

*А. С. Ельчин<sup>1,2\*</sup>, О. В. Комин<sup>1</sup>, О. В. Пелипасов<sup>1,3</sup>*

## **Исследование влияния добавления аргона на параметры азотной микроволновой плазмы**

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Российская Федерация

<sup>2</sup>Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

<sup>3</sup>ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия, г. Новосибирск, Российская Федерация  
\*e-mail: aelch1n@mail.ru

**Аннотация.** В статье приводятся результаты исследования влияния добавления аргона во все потоки трехщелевой кварцевой горелки на параметры азотной микроволновой плазмы. Добавление аргона во все потоки положительно сказывается на аналитических характеристиках микроволновой плазмы при решении определенных задач по обнаружению элементов с высокой энергией возбуждения.

**Ключевые слова:** микроволновая плазма, температура плазмы, аргон

*A. S. Elchin<sup>1,2\*</sup>, O. V. Komin<sup>1</sup>, O. V. Pelipasov<sup>1,3</sup>*

## **Investigation of The Effect of Argon Addition on the Parameters of Nitrogen Microwave Plasma**

<sup>1</sup>Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russian Federation

<sup>2</sup>Institute of Automation and Electrometry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

<sup>3</sup>“VMK-Optoelectronika” LLC, Novosibirsk, Russian Federation  
\*e-mail: aelch1n@mail.ru

**Abstract.** The article presents the results of a study of the effect of the addition of argon to all flows of a three-slit quartz torch on the parameters of nitrogen microwave plasma. The addition of argon to all flows has a positive effect on the analytical characteristics of microwave plasma for solving certain tasks of detecting elements with high energy of excitation.

**Keywords:** microwave plasma, plasma temperature, argon

### ***Введение***

Для элементного анализа неорганических растворов широкое распространение получили атомно-эмиссионные спектрометры с аргоновой индуктивно-связанной плазмой (ИСП), благодаря совокупности уникальных аналитических характеристик (предел обнаружения около 0,1 мкг/л, низкие матричные влияния, высокая производительность, точность и воспроизводимость анализа). Существует класс задач, где требования к аналитическим характеристикам спектрометров не такие высокие, а на первое место выходит использование доступного плазмообразующего газа. Для решения таких задач были разработаны спектрометры с микроволновой плазмой (МП), в которых рабочим газом является азот,

получаемый из воздуха с помощью генератора азота мембранного типа или PSA (безнагревная короткоцикловая абсорбция) прямо на месте анализа [1]. Полученные аналитические характеристики спектрометров с МП несколько хуже, чем характеристики спектрометров с индуктивно-связанной плазмой из-за более низкой температуры плазмы (5000 против 10000 в ИСП). Поджиг плазмы в таких спектрометрах осуществляется с помощью кратковременно вводимого в горелку аргона. Поскольку аргон, в отличие от азота, является атомарным газом с низким потенциалом ионизации, интересно изучить влияние добавления аргона в плазмообразующий газ.

В работе [2] авторами было исследовано влияние аргона, добавляемого в микроволновую плазму атмосферного давления (МІСАР). Наличие аргона во внешнем газовом потоке привело к усилению интенсивности линий до 60% для атомов и ионов с энергией возбуждения более 6 эВ. Более того, пределы обнаружения, определенные с использованием смеси аргона с азотом, показали двукратное улучшение для спектральных линий Na(I) 588,995 нм, Na(I) 589,592 нм, Ni(II) 231,604 нм, Sb(I) 206,833 нм и Sb(I) 217,581 нм. В работе [3] изучалось преимущество добавления азота в поток распылителя аргоновой ИСП. Авторами было замечено увеличение соотношения линий Mg(II)280,27 / Mg(I)285,21, которое они использовали в качестве диагностического инструмента устойчивости плазмы [4], также было замечено, что сигналы излучения ионных спектральных линий больше подвержены влиянию азота, чем сигналы атомных спектральных линий.

Целью работы является исследование влияния добавления аргона во внешний поток, промежуточный поток и поток распылителя на параметры азотной микроволновой плазмы атмосферного давления, создаваемой в СВЧ резонаторе.

### *Методы и материалы*

Для получения плазмы использовали источник возбуждения спектров с азотной МП [5]. Рабочие параметры источника приведены в табл. 1.

*Таблица 1*

Параметры источника возбуждения спектров

Мощность, Вт	1200
Поток газа азот, л/мин	
-внешний	11
-промежуточный	0,5
-распылителя	0,5
Расход пробы мл/мин	1,5

Экспериментальная схема установки для добавления аргона в потоки газа горелки представлена на рис. 1. Аргон подмешивается к азоту отдельно в каждом из потоков газа. Изменение скорости потока азота производится компьютером с помощью пропорционального клапана и измерителя потока. Аргон добавляли и регулировали его количество вручную с помощью ротаметров.

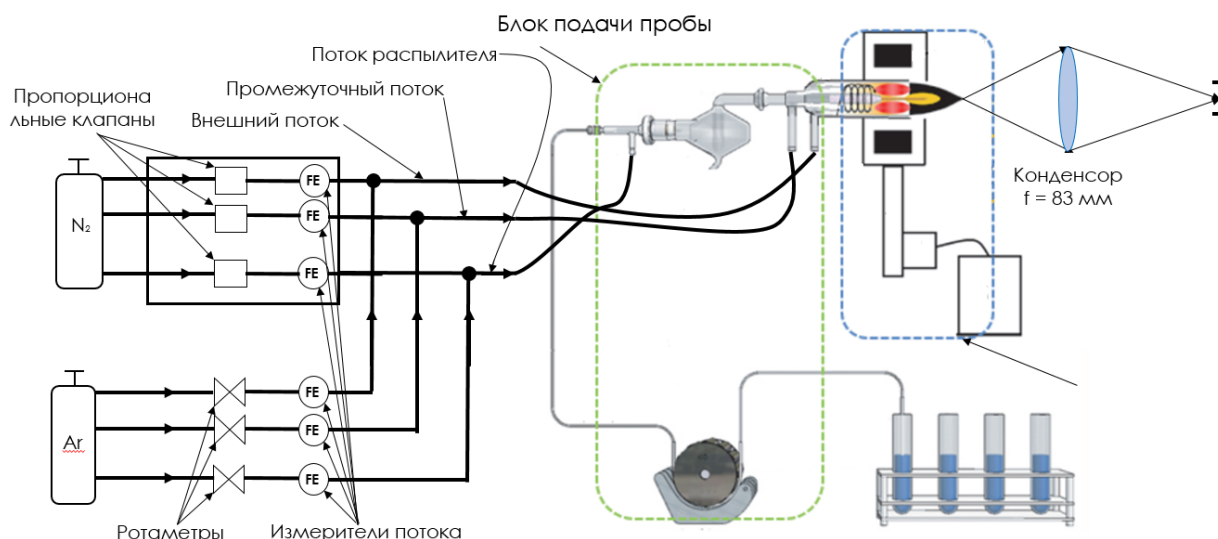


Рис.1. Схема установки

В качестве анализируемого раствора использовали смесь растворов МЭС-1 и МЭС-2 (Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, Li, K, P, B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si, Ti) с концентрацией элементов 10 ppm, которая готовилась из головных растворов с концентрацией 50 ppm, путем разбавления дистиллированной водой.

Излучение от МП фокусировалось с помощью ахромата с  $f = 83$  мм на входную щель спектрометра «Колибри-2» со спектральным диапазоном 190–360 нм (разрешение 0,1 нм) [6].

В виду того, что интенсивности линий с близкими энергиями возбуждения изменяются практически одинаково, линии были разбиты на две группы. Первая группа состоит из атомных линий с энергиями от 3 до 6 эВ. Вторая группа состоит из ионных линий с энергиями от 10 до 13 эВ. Интенсивности линий, входящих в одну группу, были приведены к интенсивностям для чисто азотной плазмы и усреднены. Суммарная энергия для анализируемых линий, представлена в табл. 2.

Для измерения температуры МП применялся метод Орнштейна с использованием атомных линий железа. Измерив относительные интенсивности двух спектральных линий и зная вероятность перехода или силу осциллятора, можно определить температуру [7]:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{g_2}{g_1} \frac{f_2}{f_1} \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_e}\right), \quad (1)$$

где  $I$  – измеренная интенсивность спектральной линии;  $g$  – статистический вес уровня;  $f$  – сила осциллятора;  $\omega$  – частота перехода;  $\Delta E$  – разность энергий возбуждения исследуемых линий;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T_e$  – температура электронов.

## Исследуемые спектральные линии и их суммарная энергия

Спектральная линия	Суммарная энергия, эВ	Спектральная линия	Суммарная энергия, эВ
Ni (I) 361.939	3,4	Co (I) 240.725	5,2
Cr (I) 360.532	3,4	Cd (I) 228.802	5,4
Cr (I) 359.348	3,5	Zn (I) 213.857	5,8
Cr (I) 357.868	3,5	Ti (II) 337.280	10,5
Ni (I) 352.454	3,5	Ti (II) 334.941	10,5
Cu (I) 327.395	3,8	V (II) 310.229	10,8
Cu (I) 324.753	3,8	V (II) 292.401	11,0
Al (I) 308.215	4,0	Cr (II) 284.325	11,1
Bi (I) 306.772	4,0	Cr (II) 283.563	11,1
Ni (I) 305.082	4,1	Mg (II) 280.270	12,0
In (I) 303.935	4,1	Mg (II) 279.553	12,0
Cr (I) 302.157	4,1	Mn (II) 260.568	12,2
Ga (I) 294.364	4,2	Mn (II) 259.372	12,2
Mg (I) 285.213	4,3	Mn (II) 257.611	12,2
P (I) 253.560	4,9	Fe (II) 259.939	12,6
Co (I) 242.493	5,1	Fe (II) 238.204	13,0

Для контроля отклонения модели плазмы от частичного локального термодинамического равновесия (ЧЛТР) строили график зависимости  $\log(\Lambda^3 / gf)$  от  $E$ , где  $\lambda$  – длина волны спектральной линии;  $E$  – энергия возбуждения. Наклон этого графика определяет отношение  $-1/k_B T$ .

Концентрацию электронов в МП в состоянии ЧЛТР определяли по полученным значениям температуры, воспользовавшись уравнением Саха [8]:

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} n_e = \frac{2}{\Lambda^3} \frac{U_{i+1}}{U_i} \exp\left(-\frac{(\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i)}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где  $n_e$  – концентрация электронов;  $n_i$  – концентрация атомов в  $i$ -й степени ионизации;  $i$  – число недостающих электронов;  $\Lambda$  – длина волны де Бройля для электрона;  $\varepsilon_i$  – энергия, необходимая для удаления электронов из нейтрального атома;  $U_i$  – статистическая сумма;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

Еще одним исследуемым параметром является отношение линий  $\text{Mg(II)}_{280,27} / \text{Mg(I)}_{285,21}$ , которое часто используется для оценки устойчивости МП к матричному эффекту [4].

### Результаты и обсуждение

В первую очередь исследовалось влияние добавления аргона во внешний поток газа в горелке на интенсивности линий (рис. 2). Зависимости ограничены содержанием аргона в 70%, поскольку при больших содержаниях плазма значительно расширяется, разрушая кварцевую горелку.

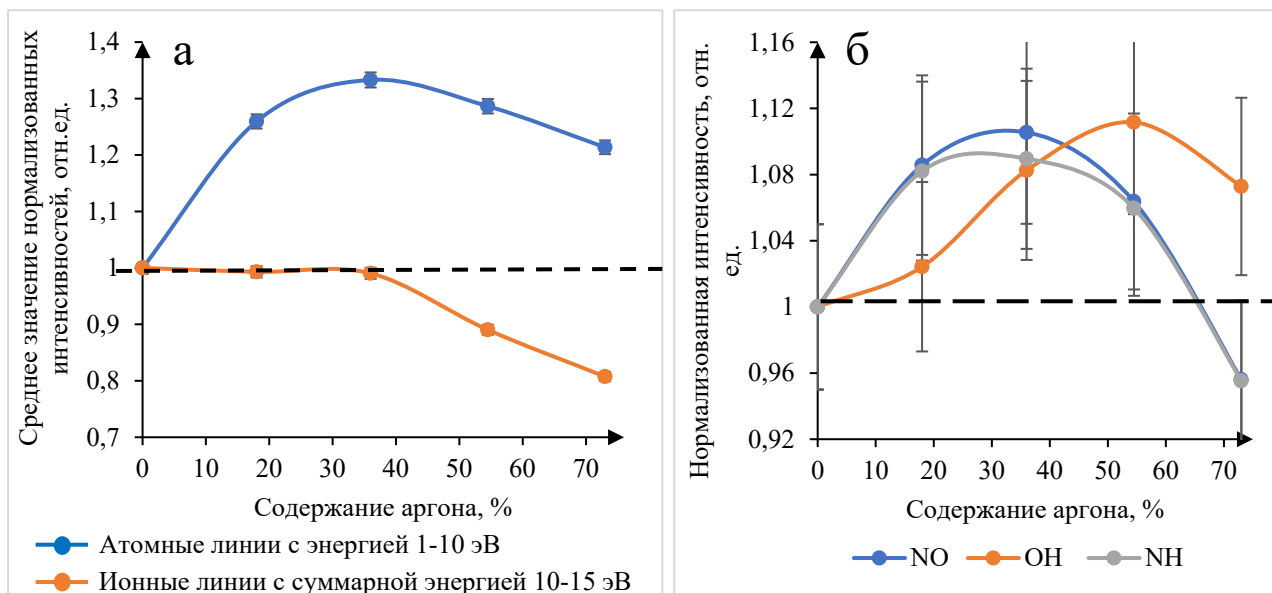


Рис.2. Зависимость: а) средних значений нормализованной интенсивности спектральных линий от содержания аргона во внешнем потоке; б) нормализованной интенсивности от содержания аргона во внешнем потоке для молекулярных полос NO, OH, NH

Из рис. 2 видно, что интенсивности молекулярных полос меняются незначительно, при этом интенсивности ионных линий возрастают на 30 %. Причиной такого поведения является изменение механизмов возбуждения в плазме. Одним из таких механизмов является Пеннинг-ионизация, при которой возбуждение частиц происходит посредством столкновения их с аргоном, находящимся на метастабильном уровне 11,55 эВ, что сопоставимо с суммарной энергией возбуждения ионов. В результате смещается атомно-ионное равновесие в плазме, увеличивающее число ионов и уменьшающее число атомов.

Добавление аргона в промежуточный поток приводит к изменениям интенсивностей, схожим со внешним потоком (рис. 3). Однако, рост интенсивностей ионных линий меньше и составляет 10% при содержании аргона 40%. Это связано с величинами потока (внешний поток – 11 л/мин, промежуточный поток – 0,5 л/мин) и с их разным вкладом в образование плазмы.

Присутствие аргона в потоке газа распылителя помимо изменения механизмов возбуждения частиц в связи с наличием метастабильного уровня влияет и на количество энергии, поступающей на возбуждение частиц. Аргон является одноатомным газом, из-за чего отсутствуют затраты энергии на диссоциацию (9,8 эВ), как в случае с азотом. Вместо этого происходит рост спектральных линий на 36 и 59% для ионных и атомных линий соответственно (рис. 4 а), а также рост интенсивностей молекул OH и NH (рис. 4 б).

Зависимости температуры и концентрации электронов от содержания аргона показывают, что добавление аргона незначительно влияет на эти параметры при учете погрешностей методов их расчета (рис. 5 а и б). Это доказывает, что

одним из основных механизмов влияния аргона является возбуждение атомов и ионов через метастабильный уровень, меняющий соотношение процессов возбуждения частиц в плазме.

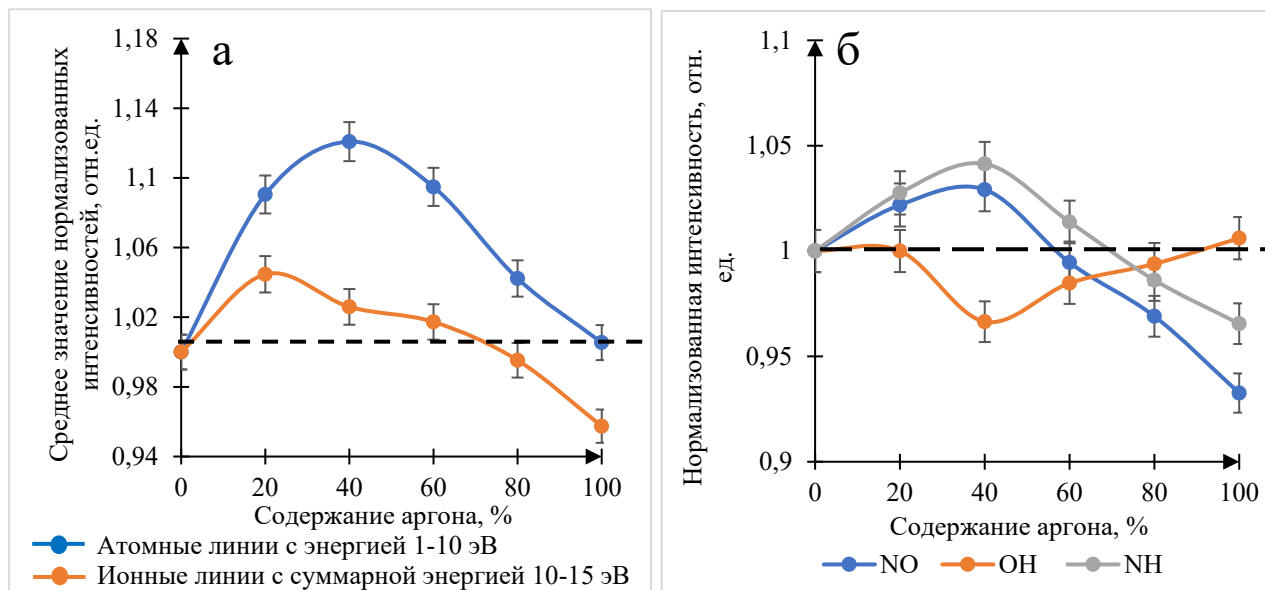


Рис.3. Зависимость: а) средних значений нормализованной интенсивности спектральных линий от содержания аргона в промежуточном потоке; б) нормализованной интенсивности от содержания аргона в промежуточном потоке для молекулярных полос NO, OH, NH

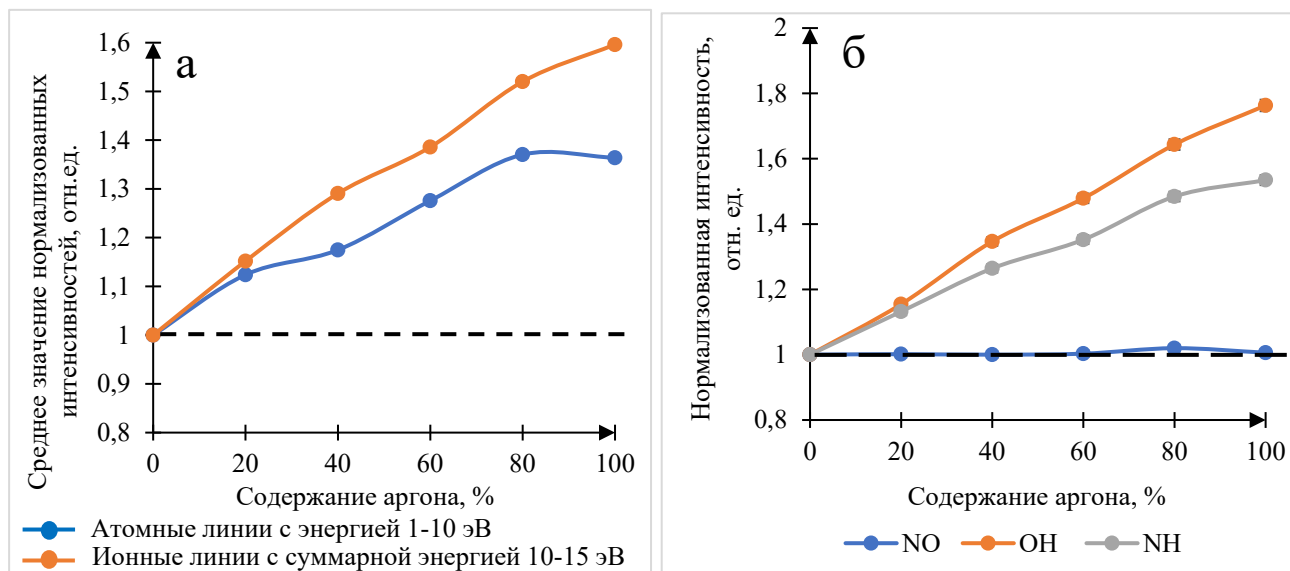


Рис.4. Зависимость: а) средних значений нормализованной интенсивности спектральных линий от содержания аргона в потоке распылителя; б) нормализованной интенсивности от содержания аргона в потоке распылителя для молекулярных полос NO, OH, NH.

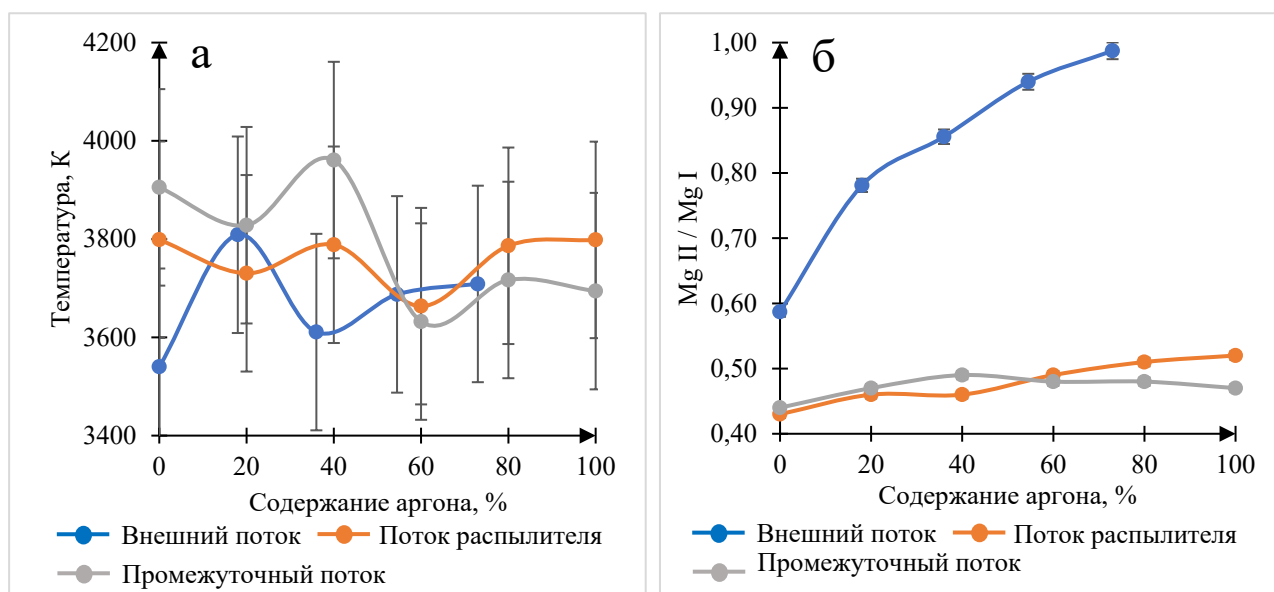


Рис.5. Зависимость: а) температуры плазмы от содержания аргона во всех потоках; б) отношения линий Mg(II)280,27 / Mg(I)285,21 от содержания аргона во всех потоках

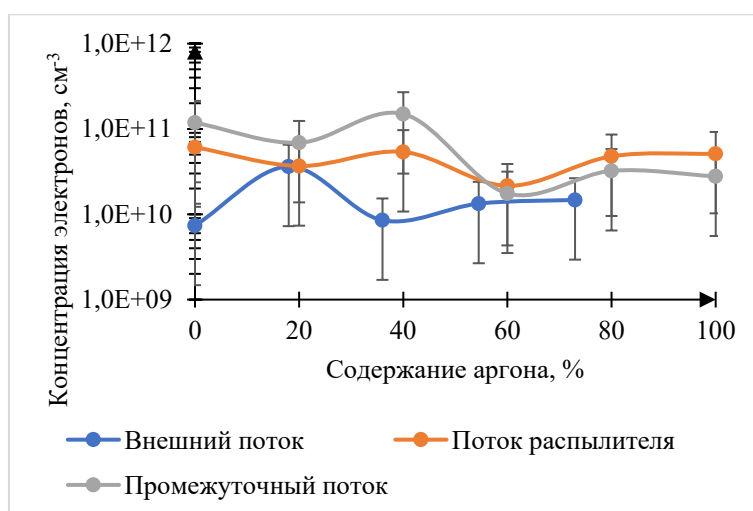


Рис.6. Зависимость концентрации электронов от содержания аргона во всех потоках

Смещение атомно-ионного равновесия подтверждает также отношение линий Mg(II)<sub>280,27</sub> / Mg(I)<sub>285,21</sub> (рис. 5 б) [4]. Добавление аргона во внешний поток привело к росту отношения в 1,6 раза, в промежуточный поток – в 1,1 раза, а в поток распылителя – в 1,2 раза.

### Заключение

Полученные в результате эксперимента зависимости средних значений интенсивности спектральных линий от содержания аргона во внешнем потоке МП показывают, что интенсивности молекулярных полос меняются незначительно, при этом интенсивности ионных линий возрастают до 1,3 раза. Добавление ар-

гона в промежуточный поток приводит к росту интенсивностей ионных линий на 10% при содержании аргона 40%. Рост интенсивности линий при добавлении аргона в поток распылителя составляет 36 и 59% для ионных и атомных линий соответственно. На температуру и концентрацию электронов добавление аргона влияет незначительно. Температура плазмы составляет 3500–3800 К, концентрация электронов  $1 \cdot 10^9 - 1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ , а отношение линий  $\text{Mg(II)}_{280,27} / \text{Mg(I)}_{285,21}$  показало смещение атомно-ионного равновесия в сторону образования ионов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н. Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой. Издательство Новосибирского государственного технического университета, 2021. – 189 с.
2. Helmar Wiltsche, Matthias Wolfgang and Franz Hallwirth. Effects of argon on the analytical properties of a microwave-sustained, inductively coupled, atmospheric-pressure plasma. Royal society of Chemistry, 2022.
3. Yoseif Makonnen, Diane Beauchemin. An argon-nitrogen-hydrogen mixed-gas plasma as a robust ionization source for inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochimica Acta Part B, 2014.
4. Guilherme Luiz Scheffler, Dirce Pozebon. Advantages and effects of nitrogen doping into the central channel of plasma in axially viewed-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Analytica Chimica Acta, 2013.
5. Пелипасов О.В. Исследование и разработка источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов. 2020. – 23 с.
6. Зарубин И.А. Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе. XV Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», 2016.
7. Очкин. В. Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. – М. : Физматлит, 2006. – 472 с.
8. Лохте-Хольтгрёвен В. Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды. – Москва: Мир, 1971. – 552 с.

© А. С. Ельчин, О. В. Комин, О. В. Пелипасов, 2023