

Эмиссионная разрядная спектроскопия воздушной смеси: внеэлектрическое свечение

В.А. Сорокин, П.А. Чубаков, С.Л. Микерин, А.А. Аполонский

Институт автоматики и электрометрии СО РАН

** E-mail: apolonsky@iae.nsk.su*

DOI:10.31868/RFL.2024.126-127

Исследовалась работа эмиссионного спектрометра, разработанного С.Н. Атутовым [1] для анализа сложных газовых смесей, в видимом и инфракрасном диапазонах. Изначально спектрометр использовался в УФ и видимом диапазонах для анализа особенностей свечения разряда в исследуемой воздушной смеси. Известно его использование для анализа дыхания пациентов ряда заболеваний, хотя и без необходимого научного анализа и достоверных выводов. Поскольку разряд приводит к разрушению молекул смеси и таким образом затруднения с их идентификацией и количественным составом, до сих пор отсутствуют твёрдые основания для его использования в целях анализа молекулярного состава выдоха человека в различных состояниях.

Для проверки этого тезиса была собрана схема (левая панель рис.1) и измерен спектр излучения непосредственно из разряда. Он состоял из атомных линий, которые затем были идентифицированы с помощью базы NIST исходя из состава атмосферного воздуха. Восстановление по ним родительских молекул не представляется возможным. Остаточные молекулярные спектры, наблюдаемые в [1] при повышенных концентрациях молекул (синтезированный воздух), в нашем эксперименте находятся на уровне шумов и вряд ли могут быть усилены.

В связи с этим результатом, был исследован газовый состав воздуха во внеэлектрических частях спектрометра (до и после разряда в левой панели рис.1) с целью определения его перспективности для целей диагностики дыхания. Было наблюдалось свечение внеэлектрического пространства для двух типов разряда в воздухе: высокочастотного и тлеющего, в условиях постоянной откачки его продуктов. Свечение представляет собой квазиконтинуум в области 0.45-1,8 мкм с наложенными на него узкими линиями (правая панель рис.1). Анализ литературы показал, что причиной свечения может являться флуоресценция возбужденной молекулы NO_2^* , которая образуется в результате химической реакции атомарного кислорода и/или озона с молекулой NO (реакция хемилюминесценции), причем все три ингредиента рождаются в разряде (см. обзор [2]).

Были найдены несколько газов и металлов, приводящих к тушению свечения. Была также измерена и проанализирована динамика свечения при модуляции разряда. Как спектры, так и динамика свечения были исследованы в воздушной смеси, кислородосодержащей и азотосодержащей смесях для выяснения природы узких линий.

Метод окон [3] показал наличие свечения после выключения разряда, что свидетельствует о том, что оно не произведено в разряде. Так, линия синглетного кислорода 1,27 мкм наблюдалась на протяжении 100 мс после его выключения. Этот факт, а также измеренные спектры свечения, нетривиальная динамика излучения, набор тушащих его газов, набор тушащих его металлов с изменением их цветов дают твёрдое основание для однозначной идентификации источника свечения, а именно молекулы NO_2^* [2]. Как видно из рис.1 (правая часть), спектр свечения состоит из двух перекрывающихся частей, отвечающих двум разным

каналам реакций рождения NO_2^* . Коротковолновая часть обязана наличию атомарного кислорода, длинноволновая - озона. Отношение интенсивностей свечения этих частей даёт количественную информацию о соотношении озона и атомарного кислорода в смеси (сравнимых в нашем случае). В связи с отсутствием промышленного детектора атомарного кислорода, предложенная схема представляется достаточно перспективной при наличии «парной» молекулы NO. Следует отметить, что использование серебра для этих целей [4] некорректно в связи с тем, что озон также приводит к тушению свечения и изменению цвета. Подчеркнём, что наличие молекулярного кислорода в смеси, исследуемой эмиссионной спектроскопией, неизбежно приводит к образованию как атомарного кислорода, так и озона. Заметим, что определение концентрации атомарного кислорода по его эмиссионной линии непосредственно из разряда проблематично [1] из-за малого отношения сигнал/шум.

Узкие линии во всех исследованных смесях на фоне широкого спектра во внеэлектрической области были идентифицированы и объяснены присутствием атомов кислорода, азота, углерода в метастабильном состоянии. Наблюдение же других молекул в свечении представляется проблематичным из-за сильного двухпикового спектра излучения NO_2^* . Более того, наличие NO_2 , O, O_3 , NO во внеэлектрической области и их отсутствие в атмосферных пробах на входе в систему (рис.1) означает, что эта область, как и область разряда производит, наряду с продуктами диссоциации молекул, новые молекулы и поэтому не может быть использована для анализа дыхательных проб пациентов на предмет выявления заболевания.

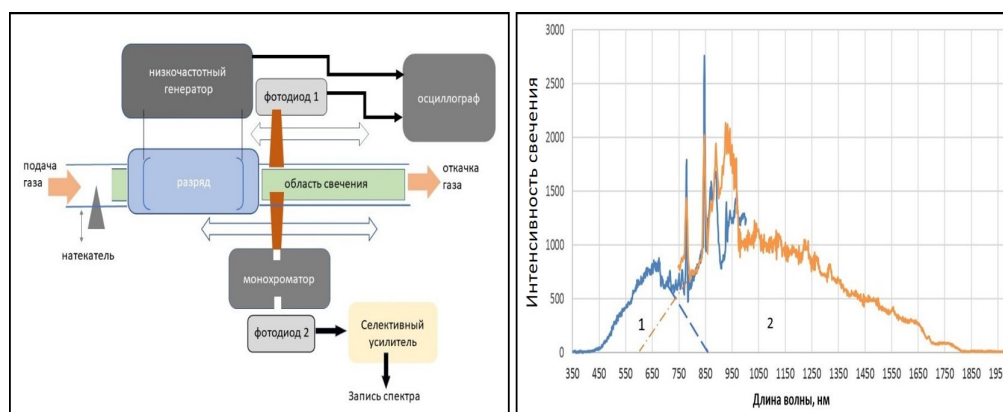


Рис.1. Слева: схема измерения характеристик свечения. Справа: спектр свечения воздушной смеси, скомбинированный из измерений монохроматором с двумя дифракционными решётками (разные цвета). Коротковолновая голубая часть спектра (1) связана с реакцией $\text{NO}+\text{O}$, длинноволновая оранжевая (2) обязана реакции $\text{NO}+\text{O}_3$. Пунктиром показаны скрытые части спектров (1) и (2) для характеристики их ширин.

Авторы благодарят А.Э. Симанчука и А.С. Кучьянова за конструктивные обсуждения.

Литература

- [1] S.N. Atutov et al. Rev. Sci. Instrum. **89**, 033105 (2018)
- [2] S.A. Krapivina. J. Appl. Spectr. **4**, 273 (1966)
- [3] П.А. Чубаков и др. Конгресс Интерэкспо ГЕО-Сибирь, май 2023
- [4] Ю.А. Братин, В.Н. Кихтенко., С.Ж. Токтомышев. Космические исследования **12**, 763 (1974)