

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛАЗМЕ ОДНОЭЛЕКТРОДНОГО ИМПУЛЬСНОГО ВЧ-РАЗРЯДА

И. А. Крячко, С. И. Тютюнников, В. Н. Шаляпин

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Показано, что в плазме разряда атомно-эмиссионного спектрометра происходит образование молекул CN из CO₂ и N₂. Экспериментально доказана корректность определения концентрации CO₂ по интенсивности излучения CN на длине волны 388,3 нм в дыхательных процессах.

It is shown that in the discharge plasma of the atomic-emission spectrometer formation of the CN molecules from CO₂ and N₂ takes place. The correctness of measuring the CO₂ concentration from the emission intensity of CN on the wavelength 388.3 nm in respiratory processes is proved experimentally.

PACS: 52.25.Os; 52.80.Pi; 82.33.Xj

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] проводилось сравнение эффективности различных модификаций диффузионного респиратора на основе трековых мембран. В качестве основного средства измерения концентрации CO₂ во время дыхательных процессов был использован атомно-эмиссионный спектрометр на основе одноэлектродного импульсного ВЧ-разряда (АЭС ИВЧ) [2, 3]. В качестве индикатора содержания CO₂¹ была выбрана молекулярная система полос с максимумом излучения на длине волны 388,3 нм. Участок спектра излучения с данной системой полос представлен на рис. 1 (содержание углекислого газа в пробе ~ 5 об. %), штриховыми линиями показаны ее условные границы. Здесь и далее I — интенсивность излучения возбуждаемой ИВЧ-плазмы на длине волны λ .

Первоначально предполагалось, что эта система полос является молекулярным спектром углекислого газа, так как ее интенсивность напрямую зависела от концентрации CO₂, а длины волн некоторых максимумов этой системы полос, с учетом погрешностей, можно было сопоставить со справочными данными [4]. При этом предварительные эксперименты показали, что с учетом погрешностей зависимость интенсивности от концентрации ($I(\text{об. \%})$) во всем диапазоне концентраций работы [1] (0,1–5 об. %) носит линейный характер. Однако при более внимательном рассмотрении было выяснено, что данная система полос принадлежит молекуле CN, что свидетельствует о протекании химической реакции между углекислым газом и азотом в плазме импульсного ВЧ-разряда. Из этого следует, что на самом деле при малых концентрациях зависимость $I(\text{об. \%})$

¹ В данной работе, как и в [1], содержание CO₂ измерялось в единицах «объемная доля x %», или сокращенно « x об. %».

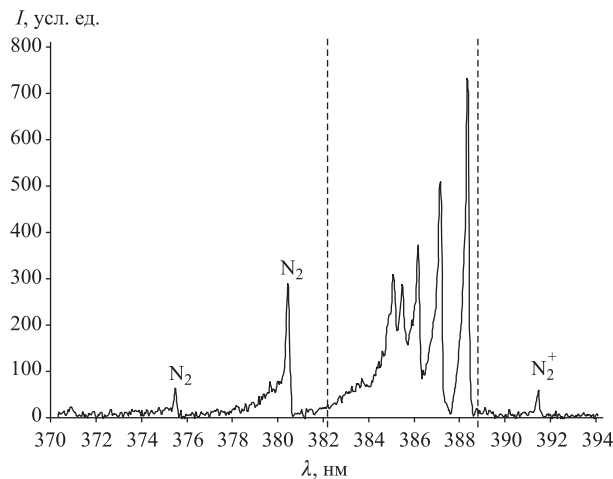


Рис. 1

может несколько отличаться от линейной. Также можно предполагать, что под воздействием подобного ВЧ-разряда могут происходить и другие плазмохимические реакции. Цель данной работы заключается в рассмотрении плазмохимических процессов и определении корректности результатов работы [1].

О РЕАКЦИЯХ В ПЛАЗМЕ

Рассматриваемая в работе плазма характеризуется следующими параметрами:

- 1) давление ~ 1 атм;
- 2) электронная температура не ниже 5000 К;
- 3) плотность электронов $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [3].

Образование молекул CN свидетельствует о протекании в разряде химической реакции:



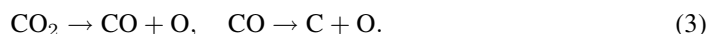
При этом основным источником энергии для нее служит интенсивная электронная «бомбардировка» атомов и молекул, которая переводит их в возбужденное энергетическое состояние или даже приводит к разрыву связей между атомами в молекулах. Эта реакция может проходить несколько промежуточных стадий. Нахождение наиболее вероятной цепочки процессов, реализующих химическую реакцию (1), требует отдельного рассмотрения и выходит за рамки данной работы. Ниже представлен один из возможных вариантов подобной цепочки реакций:



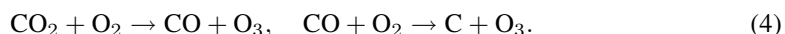
В такой цепочке больше всего энергии необходимо для последней реакции ($E = -4,72$ эВ). Образующаяся в первой реакции молекула озона может быть легко разбита на молекулу и атом кислорода, так как ее энергия диссоциации составляет всего

1,04 эВ. После чего отдельные атомы кислорода могут объединяться в молекулы. Таким образом, кислород может служить «катализатором» в процессе образования циана.

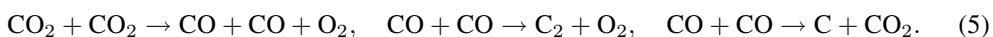
Как будет видно из эксперимента, при больших концентрациях углекислого газа происходит высвобождение чистого углерода как в атомарной, так и молекулярной форме:



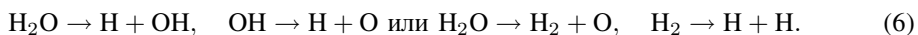
Или с участием сторонних атомов и молекул (например, молекулы кислорода):



При больших концентрациях углекислого газа в смеси весьма вероятны следующие реакции:



Помимо реакций, приводящих к образованию молекулы CN, в плазме происходит диссоциация присутствующих в газовой смеси паров воды:



Цепочки (3)–(6), как и цепочка (2), приводятся лишь как примеры из множества возможных реакций.

Как видно из рис. 1, в разряде также присутствуют однократно ионизованные молекулы азота. Появление N_2^+ в спектре говорит о высокоэнергетических процессах в разряде, так как потенциал ионизации молекулы азота составляет 15,58 эВ. Данная величина показывает возможный уровень накачки энергией атомов и молекул за счет электронных ударов. Аргон в силу химической инертности может служить в таких реакциях лишь как вторичный источник энергии. Все данные по энергиям взяты из справочника [5].

ЭКСПЕРИМЕНТ

На рис. 2 показана схема горелки АЭС ИВЧ для анализа газовых смесей. Анализируемый газ (или газовая смесь), смешанный с рабочим газом (аргон), поступает в кварцевую горелку 1 через штуцер 2. Излучение разряда 3 собирается линзой 4 и анализируется оптическим спектрометром 5. Часть газовой смеси расходуется на охлаждение стенок горелки 6 и электрода ВЧ-генератора 7. Элементы кварцевой горелки закреплены в специальной подставке из тефлона 8.

Параметры генератора: средняя ВЧ (40 МГц) мощность — 150 Вт, частота повторения импульсов — 1–200 кГц, длительность импульса — 2–300 мкс.

Суммарная рабочая область атомно-эмиссионного спектрометра составляет 228–733 нм, причем от 228 до 430 — с разрешением не хуже 0,18 нм, а от 430 до 733 — не хуже 0,22 нм (оптический спектрометр SOLAR TII S150-2-3648 USB [6]).

На рис. 3 представлены фотографии горелки в обычных (а) и, для удобства, в инвертированных (б) цветах. Использовалась фотокамера Olympus C3020Z со временем выдержки 1/50 с (20 мс). Окружностью на рис. 3, а выделена аналитическая область разряда.

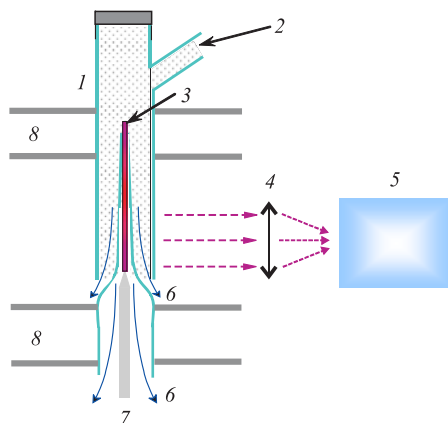


Рис. 2

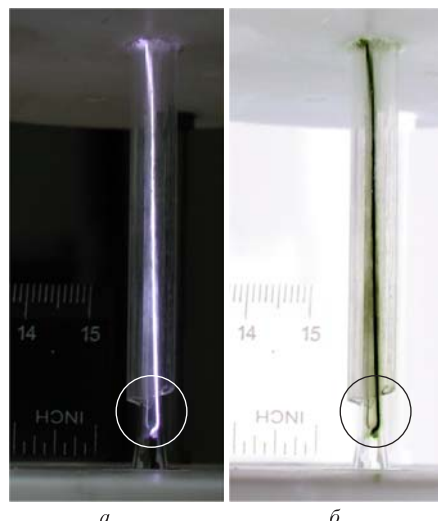


Рис. 3

С использованием интегрального детектора G750 POLYTECTOR II [7] для анализа было подготовлено несколько газовых смесей (атмосферного воздуха и углекислого газа) с концентрациями CO_2 от $(0,068 \pm 0,007)$ (концентрация в лаборатории) до (97 ± 2) об. %.

Для получения более точных данных при малых концентрациях CO_2 использовались времена накопления сигнала 197–401 мс. Однако при больших концентрациях, а следовательно и интенсивности молекулярных полос, времена накопления были уменьшены до 22–50 мс, чтобы предотвратить насыщение элементов ПЗС-линейки спектрометра.

Полученные в результате этого эксперимента данные были использованы как в непосредственном элементном анализе, так и для построения зависимости интенсивности максимума молекулярной полосы на 388,3 нм от концентрации углекислого газа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 4–6, приведенные к единому времени накопления сигнала (22 мс), представлены спектры излучения всего измеряемого оптическим спектрометром диапазона длин волн для газовых смесей в следующем порядке:

- атмосферный воздух (с содержанием $(0,068 \pm 0,007)$ об. % CO_2) + рабочий газ (Ar);
- атмосферный воздух и CO_2 (в смеси $(22,2 \pm 0,7)$ об. % CO_2) + рабочий газ (Ar);
- практически чистый CO_2 ((97 ± 2) об. %) + рабочий газ (Ar).

Согласно справочным данным [4, 8] был проведен подробный анализ данных спектров. На всех трех спектрах видны три наиболее интенсивные линии атомарного аргона.

Символом «*» обозначены вторичные дифракционные максимумы атомарных линий и молекулярных полос.

На спектре атмосферного воздуха хорошо видны развитые системы полос молекулярного азота, как нейтрального, так и однократно ионизированного. Также в спектре наблюдается линия атомарного водорода (H_α), который появляется в результате диссоциации паров воды, содержащихся в газовой смеси. На увеличенном участке спектра

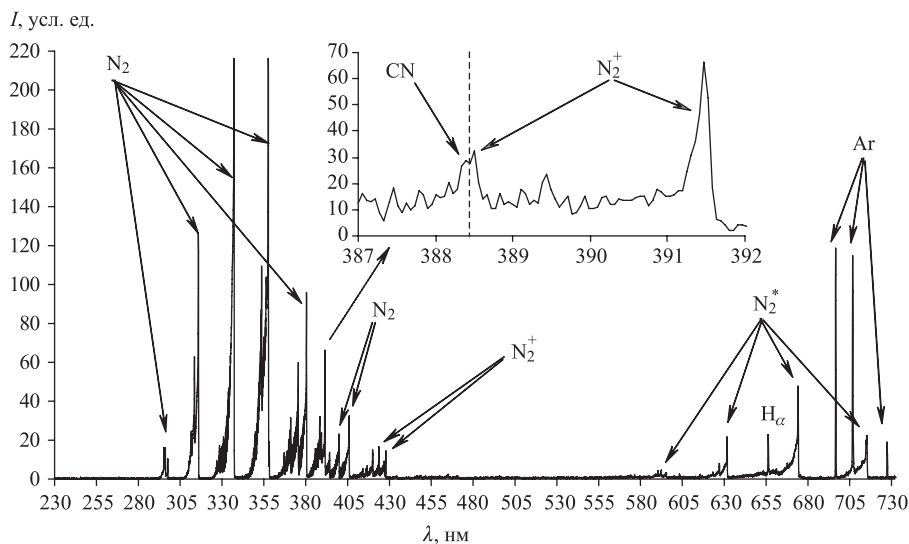


Рис. 4

показан максимум наиболее интенсивной молекулярной полосы CN на фоне одной из полос N₂⁺. При столь малых концентрациях CO₂ и недостаточном разрешении спектрометра по длинам волн данные системы полос с трудом поддаются разделению. Также полосы N₂⁺ присутствуют в области 353–359 нм, но почти полностью перекрываются молекулярными полосами N₂ (на рисунке отдельно не показаны).

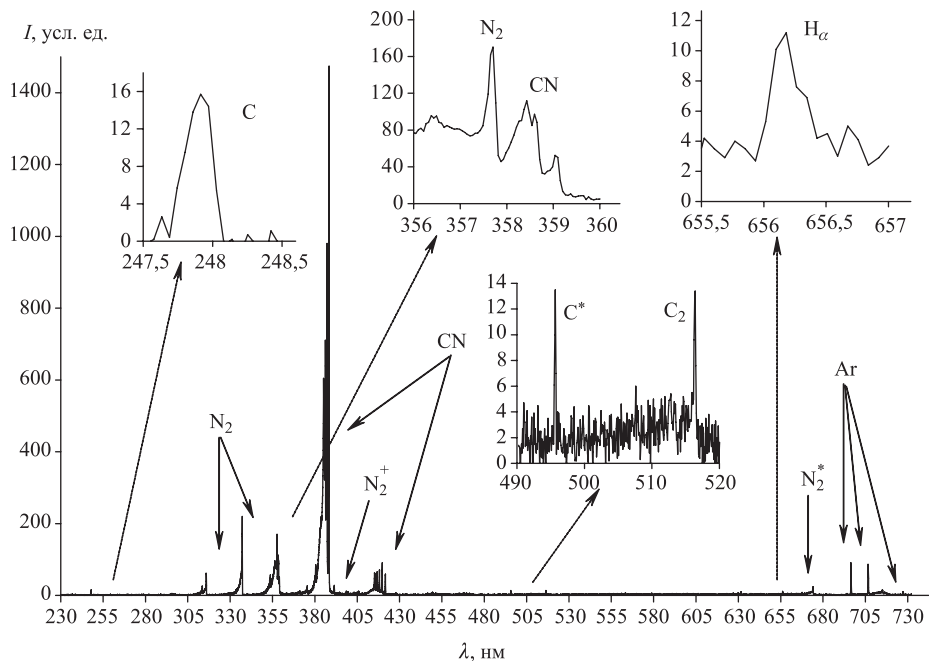


Рис. 5

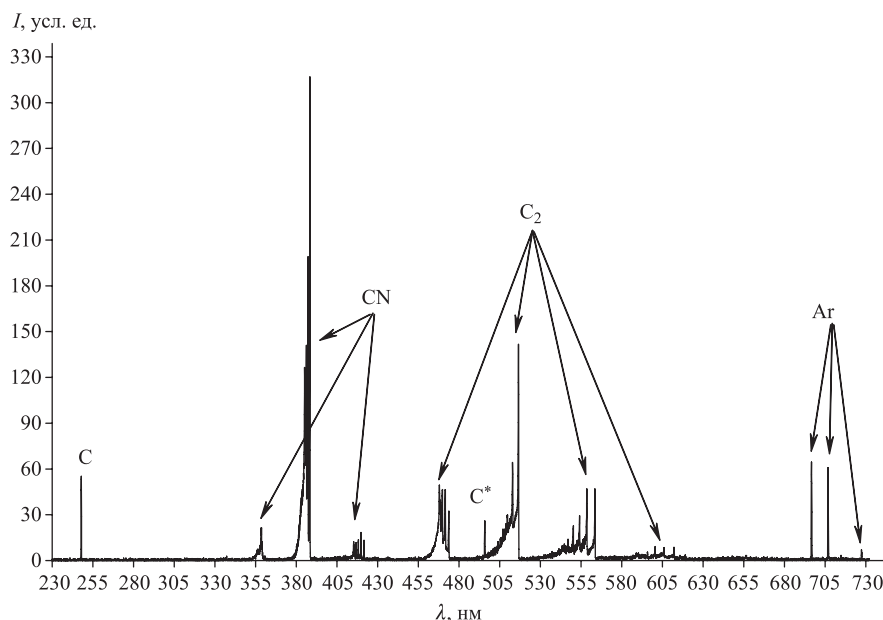


Рис. 6

С ростом концентрации углекислого газа в пробе растут и интенсивность молекулярных полос CN, а также появляются линия атомарного и полосы молекулярного углерода. Однако спектров самого CO₂ (а также CO) выявлено не было. Это обстоятельство может быть объяснено практически полным его преобразованием в CN, различные формы кислорода, C и C₂. К сожалению, в видимой спектрометром области отсутствуют сильные спектры испускания кислорода (для данного ВЧ-разряда характерно излучение атомарного кислорода на длинах волн 775–777 нм [3]).

При приближении к стопроцентному содержанию CO₂ в пробе газовой смеси происходит дальнейшее перераспределение углерода в сторону образования его отдельных атомов и молекул.

ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС CN ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ CO₂

По полученным в эксперименте спектрам был построен график зависимости интенсивности полосы CN с максимумом 388,3 нм от концентрации углекислого газа в пробе (рис. 7). На графике три вида маркеров показывают три серии экспериментальных данных, полученных с разрывом во времени (с указанием даты). Проведенная по экспериментальным данным линия тренда имеет уравнение шестой степени (в график включена и точка с концентрацией 100 об. %). Уменьшение содержания циана обусловлено уменьшением концентрации азота с ростом концентрации углекислого газа в поступающей в плазменную горелку смеси.

Простейшие расчеты по формуле химической реакции (1) показывают, что максимальной интенсивности полоса CN достигает при концентрации углекислого газа

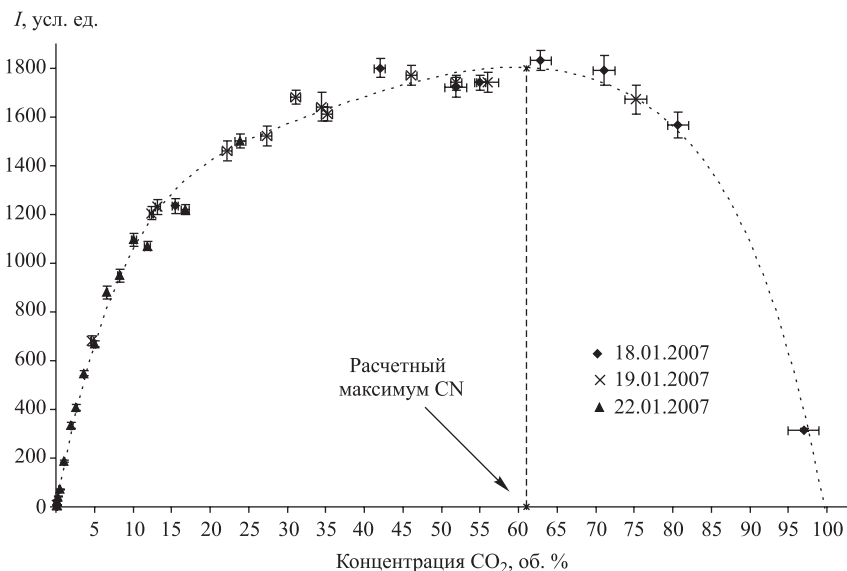


Рис. 7

60,97 об. % (при содержании азота в атмосферном воздухе 78,09 об. %). Как видно из рис. 7, расчетная точка максимума хорошо согласуется с экспериментальными данными.

При концентрациях CO_2 выше 55–60 об. % измерения по полосе CN являются неоднозначными, так как одна и та же интенсивность может соответствовать разным концентрациям. Например, при интенсивности ~ 1600 усл. ед. концентрация углекислого газа может составлять как 32 об. %, так и 79 об. % (см. рис. 7). Избежать подобной неоднозначности можно за счет дополнительного измерения интенсивности линии или полос чистого углерода, которые постоянно растут с ростом концентрации CO_2 .

В работе [1] из сопоставления средних концентраций CO_2 и интенсивностей полосы CN рассчитывались все динамические концентрации углекислого газа в процессе дыхания. При этом считалось, что интенсивность линейно зависит от концентрации. Было проведено несколько грубых измерений, которые подтверждали относительную линейность, в связи с чем особого внимания этому аспекту не уделялось. Однако из рис. 7 заметно отклонение от линейности начиная с 5–7 об. %.

Поэтому возникает необходимость более подробно проанализировать данную зависимость на концентрациях 0,15–2,9 и 1,2–5 об. % (диапазоны [1]). Эти диапазоны концентраций представлены на рис. 8, *a* и *b* соответственно (выделены вертикальными штриховыми линиями). Для каждого диапазона концентраций в [1] угол наклона графика рассчитывался из данных по средней (или близкой к средней) концентрации диапазона и «нулевой» концентрации. Третья точка на рис. 8, *a* и *b* — аппроксимационная.

Хорошо видно, что практически все точки попадают в «сектора линейности» (обозначены расходящимися пунктирными линиями), которые получаются в результате учета погрешностей интегрального детектора CO_2 и детектора на базе АЭС ИВЧ. При такой методике определения концентраций, близких к средней в данном диапазоне, нелинейность сказывается только на точках с максимальной концентрацией.

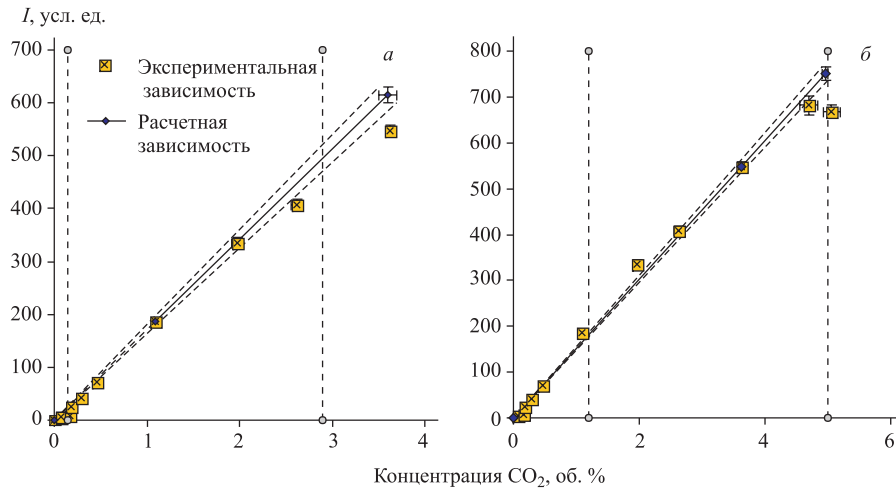


Рис. 8

Следует заметить, что погрешности при измерении стационарных концентраций углекислого газа меньше, чем при расчете средней интенсивности в динамическом процессе, так как нельзя полностью исключить существенное влияние случайных колебаний концентрации углекислого газа и изменения в структуре плазменного разряда.

Так, в первом случае для точки 1,09 об. %, на рис. 8, *а* погрешность по детектору на АЭС ИВЧ (по интенсивности) составляет 3 % и по измеренной интегральным детектором концентрации 2 %, тогда как при сопоставимом среднем содержании CO_2 в измерениях динамического процесса погрешность составляла 4–6 и 7–8 % соответственно. Аналогично и для точки 3,62 об. % на рис. 8, *б* (погрешности: 0,8 % по интенсивности и 2 % по концентрации — в статике, соответственно 7 и 4 % — в динамике). Сочетание измерений для постоянных концентраций и погрешностей динамических измерений показано на рис. 9.

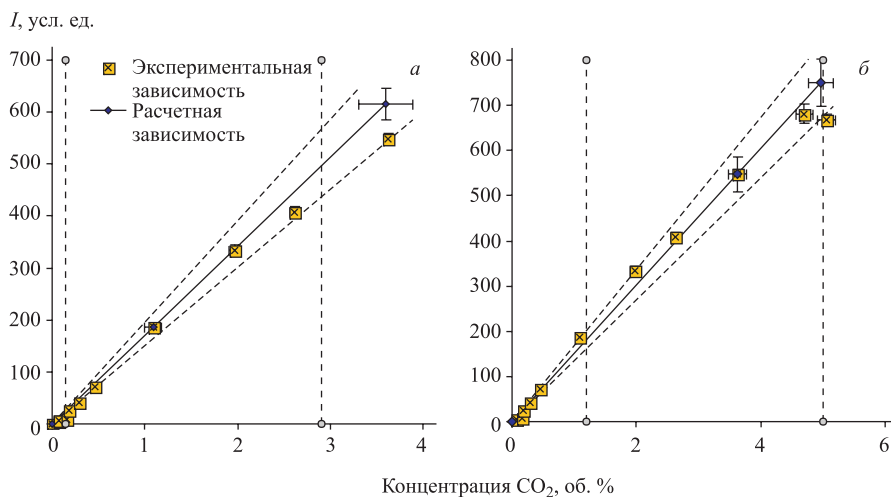


Рис. 9

Исходя из рис. 9, можно утверждать, что нелинейность на участке до 5 об. % не могла оказать существенного влияния на результаты работы [1] из-за своей малости по сравнению с погрешностями в ней.

При детальном рассмотрении работы [1] было обнаружено несколько неточностей в расчетах. Основные ее результаты после внесения исправлений приводятся в таблице. Для сравнения в скобках даны прежние результаты.

Параметры дыхательного процесса	Респиратор с клапанами, без принудительного нагнетания воздуха в маску	Респиратор с клапанами и принудительным нагнетанием воздуха в маску	Респиратор без клапанов, но с принудительным нагнетанием воздуха в маску
Усредненная концентрация CO_2 в подмасочном пространстве на вдохе, об. %.	$2,8 \pm 0,4$ ($2,9 \pm 0,5$)	$0,23 \pm 0,03$ ($0,23 \pm 0,04$)	$0,21 \pm 0,03$ ($0,23 \pm 0,02$)
Частота дыхания оператора, мин^{-1}	$15,1 \pm 0,5$ ($15,4 \pm 0,8$)	$9,6 \pm 0,3$ ($10,0 \pm 0,3$)	$13,5 \pm 0,6$ ($13,3 \pm 0,6$)

Основным критерием для оценки качества функционирования различных модификаций респиратора послужили санитарные нормы [9]. Согласно этим нормам объемное содержание двуоксида углерода в подмасочном пространстве подобных респираторов (во время вдоха) не должно превышать 1 %. Поэтому выявленные неточности не приводят к изменению результатов работы [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате подробного изучения спектров газовых смесей из атмосферного воздуха и углекислого газа на АЭС ИВЧ было выяснено, что молекулярная полоса с максимумом на длине волны 388,3 нм, считавшаяся в [1, 3] полосой CO_2 , на самом деле однозначно отождествляется как полоса соединения CN, образующегося в рабочей области данного спектрометра.

Помимо образования CN под действием ВЧ-разряда происходит восстановление углерода до уровня отдельных атомов и молекул с осаждением их на электроде и стенках горелки.

С учетом погрешностей можно считать, что для [1] зависимость интенсивности полосы CN от концентрации CO_2 носит линейный характер.

Детектором на основе АЭС ИВЧ по интенсивности полосы циана возможно измерение стационарной концентрации CO_2 в атмосфере вплоть до 3 об. % и для нестационарных процессов с временными характеристиками, сравнимыми с характеристиками процесса дыхания, до 5 об. % без учета нелинейности. С учетом нелинейности измерения возможны вплоть до 55 об. %.

Начиная с концентраций углекислого газа в 25–30 об. % для их измерения детектором на основе АЭС ИВЧ можно использовать линии атомарного и полосы молекулярного углерода.

Обнаруженные в [1] неточности в расчетах не сказываются на ее результатах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крячко И. А., Тютюнников С. И., Шаляпин В. Н.* Измерения концентрации углекислого газа и кислорода в диффузионном респираторе на основе трековых мембран // Письма в ЭЧАЯ. 2007. Т. 4, № 5(141). С. 719–730.
2. *Тоболкин А. С.* // Патенты Российской Федерации. 1995. Т. 7. С. 223.
3. *Самойлов В. Н., Тютюнников С. И., Шаляпин В. Н.* Прототип атомно-эмиссионного спектрометра на основе одноэлектродного импульсного ВЧ-разряда для аналитических измерений // Письма в ЭЧАЯ. 2004. Т. 1, № 1(118). С. 58–67.
4. *Пирс Р., Гейдон А.* Отождествление молекулярных спектров / Пер. с англ. С. Л. Мандельштама и М. Н. Аленцева. М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
5. *Радциг А. А., Смирнов Б. М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М., 1980. С. 206.
6. http://solartii.com/spectral_instruments/s150-2.htm
7. <http://www.ipi-inst.com.au/html/g750.html>
8. *Зайдель А. Н. и др.* Таблицы спектральных линий. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962.
9. Санитарно-эпидемиологические правила и нормы СанПиН 2.2.8.48-03. Средства индивидуальной защиты органов дыхания персонала радиационно опасных производств // Бюл. нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. 29.12.2003. № 52. С. 59.

Получено 10 декабря 2007 г.