

Д.К. Кострин, А.Н. Рамазанов, Н.Н. Потрахов, А.А. Ухов
(СПбГЭТУ "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина); e-mail: dkkostrin@mail.ru)

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ КОМПАКТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ

Показаны конструкции систем, позволяющих создавать электрический разряд в парах жидкости для последующего анализа её состава по спектрам излучения плазмы, а также результаты экспериментов по исследованию таких систем. Приведен спектр излучения плазмы разряда в водопроводной воде с добавлением солей металлов. Указаны задачи, требующие решения при разработке компактных устройств для анализа состава водных ресурсов.

Ключевые слова: состав воды, разряд в жидкости, спектрометрическая система, высоковольтный источник.

D.K. Kostrin, A.N. Ramazanov, N.N. Potrakhov, A.A. Uhov **ANALYSIS OF THE POSSIBILITY OF CREATING** **A COMPACT SPECTROMETER SYSTEM** **FOR ENVIRONMENTAL MONITORING OF WATER RESOURCES**

Designs of the systems allowing creating an electric discharge in liquid vapors for the subsequent analysis of its composition on plasma radiation spectrums are shown. Results of experiments on research of such systems are shown. Spectrum of discharge plasma radiation in tap water with addition of salts of metals is shown. The tasks arising when developing compact devices for the analysis water resources composition are specified.

Key words: water composition, discharge in liquid, spectrometric system, high-voltage source.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 25 сентября 2015 г.

Введение

В связи с ростом населения, освоением новых территорий и введением в строй новых промышленных объектов растет загрязнение источников пресной воды. Природные загрязнители попадают в систему пресных вод, например, вместе с паводками, которые вымывают из почвы соединения щелочных металлов. Однако объём естественного загрязнения ничтожен, по сравнению с производимым человеком [1].

Оценку экологического состояния водоема можно сделать только после проведения анализа воды. В настоящее время наиболее распространены химические и электрохимические методы анализа [2], однако они достаточно дорогостоящие и требуют много времени для проведения анализа. Поэтому имеется большой интерес к разработке методов спектрального анализа химического состава воды [3], основанных на фотометрической регистрации эмиссионных спектров, образуемых различными веществами при нагревании их в канале электрического разряда.

Одной из основных проблем существующих методов спектрального анализа химического состава воды является инициирование электрического разряда в воде, возбуждающего эмиссионные спектры, требующее мощного источника высокого напряжения и разработки специальной разрядной ячейки.

Системы для создания разряда в жидкости

Рассмотрим разрядные системы, в которых в качестве одного из электродов используются непосредственно сама жидкость [4]. Такие системы получают развитие в спектрометрии, потому что их применение не только повышает эффективность анализа, но упрощает и удешевляет конструкцию приборов. В большинстве своем подобные системы имеют малые габариты, работают на низких уровнях мощности и не требуют наличия вспомогательных газов, что делает их менее дорогостоящими, более портативными и быстродействующими, по сравнению с другими эмиссионными системами.

Первое устройство для возникновения тлеющего разряда с использованием жидкости, как одного из электродов, было описано в 1887 г. Электрохимический метод, основанный на этом явлении, известен как *электролиз в тлеющем разряде* [5]. В такой системе один электрод, имеющей низкий потенциал, погружен в жидкость, второй электрод отделен от жидкости промежутком, заполненным воздухом или иным газом с пониженным или атмосферным давлением (рис. 1, где $U_{\text{пит}}$ – высоковольтное напряжение питания; $R_{\text{б}}$ – балластное сопротивление). При приложении ко второму электроду высокого потенциала в промежутке начинает формироваться тлеющий разряд.

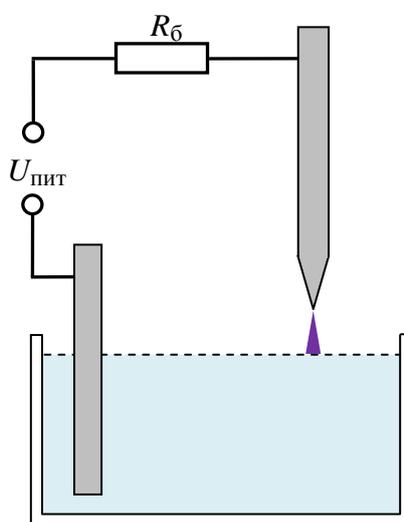


Рис. 1. Система с электролизом в тлеющем разряде

Продолжением исследований в этой области стала разработка контактного электролиза в тлеющем разряде. В данном типе устройств в качестве анода используется тонкая проволока, погруженная в жидкость. При приложении высокого напряжения жидкость у анода нагревается, и её температура становится выше температуры кипения.

Несмотря на наблюдение эмиссионных линий с использованием двух упомянутых выше систем, разработка аппаратуры, которая могла бы быть применима к простому анализу, не останавливалась. Результатом исследований стал метод создания тлеющего разряда между металлическим электродом и текучей жидкостью, известный как электролитический разряд на катоде (рис. 2).

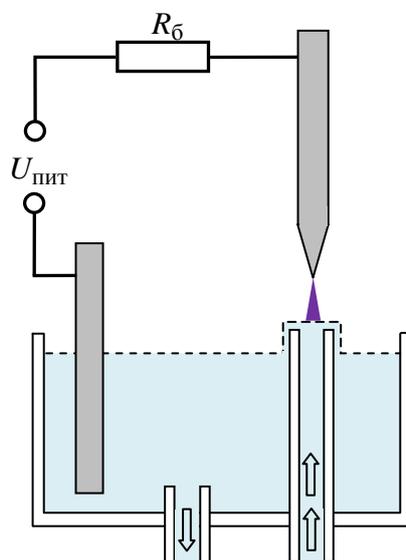


Рис. 2. Система с электролитическим разрядом на катоде

Образец жидкости подаётся через трубку, расположенную непосредственно под металлическим анодом. Полное перекрытие выходного отверстия трубки разрядом (аномальный тлеющий разряд) обеспечивает его большую стабильность и, соответственно, повышает точность обнаружения веществ.

Рассмотренные разрядные устройства создают малый сплошной фон в спектре, однако для них характерно наличие сильной эмиссии гидроксильных радикалов. Такие системы чувствительны к щелочным металлам за счет того, что ионизирующая температура в таких устройствах низкая, а потому фоновое излучение в видимой области, где излучают нейтральные атомы, также мало.

Ещё одним походом к возбуждению разряда является система с разрядом при кипении в канале (рис. 3) [6, 7]. В такой системе оба электрода являются жидкими, а разряд имеет импульсный характер. Система с разрядом при кипении в канале аналогична контактному электролизу в тлеющем разряде тем, что обе работают в среде кипящего раствора. В устройстве с каналным разрядом проба раствора испаряется из-за нагрева джоулевым теплом в канале диаметром $0,1 \dots 1$ мм. Поскольку в данном случае разряд изолирован от окружающего воздуха, то спектральные полосы азота отсутствуют и фон в области $350 \dots 450$ нм ниже, чем у других устройств. Форма и состав канала оказывают большое влияние на работу устройства.

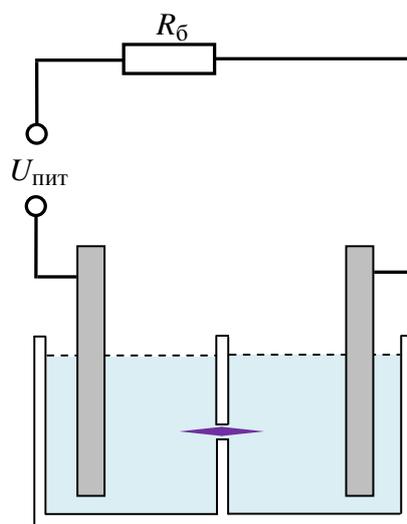


Рис. 3. Система с разрядом при кипении в канале

Многообразие разрядных систем, конечно, не ограничивается описанными выше. Существует ряд более сложных систем [4], однако для создания переносных компактных устройств они не подходят ввиду нестабильности их работы.

Перечисленные методы возбуждения разряда в системе с жидкими электродами позволяют обнаружить концентрации различных веществ в растворе, а приборы на их основе начинают внедряться в производство. Однако все разработанные приборы предназначены для постоянного контроля воды на предприятиях и в коммунальных сетях, имеют большие габариты, что делает невозможным их использование вне стационарных условий. Существует определенный интерес к повышению эффективности таких систем, что позволит произвести их миниатюризацию и создать переносные системы экологического контроля.

Исследование разрядных систем

Как было сказано ранее, существует несколько подходов к созданию систем, обеспечивающих возникновение разряда в жидкости для возбуждения эмиссионных спектров содержащихся в ней металлов. Наилучшие условия для возникновения разряда существуют в неоднородном поле с большим электрическим градиентом. При маломощном источнике возбуждения следует ожидать медленного развития разряда с прохождением промежуточной стадии образования газовых пузырьков и зажигания разряда внутри парогазовой смеси. Увеличение мощности, выделяемой в канале разряда, приводит к увеличению яркости его свечения, но может сопровождаться появлением ударных волн и нестабильностью физического состояния канала разряда.

Рассмотрим относительно простые, но при этом достаточно эффективные системы с электролизом в тлеющем разряде (рис. 1) и с разрядом при кипении в канале (рис. 3). В первой конструкции разряд происходит не в жидкости, а в её парах над поверхностью. Один электрод представляет собой заостренный

вольфрамовый стержень, а другой – пластину, помещённую в ёмкость. Первоначально для экспериментов использовался электрод из стали, однако в процессе работы он перегревался и производил достаточно интенсивное свечение, существенно осложняющее анализ полученных спектров излучения.

Другая возможная конструкция, приведенная на рис. 3, может быть построена из двух ёмкостей соединённых каналом в диэлектрической стенке. С обеих сторон к каналу подводятся электроды. Данная система имеет относительно высокую чувствительность при определении щелочных и других элементов за счет высокой неоднородности электрического поля в узком канале. Однако наличие достаточно тонкого канала является и главным недостатком данной конструкции. Канал подвергается существенному перегреву в результате разряда и достаточно быстро разрушается. К тому же, разряд даже в относительно чистой воде приводит к сильному загрязнению внутренних стенок трубки, что резко снижает интенсивность излучения, воспринимаемого спектрометром.

Возникновение разряда в обеих системах обеспечиваются подачей на электроды с высоковольтного источника питания импульсного напряжения прямоугольной или синусоидальной формы через балластное сопротивление, служащее для стабилизации тока разряда. Возникающее в результате разряда свечение плазмы регистрируется оптическим спектрометром через стенки системы, изготовленные из кварцевого стекла.

На рис. 4 приведены фотографии разряда в системе с каналом в жидкости. В данном случае отверстие канала было создано лазером в стенке пробирки, которая в дальнейшем была помещена в сосуд большего объёма. Следует отметить, что режим работы в случае, показанном на рис. 4, б, приводит к существенному перегреву жидкости в канале с активным образованием пузырьков газа, что делает практически невозможным получение информативных спектров излучения с использованием оптического спектрометра.

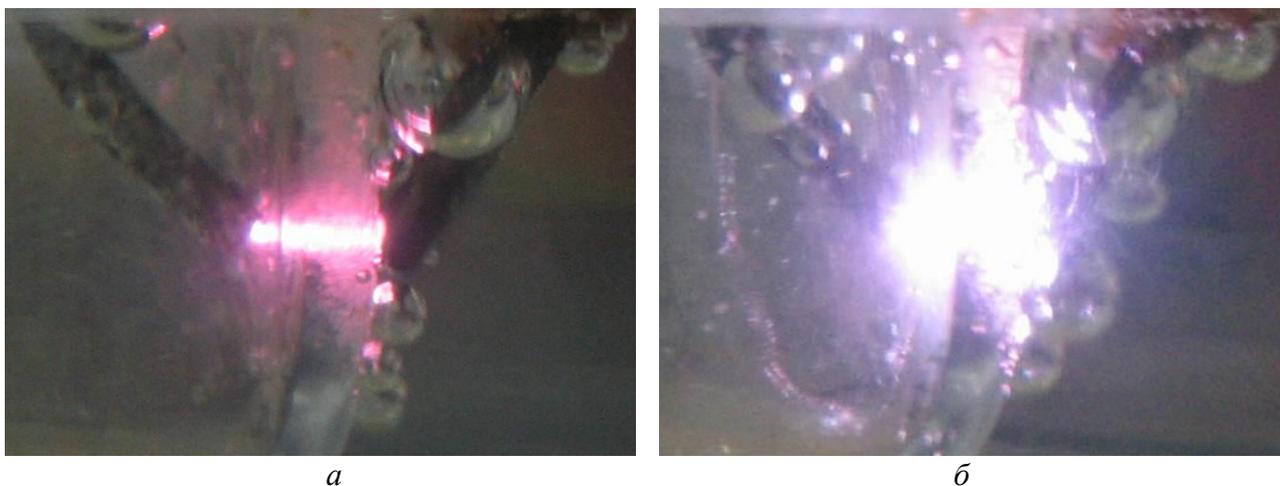


Рис. 4. Фотография разряда в системе с каналом в жидкости:
а – нормальный режим работы; *б* – перегрев, приводящий к кипению

На рис. 5 приведён второй вариант простой реализации системы с каналом в жидкости. В данном случае канал создан утончением трубки, изготовленной из кварцевого стекла. В дальнейшем трубка была вклеена между двумя диэлектрическими сосудами.

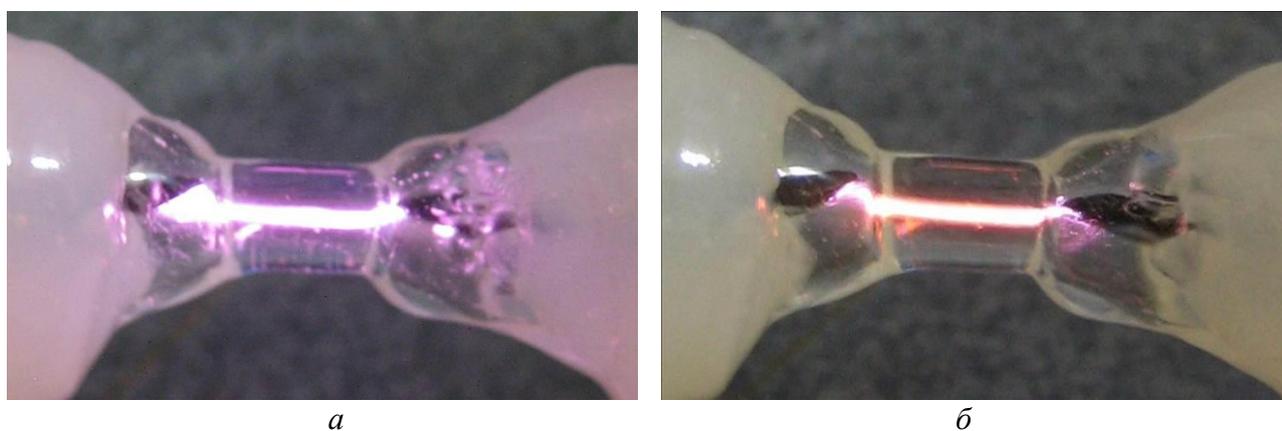


Рис. 5. Фотография разряда в системе с каналом в водопроводной воде: *а* – перегрев с кипением; *б* – нормальный режим, вода с добавлением солей натрия

Настройка таких систем является достаточно сложной. Требуется получить максимальную эффективность процесса возбуждения высокоинтенсивных спектральных линий, соответствующих содержащимся в жидкости веществам, подбирая такие механические параметры системы как форма, размер и взаимное расположение электродов, а также электрические параметры источника питания: напряжение, максимальный ток, форму и частоту импульсов.

В обеих рассмотренных системах возможно применение различных типов источников питания. Было проанализировано применение источников с частотой генерации прямоугольных и синусоидальных импульсов в диапазоне от сотен герц до десятков килогерц. Оптимальные характеристики разряда получались при амплитуде напряжения около 15 кВ и частоте $20\dots 40\text{ кГц}$. Достаточно эффективным для проведения экспериментов оказался высоковольтный источник от рентгеновского диагностического аппарата с возможностью широкой регулировки выходного напряжения и частоты генерации.

Для системы с электролизом в тлеющем разряде оптимальным напряжением разряда, с точки зрения регистрируемой спектральной информации, оказалось $16\dots 17\text{ кВ}$ при расстоянии между электродом и поверхностью жидкости порядка 1 см . На рис. 6 приведена осциллограмма напряжения U и тока I при частоте синусоидального сигнала 35 кГц .

Разряд возникает попеременно в обоих направлениях и реализуется квазинепрерывный режим его горения. При увеличении расстояния между электродом и поверхностью жидкости разряд становится менее стабильным и начинает перемещаться по поверхности жидкости.

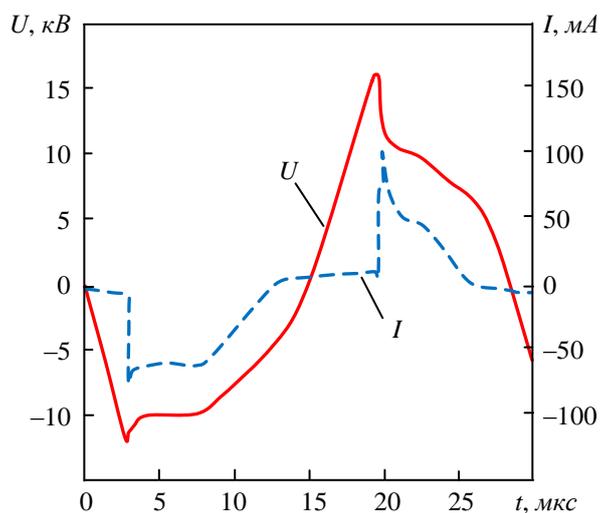


Рис. 6. Осциллограмма напряжения и тока в системе с электролизом в тлеющем разряде

Для обеих рассмотренных разрядных систем спектры излучения имеют примерно одинаковый вид. На рис. 7 приведен спектр излучения плазмы в системе с электролизом в тлеющем разряде в парах водопроводной воды с добавлением солей натрия и калия. Данные спектры получены с использованием оптического спектрометра ISM3600 [8] и программного обеспечения Aspect2010 [9]. Кроме достаточно заметных линий, соответствующих натрию и калию, в спектре присутствуют линии, относящиеся к самой воде – водороду и гидроксильным группам. Основные линии калия и натрия отмечены на спектрах маркерами с указанием соответствующей длины волны [10].

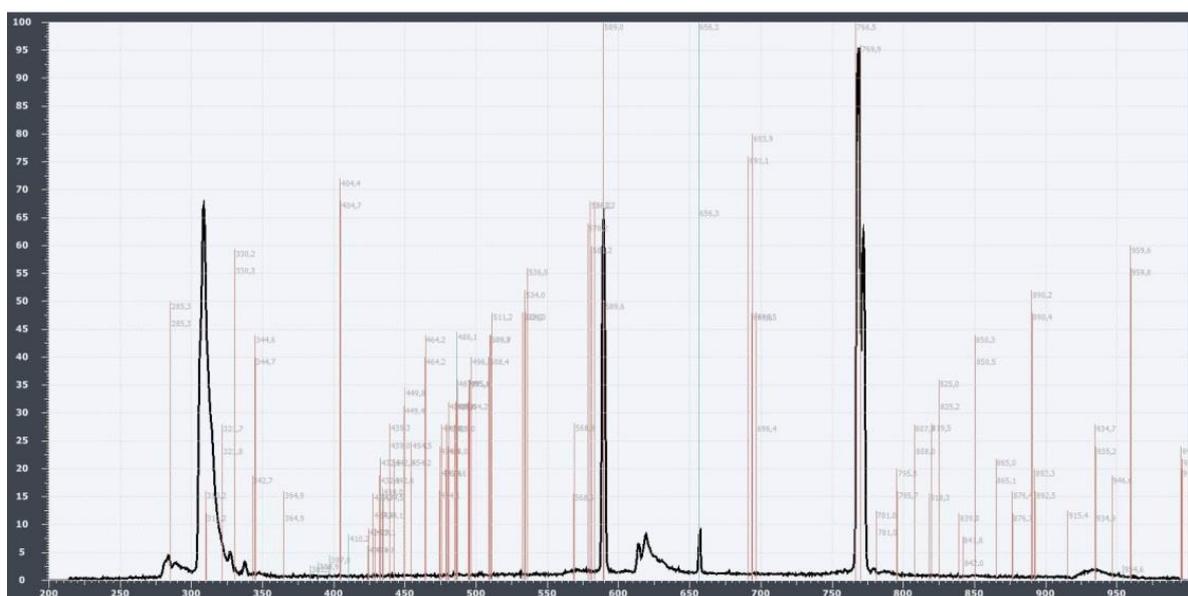


Рис. 7. Спектр излучения плазмы разряда в парах водопроводной воды с добавлением солей натрия и калия

Для идентификации спектральных линий элементов нужно иметь высокое разрешение спектрометрического оборудования. Оно может быть достигнуто применением в оптической схеме дифракционной решетки с высокой плотностью штриховки. Однако это приведет к увеличению размеров устройства или, при неизменных размерах, к уменьшению рассматриваемого диапазона длин волн. Таким образом, возможно либо рассмотрение всего диапазона 200...1000 нм с разрешением порядка 1,5 нм, что может оказаться недостаточным для распознавания всех линий излучения элементов при загрязнении воды большим числом различных заранее неизвестных химических соединений, либо можно использовать часть диапазона, но с большей разрешающей способностью для точного анализа на содержание конкретных химических элементов.

Заключение

Приведённые результаты позволяют сделать вывод о принципиальной возможности разработки системы для анализа состава воды по спектрам излучения разряда в жидкости или над её поверхностью. Однако для минимизации размеров оборудования требуется существенное повышение эффективности таких систем.

В частности, необходимо исследование наиболее эффективных механических параметров системы, а также электрических параметров источника питания. Следует разработать оптимальную конструкцию разрядной ячейки, которая с одной стороны позволяла бы эффективно получать информацию с помощью спектрометра, а с другой стороны была износостойкой, мало загрязняемой и механически прочной.

Литература

1. *Фелленберг Г.* Загрязнение природной среды. М.: Мир. 1997. 232 с.
2. *Пименова Е.В.* Химические методы анализа в мониторинге водных объектов. Пермь: изд-во ПГСХА. 2011. 138 с.
3. *Кириллова Е.А., Маряхина В.С.* Методы спектрального анализа. Оренбург: изд-во ОГУ. 2013. 105 с.
4. *Webb M.R., Hieftje G.M.* Spectrochemical analysis by using discharge devices with solution electrodes // Analytical chemistry. 2009. V. 81. № 3. P. 862-867.
5. *Mezei P., Cserfalvi T.* Electrolyte cathode atmospheric glow discharges for direct solution analysis // Applied spectroscopy reviews. 2007. V. 42. P. 573-604.
6. *Зуев Б.К., Ягов В.В., Гецина М.Л., Руденко Б.А.* Разряд при вскипании в канале – новый источник атомизации и возбуждения для атомно-эмиссионного определения металлов в потоке // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1072-1077.
7. *Соколов М.А., Брытов И.А.* Локальный электрический разряд в жидкости как источник атомизации и возбуждения для атомно-эмиссионной спектроскопии // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 11. С. 1144-1151.
8. *Кострин Д.К., Ухов А.А.* Повышение метрологических характеристик спектрометрического оборудования при диагностике ионно-плазменных процессов // Вакуумная техника и технология. 2014. Т. 24. № 1. С. 34-38.
9. *Кострин Д.К., Ухов А.А.* Аппаратно-программный спектрометрический комплекс для исследования параметров светоизлучающих диодов // Биотехносфера. 2013. № 3. С. 21-25.
10. *Uhov A.A., Gerasimov V.A., Kostrin D.K., Selivanov L.M.* Use of compact spectrometer for plasma emission qualitative analysis // Journal of Physics: Conference Series. 2014. V. 567. P. 012039.