

А. В. Хлюстова, А. И. Максимов, М. С. Хорев

ИЗЛУЧЕНИЕ АТОМОВ МЕТАЛЛА В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ

Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново, Россия kav@isc-ras.ru

Введение

Горение тлеющего разряда с электролитным катодом сопровождается оптическим излучением, существенный вклад в него дают линии атомов металлов, соли которых находятся в растворе [1]. Механизмы переноса атомов металла в зону плазмы и их возбуждения в настоящее время мало исследованы. Для их выяснения необходима подробная информация о связи интенсивностей излучения атомов со свойствами раствора и параметрами разряда. Получение таких данных и явилось целью настоящей работы.

Методика эксперимента

Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. Конструкция плазменно-растворной ячейки, изображенной на рисунке, аналогичная описанной в работе [2], позволяет сохранять уровень раствора неизменным в процессе горения разряда, стабилизируя тем самым длину разрядной зоны. Исследуемые спектральные линии выделялись призменным монохроматором УМ 2 и регистрировались с помощью фотоэлемента Ф 23 с усилителем. Эксперименты осуществлялись в циркуляционной системе. Поток раствора составлял 60 мл/мин. Потенциальный электрод – анод располагался на расстоянии 2–3 мм от поверхности раствора. Анод был изготовлен из заостренного медного стержня диаметром 3 мм. Заземленный электрод – катод помещался во внешний стакан ячейки. В качестве электролитных катодов использовались растворы LiCl, NaCl, CaCl₂ с концентрациями 0,01–0,1 моль/л. Ток разряда изменялся в пределах 10–75 мА. Кислотность раствора менялась добавлением HCl (pH=1) или NaOH (LiOH) (pH=12). Следует отметить, что к раствору NaCl добавлялся раствор LiOH. Эта процедура проводилась для предотвращения изменения концентрации ионов натрия в растворе.

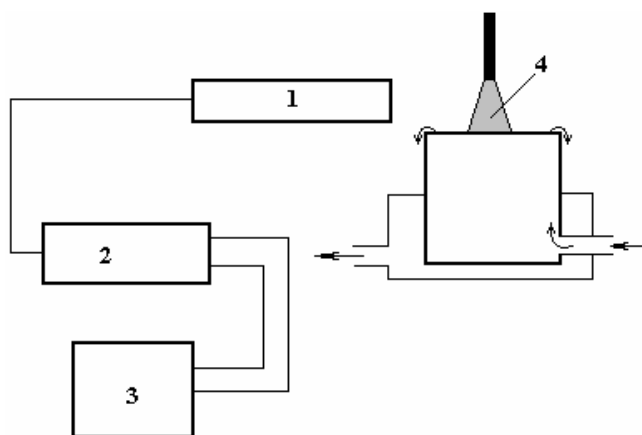


Рис. 1. Принципиальная схема установки для спектральных исследований. 1 – монохроматор УМ 2; 2 – блок регистрации и усиления сигнала излучения (фотоэлемент Ф 23); 3 – регистрирующее устройство, 4 – зона положительного столба разряда. Стрелками показано движение раствора в ячейке

Результаты измерений и их обсуждение

Эксперимент показал, что интенсивность линий атомов металлов после зажигания разряда возрастает, стремясь асимптотически к постоянному предельному значению (рис.2). Временная зависимость интенсивности линий может быть описана выражением

$$I = I_0 + I_\infty(1 - e^{-t/\tau}), \quad (1)$$

где I_0 – начальное значение интенсивности, $I_0 + I_\infty$ – ее асимптотическое предельное значение, τ – характерное время определения стационарного состояния.

Результаты обработки экспериментальных данных с использованием соотношения (1) приведены в таблице.

Раствор	I_0 , отн.ед.	$I_0 + I_\infty$, отн.ед.	τ мин
LiCl	0,12	0,33	22,38
NaCl	0,8	4,59	5,54
CaCl ₂	0,13	0,83	9,53

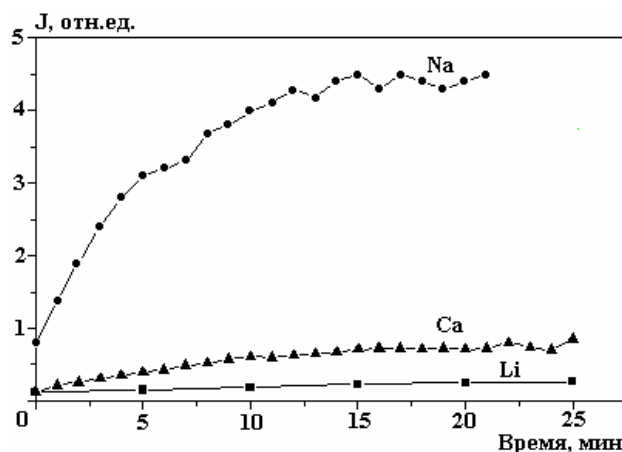


Рис. 2. Изменение интенсивностей спектральных линий атомов металлов в процессе горения разряда. Ток разряда – 30 мА, концентрация растворенной соли – 0,06 моль/л

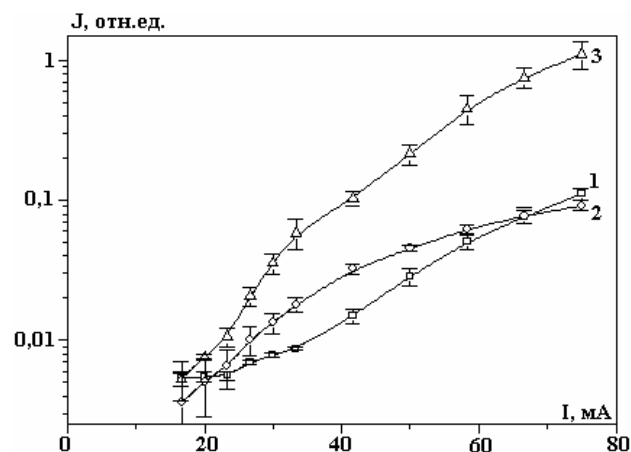


Рис. 3. Влияние тока разряда на интенсивность спектральных линий атомов растворенных металлов. 1 – Li ($\lambda=670$ нм); 2 – Na ($\lambda=588-589$ нм); 3 – Ca ($\lambda=657,2$ нм, триплет). Концентрация растворенной соли – 0,09 моль/л

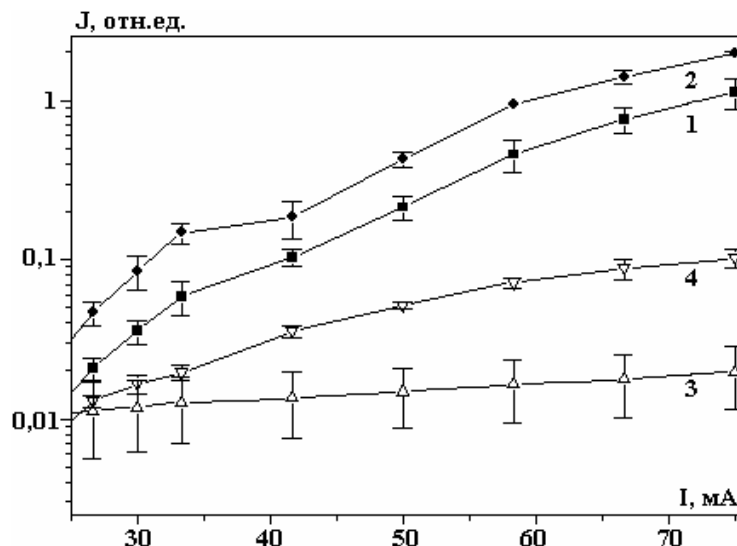


Рис. 4. Влияние кислотности раствора на интенсивность спектральных линий Na и Ca. 1 – Ca (pH=7); 2 – Ca (pH=0,98); 3 – Na (pH=7); 4 – Na (pH=0,94). Концентрация растворенной соли составляет 0,06 моль/л

Следует отметить, что сам факт возрастания интенсивности излучения с асимптотическим приближением к стационарному значению коррелирует с наблюдавшимся ранее изменением скорости неравновесного переноса компонентов раствора в зону плазмы под действием тлеющего разряда [3]. Близким оказывается и характерное время выхода системы на стационарное состояние. На наш

взгляд, это означает общность механизма этих эффектов. Согласно нашим предположениям причиной последних является изменение под действием ионной бомбардировки структуры водного раствора электролита, выражающееся в частичном разрушении сетки водородных связей, сравнительно медленно релаксирующим после выключения разряда. С этим же процессом может быть связаны нелинейная зависимость интенсивности излучения от тока разряда (рис.3) и влияние на неё кислотности раствора (рис. 4). В соответствии с известными из литературы данными [1] зависимость интенсивности излучения от тока разряда нелинейная и свидетельствует о наличии порогового значения тока, ниже которого излучение атомов отсутствует. Переход от щелочного раствора к кислому приводит к возрастанию интенсивности излучения атомов. Качественно этот вывод согласуется с результатами работы [2]. Однако согласно данным этой работы при $\text{pH} > 4$ излучение атомов практически отсутствует, в то же время, по нашим данным, даже в щелочной среде его интенсивность немного ниже, чем в кислой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов А. И., Тутов В. А., Хлюстова А.В. Излучение тлеющего разряда с электролитным катодом и процессы переноса нейтральных и заряженных частиц из раствора в плазму // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 3. С. 227–230.
2. Cserfalvi T., Mezei P., Apai P. Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. V. 26. P. 2184–2188.
3. Хлюстова А.В., Максимов А.И., Дыдыкин М.Г., Поляков М.С. Исследование кинетики переноса растворителя весовым методом в условиях тлеющего разряда атмосферного давления // Электронная обработка материалов. 2007. № 5. С. 48–51.

Поступила 11.01.08

Summary

The radiation of metal atoms of Li ($\lambda=670$ nm), Na ($\lambda=588-589$ nm) and Ca ($\lambda=657.2$ nm, triplet) in plasma of the atmospheric pressure glow discharge with salt solutions as cathode has been studied. It was shown that in the circulating solution system the intensity of metal atoms radiation increases during burning discharge. The intensity value tends to constant limit value. The characteristic times of achieving of asymptotic intensity value are 22, 5.5 and 9.5 minutes for lithium, sodium and calcium respectively. These variations correlates with increasing velocity of non-equilibrium flow of solution components into plasma zone that observed early. It was found that the transition from alkali solution to acid solution is accompanied by increase of metal atom radiation intensity.
