

## РЕЗОНАНСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ КАТОДНОГО СЛОЯ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ КАТОДАМИ

*Институт химии растворов РАН,  
ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново,  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, г. Иваново*

### Введение

Спектры излучения газовых разрядов, в которых электродами служат водные растворы электролитов, как правило, включают линии и полосы, обязанные своим происхождением компонентам раствора (продукты диссоциации воды и превращений растворенного вещества) и первичному плазмообразующему газу (азот, кислород) [1–10]. Описанные в литературе исследования посвящены преимущественно разным вариантам тлеющего разряда с электролитными электродами (табл. 1). Исследовано влияние на спектр излучения тока разряда, концентрации и pH раствора, природы первичного плазмообразующего газа. В то же время практически остался без внимания вопрос о механизме формирования наблюдаемых спектров излучения. Так, проблемой является механизм образования в зоне плазмы возбужденных нейтральных атомов щелочных металлов, резонансное излучение которых наблюдается практически во всех экспериментах с растворами их хлоридов. Дело в том, что в растворе имеются лишь положительные ионы соответствующих элементов, которые не могут перейти в зону плазмы ввиду очень высокого тормозящего скачка потенциала у раствора, служащего катодом. В работе [10] была высказана гипотеза о переносе из раствора в зону плазмы под действием ионной бомбардировки раствора молекул хлоридов щелочных металлов (возможно, первоначально в виде контактных ионных пар). Возбуждение этих молекул (ударами ионов) до высоких колебательных состояний приводит к их быстрому переходу на потенциальную кривую ковалентного состояния с последующим распадом на нейтральные атомы.

В то же время резонансное излучение щелочных металлов наблюдается не только в положительном столбе тлеющего разряда, но и тонком слое катодного пятна на поверхности раствора. В работе [4] найдено, что при очень малых токах разряда резонансное излучение щелочных металлов вначале скачком возникает в области катодного пятна и лишь при дальнейшем повышении тока разряда захватывает положительный столб. Отметим также, что если в положительном столбе атомы щелочного металла, образовавшиеся по указанному выше механизму, могут возбуждаться ударами электронов, то в области катодного пятна такая возможность отсутствует ввиду ничтожно малой концентрации электронов. Развивая указанную выше гипотезу, мы предполагаем возможность электронно-колебательного возбуждения молекул хлоридов щелочных металлов с последующей диссоциацией, дающей сразу резонансно-возбужденный атом щелочного металла. При этом ввиду очень быстрого распада колебательно-возбужденных молекул резонансное излучение должно присутствовать практически только на поверхности раствора. Однако наши эксперименты показали, что это не совсем так.

Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Схема ячейки представлена на рисунке. Раствор циркулирует по ячейке со скоростью 6 мл/мин, попадая сначала во внутреннюю часть, а затем, переливаясь через края, во внешний стакан. При этом уровень раствора и расстояние между его поверхностью и анодом в ходе эксперимента не менялись. Катод был изготовлен из тонкой медной проволоки. Анод представлял собой заостренный медный стержень диаметром 2 мм.

Исследовались растворы LiCl, NaCl, KCl с концентрацией 0,1 и 0,5 моль/л. Толщину светящегося слоя у поверхности раствора оценивали с помощью катетометра В-630.

Измеренные нами ранее [10] потоки распыляемых компонентов раствора при учете средней

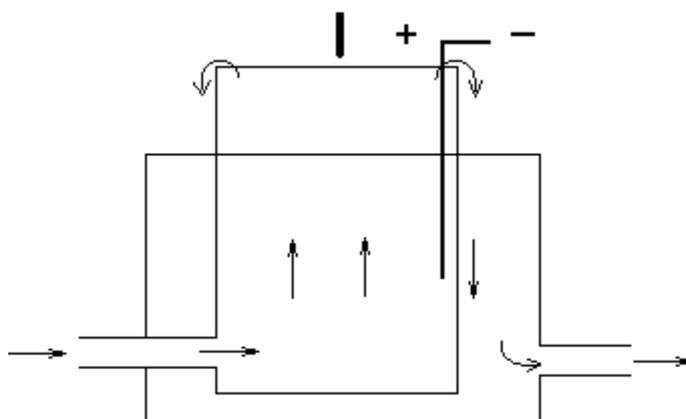
температуры газа в положительном столбе [14] дают возможность найти среднюю линейную скорость распыляемого потока, а отсюда – время прохождения резонансно-возбужденными атомами светящегося катодного слоя. Полученные таким образом результаты приведены в табл. 2.

Таблица 1. Спектры излучения тлеющего разряда с электролитным катодом

Раствор	Плазмообразующий газ	Вид разряда	Линия элемента	Длина волны, нм	Лит.
3н NaCl, анод медный	–	Контактный тлеющий	Na I	589,56	[1]
			Cl II	588,99	
			Cl II	544,34	
			Cl II	542,32	
			Cl II	521,79	
			Cl II	481,95	
			Cl II	479,45	
			Cu II	455,59	
3н HCl, анод платиновый	–	Контактный тлеющий	H	656,28	[1]
			Cl II	656,27	
			Cl II	609,46	
			Cl II	544,34	
			Cl II	542,32	
			H	486,17	
			O II	464,91	
			O II	441,49	
			O II	434,94	
			H	434,05	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	Микропробой внутри электролитного катода	Na	589,5	[2]
			H	656	
1% NaCl	воздух	Тлеющий	Na	588,9	[3]
			N	358	
H <sub>2</sub> O+Na, Ca	воздух	Тлеющий	Na	589	[6-8]
			Ca	422,8	
	H <sub>2</sub> P=10 <sup>5</sup> Па		–	–	
H <sub>2</sub> O+Na, K, Ca, Mg, Cu, Pb	Ar He воздух	Тлеющий	OH	238	[9]
			OH	306,4	
			O II	419	
			O II	442	
			O II	464	
			H <sub>β</sub>	486,3	
			Ca I	422,7	
			Cd I	228,8	
			Cu I	324,7	
			Cu I	327,4	
			K I	766,5	
			K I	769,9	
			Na I	589	
			Mg I	285,3	
			Pb I	217	
Pb I	405,8				

Разумно допустить, что толщина катодного слоя, в пределах которого наблюдается резонансное излучение атомов щелочных металлов, есть расстояние, которое эти атомы проходят с

потоком за время своей жизни. При этом нужно учитывать, что пленение резонансного излучения увеличивает реальное время жизни возбужденных атомов по порядку величины.



Принципиальная схема ячейки тлеющего разряда

Таблица 2. Время прохождения потоком светящегося слоя катодного слоя. Концентрация растворов 0,1 моль/л, ток разряда 25 мА

Раствор	Толщина светящегося слоя, мм	Линейная скорость распыляемого потока, см/с	Время прохождения потоком светящегося слоя $\tau$ , с
LiCl	0,11	269	$4,1 \cdot 10^{-5}$
NaCl	0,12	263	$4,6 \cdot 10^{-5}$
KCl	0,09	313	$2,9 \cdot 10^{-4}$

Для доплеровского уширения спектральной линии связь между эффективным временем жизни возбужденного атома  $\tau$  и его временем жизни при отсутствии самопоглощения  $\tau_p$  согласно [12] имеет вид:

$$\tau = 2k_0 r \tau_p \sqrt{\ln(k_0 r) + C}, \quad (1)$$

где  $k_0$  – коэффициент поглощения излучения в центре линии;  $r$  – путь излучения в поглощающей среде (в данном случае, равный радиусу катодного пятна);  $C$  – постоянная Эйлера, равная 0,577.

Коэффициент поглощения излучения для случая доплеровского уширения равен:

$$k_0 = \frac{2}{\Delta \nu_D} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{m_0 c} \cdot f_v \cdot N_0, \quad (2)$$

где  $\Delta \nu_D$  – ширина спектральной линии;  $e$ ,  $m_0$  – заряд и масса электрона,  $c$  – скорость света;  $f_v$  – сила осциллятора,  $N_0$  – концентрация поглощающих атомов.

В свою очередь для ширины линии с доплеровским контуром имеем [13]:

$$\Delta \nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{\mu}}. \quad (3)$$

Здесь  $\nu_0$  – длина волны излучения;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура, равная в данном случае 1600 К [14];  $\mu$  – атомная масса.

Таблица 3. Степень диссоциации хлоридов щелочных металлов в светящемся катодном слое

Молекула	LiCl	NaCl	KCl
Концентрация атомов в основном состоянии, $\text{см}^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{15}$	$5,5 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{15}$
Степень диссоциации молекул	0,15	0,12	0,04

Используя соотношения (1) – (3), данные табл. 2 и характеристики резонансного излучения атомов щелочных металлов [11], мы рассчитали концентрации невозбужденных поглощающих резонансное излучение атомов в потоке над поверхностью раствора. В то же время, согласно нашим данным [10], доля молекул растворенного вещества в потоке распыления приблизительно пропорциональна их молярной доле в растворе. Это позволяет оценить степень диссоциации молекул хлоридов щелочных металлов в потоке (табл. 3).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 03-03-96465-р2003цчр-а.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сапрыкин В.Д. Некоторые вопросы, связанные с электролизом в присутствии низкотемпературной плазмы // Химия и физика низкотемпературной плазмы. Труды I межвузовской конференции по химии и физике низкотемпературной плазмы. Изд-во Московского университета. 1971. С. 77–80.
2. Sternberg Z.W. // XII Yugoslav. Summer Sch. And Intern. Symp. Phys. Ionized Gases 84, Sibenik, Sept. 3–7, 1984. Contrib. Pap. And Abstr. Inv. Lect. And Progr. Rep.: Belgrad. P. 392–395.
3. Гайсин Ф.М., Гизатуллина Ф.А., Камалов Р.Р. Физика и химия обработки материалов. 1985. № 4. С. 58–64.
4. Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов // ДАН. 1997. Т. 357. № 6. С. 782–786.
5. Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Физико-химические проблемы технологических применений процессов, инициируемых газовым разрядом в растворах // Вестник Харьковского национального университета. Серия химия. Харьков. 1999. № 454. Вып. 4(27). С. 9–22.
6. Cserfalvi T., Mezei P., Apai P. Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water cathode // J. Phys. D. Appl. Phys. V. 26. № 12. 1993. P. 2184–2188.
7. Cserfalvi T., Mezei P. Direct solution analysis by glow discharge: electrolyte-cathode discharge spectrometry // J. Analytical Atomic Spectrometry. 1994. V. 9. P. 345–349.
8. Mezei P., Cserfalvi T., Janossy M. Pressure dependence of the atmospheric electrolyte cathode glow discharge spectrum. // J. Analytical Atomic Spectrometry. 1997. V. 12. № 9. P. 1203-1208.
9. Yang S. Park, Soo H. Ku, Sung H. Houn, Hyo J. Kim, E.H. Piepmeier. Fundamental studies of electrolyte-as-cathode glow discharge atomic emission spectrometry for the determination of trace metals in flowing water // Spectrochimica Acta Part B. V. 53. № 6–8. 1998. P. 1167–1179.
10. Хлюстова А.В. Максимов А.И. Процессы переноса нейтральных и заряженных частиц из раствора в зону плазмы // Электронная обработка материалов. 2003. № 1. С. 44–46.
11. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М., 1986.
12. Смирнов Б.М. Возбужденные атомы. М., 1982.
13. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. Государственное издательство физико-математической литературы М.: Л., 1963.
14. Тумова Ю.В. Физико-химические закономерности инициирования окислительных процессов в растворах электролитов стационарным и скользящими разрядами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Иваново, 1999.

Поступила 23.01.04

## Summary

The resonance radiation of alkali metal atoms is investigated when aqueous solutions of LiCl, NaCl, and KCl are used as cathode in glow discharge system at the atmospheric pressure. It is shown that the resonance radiation appears not only in positive column, but in the cathode region near solution surface also. Excited atoms are formed in gas phase as the result of the dissociation of chloride molecules emitted from the solution by ion bombardment. It is supposed that formation mechanism of resonance excited atoms in cathode region is different from that in positive column. In positive column atoms in basic state are formed by dissociation of vibrating excited chloride molecules. These molecules are transferred from potential curve of ion state to covalent state curve, and then they are excited by electron impact. In cathode region excited atoms are formed in one stage by dissociation of electron-vibration excited molecules. In this case, the length of shining cathode layer is determined by the distance, which resonantly excited atoms are passed during their life time. On the base of this hypothesis the estimation of atom concentration in basic state and dissociation power of chloride molecules in the gas phase was carried out.