

# Исследование зависимости формы и свечения разрядного канала разряда с жидким катодом от pH раствора

А. В. Чистилинов, М. Х. Гаджиев, А. С. Тюфтяев и Д. И. Юсупов  
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва  
125412, Россия

E-mail: a-chi@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 15 декабря 2024 г.

**Аннотация.** В настоящей работе методами эмиссионной спектроскопии и скоростной фотосъемки исследована зависимость формы и свечения разрядного канала разряда с жидким катодом от pH раствора при заданной концентрации ионов Na в растворе. Построена зависимость интенсивности линии натрия в эмиссионном спектре плазмы разряда от pH раствора. Исследована пространственная и временная неоднородность свечения натрия в спектре свечения разрядного канала разряда с жидким катодом при разных значениях pH раствора. <https://doi.org/10.33849/2024401>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие электроразрядной плазмы с поверхностью жидкости и, в частности, с поверхностью водных растворов является объектом повышенного интереса исследователей в течение последних двух десятилетий.

Если жидкость является электропроводящей, то наиболее простым и эффективным способом организации взаимодействия электроразрядной плазмы с ее поверхностью является создание электрического разряда, в котором эта жидкость будет выполнять роль одного из электродов. Такой разряд с жидким электродом при характерных токах от нескольких миллиампер до нескольких сотен миллиампер является тлеющим разрядом при атмосферном давлении.

Наиболее интересным с точки зрения приложений является случай, когда раствор в этом разряде является катодом. В этом случае бомбардировка поверхности раствора положительными ионами приводит к интенсивным плазмохимическим реакциям в жидкости. Поэтому исследование разряда с жидким катодом представляет большой интерес с точки зрения плазмохимических приложений. Разряды с жидким катодом имеют перспективны практического применения в новых методах очистки воды, модифицирования высокомолекулярных соединений, стерилизации водных растворов, анализа растворов на содержание металлов, биомедицинских приложениях и многих других [1–14]. Перспективы практического применения в настоящее время делают актуальными исследования разрядов с жидким катодом [15–19].

Величина катодного падения напряжения в разряде с жидким катодом достаточно велика и составляет, в зависимости от состава жидкого катода, от 400 до 800 В [2], соответственно, велик и энерговклад в прикатодной области. Ионная бомбардировка поверхности жидкого катода приводит к интенсивному переносу компонентов раствора в газовую фазу. При этом, в газовую фазу переносятся не только летучие, но и нелетучие компоненты раствора, такие как ионы металлов, что, в частности, позволяет определять их в плазме разряда с жидким катодом по эмиссионным спектрам [12–14, 19].

На этом основан активно разрабатываемый в настоящее время метод анализа содержания ионов металлов в воде и водных растворах [19]. В этом методе исследуемый раствор используется в качестве электролита в разряде с жидким катодом, а содержание исследуемо-

го металла в растворе определяется путем определения интенсивности линий этого металла в спектре разряда.

Одним из важных этапов этого процесса является перенос анализируемого вещества из жидкой фазы в зону плазмы. Известно, что перенос металлов из раствора в газовую фазу в разряде с жидким катодом эффективно происходит только для растворов с высоким уровнем кислотности ( $\text{pH} \leq 2$ ) [19]. Однако, причины этого, да и сам механизм переноса остаются неизвестными.

В настоящей работе исследовался разряд постоянного тока с жидким катодом, в качестве которого использовался водный раствор электролита. Целью настоящей работы являлось исследование зависимости структуры разрядного канала разряда постоянного тока с жидким катодом и его эмиссионных спектров вблизи поверхности жидкого катода от уровня кислотности (pH) раствора.

Известно, что вблизи поверхности раствора в разряде с жидким катодом разрядный канал разделен на отдельные филаменты, находящиеся в постоянном хаотическом движении [20]. Каждый филамент на поверхности раствора заканчивается отдельным катодным пятном. При этом вблизи анода разрядный канал может не иметь филаментарной структуры [20].

Расшифровка эмиссионных спектров плазмы разряда с жидким катодом, происходящего при атмосферном давлении в воздухе, показывает наличие полос излучения ОН-радикалов, молекулярного азота  $\text{N}_2(2^+)$  и  $\text{N}_2(1^+)$ , молекулярного иона  $\text{N}_2^+$  (очень слабого на фоне  $\text{N}_2(2^+)$ ), а также линий атомарного водорода  $\text{H I}$  ( $\text{H}_\alpha$  и  $\text{H}_\beta$ ) и кислорода  $\text{O I}$  [4]. Кроме того, в случае использования растворов с низким уровнем pH отмечается наличие в эмиссионных спектрах линий металлов, находящихся в растворе электролита [20, 21].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В настоящей работе использовалась установка, в которой разряд постоянного тока создавался между вольфрамовым стержневым электродом диаметром 2 мм, играющим роль анода, и жидким катодом в проточной разрядной ячейке при атмосферном давлении в воздухе (рисунок 1). Расстояние между стержневым анодом и поверхностью электролита составляло 2 мм. Все эксперименты проводились при разрядном токе 60 мА.

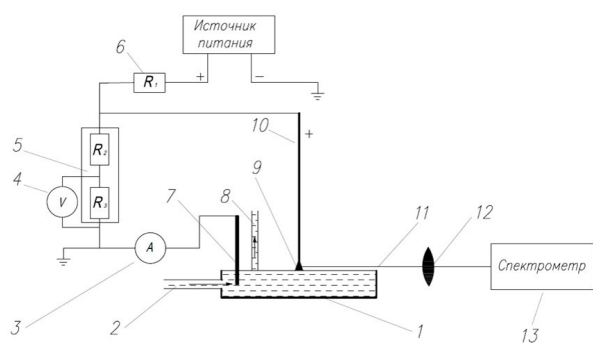


**Рисунок 1.** Схема экспериментальной установки. 1 — проточная разрядная ячейка, 2 — трубка для подачи раствора в разрядную ячейку, 3 — амперметр, 4 — вольтметр, 5 — делитель напряжения, 6 — балластное сопротивление, 7 — катод, 8 — трубка для откачивания раствора, 9 — разряд, 10 — анод, 11 — излучение разряда, 12 — кварцевая линза, 13 — спектрометр.

В качестве электролита использовался раствор нитрата натрия в деионизированной воде с концентрацией  $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л, в который для изменения pH раствора добавлялась азотная кислота. Таким образом, во всех экспериментах концентрация ионов натрия в растворе составляла одну и ту же величину, равную  $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л.

Для исследования плазмы разряда методами эмиссионной спектроскопии использовался трехканальный оптоволоконный спектрометр AvaSpec2048 со спектральным разрешением 0.15 нм. Изображение разряда формировалось кварцевой линзой на плоскости, в которой помещалось входное отверстие световода, что позволяло проводить исследование спектров в выбранной области разрядного канала (рисунок 1). В настоящей работе все спектральные измерения проводились в осевой части разрядного канала вблизи поверхности раствора. Колебательная и вращательная температуры молекулярного азота определялись путем моделирования его спектра излучения с помощью программы Spesair [22]. Скоростная фотосъемка разряда проводилась воль поверхности раствора. Для этого использовался фотоаппарат Nikon D500. Время экспозиции одного кадра при съемке составляло 125 мкс.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость интенсивности свечения линии Na I (589 нм) в эмиссионном спектре свечения плазмы разряда с жидким катодом при постоянной концентрации ионов Na в растворе от уровня pH раствора представлена на рисунке 2.

Из гистограммы (рисунок 2) видно, что при заданной концентрации ионов натрия в растворе в исследованном диапазоне значений pH наибольшая интенсивность свечения линии Na достигается при значении pH = 2.0, то есть, при наибольшем уровне кислотности раствора. С ростом pH раствора яркость линии натрия падает и при pH  $\geq 2.6$  линия натрия практически исчезает из эмиссионного спектра плазмы разряда.

На кадрах скоростной фотосъемки при pH  $\geq 2.6$  разряд выглядит как бело-фиолетовый (рисунок 3(г)).

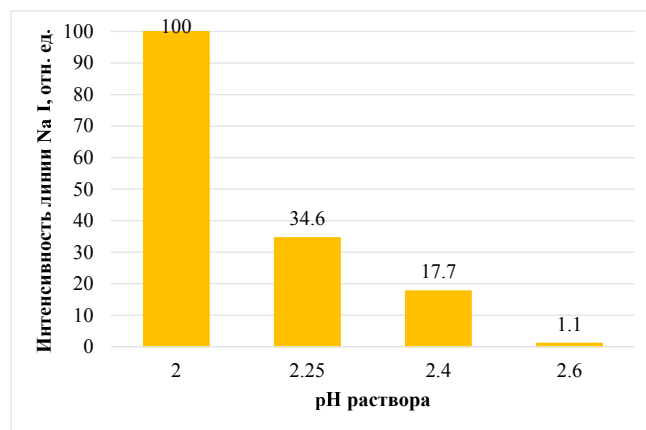


**Рисунок 2.** Зависимость интенсивности свечения линии Na I (589 нм) в эмиссионном спектре свечения плазмы разряда с жидким катодом от pH раствора.

При pH < 2.6 появляется характерное желтое свечение Na I вблизи поверхности жидкости (рисунок 3(а-в)). Причем яркость этого желтого свечения в среднем возрастает по мере снижения pH.

Важно подчеркнуть, что снижение яркости свечения Na I при снижении pH происходит именно в среднем. В целом же свечение Na I при одном и том же значении pH для разных кадров скоростной съемки при времени экспозиции 125 мкс имеет как сильный разброс по интенсивности, так и по положению светящейся области Na I внутри разрядного канала. Так, например, на рисунке 3(в) желтое свечение наблюдается в основании только одного из двух филаментов. Неравномерность свечения Na I как в пространстве, так и во времени указывает на неравномерный выброс натрия из раствора в область газоразрядной плазмы.

Обращает на себя внимание также то, что появление натрия в определенном филаменте разрядного канала меняет его форму вблизи жидкого катода, где свечение Na I является наиболее ярким (рисунок 3). В непосредственной близости от поверхности жидкого катода диаметр филаментов, в которых наблюдается свечение Na I, уменьшается. В результате такие филаменты приобретают характерную бочкообразную форму поверхности, что нехарактерно для филаментов, в которых свечение Na I отсутствует (рисунок 3). Изменение формы филаментов логично было бы связать с изменением параметров плазмы вследствие попадания в нее легко ионизируемых атомов натрия.

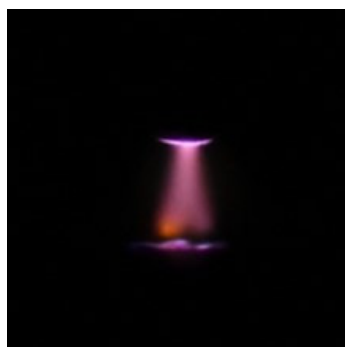
Для того, чтобы проверить эту гипотезу, в центральной части разрядного канала вблизи поверхности раствора по второй положительной системе азота были определены вращательные и колебательные температуры плазмы разряда для всех четырех растворов. Для всех четырех растворов вращательная температура оказалась равной 2400 К, а колебательная температура — 3800 К. То есть, вращательные и колебательные температуры оказались равными для всех четырех растворов с точностью до погрешности определения. Это означает, что появление Na I в плазме разряда при данных концентрациях если и оказывает влияние на колебательную и вращательную температуры молекулярного азота N<sub>2</sub>, то очень незначительное.



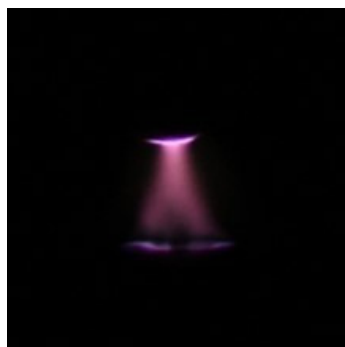
(a)



(б)



(в)



(г)

**Рисунок 3.** Типичные кадры скоростной фотосъемки разряда с жидким катодом при значениях pH раствора: (a) — 2.0, (б) — 2.25, (в) — 2.4, (г) — 2.6. Для корректности сравнения выбраны кадры со сходной структурой филаментов.

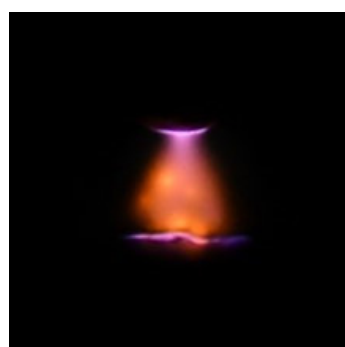
Учитывая, что выбросы натрия в плазму происходят неравномерно, особый интерес представляют снимки, сделанные при больших выбросах натрия. Характерно, что такие выбросы имеют сильно неоднородную пространственную структуру и часто имеют включения, наблюдаемые в виде ярко светящихся микрошариков,



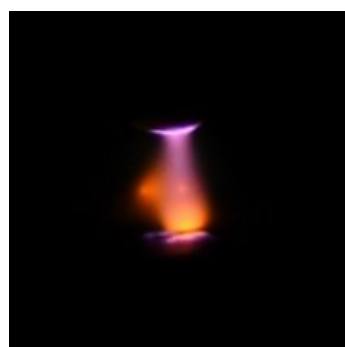
(a)



(б)



(в)



(г)

**Рисунок 4.** Кадры скоростной фотосъемки разряда с жидким катодом при pH раствора 2.0, на которых присутствуют светящиеся желтые шарики.

которые хорошо видны на кадрах скоростной съемки (рисунок 4).

Такое распределение примеси Na I в зоне плазмы можно объяснить только выбросом микрокапель из раствора в зону плазмы. Предполагается, что их испарение в зоне плазмы и приводит к соответствующим пространственным неоднородностям.

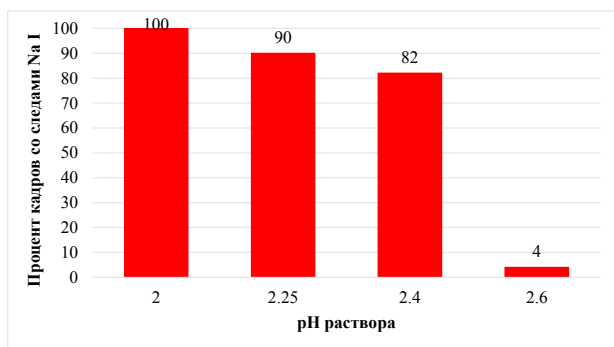


**Рисунок 5.** Зависимость процента кадров скоростной фотосъемки разряда с жидким катодом, на которых присутствует характерное желтое свечение Na I, от pH раствора.

Таким образом, фотографии, представленные на рисунке 4(а–г), являются прямым подтверждением выброса микрокапель с поверхности жидкости в разряде с жидким катодом. Но, если с поверхности жидкости в разряде с жидким катодом возможен выброс микрокапель, видимых невооруженным глазом, то вполне возможно, что в таком разряде постоянно идет выброс и более мелких наноккапель, способных создавать диффузное свечение на кадрах скоростной фотосъемки (рисунок 3(а–в)). Косвенным подтверждением такого механизма попадания натрия из раствора в плазму разряда является высокая временная и пространственная неоднородность свечения Na I в разрядном канале разряда с жидким катодом на масштабах времени порядка 125 мкс.

Поскольку pH раствора оказывает существенное влияние на интенсивность свечения линии Na I, то изменение pH раствора должно в этом случае оказывать влияние на вероятность выброса микро- и наноккапель с поверхности раствора в разряде с жидким катодом. Для того, чтобы проверить эту гипотезу, мы подсчитали процент кадров скоростной фотосъемки разряда с жидким катодом, на которых присутствует характерное желтое свечение Na I при разных значениях pH раствора.

Для этого было отснято по 50 кадров свечения разряда с жидким катодом с временем экспозиции 125 мкс при четырех различных значениях pH раствора: 2.0, 2.25, 2.4, 2.6. И для каждого значения pH было подсчитано количество кадров, на которых присутствует желтое свечение, характерное для Na I, как это имело место на рисунке 3(а–в). Результаты, выраженные в процентах, представлены на гистограмме (рисунок 5).

Как видно из рисунка 5 при pH = 2.0 на всех кадрах скоростной съемки присутствуют следы Na I, но с ростом pH раствора процент таких кадров падает и при pH = 2.6 кадров со следами Na I практически не остается. Это убедительно свидетельствует в пользу гипотезы, согласно которой перенос ионов натрия из раствора в газовую фазу в разряде с жидким катодом при токе разряда 60 мА в диапазоне значений pH 2.0–2.6 осуществляется преимущественно за счет эмиссии микро- и наноккапель с поверхности раствора.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при концентрации ионов натрия в растворе  $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л и токе разряда 60 мА интен-

сивность линии натрия 589 нм в эмиссионном спектре плазмы разряда с жидким катодом очень существенно (примерно в 100 раз) падает с увеличением уровня pH раствора от 2.0 до 2.6. Это указывает на то, что механизм переноса нелетучих соединений из раствора в газовую фазу должен существенно зависеть от уровня pH раствора.

Показано, что свечение Na I на масштабах времени 125 мкс при токе разряда 60 мА и pH раствора 2.0–2.6 имеет сильный разброс как по интенсивности, так и по положению светящейся области Na I внутри разрядного канала. Характер этой пространственной и временной неоднородности указывает на то, что основным механизмом переноса нелетучих соединений из раствора в газовую фазу в разряде с жидким катодом при данных параметрах является эмиссия микро- и/или наноразмерных капель с поверхности раствора.

Показано, что филаменты разрядного канала, в эмиссионном спектре которых присутствует линия натрия, имеют характерную бочкообразную форму вблизи поверхности раствора. Для филаментов, в эмиссионном спектре которых отсутствует линия натрия, такая форма не характерна. При этом заметного влияния натрия при данной концентрации в плазме на колебательную и вращательную температуру, рассчитанную по  $N_2(2^+)$ , не наблюдается.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Y, Cho Y and Fridman A 2012 *Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications* (Boca Raton: CRC Press)
2. Кутепов А М, Захаров А Г и Максимов А И 2004 *Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов* (Москва: Наука)
3. Максимов А И Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений *Энциклопедия низкотемпературной плазмы (Прикладная химия плазмы т. XI-5)* ред. Лебедев Ю А и др. (Москва: Янус-К)
4. Malik M A 2010 *Plasma Chem. Plasma Proc.* **30**(1) 21–31
5. Maksimov A I, Naumova I K and Khlyustova A V 2012 *High Energy Chem.* **46** 212
6. Akishev Yu et al 2008 *Pure Appl. Chem.* **80** 1953–69
7. Choi H S, Shikova T G, Titov V A and Rybkin V V 2006 *J. Coll. Interface Sci.* **300**(2) 640
8. Joshi R, Schulze R D, Meyer-Plath A and Friedrich J 2008 *Plasma Proc. Polym.* **5** 695
9. Saito G and Akiyama T 2015 *J. Nanomat.* **2015** 123696
10. Mariotti D and Sankaran R M 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**(32) 323001
11. Суров О В, Воронова М И, Титов В А и Захаров А Г 2021 *Прикладная физика* **1** 17–23
12. Mezei P and Cserfalvi T 2007 *Appl. Spectr. Rev.* **42**(6) 573
13. Webb M R, Andrade F J, Gamez G, McCrindle R and Hieftje G M 2005 *J. Anal. At. Spectrom.* **20**(11) 1218
14. Bencs L, Laczai N, Mezei P and Cserfalvi T 2015 *Spectrochim. Acta, Part B* **107** 139
15. Bruggeman P et al 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 053002

16. Vanraes P and Bogaerts A 2018 *Applied Physics Reviews* **5** 031103
17. Bruggeman P *et al* 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 200902
18. Bruggeman P and Leys C 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **D 42**(5) 1–28
19. Pohl P, Jamroz P, Swiderski K, Dzimitrowicz A and Lesniewicz A 2017 *Trends Anal. Chem.* **88** 119–33
20. Chistolinov A, Yakushin R, Sargsyan M, Khromov M and Tyuftyaev A 2019 *J. Phys. Conf. Ser.* **1394** 012006
21. Kim H J, Lee J H, Kim M Y, Cserfalvi T and Mezei P 2000 *Spectrochim. Acta, Part B* **55**(7) 823–31
22. Laux C O 2002 URL [www.specair-radiation.net](http://www.specair-radiation.net)