

Влияние кислорода на температуру и электронную плотность азотной микроволновой плазмы

О. В. Комин¹, О. В. Пелипасов¹*

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

* e-mail: kominoleg97@mail.ru

Аннотация. Исследовано влияние содержания кислорода в диапазоне 0,1–1,2% в плазмообразующем газе – азоте на характеристики микроволновой плазмы: температуру и электронную плотность. Температура плазмы снижается с 4500 до 4390 К с увеличением содержания O₂, а плотность электронов уменьшается с $1,16 \cdot 10^{14}$ до $0,85 \cdot 10^{14}$ см⁻³.

Ключевые слова: микроволновая плазма, кислород, температура, плотность электронов

Influence of oxygen on temperature and electron density of nitrogen microwave plasma

O. V. Komin¹, O. V. Pelipasov¹*

¹ Institute of Automation and Electrometry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

* e-mail: kominoleg97@mail.ru

Abstract. The influence of the oxygen content in the range of 0,1–1,2% in the plasma-forming gas, nitrogen, on the characteristics of microwave plasma: temperature and electron density has been studied. The plasma temperature decreases from 4500 to 4390 K with increasing O₂ content, and the electron density decreases from $1,16 \cdot 10^{14}$ to $0,85 \cdot 10^{14}$ cm⁻³.

Keywords: microwave plasma, oxygen, temperature, electron density

Введение

Безэлектродные источники плазмы (индуктивно-связанная плазма (ИСП) [1], микроволновая плазма (МП) [2–4]) широко используются для многоэлементного анализа в качестве источников света. Для формирования и поддержания безэлектродной плазмы необходимо в плазменную горелку вводить газ или смеси газов (атомарные H, He, Ar, Xe и т.д. или молекулярные C₂, N₂, O₂, CO и др.), которые определяют энергетические и спектральные параметры плазмы. Обычно МП формируется с использованием азота в таких источниках возбуждения спектров (ИВС) как полость Окамото [6], Хаммера [7] и МІСАР [8]. При этом в [6–8] отмечено, что замена азота воздухом приводит к снижению температуры и электронной плотности плазмы.

В 2018 году был разработан новый ИВС на основе цилиндрического СВЧ-резонатора с волной H₀₁₁ [9]. Азот, необходимый для генерации плазмы в этом источнике, получают с помощью генератора, работающего по методу безнагревной короткоциклового абсорбции (PSA – Pressure Swing Adsorption) [10]. Получаемый таким методом азот содержит в качестве остаточной примеси кислород

в диапазоне 0,001–5 %, при этом содержание O_2 может быть изменено путем варьирования параметров генератора азота [11]. Отметим, что изучение аналитических характеристик разработанного ИВС при различном содержании O_2 до настоящего момента не проводилось.

Целью данной работы является изучение влияния содержания O_2 в плазмообразующем газе на температуру и электронную плотность плазмы.

Методы и материалы

Изучение влияния содержания O_2 проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре на основе азотной МП, состоящем из разработанного ИВС с цилиндрическим СВЧ-резонатором и оптического спектрометра высокого разрешения [9]. Подводимая к плазме мощность составляла 1,5 кВт, расход внешнего газа – 10 л/мин, расход промежуточного газа – 0,5 л/мин, расход газа через распылитель – 0,4 л/мин. Излучение из центра аксиально наблюдаемой плазмы проецировалось кварцевой линзой (фокусное расстояние 83 мм) на входную щель спектрометра, разрешение которого составляет ~10 пм в диапазоне 190–350 нм и ~30 пм в диапазоне 350–780 нм (модель «Гранд-2», ВМК-Оптоэлектроника, Россия).

Азот получали при помощи генератора азота, работающего по методу PSA [10]. В качестве анализируемого раствора использовали многоэлементный раствор (Скат, Россия) МЭС1 (Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, K, P – 50 мг/л, Li – 10 мг/л), который разбавляли водой до концентрации 10 мг/л (Li – 2 мг/л).

Расчет температуры плазмы проводили по методу Больцмана с использованием атомных линий железа, а электронная плотность рассчитывалась при помощи уравнения Саха [12].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана зависимость температуры МП от содержания O_2 . Как видно из полученной зависимости, увеличение уровня O_2 в плазмообразующем газе с 0,1 до 1,2% приводит к снижению температуры МП с 4500 до 4390 К. В ряде работ по ИСП, также включающих и моделирование аргон-кислородной ИСП [5, 13], предполагается, что увеличение температуры плазмы обусловлено большей теплоемкостью кислорода (0,92 кДж/кг·К) по сравнению с аргоном (0,52 кДж/кг·К). В азотно-кислородной плазме теплоемкость составляет 0,92 кДж/кг·К и 1,04 кДж/кг·К для O_2 и N_2 , соответственно, что, вероятно, и объясняет наблюдаемое снижение температуры МП.

Стоит отметить тот факт, что моделирование аргон-кислородной ИСП показало, что увеличение содержания O_2 до 100% приводит к снижению температуры плазмы. Однако экспериментальные данные противоречат этому, демонстрируя рост температуры при уровне O_2 от 0 до 10 %, а при дальнейшем добавлении O_2 , вплоть до 100%, температура падает [13]. Расхождение между экспериментальными данными и моделированием частично связано с отсутствием локального термодинамического равновесия (ЛТР) в реальной плазме. МП также

может отклоняться от ЛТР. Именно поэтому, в дальнейшем необходимо исследовать поведение температуры плазмы в диапазоне содержания O_2 до 100%. Кроме того, моделирование азотно-кислородной МП помогло бы понять причины изменения параметров плазмы при добавлении O_2 .

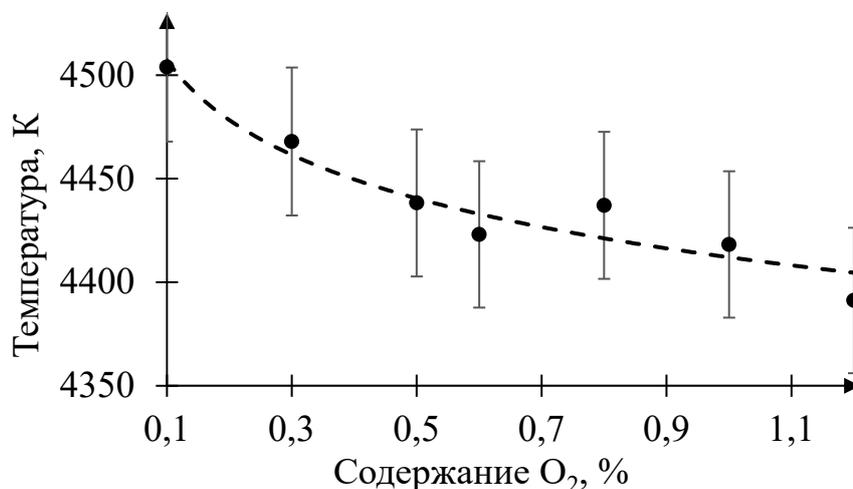


Рис. 1. Зависимость температуры МП от содержания O_2 , рассчитанной по атомным линиям железа

Из уравнения Саха [12] следует, снижение температуры приводит к сдвигу ионизационного равновесия в сторону образования атомов. Следовательно, интенсивность излучения атомных линий должна увеличиваться, а интенсивность излучения ионных линий должна уменьшаться.

Полученные значения температуры также использовали для расчета электронной плотности по уравнению Саха. При содержании O_2 0,1 % плотность электронов составила $1,16 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2). Эти результаты сопоставимы с ранее опубликованными данными для других МП [14, 15].

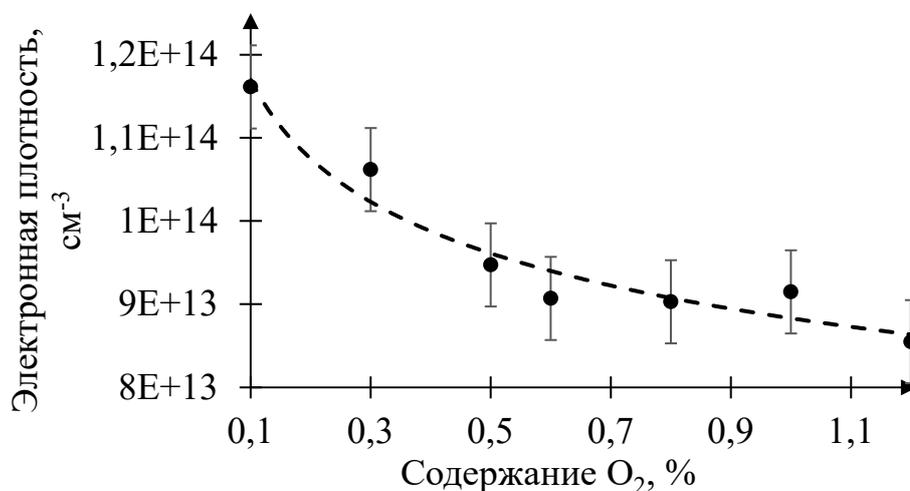


Рис. 2. Зависимость электронной плотности от содержания O_2 для полученной МП

При увеличении уровня O_2 электронная плотность снижается до $8.5 \cdot 10^{13}$ и, учитывая, что температура также снижается (рис. 1), можно предположить, что основной причиной влияния O_2 является изменение температурных характеристик плазмы (теплоемкость, теплопроводность и др.). В противном случае электронная плотность возрастала бы при добавлении O_2 . Такое поведение характерно для матричных влияний, когда добавление в плазму элементов с малой энергией ионизации приводит к резкому росту числа электронов. В свою очередь, это приводит к уменьшению кинетической энергии электронов и, следовательно, к уменьшению температуры плазмы [16].

Заключение

Исследовано влияние содержания O_2 в диапазоне 0,1–1,2 % в плазмообразующем газе на температуру и электронную плотность микроволновой плазмы. Увеличение содержания O_2 с 0,1 до 1,2 % приводит к снижению температуры с 4500 до 4390 К и к снижению электронной плотности с $1,16 \cdot 10^{14}$ до $8,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Причины влияния O_2 довольно сложно определить ввиду одновременного возникновения различных явлений. На основании результатов определения температуры плазмы и электронной плотности был сделан вывод, что влияние O_2 в первую очередь связано с изменением температурных характеристик плазмы.

В дальнейшем планируется исследовать параметры плазмы при содержании O_2 до 100%. Также большой интерес представляет влияние содержания O_2 на матричные эффекты в азотной МП.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. S. Ghosh, Asian J. Pharm. Ana., 2013, 3, 24–33.
2. D. A. Goncalves, T. McSweeney, and G. L. Donati, 2016, 31, 1–31.
3. Y. Okamoto, Anal. Sci., 1991, 7, 283–288.
4. K. M. Thaler, A. J. Schwartz, C. Haisch, R. Niessner, and G. M. Hieftje, Talanta, 2018, 180, 25–31.
5. Ishii and A. Montaser, J. Anal. At. Spectrom., 1990, 5, 57–60.
6. Z. Zhang and K. Wagatsuma, J. Anal. At. Spectrom., 2002, 17, 699–703.
7. M. R. Hammer, Spectrochim. Acta – Part B At. Spectrosc., 2008, 63, 456–464.
8. H. Wiltsche and M. Wolfgang, J. Anal. At. Spectrom., 2020, 35, 2369–2377.
9. O. V. Pelipasov, Anal. Control, 2019, 23, 24–34.
10. S. Ivanova and R. Lewis, Chem. Eng. Prog., 2012, 108, 38–42.
11. Schulte-Schulze-Berndt and K. Krabiell, Gas Sep. Purif., 1993, 7, 253–257.
12. V. Lochte-Holtgreven, Methods of plasma research. Spectroscopy, lasers, probes., Mir. Moscow, 1971.
13. N. Chalyavi, P. S. Doidge, R. J. S. Morrison, and G. B. Partridge, J. Anal. At. Spectrom., 2017, 32, 1988–2002.
14. A. J. Schwartz, J. Anal. At. Spectrom., 2016, 31, 440–449.
15. O. V. Pelipasov and E. V. Polyakova, J. Anal. At. Spectrom., 2020, 35, 1389–1394.
16. E. V. Polyakova, Y. N. Nomerotskaya, and A. I. Saprykin, J. Anal. Chem., 2020, 75, 474–478.