

## ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В ПЛАЗМЕ ДУГИ ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМАТРОНА

Е.А. Тагильцева<sup>1)</sup>, А.П. Тагильцев<sup>2)</sup>, Б.К. Зуев<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
119991, г. Москва, ул. Косыгина 19

<sup>2)</sup> Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
редкометаллической промышленности "ГИРЕДМЕТ"  
119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., 5.

В предположении о наличии в плазме двухструйного дугового плазматрона локального термодинамического равновесия (ЛТР) экспериментально определена концентрация электронов по относительной интенсивности ионной и атомной линий элементов с высоким потенциалом ионизации и уравнению Саха. Получены значения электронной концентрации  $1 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$ . Показано, что объяснить наблюдаемые экспериментальные закономерности поведения ионных и атомных линий в аргоновой плазме двухструйного плазматрона можно только невыполнением ЛТР и высокой степенью ионизации элементов производимую метастабильными атомами аргона.

**Ключевые слова:** плазма, аргон, плазматрон, уравнение Саха.

### Введение

Проблема определения элементного состава вещества была, есть и, наверное, всегда будет актуальной. Эта задача решается при поисках полезных ископаемых в геологии, при переработке минерального сырья в горнодобывающей промышленности и на различных предприятиях химического и металлургического профиля. Охрана окружающей среды требует получения информации о нахождении в природных объектах и промышленных продуктах присутствия вредных для нас веществ, прежде всего тяжелых металлов.

Среди различных физических и химических методов контроля состава вещества особое место занимает атомно-эмиссионный спектральный анализ, позволяющий одновременно определять широкий круг элементов с необходимой чувствительностью, точностью и правильностью.

### Источник возбуждения спектров

Основным звеном атомно-эмиссионного метода анализа является источник возбуждения спектров. До сих пор в аналитических лабораториях используются традиционные пламя, дуга, искра. Последние десятилетия широкое распространение получили плазматроны, особенно плазматроны индуктивно-связанной плазмы. Единственным, пожалуй, ограничением этого источника возбуждения спектров является необходимость перевода анализируемой пробы в раствор.

Двухструйный дуговой плазматрон, предложенный Энгельштом [1] и доработанный Тагильцевым [2] используется в качестве источника возбуждения спектров порошковых проб и растворов. Кроме низких пределов обнаружения к неоспоримым достоинствам этого плазматрона относят ослабленное влияние элементного и минералогического состава проб на результаты анализа, которое отмечают многие авторы [3,4,5]. Этот факт теперь не вызывает сомнения, но должного объяснения в работах пока не было.

### Постановка задачи

Температура и электронная концентрация в плазме источника возбуждения спектров определяют величину интенсивности аналитической линии, по которой опреде-



ляется содержание элемента в пробе. Практика показывает, что основной причиной влияния валового состава проб на результаты анализа – это присутствие в анализируемых пробах легкоионизируемых элементов, являющихся поставщиками электронов.

В работах [6,7] исследовалась зависимость интенсивности аналитических линий от присутствия в пробах легкоионизируемой примеси при возбуждении спектров в двухструйном плазматроне. Показано, что интенсивность ионных линий практически не зависит от присутствия в исследуемых пробах 25% NaCl. Интенсивность атомных линий возрастает с уменьшением потенциала ионизации определяемого элемента.

В работе [8,9] приводятся результаты измерения локальных температур в потоке плазмы двухструйного дугового плазматрона. Показано, что в месте слияния струй плазмы температура 8000 К и убывает плавно по потоку. Введение в плазму больших количеств легкоионизируемой примеси (Na 25%) приводит к незначительному снижению температуры ~700°K только в месте слияния струй. Далее по потоку температура плазмы практически не реагирует на вводимую легкоионизируемую примесь.

Только постоянством температуры, очевидно, невозможно объяснить отсутствие влияния легкоионизируемой примеси, являющейся поставщиком электронов, на интенсивность ионных линий определяемых элементов.

Необходима информация о концентрации электронов в плазме двухструйного дугового плазматрона. Поэтому поставлена задача – экспериментально оценить электронную концентрацию в плазме двухструйного плазматрона при введении разных по валовому составу проб.

#### Рабочая формула

Известно, интенсивность спектральных линий определяется выражением

$$I = h\nu_{qp} n_q A_{qp} \quad (1)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu_{qp}$  – частота перехода с возбужденного уровня  $q$  на  $p$ -уровень,  $A_{qp}$  – вероятность этого перехода,  $n_q$  – концентрация атомов в возбужденном  $q$ -состоянии.

Концентрация атомов в возбужденных состояниях описывается формулой Больцмана.

$$n_q = n_{s(0)} \left( \frac{g_q}{Z} \right) \exp\left(-\frac{E_q}{kT}\right) \quad (2)$$

здесь  $n_{s(0)}$  – концентрация нейтральных атомов (или ионов) данного элемента во всех возможных энергетических состояниях,  $E_q$  – энергия возбужденного состояния  $q$ ,  $g_q$  – статистический вес состояния  $q$ ,  $Z$  – сумма по состояниям,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Если энергию  $E_q$  выразить в электронвольтах, то выражение (2) можно записать в удобной для расчетов форме

$$n_q = n_{s(0)} \left( \frac{g_q}{Z} \right) \cdot 10^{\frac{2040}{T} E_q} \quad (3)$$

где  $E_q$  – энергия уровня  $q$  в электронвольтах.

Сумма по состояниям  $Z$  определяется системой энергетических уровней атома (иона) и зависит от температуры плазмы

$$Z_{s(0)} = \sum_{q=0}^J g_q \exp\left(-\frac{E_q}{kT}\right) \quad (4)$$

где  $g_q$  – статистический вес состояний атома (или иона) с энергией  $E_q$

В работе [10] показана возможность аппроксимировать зависимость  $Z$  от  $T$  в форме

$$Z = Z \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (5)$$



где  $Z$  и  $E$  – постоянные, характерные для атома (иона) данного элемента.

Если  $E$  выразить в электронвольтах и обозначить через  $\xi$ , то

$$Z = Z \cdot 10^{\frac{5040}{T}} \quad (6)$$

Подставив полученные выражения для  $Z$  в формулу (3), получим

$$n_x = n_{a(0)} \frac{Z_2}{Z} \cdot 10^{\frac{5040}{T}(\xi_1 - \xi)} \quad (7)$$

При условии полной диссоциации молекул, концентрации атомов и ионов элемента зависят от степени ионизации  $x$  и связаны с общей концентрацией  $n$  его в пробе следующими соотношениями.

$$n_a = (1-x) \cdot n \quad (8)$$

$$n_i = x \cdot n \quad (9)$$

$$x = \frac{n_i}{n_a + n_i}$$

С учетом (8) и (9) получим выражения для интенсивности атомной и ионной линии

$$I_a = h\nu_a \frac{A_{ul}^{(a)}}{Z_2} (1-x) \cdot n \cdot 10^{\frac{5040}{T} \xi_1} \quad (10)$$

$$I_i = h\nu_i \frac{A_{ul}^{(i)}}{Z_1} x \cdot n \cdot 10^{\frac{5040}{T} \xi_1} \quad (11)$$

Степень ионизации  $x$  элемента определяется равновесием между концентрацией его нейтральных атомов  $n_a$ , ионов  $n_i$  и электронов  $n_e$  в плазме.

$$n_a \rightleftharpoons n_i + n_e$$

Константа ионизационного равновесия описывается известным соотношением Саха.

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = S_n(T) = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{2g_i}{g_a} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (12)$$

При подстановке численных значений и с учетом (6), выражение для степени ионизации принимает вид

$$\frac{x}{1-x} = \frac{S_n(T)}{n_e} = 4,83 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n_e} \cdot T^{3/2} \cdot 10^{\frac{5040}{T} \xi_1} \quad (13),$$

где  $\bar{U}_i$  – кажущийся потенциал ионизации.

Из уравнения (13) следует, что степень ионизации  $x$  атомов увеличивается с повышением температуры плазмы и уменьшается при увеличении электронной концентрации  $n_e$ .

Эффективные значения электронной концентрации могут быть получены на основании измерения относительной интенсивности ионной и атомной линий элемента, для которого известны атомные константы и который не влияет на измеряемые параметры плазмы –  $T$  и  $n_e$ . Из выражений (10) и (11) следует

$$\lg \frac{I_i}{I_a} = \lg \frac{x}{1-x} + \lg \frac{(A_{ul}^{(i)})}{(A_{ul}^{(a)})} + \frac{5040}{T} (E_a - E_i) - \lg \frac{Z_1}{Z_2} \quad (14)$$

Отношение  $\frac{x}{1-x}$  связано с  $n_e$  формулой (13). После соответствующей подстановки и преобразований получим

$$\lg n_e = -\lg \frac{I_i}{I_a} + \lg \frac{A_{ul}^{(i)} Z_2 Z_1}{A_{ul}^{(a)} Z_1 Z_2} - \frac{5040}{T} (U_i - E_{II} - E_i) + \frac{3}{2} \lg T + 15,684 \quad (15)$$

Уравнение (15) было использовано нами для вычисления концентрации электронов по измеренным отношениям интенсивностей ионной и атомной линий нескольких элементов в образцах разного валового состава. Атомные константы взяты из работ



[10,11]. Данные по температуре плазмы в аналитической зоне двухструйного плазматрона взяты из работы [9].

#### Экспериментальная установка

Работа выполнялась на эмиссионном спектрометре, состоящем из двухструйного дугового плазматрона с длинным секционированным соплом в каждой головке [2], дифракционного спектрографа ДФС-8-3 с решеткой 1800 штр/мм, обратная линейная дисперсия – 2А/мм, фотоэлектронной кассеты на линейных ПЗС и производства и программным обеспечением фирмы ООО «МОПС» (г. Троицк Мос. обл.). Подача анализируемой порошковой пробы в плазму плазматрона осуществлялась с помощью устройства ввода порошка [12], в котором диспергирование пробы происходит высокочастотным искровым разрядом между коаксиальной парой электродов и затем транспортирующим газом азровзвесь по трубке подается между струями плазмы соосно основному потоку.

#### Режим работы плазматрона

Рабочий ток – 90А, угол между струями плазмы – 60°, расход пробы 10мг/с, экспозиция 10с. Расход защитного и плазмообразующего газа (Ar) – 4л/мин. Расход транспортирующего пробу газа – 1л/мин.

На щель спектрографа с помощью одно линзовой системы (F150) проектировалась аналитическая зона плазмы – 30мм от среза сопел плазматрона.

#### Результаты

В табл. представлены длины волн, используемых пар линий, вероятности переходов и статистические веса возбужденных состояний, потенциалы возбуждения атомной и ионной линии, потенциал ионизации элемента, результат определения электронной концентрации и состав образца, вводимого в плазму плазматрона. Температура плазмы в аналитической зоне принята согласно [9] равной 7000К.

Таблица

элемент	$\lambda II$ , нм	$\lambda I$ , нм	$A_{gi}$	$A_{gk}$	$U_{ij}$ , эВ	$U_{ik}$ , эВ	$U_{il}$ , эВ	$n_e$	образец
Be	313,107	234,861	2,3	16,4	3,96	5,28	9,32	$1 \cdot 10^{14}$	гранит
	313,107	234,861	2,3	16,4	3,96	5,28	9,32	$3 \cdot 10^{14}$	гранодиорит ГСО МК1
	313,107	234,861	2,3	16,4	3,96	5,28	9,32	$3 \cdot 10^{14}$	гранодиорит ГСО МК2
Cd	226,502	228,802	99	12	5,47	5,42	8,99	$1 \cdot 10^{16}$	ГСО СПГ27
	226,502	228,802	99	12	5,47	5,42	8,99	$3 \cdot 10^{16}$	шлам
Mg	279,553	285,213	10,7	14,8	4,43	4,35	7,65	$1,6 \cdot 10^{15}$	графит
Ti	338,783	338,594	17,44	35	3,68	3,7	6,82	$1 \cdot 10^{13}$	СПГ27
	337,22	337,043	58,4	228	4,28	3,67	6,82	$8 \cdot 10^{15}$	гранит МК3
	338,783	338,594	17,44	35	3,68	3,7	6,82	$4 \cdot 10^{15}$	дунит СДУ1
	338,783	338,594	17,44	35	3,68	3,7	6,82	$3 \cdot 10^{15}$	шлам Киев

#### Обсуждение результатов

Из табл. следует, что измеренные значения электронной концентрации зависят от элемента, линии которого используются для расчета и находятся в пределах от  $10^{14}$  до





$3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Разница в цифрах ощутимая. Но при измерении по линиям бериллия в трех образцах, отличающихся по валовому составу, получены практически одинаковые результаты электронной концентрации. По линиям кадмия определялась электронная концентрация в совершенно разных по основе образцах – в графитовом порошке и в шламе. Результат отличается настолько незначительно, что не скажется на степени ионизации определяемых элементов

Для независимости интенсивности ионных линий от присутствия в плазме легкоионизируемой примеси достаточно предположить сохранение высокой степени ионизации всех определяемых элементов, включая и трудно ионизуемые.

Для объяснения низких, ионизационных влияний и высокой интенсивности ионных линий в аргоновой индуктивно связанной плазме Баумансом [10] была предложена модель возбуждения и ионизации элементов-примесей, основанная на предположении об отклонении от локального термодинамического равновесия (ЛТР) в аргоновой плазме. Частицы анализируемой пробы, находясь в относительно холодной осевой зоне, окружены горячей аргоновой плазмой, в которой предполагается высокая заселенность возбужденных метастабильных уровней аргона. Аргону в этой модели приписываются две функции: ионизатора и элемента легкоионизируемого, который задает концентрацию электронов в плазме. В обоих случаях главную роль играют возбужденные метастабильные атомы аргона.

Ионизация элемента примеси может происходить за счет пеннинговской ионизации, описываемой уравнением



где  $\text{Ar}^m$  – атом аргона в метастабильном возбужденном состоянии,  $Y^*$  – ион примесного элемента в основном либо в возбужденном состоянии. Возбуждение иона возможно при условии

$$E_m \geq V_{\text{ion}}^Y + E_{\text{qi}} \quad (17)$$

где  $E_m$  – энергия возбуждения  $\text{Ar}^m$  (11,55 или 11,72 эВ),  $V_{\text{ion}}^Y$  энергия ионизации элемента  $Y$ ,  $E_{\text{qi}}$  – энергия возбуждения иона  $Y^*$ . Сохраняется и известный канал ионизации электронным ударом



Основным каналом ионизации является пеннинговская ионизация (16). Отношение констант скоростей ионизации (16) и (18) по оценкам [10] составляет  $> 10^3 \cdot 10^5$ . Рекомбинация в основном осуществляется в трех частичных столкновениях (18).

Величина плотности электронов  $n_e$  согласно этой модели в чистой аргоновой плазме определяется ионизационным равновесием между  $\text{Ar}$  и  $\text{Ar}^m$ :



По оценкам [10] величина плотности электронов при температуре  $T = 6000\text{K}$  составляет  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При такой высокой плотности электронов, создаваемой самим аргоном, добавление в плазму легкоионизируемого элемента не может существенно повлиять на величину  $n_e$ .

Геометрия плазмы двухструйного плазматрона напоминает геометрию индуктивно связанной плазмы. Здесь проба идет по плазменному коридору, нагревается от горячих струй аргоновой плазмы и как уже отмечалось [13], разряд между струями плазмы двухструйного плазматрона является несамостоятельным и условия ионизации во многом обусловлены внешним притоком тепла от струй плазмы; доля джоулева тепла в этом балансе невелика.

Вклад легкоионизируемой примеси (25% NaCl) в  $n_e$  по оценкам [2] составляет  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и не может привести к большим изменениям результирующей электронной концентрации в плазме двухструйного плазматрона если степень ионизации элементов



задается, в основном, столкновениями с метастабильными атомами аргона и является достаточно высокой. Эти изменения не приводят к существенному уменьшению интенсивности ионных линий (ионизационный фактор  $F_i = x_2/x_1$  будет близким 1 для элементов с разными потенциалами ионизации), а интенсивность атомных линий должна увеличиться ( $F_a = (1-x_2)/(1-x_1)$  будет  $> 1$ ) в зависимости от потенциала ионизации определяемого элемента.

Интенсивность ионных линий легкоионизируемых элементов (6-7 эВ) в области, близкой к месту слияния струй плазмы (8000-7300К), согласно расчету должна изменяться мало (ионизационный фактор  $F_i = 1 \div 0,8$ ), а интенсивность линий элементов с потенциалом ионизации  $8 \div 9$  эВ должна довольно значительно уменьшаться ( $F_i = 0,5 \div 0,3$ ), что не согласуется с экспериментом.

В удаленной по потоку области плазмы, где температура принимает значение  $\sim 6000$ К, расчетная степень ионизации элементов-примесей в присутствии натрия сильно понижается, предсказывая понижение и интенсивности ионных линий:  $F_i = 0,4 \div 0,002$ . Величина эффекта уменьшения интенсивности ионных, линий должна быть зависимой от потенциала ионизации определяемого элемента. Эксперимент же показывает, что интенсивность ионных линий исследованных элементов изменяется в небольших пределах ( $F_{i\text{эксп}} = 1-0,9$ ) независимо от потенциала ионизации.

Косвенным подтверждением факта высокой степени ионизации плазмы двухструйного плазматрона и как следствие высокой электронной плотности является наблюдаемое нами очень незначительное (порядка 2В) уменьшение падения напряжения на дуге по сравнению с рабочим (120В) при введении в плазму больших (до 100%) количеств легкоионизируемой пробы.

Использование для определения электронной концентрации уравнения Саха и отношения интенсивностей ионных и атомных линий элементов анализируемой пробы возможно лишь при наличии локального термодинамического равновесия. Поэтому мы полученные результаты по измерению электронной концентрации рассматриваем как оценочные. Для более корректной оценки электронного давления необходимо использовать методы измерения, которые не зависят от предположений о ЛТР, на пример шарковское уширение линий  $H_\beta$ , что и планируется в следующих работах.

### Заключение

Экспериментально определена концентрация электронов в плазме двухструйного дугового плазматрона по относительным интенсивностям ионной и атомной линий и уравнению Саха. Использование пар линий разных элементов дало значения электронной концентрации  $1 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при введении проб разного валового состава. Для объяснения экспериментальных закономерностей поведения ионных и атомных линий определяемых элементов привлечена модель, основанная на предположении об отклонении от ЛТР и высокой степени ионизации аргоновой плазмы за счет метастабильных атомов аргона.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям. Роснаука ГК 02.552.11.7024.

### Литература

1. Жесенбаев Ж, Энгельшт В.С. Двухструйный плазматрон, Фрунзе, ИЛИМ, 1983
2. Тагильцев А.П. Спектральные и химико-спектральные методы анализа проб сложного состава с использованием двухструйного дугового плазматрона. Диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // Новосибирск, 1986 г.
3. Смирнова Е.В. Оценка спектральных помех при атомно-эмиссионном определении редкоземельных элементов цериевой группы в геологических объектах с использованием дугового двухструйного плазматрона. Васильева И.Е., Кузнецов А.М. // Журнал аналитической химии, 1997, т. 52, №8, с. 876-883.





4. Золотовицкая Э.С. Атомно-эмиссионный плазменно-спектральный анализ высокотемпературных сверхпроводящих материалов Штительман Э.В., Глушкова Л.В., Бланк А.Б. // Журн. прикладной спектроскопии, 1993, т. 59, №1-2, с. 27-31.
5. Черевко А.С., Юделевич И.Г., Попова В.П. и Тагильцев А.П. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазматрона. Журнал аналитической химии, том XLIII, вып. 3, 1988, с. 426 – 434.
6. Черевко А.С. Использование двухструйного плазматрона для спектрального анализа геологических проб сложного состава Тагильцев А.П., Юделевич И.Г., Энгельшт В.С., Жеенбаев Ж. // В кн.: Методы спектрального анализа минерального сырья, Новосибирск: Наука, 1984, с. 23-25.
7. Yudelevich I.G., Cherevko A.S., Engelsht V.S., Pikalov V.V., Tagiltsev A.P. and Zheenbaev Zh. Zh. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples. Spectrochimica Acta, 1984, v. 39B, №6, p 777-785.
8. Черевко А.С. Изучение температурного поля плазменной струи двухструйного плазматрона. Пикалов В.В., Тагильцев А.П., Юделевич И.Г., Энгельшт В.С., Жеенбаев Ж. // Журнал прикладной спектроскопии, 1983, т. 38, №3, с. 497-499.
9. Черевко А.С. Зависимость температуры плазменной струи двухструйного плазматрона от потенциала ионизации запыляющего плазму вещества. Пикалов В.В., Тагильцев А.П., Юделевич И.Г., Энгельшт В.С., Жеенбаев Ж. // Изв. СО АН СССР, серия химич. наук, 1983, №6, с. 80-75.
10. Boumans P.W.J.M. An experimental study of a 1-kW, 50-MHz RF inductively coupled plasma with pneumatic nebulizer, and a discussion of experimental evidence for a non-thermal mechanism. F.J. De Boer // Spectrochim. Acta, 1977, v. 32B, №9/10, p 365-395.
11. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ. Санкт-Петербург, «Химия», 1994г.
12. Тагильцев А.П., Тагильцева Е.А. Устройство ввода порошка в поток плазмы, материалы 13-го научно-практического семинара «Аналитика 2005», 30мая-1июня 2005г.
13. Асаналиев М.К. Структура потока плазмы двухструйного плазматрона. Жеенбаев Ж.Ж., Самсонов М.А., Энгельшт В.С. // Препринт, Фрунзе, 1980, с. 29.

## ESTIMATION OF ELECTRONIC CONCENTRATION IN PLASMA OF AN ARCH TWO-JET PLASMATRON

E.A. Tagiltseva <sup>1)</sup>, A.P. Tagiltsev <sup>2)</sup>, B.K.Zuev <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Institute of geochemistry and analytical chemistry it. V.I.Vernadsky of the Russian Academy of Science  
119991, Moscow, street Kosygina 19.

<sup>2)</sup> State research and a project institute of the rare-metal industry  
119017, Moscow, B.Tolmachevsky p., 5.

In the assumption of presence in plasma two-jet arc plasmatron local thermodynamic balance (LTE) concentration электронов on relative intensity of ionic and nuclear lines of elements with high potential of ionization and to the equation of Saha is experimentally certain. Values of electronic concentration  $1 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$ . It is shown what to explain observable experimental laws of behaviour of ionic and nuclear lines in argon to plasma two-jet плазматрона it is possible only default LTE and a high degree of ionization of elements made by metastable atoms of argon.

**Key words:** plasma, argon, plasmatron, equation of Saha.