УДК 532.528

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ИОНОВ МЕДИ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В КАПИЛЛЯРЕ

Медведев Р.Н.[1], Содномай А.Б.[2]

[1]*Институт гидродинамики им.М.А.Лаврентьева СО РАН*
[2]*Новосибирский государственный университет*
Новосибирск, Россия

Работа выполнена при финансовой поддержке Мэрии г.Новосибирска, проект № 66

АННОТАЦИЯ

В данной работе показана возможность качественного определения содержания ионов меди в воде при высоковольтном разряде в капилляре при помощи спектрального анализа свечения разряда. Исследовался разряд между двумя жидкими электродами и между жидким электродом и вольфрамовой проволочкой диаметром 0,5 мм. Внутренний диаметр капилляра составлял 0,5 – 0,7 мм, длина ≈ 20 мм. В качестве анализируемой жидкости использовался раствор медного купороса с концентрациями 0,00005 – 1% и фиксированное количество поваренной соли с концентрацией 0,02%. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода и 40%-ый раствор серной кислоты.

Определена температура плазмы разряда, равная примерно 2200 K для дистиллированной воды и 3200 K для серной кислоты.

Показано, что при разряде между двумя жидкими электродами в растворе серной кислоты и при разряде между жидким электродом и торцом проволочки в дистиллированной воде минимальный предел обнаружения ионов меди примерно одинаковый при одинаковой подводимой мощности (100 W) и составляет ~ 10 мг/л.

При разряде между жидкими электродами в дистиллированной воде нижний предел обнаружения ионов меди ~ 200 мг/л при напряжении до 10 kV.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день очень остро стоит вопрос о чистоте пресной воды в водоемах и ее пригодность для употребления человеком в качестве питьевой воды. Поэтому необходимо найти достаточно простой, быстрый и недорогой метод для качественного и количественного анализа пресной воды на содержание в ней металлов. Одним из таких методов является атомно-эмиссионный спектральный анализ.

В работе [1] был апробирован способ спектрального анализа проводящих жидкостей при диафрагменном разряде при напряжениях до 1 kV. Результаты показали, что температура плазмы разряда достаточна только для возбуждения спектра щелочных и щелочно-земельных металлов. Кроме того, часть спектра в диапазоне 200 – 400 нм была недоступна для анализа, так как поглощалась слоем жидкости. Нижний предел обнаружения калия и меди составил 50 мг/л.

В [2] исследован способ возбуждения металлов в жидкости при помощи высоковольтного капиллярного разряда. При этом показатель кислотности устанавливался на уровне pH = 1 при помощи добавления азотной кислоты, что увеличивало яркость спектральных линий металлов. Показано, что для ионов магния и кальция нижний предел обнаружения составил 1 мг/л. Аналогичная зависимость яркости линий от показателя pH получена в работе [3] для тлеющего разряда в воздухе с жидким катодом.

В настоящей работе сделана попытка определения условий, при которых достигается наименьший предел обнаружения ионов тяжелых металлов при капиллярном разряде в электродной системе «жидкость – жидкость» и «жидкость – металлический обостритель». В качестве определяемого элемента использовались ионы меди.

Для увеличения температуры плазмы и уменьшения пределов обнаружения тяжелых металлов необходимо увеличивать выделяемую мощность, которая определяется сопротивлением жидкости и напряжением источника питания. Для увеличения мощности в данной работе напряжение, подаваемое на электроды, было увеличено до 10 kV.

В зависимости от проводимости раствора рабочее напряжение выбирали так, чтобы выделяемая мощ-

© Медведев Р.Н., Содномай А.Б.

ность составляла ≈ 100 W. Это было сделано для возможности сравнительного анализа результатов различных постановок.

Геометрия с капилляром позволяет регистрировать излучения разряда на минимальном расстоянии, при этом излучение не проходит через толщу воды, как в случае диафрагменного разряда [1]. Это увеличивает детектируемый спектральный диапазон.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальная установка изображена на рис. 1. Между двумя трубками из ПВХ (1) вставлялся круглый капилляр (2) из кварцевого стекла. Трубки и капилляр заполнялись жидкостью так, чтобы электроды (3) из нержавеющей стали были полностью погружены в жидкость. При подаче напряжения на электроды в капилляре образовывался пузырь (4), в котором зажигалась плазма, таким образом, электроды не вносили вклад в состав плазмы.

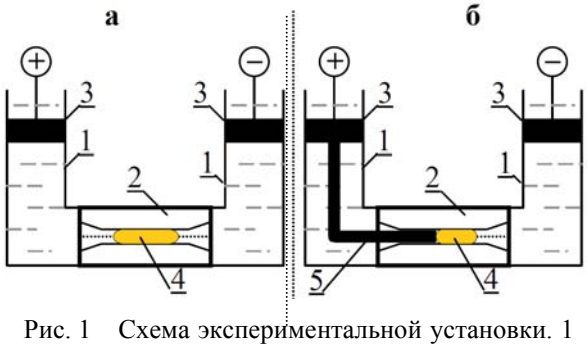

Рис. 1 Схема экспериментальной установки. 1 – трубки из ПВХ, 2 – кварцевый круглый капилляр, 3 – электроды, 4 – разрядная плазма, 5 – вольфрамовая проволочка. а) разряд осуществляется между стенками пузырька (4), б) разряд осуществляется между стенкой пузырька (4) и торцом вольфрамовой проволочки (5).

Эксперименты проводились в двух постановках: **а**) плазма разряда зажигалась между противоположными стенками пузыря (4), **б**) плазма разряда зажигалась между стенкой пузыря (являющейся катодом) и торцом вольфрамовой проволоки (5), подключенной к положительному электроду.

Внутренний диаметр капилляра составлял 0,5 – 0,7 мм, на торцах диаметр увеличивался для избегания резких переходов, внешний диаметр был около 10 мм. Длина капилляра составляла ≈ 20 мм. Диаметр вольфрамовой проволоки (5) был равен 0,5 мм.

Электроды подключались к источнику постоянного напряжения до 10 kV. Напряжение выбиралось таким образом, чтобы средняя выделяемая при разряде мощность равнялась 100 W.

Для регистрации спектра использовался спектрометр Колибри-2 (ООО «ВМК-Оптоэлектроника»), имеющий спектральный диапазон длин волн λ = 190 – 1100 нм. Спектрометр устанавливался сбоку от капилляра. Запуск регистрации осуществлялся синхронно с подачей напряжения на электроды, время регистрации составляло 1 секунду.

В экспериментах использовались растворы медного купороса ($CuSO_4 * 5H_2O$) и поваренной соли (NaCl) в дистиллированной воде и 40% водном растворе серной кислоты. Концентрации медного купороса варьировались в пределах 0,00005 – 1 %. Концентрация NaCl была фиксированной и равнялась 0,02%, поваренная соль использовалась для сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 показана типичная осциллограмма тока при разряде в растворе медного купороса (0,001%), NaCl (0,02%) и H_2SO_4 (40%) в постановке **а** при напряжении 1 kV. Видно, что ток носит пульсирующий характер, аналогично данным [2]. Средняя величина тока равняется примерно 100 mA. Для постановки **б** характер пульсаций тока такой же.

На рис. 3 показан спектр разряда в постановке **а** в растворе 0,003% $CuSO_4$ + 0,02% NaCl + 40% H_2SO_4 при напряжении 1 kV. Видно, что спектр содержит линии с длиной волны меньше 300 нм, так как излучение в постановке с капилляром не проходит сквозь толщу жидкости и не поглощается, в отличие от диафрагменного разряда [1]. Видно, что четко выражены линии OH на длинах волн 306, 309 нм. Отдельно показаны линии меди (Cu) на длинах волн 324 и 327 нм. При уменьшении концентрации медного купороса становится невозможным выделить линии меди из шума, поэтому концентрация $CuSO_4$ 0,003% была принята минимальной, которую возможно обнаружить в данных экспериментах. Это соответствует содержанию ионов меди 10 мг/л.

В дистиллированной воде в постановке **а** нижний предел обнаружения меди составил 200 мг/л при напряжении 9 kV, что в 20 раз больше, чем в присутствии серной кислоты. Эти результаты согласуются с результатами работ [2,3], так как для 40% раствора серной кислоты показатель pH < 1, а для дистиллированной воды pH = 7.

В постановке **б** нижний предел обнаружения меди также составил 10 мг/л в дистиллированной воде (рис. 4). Проведение экспериментов в постановке **б** в растворе серной кислоты вызвало сложности в связи с разрушением проволочки при разряде в сильнокис-

лой среде, что вызвало появление большого количества линий состава проволочки и невозможность выделить линии растворенных в жидкости металлов.

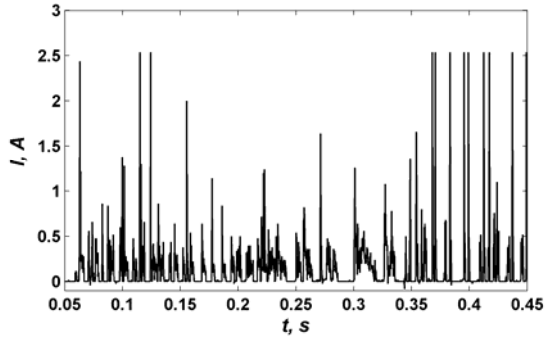

Рис. 2 Типичная осциллограмма тока для постановки **а**. Напряжение = 1 kV. Раствор – 0,001% мед. купороса + 0,02% NaCl в 40% водном растворе серной кислоты.

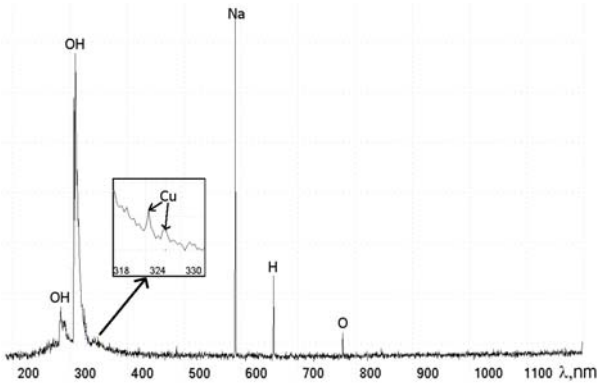

Рис. 3 Спектр разряда в постановке **а**. Раствор: 0,003% $CuSO_4$ + 0,02% NaCl в 40% водном растворе серной кислоты, напряжение 1 kV.

Было установлено, что в растворе серной кислоты пределы обнаружения меди существенно ниже, чем в дистиллированной воде. Это можно объяснить повышением проводимости раствора при уменьшении показателя pH, т.е. при увеличении концентрации ионов. Это приводит к уменьшению доли энергии, затрачиваемой на преодоление сопротивления жидкости и к увеличению энергии, подводимой непосредственно к плазме разряда.

На рис. 5, 6 представлены спектры разряда в постановке **б** с наличием температурной составляющей спектра, наложенной на спектральные линии. На рис. 5 представлен спектр разряда в растворе 0,003% $CuSO_4$ + 0,02% NaCl в дистиллированной воде, на рис. 6 представлен спектр разряда в растворе 0,0002% $CuSO_4$ + 0,02% NaCl + 40% H_2SO_4.

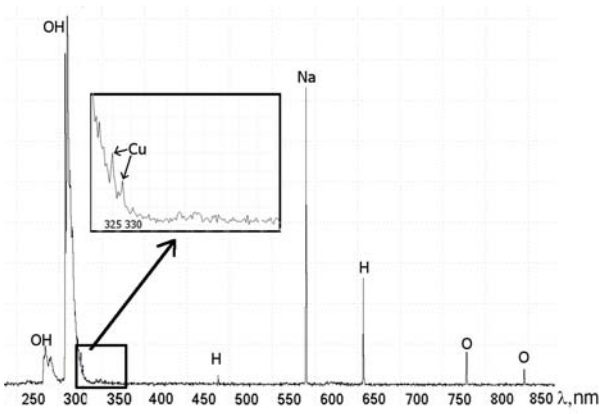

Рис. 4 Спектр разряда в постановке **б**. Раствор: 0,003% $CuSO_4$ + 0,02% NaCl в дистиллированной воде, напряжение 7 kV.

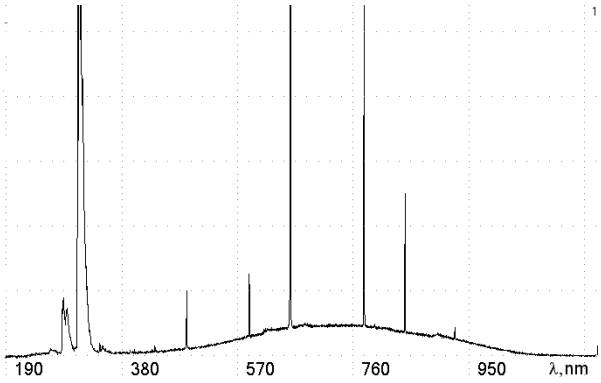

Рис. 5 Спектр разряда с наличием температурной составляющей в постановке **б**. Раствор: 0,003% $CuSO_4$ + 0,02% NaCl в дистиллированной воде, напряжение 6 kV.

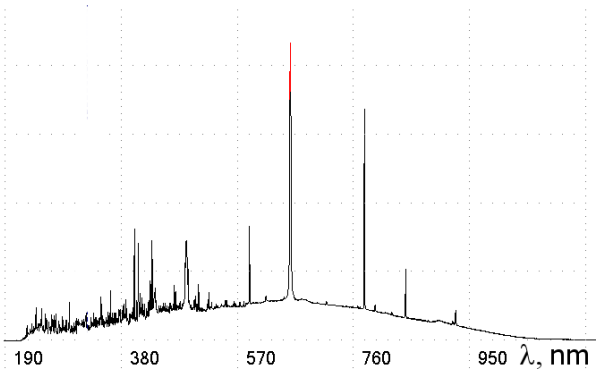

Рис. 6 Спектр разряда с наличием температурной составляющей в постановке **б**. Раствор: 0,0002% $CuSO_4$ + 0,02% NaCl в 40% водном растворе серной кислоты, напряжение 600 V.

Методом спектральной пирометрии [4], по температурным составляющим спектра можно оценить температуру плазмы. Для спектра на рис. 5 она составила около 2200 К, для спектра на рис. 6 – около 3200 К. Погрешность измерений составляет 10%.

Таким образом, видно, что при уменьшении показателя pH раствора температура плазмы разряда увеличивается, что также способствует усилению светимости спектральных линий и возбуждению более инертных элементов.

По сравнению с диафрагменным разрядом [1], высоковольтный капиллярный разряд позволил снизить предел обнаружения меди в воде в 5 раз и повысить температуру плазмы разряда. Кроме того, отсутствие воды между зоной излучения и входной щелью спектрометра позволили регистрировать весь доступный спектр, что расширяет возможности обнаружения различных веществ в жидкости.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных экспериментов получены спектры излучения CuSO4 и NaCl в растворах дистиллированной воды и разведенной серной кислоты при капиллярном разряде между двумя жидкими электродами и между жидким электродом и торцом металлической проволочи. Показано, что уменьшение показателя pH раствора позволяет увеличивать температуру плазмы разряда и уменьшать пределы обнаружения растворенных металлов в жидкости.

Получены одинаковые пределы обнаружения ионов меди 10 мг/л в постановке с вольфрамовой проволочкой и в постановке с двумя жидкими электродами при одной и той же выделяемой мощности 100 W.

Определена температура плазмы разряда, равная примерно 2200 K для раствора дистиллированной воды и 3200 K для раствора 40% серной кислоты в постановке с вольфрамовым обострителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медведев Р.Н., Зарубин И.А. Атомно-эмиссионный анализ проводящих жидкостей при диафрагменном разряде в автоколебательном режиме // Современная наука, 2013. № 1, С. 166-170.

   Medvedev R.N., Zarubin I.A. Application of diaphragm discharge for atomic-emission analysis of conductive liquids // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2013, Vol. 11. Pp. 18-20. [In Russian]

2. Jian Wu, Jing Yu, Jun Li, Jianping Wang, Yibin Ying. Detection of metal ions by atomic emission spectroscopy from liquid-electrode discharge plasma // Spectrochimica Acta Part B, 2007. Vol. 62, pp. 1269 – 1272.

3. T. Cserfalvi, P. Mezeit, P. Apai. Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. Vol. 26, pp. 2184–2188.

4. А.Н. Магунов. Спектральная пирометрия объектов с неоднородной температурой // Журнал технической физики. 2010, том 80, вып.7.

   Magunov A.N. Spectral pyrometry of objects with a nonuniform temperature // Technical Physics. 2010, Vol. 55, No. 7. pp. 991-995.