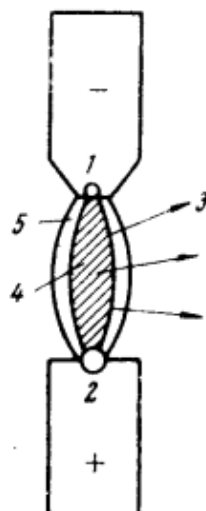


Рис. 1.3. Температурные зоны в пламени дуги. 1- катодное пятно; 2- анодное пятно; 3- лучи к спектрометру; 4- центральная часть пламени; 5- газовая оболочка с более низкой температурой

Дуга постоянного тока с угольными электродами является наиболее простым и удобным источником возбуждения спектра. Через специальный генератор или выпрямитель на угольные электроды поступает постоянный ток. Электроды нагреваются до 3800 К на аноде и до 3000 К на катоде. Таких величин температур на электродах и в столбе дуги вполне достаточно для эффективной атомизации и возбуждения большинства элементов. Пределы обнаружения в дуговом разряде в среднем составляют 10^{-5} - 10^{-2} % масс [13].

Несмотря на такое разнообразие современных и перспективных источников возбуждения до сих пор в спектральном анализе широко используются электрические дуги, т.к. их термической и электрической энергии вполне достаточно для возникновения эмиссионных спектров большинства атомов и ионов [16].

Большое преимущество дуги постоянного тока перед другими источниками возбуждения заключается в том, что она обеспечивает большую чувствительность анализа. Это объясняется более интенсивным

									Лист
									30
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

поступлением исследуемого вещества в столб пламени дуги в связи с высокой температурой разогревания. Высокая температура электродов способствует полному испарению труднолетучих веществ, а высокая температура пламени столба дуги вызывает возбуждение почти всех нейтральных атомов элементов.

Недостатками дуги постоянного тока являются:

- 1) сплошной фон в спектре из-за свечения электродов,
- 2) значительное разрушение анализируемого образца,
- 3) не всегда воспроизводимые условия [12].

									Лист
									31
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

2. АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Как уже упоминалось ранее метод АЭС является экспрессным и мультиэлементном методом анализа с низкими пределами обнаружения элементов. Благодаря этому он занимает ведущее место среди других методов исследования вещества. Спектральный анализ с использованием многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) и программного обеспечения «АТОМ» [19] стал доступнее и нагляднее. Также появились возможности сравнительно быстрого совершенствования методик анализа и оптимизации параметров приборного комплекса для решения конкретных аналитических задач. Модернизация спектрометров, оснащенных МАЭС (замена дифракционной решетки, оптимизация базового времени экспозиции, установка цилиндрической линзы на выходе спектрометра), более полное использование программного обеспечения «АТОМ» (учет фракционного поступления элементов в газовое облако при многоэлементном анализе) и другие приемы позволяют расширять возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа [20].

Однако несмотря на усовершенствования технической и пользовательской части анализа вопрос о выборе источника излучения и его оптимальных рабочих параметров остаются открытым. Основным интерес на данный момент представляет характер возбуждения, способ получения термодинамически равновесной плазмы, устойчивость во времени и возможность управлять процессами в ней [17]. От выбора условий проведения анализа и параметров плазмы, влияющих на процессы в кратере электрода и в межэлектродном пространстве, в значительной степени зависят основные метрологические показатели разрабатываемых методик. Поэтому изучение параметров плазмы является важным вопросом при улучшении атомно-эмиссионного анализа.

									Лист
									32
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

2.1. Локальное термодинамическое равновесие

Результатом спектроскопических измерений является информация об излучающих и поглощающих свойствах объекта. Поскольку конечной целью исследования являются не измеряемые напрямую параметры (плотность и температура), возникает необходимость использования физической модели, которая устанавливала бы взаимосвязь между получаемой информацией и интересующими параметрами плазмы.

Для существования полного термодинамического равновесия необходимо, чтобы в плазме не происходило обмена энергией с окружающей средой. В реальной плазме такое невозможно. Поэтому при анализе плазмы говорят о локальном термодинамическом равновесии (ЛТР). Оно устанавливается при больших плотностях заряженных частиц. При каждом столкновении электрон теряет свою избыточную энергию, полученную от электрического поля. Таким образом, ЛТР - состояние плазмы, которое характеризуется тем, что частота упругих столкновений атомов, молекул, ионов и электронов между собой настолько велика, что между ними происходит полный и беспрепятственный обмен кинетической энергией. Это приводит к идентичности распределения в любом сколь угодно малом объеме плазмы тяжелых (атомов, ионов) и легких (электронов) частиц по энергиям. В результате плазма может быть охарактеризована одним значением температуры. В этом случае всю плазму делят на элементарные объемы, достаточно малые, чтобы можно было предполагать плазме в их пределах однородной, но, однако достаточно, чтобы можно было говорить о статистическом усреднении величин. Для выравнивания температур электронов и тяжелых частиц необходимо $10^{-7} - 10^{-5}$ с. [23]. Авторами работы [25] показано, что в плазме дуги в воздухе при атмосферном давлении с хорошим приближением выполняются условия ЛТР. Различие в температурах между электронами и тяжелыми частицами составляло 4 К.

									Лист
									33
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

Обязательным условием для существования ЛТР является преобладание столкновений между частицами, то есть вероятность электронного перехода при столкновении должна быть значительно больше вероятности спонтанного излучения.

Таким образом, модель ЛТР обобщает случаи, когда отклонения от состояния термодинамического равновесия сравнительно невелики и базируется на двух основных предположениях:

1. Плотность частиц плазмы достаточна для того, чтобы в каждом элементе объема детальный баланс был приближенно выполнен. При этом незамкнутость (неизолированность) плазмы проявляется в том, что при переходе от одного элемента к другому значения температуры и плотности могут меняться, но одинаковым образом для всех частиц.

2. На излучение условия равновесия не накладываются, требуется лишь, чтобы частота радиационных процессов, приводящих к уходу излучения из рассматриваемого элемента пространства, была мала по сравнению с частотой процессов под действием столкновений.

Вне зависимости от того, как плазма создана и поддерживается, понятие температуры имеет один и тот же термодинамический смысл для описания распределения частиц в непрерывном и дискретном энергетическом спектрах. На этом, по существу, и базируются методы спектроскопии плазмы [24].

2.2. Эффективная температура плазмы

Определяющей величиной, характеризующей условия возбуждения атомов, является температура плазмы, которую принято характеризовать как параметр функции распределения частиц по скоростям.

Газ в тепловом равновесии состоит из частиц, которые имеют всевозможные скорости, и наиболее вероятным распределением по этим

									Лист
									34
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

скоростям является максвелловское, исходя из которого известно, что средняя кинетическая энергия частиц равна:

2.1

где T - температура плазмы.

Обобщая эту величину на трехмерный случай, средняя кинетическая энергия является симметричной относительно скоростей по координатам в трех направлениях и определяется выражением:

2.2

Исследование плазмы в теории сложно из-за отсутствия данных о вероятностях протекания в плазме многих процессов. Однако это изучение становится намного проще при рассмотрении плазмы как замкнутого ансамбля.

Температуру, которая характеризует состояние оптически тонкой плазмы в условиях локального термодинамического равновесия, можно определить при измерении какой-либо из излучаемых плазмой спектральных линий в абсолютных единицах по формуле (1.6). Однако точное измерение абсолютных интенсивностей спектральных линий связано с большими экспериментальными сложностями.

Для упрощения определения температуры плазмы Л.С. Орнштейн разработал метод, в котором в основу положено спектроскопическое определение температуры по измерениям относительных интенсивностей спектральных линий. Такой метод дает возможность избежать измерения абсолютных значений и не требует знания абсолютных величин концентраций атомов и ионов. Его суть состоит в следующем.

Для анализа берутся две спектральные линии, возникающие при переходе электрона между возбужденными уровнями $k \rightarrow f$ и $i \rightarrow d$ одного и

									Лист
									35
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

того же элемента. В формулу (4) подставим концентрацию атомов из формулы (3) и получим:

$$\frac{I_{kf} * A_{kf} * v_{kf} * h}{I_{id} * A_{id} * v_{id} * h} = \frac{g_k}{g_i} \exp\left(-\left(\frac{E_k - E_i}{kT}\right)\right) \quad (2.2)$$

Из этого уравнения получаем отношение интенсивностей:

$$(2.4)$$

Из данного уравнения можно выразить температуру плазмы:

$$(2.5)$$

Таким образом, из данного уравнения следует, что измеряя относительные интенсивности двух спектральных линий, мы можем определить температуру плазмы.

2.3. Электронная концентрация

Наряду с температурой важным параметром плазмы является концентрация электронов. Для смеси газов результирующая ионизация зависит не только от температуры, но и от концентрации свободных электронов в ней.

С увеличением электронной концентрации в плазме возрастает количество неупругих соударений, в результате которых частицы образца переходят в возбужденное состояние. В результате таких соударений в плазме устанавливается некоторая постоянная концентрация возбужденных атомов, которая характеризуется степенью ионизации. На величину электронной концентрации так же, как и на величину температуры плазмы, влияет приложенное напряжение, сила тока и присутствие легкоионизируемых элементов, которые при невысоких температурах

									Лист
									36
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

способны отдавать избыточное количество электронов, тем самым увеличивая значения электронной концентрации.

При локальном термодинамическом равновесии плазмы интенсивность линий нейтральных атомов описывается уравнением (1.8). Из него, видно, что интенсивность излучения связана со степенью ионизации, поэтому изучение и контроль электронной концентрации в плазме приводит к увеличению достоверности анализа. Для описания интенсивности линий ионов в дуговом пространстве используется уравнение (1.6). Здесь при увеличении температуры ионизация возрастает (число ионов увеличивается), а значит увеличивается и величина аналитического сигнала.

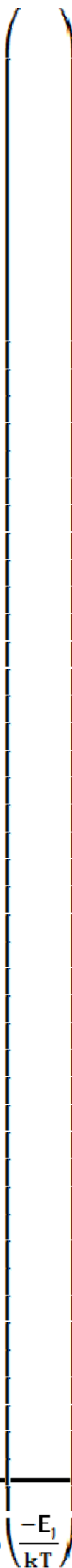
Степень ионизации (X) элемента определяется равновесием между концентрацией его нейтральных атомов (N_a), ионов (N_i) и электронов (N_e) в

плазме: $N_a \rightleftharpoons N_i + N_e$

Соотношение между концентрациями частиц в плазме описывается уравнением Саха:

						Лист
					11.03.04.2019.453 ПЗ	37
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

(2.6)



		$N_e N_i = 2(2\pi m)^{3/2}$							Лист
Изм.	Лист	$N_e N_i$	$2(2\pi m)^{3/2}$	$(kT)^{3/2}$	$\frac{u_i}{u_e} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)$	11.03.04.2019.453 ПЗ			38
		№ докум.	Подпись	Дата					

где m - масса электрона,
 E_j - энергия ионизации атома,
 h - постоянная Планка,
 k - постоянная Больцмана,
 u_i и u_a - статистические суммы ионов и атомов соответственно:

$g_n(z)$ - статистический вес уровня n иона,
 E_n - энергия иона на уровне,
 T - температура плазмы.

Из данного уравнения видно, что электронная концентрация зависит от температуры плазмы дугового разряда и энергии ионизации атомов аналита. Энергия ионизации для каждого элемента своя и ее изменение невозможно. Поэтому оптимизация анализа путем контроля величины электронной концентрации сводится к изменению температуры плазмы.

2.4. Влияние параметров плазмы на интенсивность аналитических линий

Исходя из формулы (1.8) в работе [21] было показано, что интенсивность свечения плазмы зависит от температуры, электронной концентрации и, следовательно, степени ионизации атомов. Зависимость между интенсивностью и температурой плазмы представлена на рис. 2.1.

									Лист
									39
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

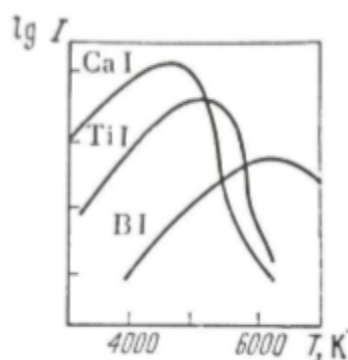


Рис. 2.1. Зависимость интенсивности линий Ca I, Ti I, B I от температуры плазмы

Из данного рисунка видно, что при повышении температуры интенсивность линий начинает возрастать. Однако после достижения определенной температуры данная тенденция нарушается, и интенсивность начинает падать. Это происходит за счет того, что при повышении температуры плазмы наряду с возбуждением все более существенную роль начинает играть процесс ионизации атомов, который, естественно, ведет к уменьшению концентрации атомов вообще и, в частности, к уменьшению концентрации атомов в основном состоянии, что показано на рис 2.2 [7]. Максимум интенсивности линий элементов зависит от потенциала ионизации. Для элементов с низким потенциалом ионизации максимум интенсивности приходится на более низкую температуру, чем для элементов с высоким потенциалом ионизации.

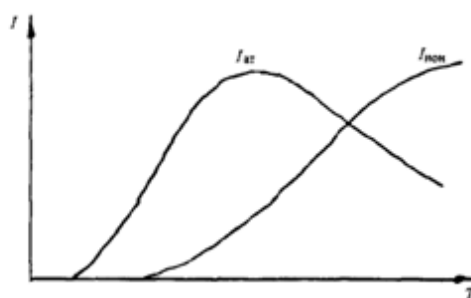


Рис.2.2. Зависимости интенсивности излучения спектральных линий атома ($I_{ат}$) и иона ($I_{ион}$) от температуры плазмы

						Лист
						40
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ	

Таким образом, температура плазмы дугового разряда является очень важным параметром при анализе. Интенсивность линий может существенно меняться при изменении температуры, а, значит, достоверность анализа плотно связана с ней. Оптимальная температура плазмы, которая обеспечивает максимальную интенсивность спектральных линий, была выведена в работе [22]. Ее можно представить следующим уравнением:

$$T_{\text{опт}} = 2450 + 390 \cdot v_i + 80 \cdot E \quad (2.7)$$

где v_i – потенциал ионизации атомов;

E – потенциал возбуждения линий.

В таблице 2.1 показана оптимальная температура в зависимости от потенциала ионизации атомов и потенциала возбуждения линий.

Таблица 2.1

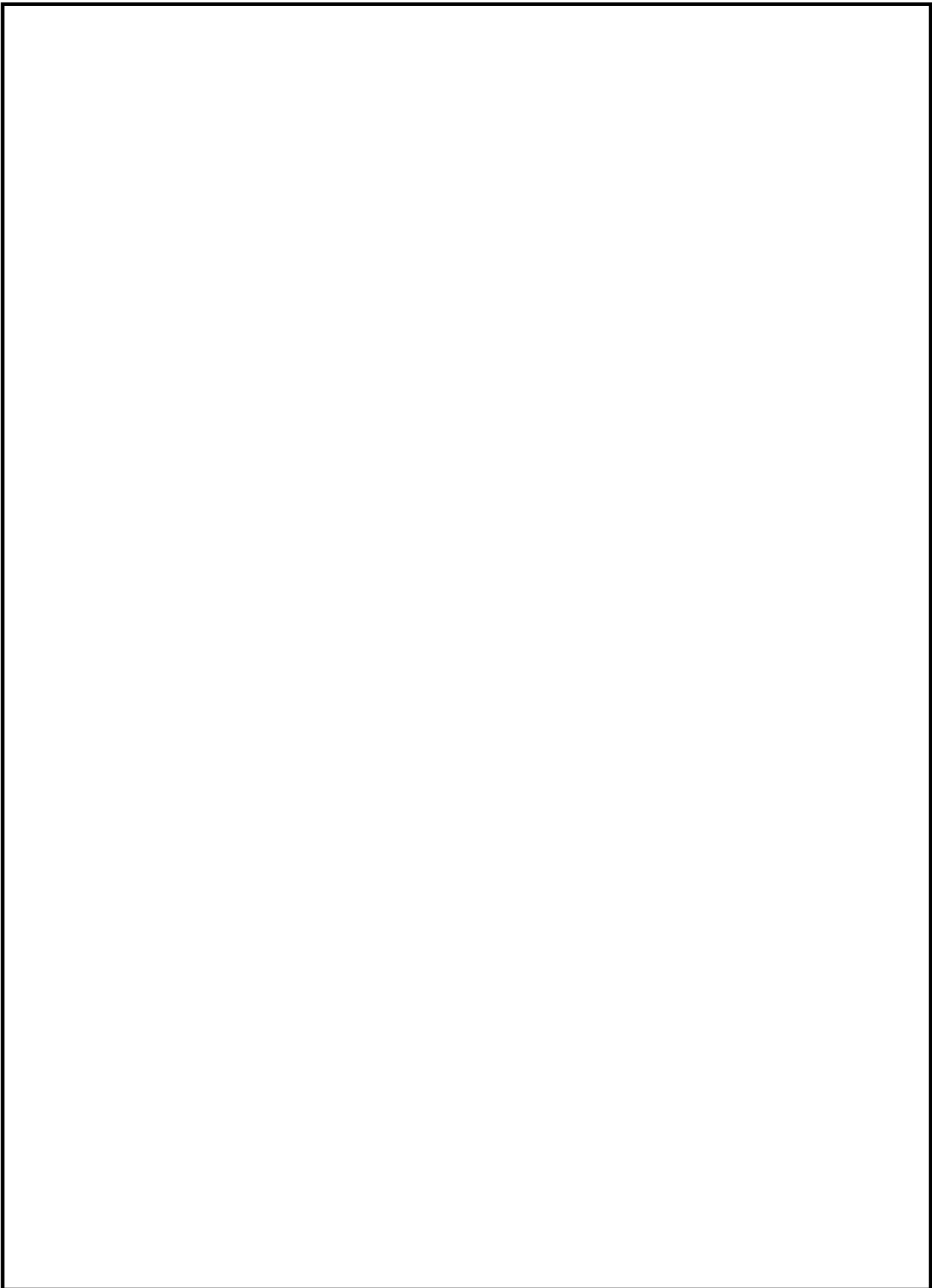
Зависимость оптимальной температуры плазмы (К) от потенциала ионизации атомов и потенциала возбуждения линий

E, ЭВ	v_i				
	5	6	7	8	9
3	4600	5000	5400	5800	6200
4	4700	5100	5500	5900	6300
5	4800	5200	5600	6000	6500

Таким образом, можно сделать вывод, что регулирование параметров плазмы, а именно температуры, а, следовательно, и электронной

концентрации влечет за собой изменение аналитического сигнала (интенсивности спектральных линий). Поэтому изучение параметров, которые влияют на параметры плазмы, вносит большой вклад на результаты анализа. С целью улучшения спектрального анализа и понимания действий, происходящих между электродами, необходимо более детально рассмотреть факторы, влияющие на плазму в целом и на ее параметры в частности.

									Лист
									42
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				



					11.03.04.2019.453 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		43

3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Ранее было рассмотрено то, как параметры плазмы (температура, электронная концентрация) влияют на качество анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Но нужно иметь в виду, что эти параметры являются зависимыми от различных факторов. Поэтому их рассмотрению является важным на пути к достижению лучших метрологических характеристик дугового атомно-эмиссионного анализа.

3.1. Параметры электродов

Форма электродов имеет большое значение в получении стабильных и воспроизводимых результатов в количественном анализе. Поэтому при выборе методики спектрального анализа всегда нужно обращать особое внимание на форму угольных электродов. В зависимости от этого пламя дуги может гореть неравномерно, перемещаться по краям электрода, меняя тем самым количество света, падающего на спектрометр. А это в свою очередь влечет за собой получение неравномерных по интенсивности спектральных линий.

При выборе формы угольного электрода надо учитывать соотношение между толщиной стенки канала и величиной сжигаемой пробы. Очень тонкая стенка может сгореть быстрее, чем сама проба, что нежелательно, так как в таком случае расплавленная проба, не имея опоры, может легко выпасть из угля.

Время, необходимое для полного сжигания пробы, зависит от величины навески, тугоплавкости исследуемого вещества, силы тока, питающего дугу [7].

									Лист
									44
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

Диаметр, глубина канала в нижнем электроде, его форма, расстояние между электродами- все эти факторы оказывают влияние на концентрацию атомов в плазме, скорость испарения пробы из кратера электрода, долю использованию образующихся паров элементов и на распределение частиц в объеме плазмы, а также на интенсивность спектральных линий [17].

Чем меньше будет диаметр электрода, тем его температура и скорость испарения пробы выше при одной и той же величине силы тока. Уменьшение диаметра кратера в электроде и увеличение толщины его стенок способствует снижению отвода тепла от электродного промежутка, устранению распространения дуги на боковые поверхности электрода, поступлению пробы только в центр дуги в виде тонкой струи и увеличению использования паров вещества. Уменьшение глубины кратера сокращает время испарения, при этом количество атомов, поступающих в единицу времени, увеличивается.

На рис. 3.1 показаны распределения интенсивностей линий при испарении сульфида ртути в зависимости от глубина канала в электроде.

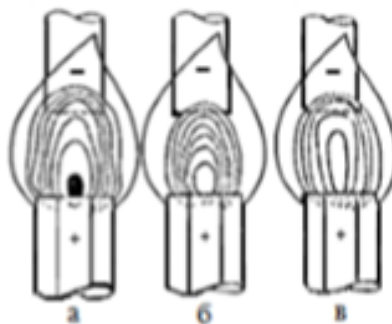


Рис. 3.1. Распределение интенсивностей линий Hg I 3023,5 по оси угольной дуги при глубине канала: а- 6 мм; б- 17 мм; в- 21 мм

Из этого рисунка видно, что медленное испарение из глубоких каналов электрода вызывает ослабление интенсивности линий ртути, но в то же время при этом изменение интенсивности происходит более плавно вдоль оси дуги.

Необходимо тщательно вытачивать электроды, чтобы на их поверхности не оставалось неровностей и выступов, иначе на них может локализоваться разряд, что отрицательно влияет на процессы испарения пробы и, следовательно, на качество получаемых результатов [18]. При испарении вещества из канала нижнего электрода необходимо добиваться устойчивого положения плазмы дуги по отношению к электродам и следить за тем, чтобы основание дуги полностью покрывало отверстие электрода так, как это продемонстрировано на рис. 3.2, случай (а).



Рис. 3.2. Положение факела дуги между электродами. а- нормальное; б- ненормальное

При возникновении «пробоя» (случай б) нарушаются условия поступления и возбуждения атомов, что влечет за собой дестабилизацию плазмы, и, следовательно, нарушения при измерении сигнала.

Также на характер спектра и на интенсивность поступления вещества влияет величина межэлектродного промежутка дугового разряда. Важно, чтобы величина промежутка сохранялась постоянной. Увеличение длины межэлектродного промежутка сопровождается увеличением облака разряда и одновременно происходит рост общей мощности дуги, уменьшение температуры разряда и электронной концентрации. Это всё ведет к значительному ослаблению интенсивности линий определяемых элементов и ухудшению пределов обнаружения. Уменьшение длины межэлектродного промежутка способствует пространственной стабилизации разряда.

									Лист
									46
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

3.2. Сила тока в источниках возбуждения спектров

Еще одним фактором, определяющим, казалось бы, температуру плазмы, должна быть сила тока, так как мощность W , выделяемая в единицу объема дуговой плазмы равна:

$$W = j \cdot E \quad (3.1)$$

где j - плотность электрического тока,

E - напряженность электрического поля в дуге.

Однако изменение силы тока, питающего дугу, не сильно влияет на температуру дуги. Так, например, при увеличении силы тока на 3- 12 А она возрастает приблизительно на 800 °С. Зависимость температуры плазмы от силы тока показана на рис. 3.3. Такая закономерность объясняется тем, что увеличение силы тока влечет за собой расширение диаметра столба дуги, проводящего ток. Из-за этого плотность тока в дуге меняется мало, но при этом предполагается, что состав плазмы остается постоянным [19].

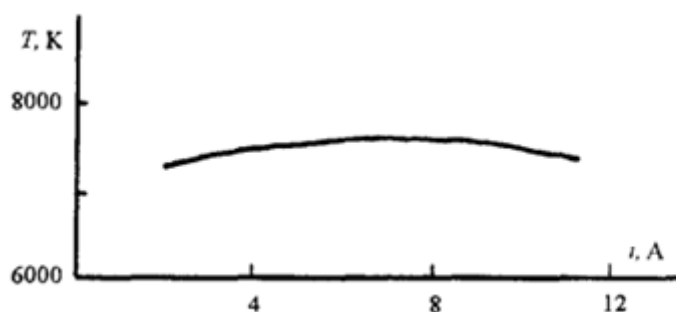


Рис. 3.3. Зависимость температуры плазмы от силы тока дугового разряда между угольными электродами

Однако довольно существенно сила тока влияет на температуру электродов, а, следовательно, и на процесс испарения пробы из них. На рис. 3.4 приведены зависимости температуры анода в различных газовых средах при расстоянии между анодом и катодом 4 мм. Видно, что наибольшую температуру угольный электрод имеет в воздухе.

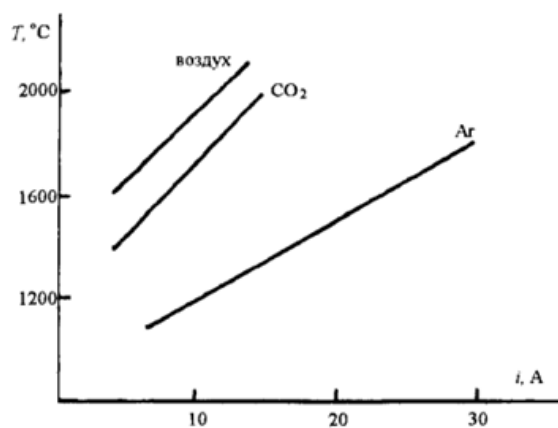


Рис. 3.4. Зависимость температуры угольного электрода (анода) от силы тока в различных газах

3.3. Состав пробы

В процессе горения дуги происходит сильное нагревание электродов, т.е. происходит их испарение и поступление материала электрода в плазму. Присутствие вещества в плазме дуги изменяет ее состав и свойства, а это в свою очередь сказывается на значениях параметров дуги. Концентрация частиц материала электрода в плазме составляет $10^{13} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Эта величина по отношению к общему числу частиц в единице объема плазмы при атмосферном давлении (10^{18} см^{-3}) при температуре 4000 – 7000 К в процентах равна 0,001- 1 %. Зависимость электронной концентрации от температуры дуги в воздухе при введении в плазму элементов с различными энергиями ионизации (эВ) представлена на рисунке 11 [26].

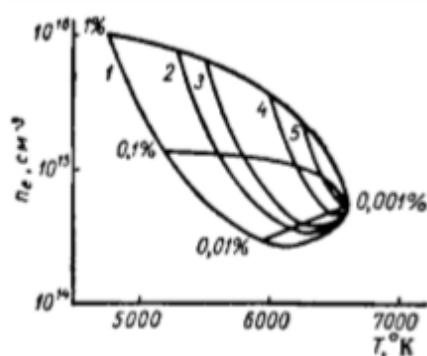


Рисунок 3.5. Зависимость электронной концентрации от температуры дуги в воздухе при введении в плазму элементов с различными энергиями ионизации (эВ) : 1 – К (4,34); 2 – Na (5,14); 3 – Ca (6,1); 4 – Mg (7,64); 5 – Si (8,15); 6 – С (11,3)

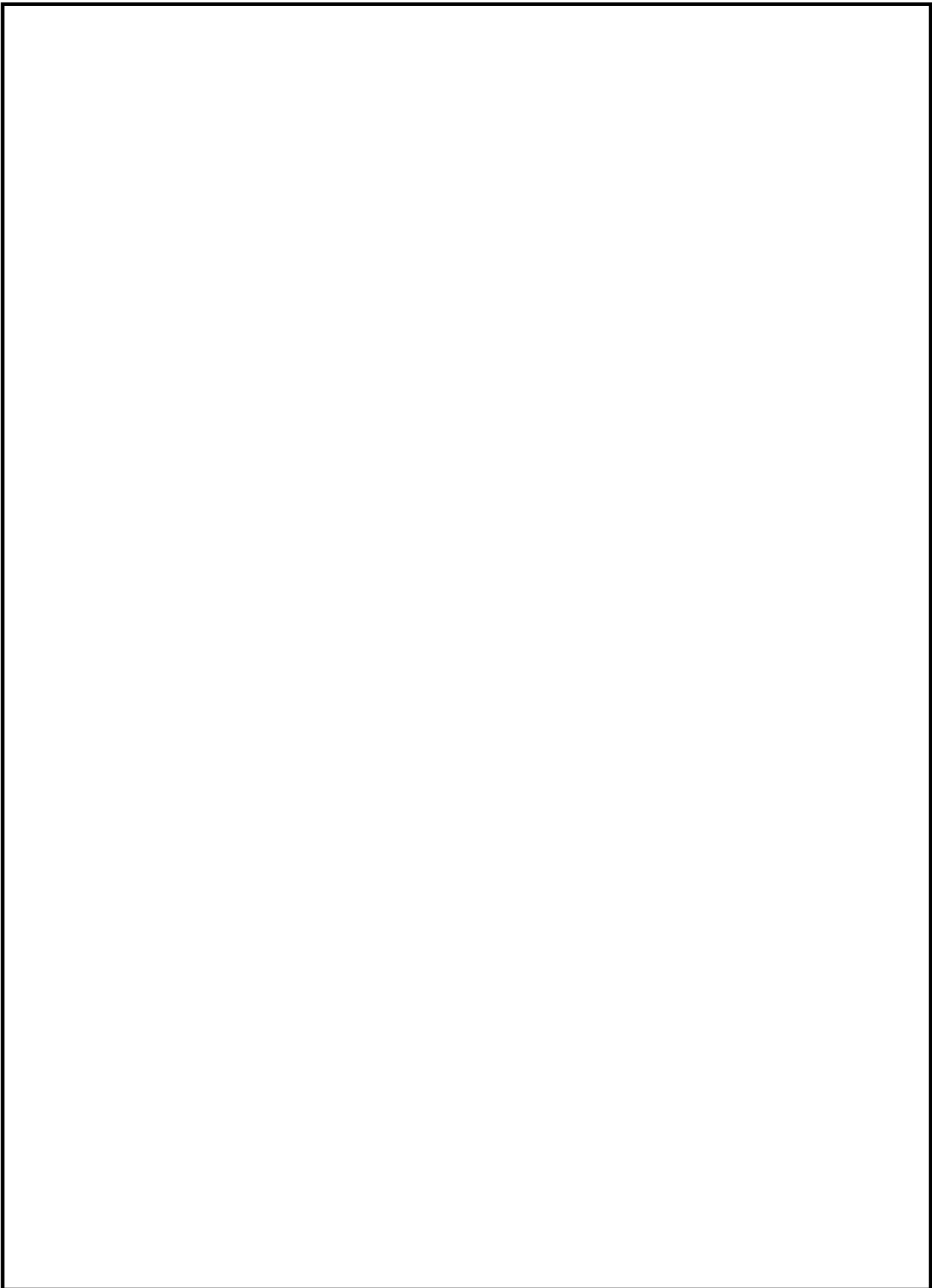
Видно, что зависимость носит обратный характер, а присутствие в плазме уже от 0,01% до 0,1% элемента с низкой энергией ионизации (E_i), например Na, позволяет достигать электронной плотности 10^{15} см^{-3} при более низкой температуре, чем для элементов матриц с высокими энергиями ионизации. Вне зависимости от состава анализируемого вещества, при достаточно высоких концентрациях элементов с низкой энергией ионизации, устанавливаются соответствующие единые температура и электронная концентрация, определяющие степень ионизации атомов и интенсивность спектральных линий элементов.

С учетом вышеизложенного можно установить, что для получения в плазме дугового разряда высоких значений электронной концентрации, стабилизации и регулирования распределения частиц, необходимо вводить в анализируемую пробу так называемый модификатор: соль легкоионизируемого элемента (например, Na или K). Таким образом, этот довольно простой прием в практике АЭС способствует обеспечению правильности результатов анализа благодаря стабилизации состава плазмы и нивелированию ионизационного влияния на величину аналитического сигнала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате аналитического обзора установлено, что основными параметрами, влияющими на интенсивность аналитического сигнала, являются температура и электронная концентрация. Их контроль позволяет получить более достоверную информация о составе пробы в атомно-эмиссионном анализе. Также показана формула для определения оптимальной температуры, обеспечивающая максимальную интенсивность спектральных линий. Установлено, что на анализ проб также влияют сила тока в источниках света, параметры электродов и состав анализируемой пробы.

									Лист
									50
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				



					11.03.04.2019.453 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		51

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ивлев С.И. Атомно-эмиссионный анализ: учебное пособие / С.И. Ивлев, В.И. Соболев. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. - 26 с.
2. Марукович Е.И. Эмиссионный спектральный анализ: монография/ Е.И. Марукович, А.Г. Непокойчицкий. – Минск: «Беларуская навука», 2013. -307 с.
3. Атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ: научное и практическое применение / Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин, М.П., Патапович, А.Р. Фадаиян. – Уфа: «Вестик БГУ», 2009. -7 с.
4. Золотов Ю.А., Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Часть II: монография - СПб. : АНО НПО «Мир и семья», 2003. -984 с.
5. Спектроскопические методы анализа в аналитической химии. Практикум: методические указания / Ю.В. Емельянова. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2017. -90 с.
6. Толмачев Ю.А. Принципы работы оптического спектрометра: новый взгляд на старые проблемы: монография. – СПб. : Издательский дом Санкт- Петербургского государственного университета, 2013. -291 с.
7. Дробышев А.И., Основы атомного спектарального анализа: учебник/ А.И. Дробышев. –СПб: Изд-во Санкт- Петербургского университета, 1997. -200 с.
8. Отмахов В.И. Метод дуговой атомной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров: учебное пособие / В.И. Отмахов, Е.В. Петрова.– Томск: Изд-во Томского государственного университета, 2013. -76 с.
9. Юинг Г.В., Инструментальные методы химического анализа: монография/ Г.В. Юинг. -М. : Гос-ое изд-во литературы по атомной науке и

									Лист
									52
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

технике государственного комитета по использованию атомной энергии СССР, 1963. -349 с.

10. Розевич А.П. Методы анализа и контроля веществ: монография / А.П. Розевич, Е.Г. Газенаур. –Томск: Изд-во Томского государственного университета, 2013. -312 с.

11. Jose A. C. Broekaert. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas / A. C. Broekaert. Jose. – Germany. : Wiley-VCH, 2002. 427 p.

12. Топор Н.Д., Спектральный анализ минералов, руд и горных пород: монография / Н.Д. Топор. – М. : Изд-во Московского университета. 1963, -193 с.

13. Пупышев А.А., Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе / А.А. Пупышев // «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2019. -Том 85. -№1(15). – С. 16-32.

14. Ткаченко С.И. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Тепловые и газоразрядные источники излучения: учебно-методическое пособие / Ткаченко С.И., Калинин. Ю.Г. – М. : МФТИ, 2012. -44 с.

15. Пупышев А.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму: монография/ А.А. Пупышев, Д.А. Данилова. –Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. - 202 с.

16. Гаранин В.Г. Программное обеспечение атомно-эмиссионного анализа. Программа «АТОМ» / В.Г. Гаранин, О.А. Неклюдов, Д.В. Петроченко // «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2005. -Том 81. -№1(1). –С. 120– 128.

17. Путьмаков А.Н. О некоторых возможностях повышения эффективности атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых

									Лист
									53
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

проб/ Д.В. Путьмаков, Л.Н. Комиссаров, И.Р. Шелпакова // «Аналитика и контроль». 2008. -Том 12.- №3-4. С. 10-14.

18. Аримович Л.А., Элементарная физика плазмы: монография / Л.А. Аримович. –М.: Гос-ое изд-во литературы по атомной науке и технике государственного комитета по использованию атомной энергии СССР, 1963. -349 с.

19. Физика газового разряда и ее современные приложения: монография / М Андреев В.А., Балмашнов А.А., Лебедев Ю.А., Морозов А.И., Скворода А.А. – М.: Приоритетный национальный проект «Образование», 2008. -178 с.

20. Князев Б.А., Низкотемпературная плазма и газовый разряд / Б.А. Князев. – Новосибирск : Пробная интернет-версия, 2000. -164 с.

21. Мандельштам С.Л. Спектроскопия высокоионизованных атомов / Б.А. Мандельштам, Э.Я. Кононов // Успехи физических наук. 1975. -Том 117. С. 565–568

22. Boumans P.W. «Theoretical» intensities of the persistent lines (raies ultimes) of the elements in d.s. carbon arc for spectrochemical analysis/ Boumans P.W. // Spectrochimica Acta. – 1968. – v. 25B, №12. – P. 805–818.

23. Ефримов К.А., Определение концентрации возбужденных атомов в газоразрядной плазме оптическим методом. Определение температуры газоразрядной плазмы методом сравнения интенсивностей спектральных линий : учебное пособие. –Тула : НПО учебной техники «Туланаучприбор». 2013, 48 с.

24. Ефимов А.В. Развитие методов комплексного спектрального анализа многокомпонентной движущейся плазмы импульсных разрядов : монография / А.В. Ефимов. -М. : Изд-во ИЛ, 1961. 369 с.

25. Чумакова Н.Л. Атомный эмиссионный анализ. Современные аналитические возможности: учебное пособие / Н.Л Чумакова, О.В.

									Лист
									54
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

Зарубина, О.В., Смирнова. - Иркутск : LAP LAMBERT Academic Publishing,
2013. 89 с.

									Лист
									55
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				