

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки
Кафедра електронних приладів та пристроїв

До захисту допущено

Завідувач кафедри, проф., д.т.н.

_____ Л.Д.Писаренко

« ____ » _____ 2018 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

з напрямку підготовки **6.050802 – Електронні пристрої та системи**
на тему «Дослідження та розробка іонно-полум'яного датчика»

Виконав:

Студент 6 курсу, гр. ДЕ-71мп **Пінькавський Олександр**
Сергійович _____

Керівник:

д.т.н., проф. кафедри ЕП та П, **Кузьмичев А. І.** _____

Нормоконтроль:

Доцент кафедри ЕП та П, к.т.н. **Чадюк В. О.** _____

Рецензент:

Старший наук. Спів. Інституту фізики НАН України
К. фіз-мат. наук, **Цюлко В.В.**

Засвідчую, що у цій магістерській роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ-2018

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки
Кафедра електронних приладів та пристроїв

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Напрямок підготовки (програма професійного спрямування) – 6.050802 –

Електронні пристрої та системи (Електронні прилади та пристрої)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри, проф., д.т.н.

_____ Л.Д.Писаренко

« ____ » _____ 2018 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу другого (магістерського) рівня вищої освіти студенту

Пінькавському Олександрю Сергійовичу

1. Тема роботи: Дослідження та розробка іонно - полум'яного датчика

і керівник роботи **Кузьмичєв Анатолій Іванович**, професор, к.т.н.

затверджені наказом по університету від « ____ » _____ 2018 р. № _____

2. Строк подання студентом роботи « ____ » _____ 2018 р.

3. Вихідні дані до проекту (роботи): Параметри живлення: частота - 2,45 ГГц, робоча мода хвилі H_{10} , тиск у плазмовій камері 100кРа, робочий газ – аргон, температура полум'я 700К, діапазон спектрального аналізу 300 - 500нм.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки: Анотація; вступ; огляд науково-технічної літератури по схемо-технічним принципам роботи конструкцій які працюють с полум'ям; розробка та дослідження фізико-математичної моделі пристрою; розробка конструкторської документації на пристрій (складальне креслення на пристрій); висновки; перелік використаної науково-технічної літератури.

5.Перелік графічного матеріалу: Креслення «Аплікатор плазми», креслення «мікрохвильова плазмова хвилеводна система», 4 плакати.

6. Перелік наукових публікацій:

1. Міжнародна науково-технічна конференція «РАДІОТЕХНІЧНІ ПОЛЯ, СИГНАЛИ, АПАРАТИ ТА СИСТЕМИ» Матеріали конференції - 20 – 26 березня 2017, Київ, Україна - Drozd I., Kuzmichev A., Pinkavsky A. High-voltage tacitron with coldcathode and maximal current auto-limitation

2. XII INTERNATIONAL CONFERENCE "ELECTRONICS AND APPLIED PHYSICS" October 19-22, 2016, Kyiv, Ukraine Taras Shevchenko National University of Kyiv Faculty of Radio Physics, Electronics and Computer Systems - I. Drozd, A. Kuzmichev, A. Pinkavsky HIGH-VOLTAGE FULL-CONTROLLED GAS DISCHARGE COLD-CATHODE TETRODE

3. XI науково-практична конференція "Перспективні напрямки сучасної електроніки" - Полум'яно-іонізаційний пристрій для екологічного аналізу (Піньківський О.С., к.т.н., доц. Кузьмичев А.І.)

7. Дата видачі завдання 03.09.2018

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Огляд науково-технічної літератури по спектрометричного спрямування	05.09.2018	
2	Дослідження фізико-математичної моделі поведіння іонізаційного полум'я	30.09.2018.	
3	Розробка та дослідження фізико-математичної моделі (пристрою, що розробляється), розрахунок параметрів та характеристик	4.10.2018	
4	Розробка конструкторської документації на пристрій	25.10.2018	
4	Розроблення стартап проекту	10.11.2018	
5	Оформлення графічної частини, пояснювальної записки, плакатів, підготовка доповіді	05.12.2018	

Студент гр. ДЕ-71мп

Піньківський О.С.

Керівник роботи

Кузьмичев А.І.

РЕФЕРАТ

«Дослідження та розробка іонно-полум'яного датчика» / Дипломна робота освітньо-кваліфікаційного рівня «Магістр» напряму підготовки **6.050802 – «Електронні пристрої та системи»** спеціалізації «Електронні прилади та пристрої». **Піньківський Олександр Сергійович**. НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського». Факультет електроніки, кафедра електронних приладів та пристроїв. Група ДЕ-71мп. – К.: НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», 2018.

Ключові слова: Спектрометрія, полум'я з НВЧ асистуванням, полум'я.

Короткий зміст роботи: Дана дипломна робота присвячена створенню та дослідженню особливостей поведінки іонно-полум'яного датчика та процесів спектрометричного детектування, в ній представлено результати інженерних розрахунків пов'язаних з утворенням полум'я з НВЧ асистуванням та його доцільність використання в спектрометрії.

У вступі сформульована головна задача роботи і показана її актуальність. В аналізі літератури представлений огляд основних процесів у полум'ї, показані різні способи спектрометричних досліджень. В теоретичній частині приведені основні існуючі види пристроїв, показані їх недоліки та переваги, а також їх основні параметри та характеристики, та підтверджена перспективність розробки власного пристрою. В розділі інженерних розрахунків приведені розрахунки іонізаційного полум'я та його особливостей під час роботи пристрою, змодельовані у віртуальних фізичних середовищах, та приведені результати цих досліджень.

АНОТАЦІЯ

Дана дипломна робота присвячена створенню та дослідженню особливостей поведження іонно-полум'яного датчика, дослідженню фізико-математичної моделі горіння сопла у пристрої, представлені результати інженерних розрахунків іонно-полум'яних процесів, представленні принципи спектрометрії які використовує пристрій, та наведені данні які були отримані у ході дослідження.

Робота складається із вступу, аналізу літератури, теоретичної частини, методики інженерних розрахунків та висновків. У вступі сформульована головна задача роботи і показана її актуальність. В аналізі літератури та теоретичній частині представлений огляд існуючих методів аналізу і представлені пристрої які їх використовують, їх основні параметри та характеристики, та підтверджена перспективність власної розробки. В розділі інженерних розрахунків приведені методики та результати розрахунку параметрів моделі іонно-полум'яного датчика.

SUMMARY

This work is devoted to the creation and study of the peculiarities of the ion-flame sensor handling, the study of the physico-mathematical model of combustion of the nozzle in the device, the results of engineering calculations of ion-flame processes, the presentation of the principles of spectrometry used by the device, and the data that were obtained in during the study.

The work consists of introduction, analysis of literature, theoretical part, methods of engineering calculations and conclusions. The introduction formulates the main task of the work and shows its relevance. In the analysis of literature and the theoretical part is presented an overview of existing methods of analysis and presented devices that use them, their main parameters and characteristics, and confirmed the promise of its own development. In the section of engineering calculations the methods and results of calculation of parameters of the ion-flame sensor model are presented.

Зона	Поз. позн.	Найменування	Кільк	Примітка
		Стандартні елементи		
	1	Магнетрон 2М257	1	
	2	Направлений перехідник	2	
	3	Ізолятор	1	
	4	Стабілізаційний тюнер	3	
	5	Плазмований аплікатор	1	
	6	Хвилевід WR284		

					МРП.171.071.013 ПК			
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата				
Розроб.		Пінкавський О.С.			Дослідження та розробка іонно- полум'яного датчика Перелік компонентів	Літ.	Арк	Аркухів
Перев.		Кузьмичев А.І.					1	1
Т. контр.						НТУУ КПІ ФЕМ		
Н. контр.		Жовнір М.Ф.						
Затв.		Писаренко Л.Д.						

№ з/п	Формат	Позначення		Найменування	Кількість листів	Примітка
1	A4			Завдання на дипломний проект (роботу)	2	
2	A4	МРП.171.071.013 ПЗ		Пояснювальна записка	142	
3	A1	МРП.171.071.013 ТК		Мікрохвильова плазмова хвилеводна система.	1	
4	A3	МРП.171.071.013 ТК		Аплікатор плазми	1	
5	A4	МРП.171.071.013 ПК		Іонно-полум'яний датчик Перелік компонентів	1	
6	A1			Плакати з результатами розрахунків, графіками та формулами	4	
				МРП.171.071.013 ВДП		
		П.І.Б.	Підп.	Дата		
Розробник	Пінькавський О.С.				Літ	Лист
Керівник	Кузьмичев А.І.				2	Листів
Консультант					«КПІ ім. Ігоря Сікорського», ФЕЛ, гр.ДЕ-71мп	
Н/контроль	Чадюк В.О.					
Зав. кафедри.	Писаренко Л.Д					
				Дослідження та розробка іонно-полум'яного датчика		
				<i>Відомість дипломної роботи</i>		

Зміст

Вступ	4
1. Фізичні процеси, які відбуваються у полум'яному аналітичному пристрої	7
1.1. Загальні характеристики і властивості полум'я	7
1.2. Атомно – спектральний аналіз.....	9
1.3. Приймачі випромінювання.....	14
1.4. Застосування дуги постійного струму.....	17
1.5. Застосування високовольтної конденсованої іскри	18
1.6. Високочастотна Індуковано- Зв'язана Аргонова Плазма.....	21
1.7. Надвисокочастотний Мікрохвильовий Розряд.....	27
1.8. Джерела атомізації та збудження.....	28
1.9. Плазмотрон та його особливості.....	29
1.10. Газорозрядні трубки зниженого тиску.....	31
1.11. Атомно – емісійний спектральний аналіз.....	36
1.12. Спектрографічний метод аналізу.....	37
1.13. Спектрометричний метод аналізу.....	39
1.14. Атомно – емісійний аналіз різних матеріалів.....	41
1.15. Метод полум'яного атомно – молекулярно – емісійного аналізу (Фотометрія полум'я).....	43
1.16. Атомно – флуоресцентний аналіз.....	45
1.17. Атомно – абсорбційний спектральний аналіз.....	53
1.18. Висновки.....	62
2. Вибір та розробка конструкції полум'яної системи з НВЧ асистуванням	63
2.1. Детектори газового полум'я.....	63
2.2. НВЧ асистування плазми.....	66
2.3. Вибір хвилі магнітного типу в прямокутному хвилеводі	68
2.4. Вибір структури прототипу.....	75
2.5. Висновки.....	78

3. Розрахунок Концентрації Елементів Під Час Горіння	79
---	----

МРП.171.071.013 ПЗ

Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата	Арк.
------	------	----------	--------	------	------

3.1. Загальна структура ZDPlasKin.....	79
3.2. Структура вхідних даних.....	80
3.3. Розділ програми: Елементи.....	80
3.4. Розділ програми: Види.....	81
3.5. Розділ програми: BOLSIG.....	82
3.6. Розділ програми: Реакції.....	84
3.7. Результати дослідження.....	86
3.8. Висновки.....	89
4. Моделювання Плазми з НВЧ асистуванням на Платформі Comsol....	90
4.1. Моделювання плазми з НВЧ асистуванням.....	92
4.2. Результати.....	95
4.3. Висновки.....	99
5. Апробація системи - полум'яно – іонізаційного датчику.....	100
6. Розробка стартап проекту.....	106
Висновки.....	113
Список літератури.....	114
Додаток 1. Електрогазові пальники.	
Додаток 2. Іонно-полум'яний датчик. Складальне креслення	
Додаток 3. Іонно-полум'яний датчик. Перелік елементів.	
Додаток 4. Іонно-полум'яний датчик. Перелік елементів	

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

Вступ

Сучасність турбують різні проблеми екологічного характеру, забруднення навколишнього середовища, отруєння планети шкідливими речовинами. Нагальної потребою є необхідність виявляти шкідливі речовини у навколишньому середовищі та вимірювати їх концентрації. У зв'язку з цим перспективним напрямком сучасної електроніки є створення відповідних аналітичних приладів.

Для дослідження структурного складу речовин використовують різні методи аналізу, для знайдення різних домішок, навіть у дуже не великих кількостях. Варто зазначити, що привабливими для використання є дослідження, які використовують спектрометричні методи та методи які використовують електричні та полум'яно-термічні ефекти. Об'єднавши ці методи можна отримати полум'яно-іонізаційний тип детектування, аналіз структури речовини, її склад.

Аналіз структури речовин, їх склад є досить важливою процедурою, яка потребує вдосконалень з точки зору приладобудівної галузі. Створення більш досконалих пристроїв / датчиків дозволить більш ефективно, з більшою точністю досліджувати речовини, як рідкого, газоподібного так і твердого складу. Великий потенціал полягає у суміщеному використанні аналітичної техніки полум'яних та плазмових ефектів.

Варто відмітити, що розробки плазмових методів та їх застосування є дуже перспективними з різних точок зору, а підтвердженням цьому є орієнтація країни на розвиток плазмової науки і техніки у відповідності з положеннями документа «Перспективні дослідження з фізики плазми, керованого термоядерного синтезу та плазмових технологій» на 2017 – 2019 роки та інші. Так цільова програма наукових досліджень «Перспективні дослідження з фізики плазми, керованого термоядерного синтезу та плазмових технологій» (далі Програма) відповідає:

- пріоритетним напрямам розвитку науки і техніки на період до 2020 року згідно закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки та техніки»

(редакція від 16.01.2016 р.), а саме, статті 17 «Фундаментальні наукові дослідження»

Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата	Арк.

дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави»;

- угоді між Урядом України та Європейським співтовариством з атомної енергії про наукову та технологічну співпрацю та асоційовану участь України в Програмі наукових досліджень та навчання Євратом (2014-2018), підписаної 27.07.2016 р. у Брюсселі;

- основним науковим напрямом та найважливішим проблемам фундаментальних досліджень у галузі природничих, технічних і гуманітарних наук Національної академії наук України на 2014–2018 роки (постанова Президії НАН України від 20.12.2013 №179), а саме п. п. 1.4.8. «Фізика плазмових процесів», 1.4.9.2. «Фізика близького космосу», 1.4.9.4. «Сонце та геліосфера», 1.8.1. «... фізика прискорювачів, фізика плазми та керований термоядерний синтез».

- положенню про цільові програми наукових досліджень НАН України і цільові наукові (науково-технічні) проекти НАН України (постанова Президії НАН України від 07.10.2015 № 236). [Концепція цільової програми наукових досліджень НАН України].

У даній роботі будуть розглянуті особливості іонізаційних процесів у полум'ї та особливості іонізаційних процесів в НВЧ розряді. Принципи спектрометрії, та наведені особливості їх реалізації з практичної точки зору. Данна робота присвячена створенню пристрою аналітичного призначення для дослідження складу речовин та дослідженню фізико-математичної моделі процесів, які присутні під час роботи приладу. Представлені результати роботи прототипу та інженерні розрахунків конструкції іонно-полум'яного датчика. Метою є створення іонно-полум'яного датчика для дослідження складу речовин за допомогою спектрометричних методів.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

1. Фізичні процеси, які відбуваються у полум'яному аналітичному пристрої

1.1. Загальні характеристики і властивості полум'я

Полум'я, що застосовуються в спектральних методах, мають температури горіння порядку кілька тисяч градусів. Енергії, необхідні для отримання таких температур, виділяються в ході екзотермічних реакцій взаємодії молекул палива з молекулами окислювача. Очевидно, що значення температури полум'я визначається головним чином складом палива і окислювача, а також їх співвідношеннями.

Власне світіння мовляв молекулярних частинок, що є проміжними продуктами хімічних реакції горіння, - важлива характеристика полум'я, якщо воно використовується не тільки для атомізації, а й для збудження спектрів визначаються частинок.

Полум'я - історично найбільш старі джерела отримання спектрів індивідуальних атомів молекул. Можна нагадати, що саме полум'я було першим джерелом збудження в спектральному аналізі (роботи Кірхгофа і Бунзена в 1860 р). До теперішнього часу полум'я знаходять широке застосування в різних методах спектрального аналізу. Це можна пояснити багатьма причинами, головними з яких слід вважати простоту звернення, доступність і низьку вартість вихідних речовин, що використовуються в якості палив і окислювачів. Крім того, полум'я мають певні переваги в порівнянні з іншими атомізаторами з точки зору отримання хороших метрологічних характеристик аналізу.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата		

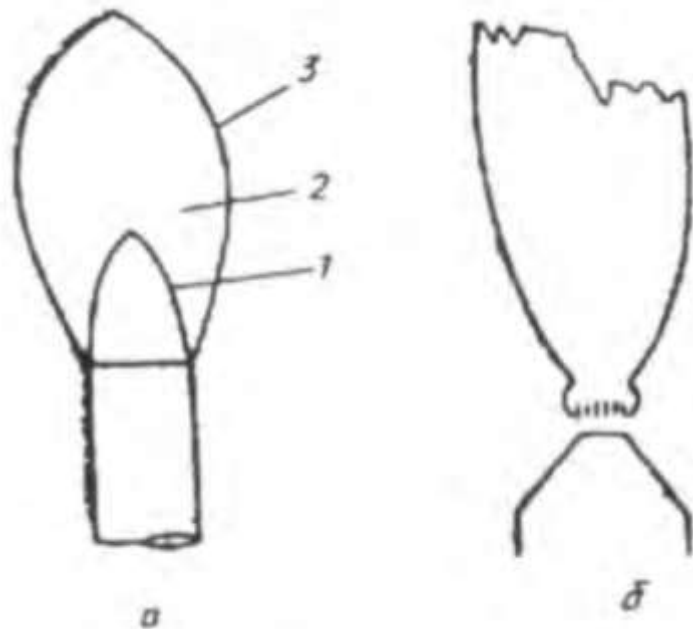


Рис. 1.1. Структура полум'я: а - ламінарного: б –турбулентного [1]

Розрізняють два види полум'я: 1) полум'я, в яких горючий газ попередньо змішується з газом-окислювачем, і суміш витікає зі сопла пальника; 2) полум'я, в яких горіння палива відбувається за рахунок дифузії кисню з навколишнього атмосфери (дифузійні полум'я). Слід мати на увазі, що такий розподіл умовно. Якщо швидкості горіння відносно високі, то застосовуються полум'я іншого виду, в протилежному випадку - першого. Залежно від швидкості і характеру закінчення горючої суміші (паливо і окислювач) з сопла пальника розрізняють ламінарне і турбулентне полум'я (рис 1.1). Ламінарне полум'я, які виходять при спокійному витіканні газів, мають більше поширення в аналітичній практиці, тому зупинимося на них. Полум'я має складну структуру (рис. 1.1, а). Розрізняють три зони: внутрішній конус (1), проміжну зону (2) і зовнішній конус (3). Поверхня внутрішнього конуса визначається положенням фронту горіння. Установлено, що стабільне полум'я отримують при співвідношенні швидкостей витікання газів горіння 1: (2-3). Внутрішній конус порожній. У тонкому шарі товщиною кілька десятих - сотих міліметра відбувається неповне згоряння суміші. Хімічні реакції, які протікають в цьому шарі, є і

джерелом енергії, що йде на нагрівання полум'я					Зовнішня зона	Арк.
МРН.171.071.013 ПЗ						
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата		

прикордонного шару має яскраво-блакитне світіння за рахунок випромінювання частинок C_2 , CH . Зона 2 є аналітичною, в зоні 3 відбуваються реакції повного згоряння за рахунок надходження кисню ззовні.

Для аналізу застосовуються різні суміші газів. У табл. 1.1 наведені деякі суміші газів, які мають аналітичне значення, і їх характеристика. Температура полум'я і газовий склад є параметрами полум'я, від яких залежать ступінь атомізації речовини і меж виявлення. [1].

Таблиця 1.1. Загальні характеристики полум'я [1].

Горючий газ	Окисник	Т,К полум'я (розрахункова)	Швидкість розповсюдження фронт горіння $см*с^{-1}$
Водень	Кисень	3033	3680
Водень	Повітря	2318	440
Ацетилен	Кисень	3373	2480
Ацетилен	Повітря	2398	266
Світільний газ	Повітря	2100	55
Ацетилен	Закис азоту	2965	180

1.2. Атомно – спектральний аналіз

Все сучасне вчення про спектри електромагнітного випромінювання базується на квантовій теорії, згідно з якою атомна система є стійкою лише в певних стаціонарних станах, відповідних деякій дискретній або безперервній послідовності значень енергії (E) (рис.1.2.)

Зміна цієї енергії пов'язана зі стрибкоподібним переходом системи з одного стаціонарного стану в інший. В цьому випадку може відбуватися випускання або поглинання кванта електромагнітної енергії. Поряд з цим існують переходи без випускання або поглинання квантів електромагнітної

енергії (безвипромінювальні переходи). Останні мають місце при зіткненнях

МРП.171.071.013 ПЗ

Арк.

Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата
------	------	----------	--------	------

розглянутої атомної системи з оточуючими її атомами, молекулами, радикалами і т. п.

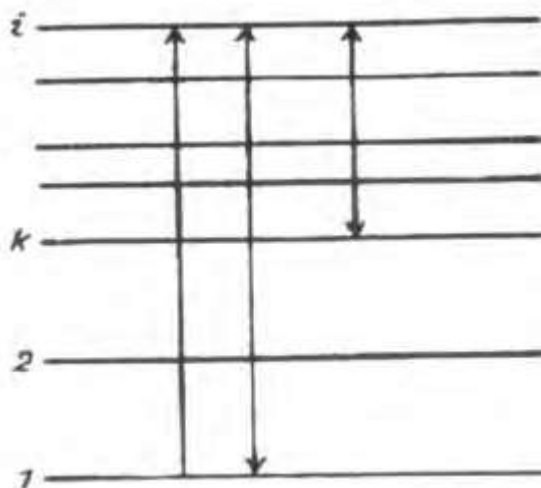


Рис 1.2. Графічне зображення рівнів енергій E і переходів між ними. [1]

Оскільки стан системи має певну енергію, то прийнято говорити про рівні енергії і переходи між рівнями енергій (рис. 1.2.).

Початок відліку вибирається довільно; за нуль, як правило, приймається стан з найменшою з усіх відомих станів енергією, яке називають основним, або нормальним, станом (рівнем), а всі інші - збудженими. Переходи між рівнями енергії показують вертикальними лініями, а стрілками - їх напрямки.

Сукупність переходів з станів з меншими енергіями (нижні рівні) а стани з великими енергіями щодо початкових (верхні рівні) дає спектр поглинання, з верхніх на нижні - спектр випускання. У довідкових виданнях часто наводяться діаграми рівнів енергій для атомних систем з зазначенням для найбільш використовуваних на практиці переходів довжини хвилі спектральних ліній.

Відзначимо, що багато даних складені за спектрами, які виникають при використанні для їх збудження дугового або іскрового розряду. Використання інших джерел збудження може привести до появи інших ліній і до іншого співвідношення інтенсивностей.

Останнім часом велика кількість робіт присвячена використанню

такого джерела збудження, як високочастотна індуктивно зв'язана плазма

МРН: 174.071.015 ПЗ

Арк.

Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата
------	------	----------	--------	------

(ІЗП). З'явилися видання, що містять відомості про спектральні лінії атомів і іонів різних елементів при їх порушенні в ІЗП.

В літературі прийнято позначати цифрою I після символу елемента, наприклад BaI, MoI, спектр, що відноситься до атому даного елемента; цифрою II - спектр, який відноситься до однократно іонізованого атома, наприклад Ba II, Mo II; цифрою III - спектр, що відноситься до дворазово - іонізованого атому даного елемента, і т.д. Символ FeXV означає, що даний спектр відноситься чотирнадцятому-іонізованому атому заліза.

На рис. 1.3. показана типова блок-схема установки для спектрального аналізу, яка складається з таких основних компонентів: 1 - джерело світла; 2 - атомізатор; 3 -спектральний прилад; 4 - детектор (приймач) випромінювання; 5 - пристрій, що реєструє. (В атомно - емісійному методі, в якому використовуються високотемпературні атомізатори, вони є одночасно і джерелами світла (див. Рис.1.3, б) У атомно - флуоресцентному методі джерело світла розташовується як правило, під кутом 90 ° до оптичної осі спектрального приладу (див. рис 1.3, В).

Для отримання спектра електромагнітного випромінювання необхідно використовувати прилади, що дозволяють виділяти в кожній точці спектра вузький спектральний інтервал і реєструвати потрапляння в цей інтервал випромінювання. Вимірюючи потужність або будь-яку іншу енергетичну характеристику випромінювання таку як функцію довжини хвилі, ми отримаємо спектр випромінювання. Чим вужчий випромінюваний приладом спектральний інтервал, тим краще прилад, тим точніше може бути отриманий спектр.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата		

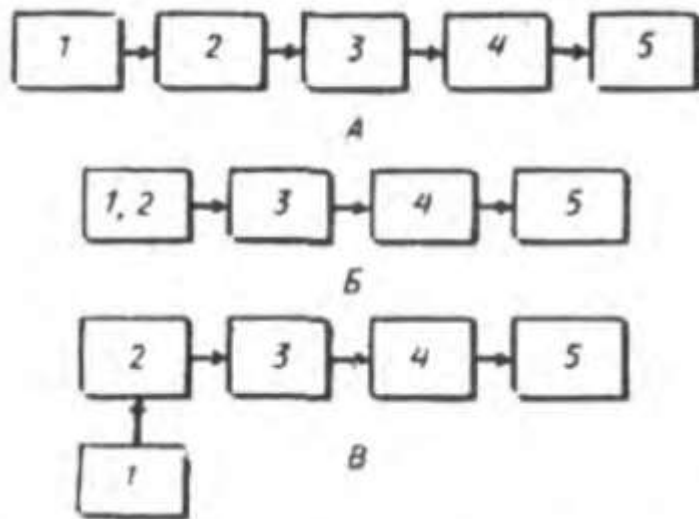


Рис 1.3. Блок-схема установки для спектрального аналізу [1]

Використовують різні принципи виділення вузьких спектральних інтервалів, або, іншими словами, монохроматизації випромінювання, оскільки нескінченний але вузький інтервал представляє собою не що інше, як монохроматичну складову спектра.

У практиці аналітичних спектральних робіт використовуються прилади, робота яких заснована на просторовому розкладанні випромінювання в спектр. При цьому застосовують два види диспергуючих елементів, що перетворюють потрапляючий на них пучок нерозкладеного випромінювання в сукупність пучків монохроматичних складових, причому в залежності від довжини хвилі монохроматичні складові розходяться під різними кутами один щодо одного. Принцип дії одного з диспергуючих елементів заснований на тому, що показники заломлення деяких матеріалів, наприклад скло, кварц, деякі містять (NaCl, NaBr) в певній галузі змінюються з довжиною хвилі падаючого на них випромінення. З таких матеріалів виготовляють призми, які відхиляють випромінювання різних довжин хвиль на різний кут щодо кута падіння, тобто відбувається поділ монохроматичних складових випромінювання в просторі. Потім за допомогою спеціальних об'єктивів монохроматичні складові фокусуються на певну площину, яка носить назву фокальна площина спектрального приладу.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата		

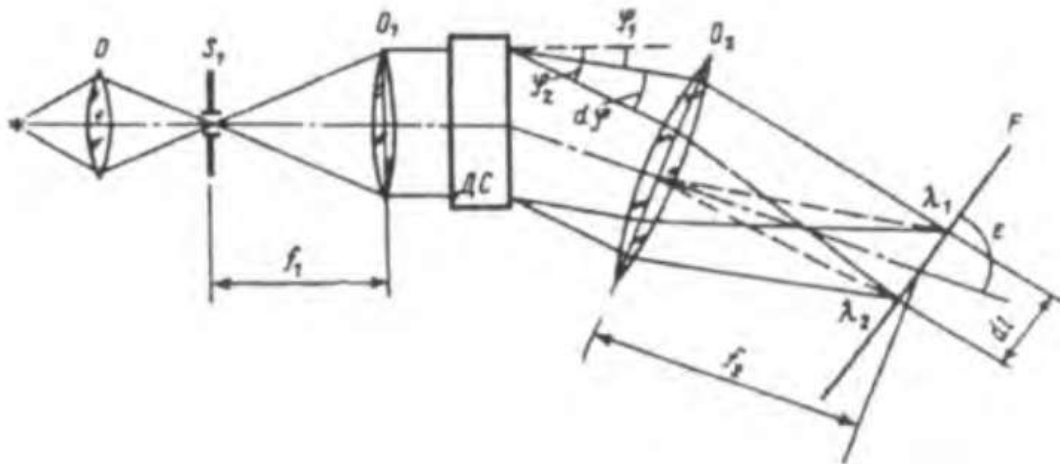


Рис. 1.4. Оптична схема спектрального приладу: О - конденсор; S, -вхідна щілина; f_1 - фокусна відстань коліматора, O_1 - об'єктив коліматора; ДС – диспергуючий елемент; O_2 - об'єктив камери; dt - Лінійний відстань на фокальній площині між двома лініями з довжинами хвиль λ_1 і λ_2 , що відхиляються на кут j_1 і j_2 відповідно після проходження через диспергуючий елемент; dj - кутова відстань між j_1 та j_2 ; e - кут нахилу фокальної площини до оптичної осі об'єктива камери. [1]

На рис. 1.4 представлена принципова оптична схема спектрального приладу. Залежно від матеріалів, з якого виготовлені оптичні деталі, такий прилад буде працювати в тій області спектра, де ці матеріали прозорі, наприклад, скло прозоре у видимій області спектра, кварц - в видимій і ультрафіолетовій областях.

Для просторового розкладання випромінювання на монохроматичні складові також використовується властивість дифракційних решіток інтерферувати різні монохроматичні складові під різними кутами щодо кута падіння всього нерозкладеного випромінення. Тому на місці призми можна побачити дифракційну решітку. В іншому принцип формування променів, що падають на решітку і фокусують їх в фокальній площині, залишилася такою ж самою. Призми і дифракційні решітки називаються диспергуючими елементами зазвичай використовують дифракційні відбивні решітки, що представляють собою алюміновані поверхні кварцу, на які спеціальним

різцем нанесено 300, 1200 або навіть 2400 штрихів на кожен міліметр

МРП.171.071.013 ПЗ

Арк.

Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата
------	------	----------	--------	------

поверхні. Такі решітки використовуються в приладах, що працюють у видимій, ультрафіолетовій і ІК - областях спектра. [1].

1.3.Приймачі випромінювання

Під приймачем випромінювання розуміється будь-який прилад, в якому відбуваються зміни під дією випромінювання. Найпростішим приймачем (а може бути, і дуже складним) є око людини, який здатний сприймати дуже малі потоки випромінювання, добре розрізняти світлові відтінки. Але око людини не здатне сприймати ніяке інше випромінювання, крім видимого діапазону, надзвичайно суб'єктивне. Тому найчастіше використовують об'єктивніші приймачі.

Для видимого та ІК - діапазону довжин хвиль використовуються приймачі двох типів. По-перше, фотографічна емульсія, для якій випромінювання викликає хімічні зміни, і по-друге, фотоелектричні пристрої, засновані на явищі фотоефекту, тобто випускання електронів під впливом випромінювання. Фотографічна емульсія являє собою суспензію монокристалів бромистого про срібла в желатині. Під дією випромінювання в емульсії формується так зване приховане зображення, яке потім після спеціальної обробки (прояв і закріплення) можна візуалізувати по почорніння фотоемульсії за рахунок виділення металевого срібла в місцях, які зазнали опромінення. Мірою інтенсивності випромінювання, що потрапила на фотоемульсію, є кількість виділеного срібла. Цей процес добре всім відомий по звичайній побутовій фотографії.

Для визначення інтенсивності випромінювання використовують властивість металевого срібла поглинати світло. Чим більше виділилося срібла, тим більше буде поглинена світла при опроміненні емульсії будь-яким джерелом світла.

Таким чином, почорніння стає мірою кількості випромінювання, що потрапило першочергово на фотоемульсію. Сконструйовані спеціальні прилади, мікрофотометри, здатні дуже точно визначати величини почорнінь.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

До переваг фотографічного способу реєстрації слід віднести документальність. Правильність виконаних вимірювань можна перевірити через роки. Крім того, фотоемульсія дає можливість одночасно реєструвати широкий спектральний інтервал довжин хвиль, що часто є важливим для отримання відтворюваності результатів аналізу. Одним з переваг фотоемульсії є її до кумулятивність, тобто здатність підсумовувати в часі кількість випромінювання, яке призводить до виділення металічного срібла. Це дозволяє реєструвати дуже слабкі світлові потоки, збільшивши його експозицію, час впливу випромінювання.

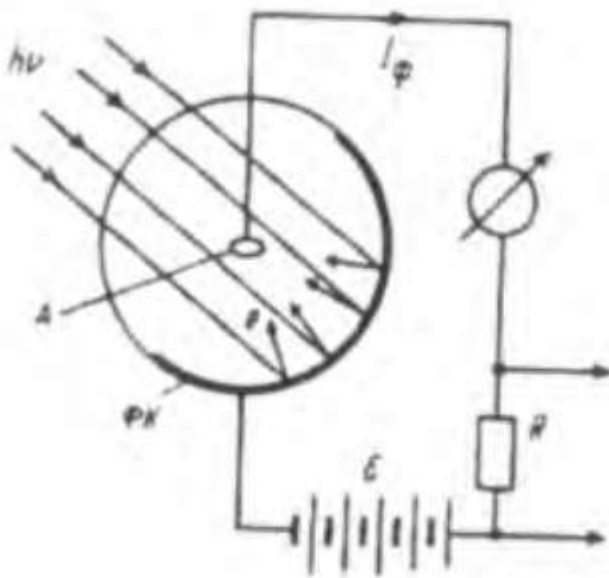


Рис.1.5. Схема включення фотоелемента ФК - фотокатод; А - анод; R - опір; у - ЕРС батареї; I_{ϕ} - струм в ланцюзі фотоелемента; у - електрони; $h\nu$ - кванти світла [1]

До недоліків фотоемульсій слід відвести відсутність оперативності при отриманні результатів аналізу, додаткові витрати хімічних реактивів, а також зміна параметрів фотоемульсій при їх тривалому зберіганні, особливо для сенсibilізованих в червоній області спектра.

Прикладом використання явища фотоэффекту для реєстрації випромінювання, є робота простого фотоелемента (рис. 1.5.).

При потрапінні на фотокатод квантів світла з'являються електрони які спрямовуються до позитивно зарядженого анода, і в ланцюзі з'являється

Змн.	Арк.	№ об'єкту.	Підпис	Дата	Арк.
					МРП 171.071.013 ПЗ

електричний струм, що створює на опорі R різницю потенціалів, яку можна виміряти різними засобами електроніки. Кількість утворених електронів пропорційно кількості квантів світла, тобто кількості падаючого випромінювання. Оскільки електричний струм - це число електронів в одиницю часу, то він пропорційний числу падаючих квантів світла в одиницю часу, потужності випромінювання. Ця характеристика відрізняє даний метод від фотографічного, де важлива сумарна енергія, що досягла фотоемульсії.

Більш досконалі приймачі, такі як ФЕП (фотоелектронні помножувачі), принципово в своїй роботі нічим не відрізняються від роботи фотоелемента. Основна відмінність полягає в тому, що утворені під дією світла фотоелектрони розганяються електричним полем i , потрапляючи на інший електрод виривають з нього додаткове число електронів, які знову розганяються електричним полем, знову потрапляють на інший електрод, виривають додаткові електрони, і так повторюється багато разів, поки електрони не потраплять в зовнішній ланцюг де на навантажувальному опорі R створять падіння напруги. Очевидно, що у ФЕП загальне число електронів значно перевищує число електронів, що утворюються в фотоелементі.

Кожен тип фотокатода має свою спектральну чутливість. Є фотокатоли (і відповідні приймачі, наприклад ФЕП), чутливі у вузькій спектральній області. Більш складні фотокатоли, які складаються з композиції декількох металів і їх оксидів, чутливі в широкій області спектра.

До переваг фотоелектричних приймачів випромінювання слід віднести великий діапазон лінійності сигналу на виході щодо кількості падаючого випромінювання; чутливість в широкому діапазоні довжин хвиль; оперативність отримання інформації; можливість реєструвати дуже малі кількості квантів випромінювання аж до реєстрації окремих фотонів. Недоліками є: а) необхідність послідовної реєстрації (сканування) спектра, при якій позначаються усі нестабільності джерела світла; б) відсутність можливості перевірити правильність процесу реєстрації через деякий

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

проміжок часу; в) велика складність приладів з фотоелектричної реєстрацією і відповідно більша її вартість.

З наведеного розгляду випливає, що в разі фотографічної, фотоелектричної реєстрації спектра остаточним є електричний сигнал, який реєструється за допомогою цифрового або стрілочного вимірювального приладу, або по відкиду пера самописця на паперовій стрічці. [1].

1.4. Застосування дуги постійного струму

У методах спектрального аналізу електричний розряд постійного струму є одним з перших джерел світла. Він не втратив свого значення в даний час і широко застосовується для якісного і кількісного аналізу порошкоподібних матеріалів - руд, мінералів, особливо чистих речовин і ін. В дузі постійного струму порушуються практично всі елементи, за винятком важко збуджуваних, наприклад інертних газів.

Запалений розряд підтримується за рахунок термоелектронної емісії з поверхні розжареного катода. Падіння напруги на електродах зазвичай становить 30-70 В і залежить від багатьох факторів: матеріалу електрода, сили струму через дугу, дугового проміжку, складу і тиску атмосфери.

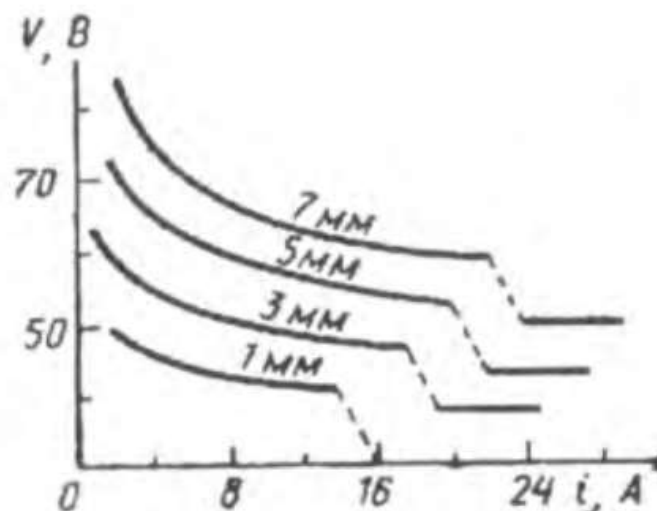


Рис. 1.6. Вольт - амперна характеристика дугового розряду постійного струму в залежності від довжини дугового проміжку.[1]

					МП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

Падіння напруги спостерігається при використанні вугільних електродів; введення в дуговий розряд легко іонізуючих елементів знижує напругу. У робочому режимі сила струму, що живить дугу змінюється від декількох одиниць до декількох десятків ампер в залежності від поставленого завдання. Дуговий розряд постійного струму має падаючу вольт - амперну характеристику і для стабілізації дуги використовують баластний опір. [1].

1.5. Застосування високовольтної конденсованої іскри

Високовольтний іскровий розряд завдяки високій відтворюваності результатів вимірювань сигналу знайшов широке застосування для кількісного аналізу струмопровідних матеріалів і розчинів.

Електрична схема

На рис. 1.7. надана електрична схема іскри. У схемі простої іскри є два до контури зарядний I і розрядний II. Принцип роботи схеми наступний: трансформатор Tr , який живиться від мережі змінного струму 120-220 В, підвищує напругу до 12-15 кВ. Висока напруга заряджає

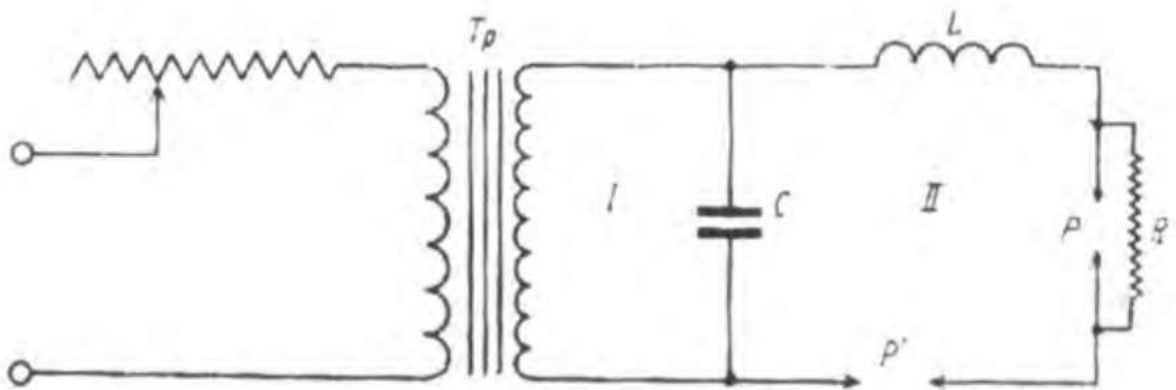


Рис. 1.7. Електрична схема високовольтної конденсованої іскри (схема Райського): / - зарядний й контур, // - розрядний контур; R - реостат, який регулює силу струму в первинному ланцюзі трансформатора; Tr - трансформатор, що підвищує (120-260 / 12000-16000 В); L - котушка самоіндукції; R - омичний опір; P - робочий розрядний проміжок; [1]

						МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата			

Конденсатор з ємністю 0.003 до 0.02 мкФ. Одночасно зростає напруга на електродах в розрядному контурі. Після досягнення на обкладинках конденсатора пробійної напруги V_p відбувається пробій міжелектродного проміжку P і формується струмопровідний канал. Спектр каналу складається з потужних спектральних ліній газів атмосфери, напруга на конденсаторі падає до 50-100 В. У контурі починається друга стадія - розряд, котрий носить коливальний характер з частотою коливань 10^5 Гц.

Таблиця 1.2 Абсолютні межі виявлення домішок $p * 10^{-9}$ г в конденсованій іскрі Аналіз сухого залишку на торці електрода [1]

Елемент	Мідні електроди	Вугольні електр.	Графітові електр.
Al	10	100	60
B	20	60	30
Mo	1	10	0.26
Co	50	100	-
Mn	5	30	-
V	5	3	50
Fe	100	30	10
Zs	10	-	25

Період коливань T залежить від індуктивності L і ємності C .

$$T = 2\pi (LC)^{1/2} \quad (2.1)$$

Під час розрядки конденсатора відбувається 15-20 до коливань струму з затухаючої амплітудою, називаємих цугом коливань. Після затухання розряду розрядний проміжок деіонізується, і весь процес починається спочатку.

Тривалість стадії пробою дорівнює 10^{-7} - 10^{-8} с, розряду -10^{-4} с. За цей час матеріал електрода (проба) надходить в розрядний проміжок. Для стабілізації процесу розрядки у схемі монтується додатковий розрядний проміжок P' , який регулює стадію пробою, час якого перестає визначатися станом розрядного проміжку.

При використанні рідких проб, так само як і в разі дугових розрядів, зниження меж виявлення досягається шляхом підбору методу введення проби для кожного конкретного випадку аналізу. Так, метод нанесення

Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата	Арк.
------	------	----------	--------	------	------

крапель розчину на поверхні плоского мідного електрода (метод «мідної іскри») знайшов широке застосування для з аналізу матеріалів атомної промисловості.

У табл. 1.2. наведені значення межі виявлення ряду домішок при порушенні спектрів в іскрі. Вище вже зазначалося, що іскровий розряд широко використовується для локального аналізу. У цьому варіанті мікроаналіз застосовується низьковольтна мікроіскра. [1]

1.6. Високочастотна індуковано- зв'язана аргонова плазма

В аналітичному плані становлять інтерес безелектродні високочастотні розряди при атмосферному тиску. В таких джерелах виключаються процеси на електродах і на інших поверхнях, які обмежують розрядний об'єм, ефективно збуджуються спектри практично всіх елементів, полегшується введення речовини в плазму. Високочастотна індуктивно- зв'язана аргонова плазма (ІЗП) як джерело світла в спектральному аналізі застосовується порівняно недавно. Для отримання плазми використовуються, як правило, розряди тороїдальної форми, порушувані потужним високочастотним полем в потоці плазмоутворюючого газу, що рухається уздовж осі розряду. Пальники ІЗП відрізняються за формою, розмірами і конфігурацією, а також за способом охолодження стінок пальника, по виду робочого газу і т. п.

Перші роботи опубліковані в 1964 р (Грінфілд) і 1965 року (Венді і Фассел), які показали великі перспективи застосування нового джерела в практиці атомно-емісійного аналізу. У 70-х роках налагоджується серійний випуск генераторів і спектрометрів для нового методу аналізу, який названий методом ІЗП - спектрометрії (ІЗПС). На жаль, у нас виробництво такої апаратури не доведено до комерційного рівня. Інтерес до нового джерела атомізації і збудження очевидний, оскільки поряд з високою відтворюваністю він дозволяє усунути вплив складу проби на результати аналізу. Це забезпечується досягненням температур близько 6000 - 10000 К, при яких повністю дисоціює переважна більшість з'єднань.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

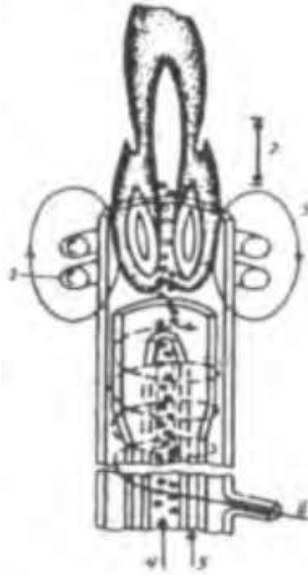


Рис. 1.8. Схема джерела з високочастотної індуктивно - зв'язаної аргонної плазми: 1 -охолоджувана вода; 2 -аналітична зона факелу; 3 -індукційна котушка, 4 - подача розчину струмом аргону; 5 - проміжний аксіальний потік аргону; [1]

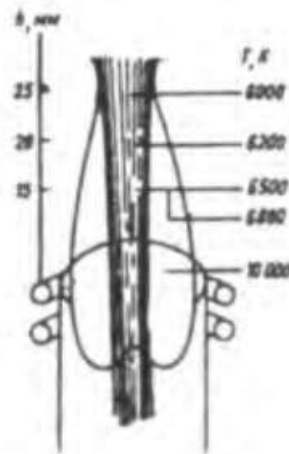


Рис. 1.9. Температурний профіль ІЗП в залежності від зони полум'я.

Один з важливих вузлів джерела –розпилювач (пальник), який надає суттєвий вплив на метрологічні характеристики аналізу за допомогою ІЗП. [1]

Схема пальників високочастотної індуктивно - зв'язаної аргонної плазми

На рис. 1.8. показана стандартна схема пальника високочастотного плазмового факела. Пальник ІЗП складається з добре зцентрованих трубок з кварцу. Індукційна котушка 3 з'єднана з високочастотним генератором з

частотою 27-56 МГц і входною потужністю 100-1500 Вт. Плазмозворюючий газ

Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	Арк.
------	------	----------	--------	------	------

- аргон - надходить з різною швидкістю в трубки: внутрішній потік 4, несе аерозоль визначається речовини, зі швидкістю 1 л / хв, проміжний осьовий потік 5 зі швидкістю близько 1 л / хв і зовнішній - 6 - 10 - 20 л / хв. Зовнішній потік надходить в трубку тангенціально і утворює вихори при русі вгору.

Першочергово під дією високочастотної іскри Тесла відбувається іонізація плазмоутворюючого газу, після цього автоматично включається високочастотний генератор і створюється розряд за рахунок взаємодії магнітного поля з поточним газом, електропровідність якого забезпечується за рахунок високого ступеня іонізації. Плазмовий факел видувається назовні пальника.

"Горіння" плазми підтримується за рахунок індукційного розігріву газу. Потік газу, що несе аерозоль, надходить до плоскій основі плазми, проходить через тороїдальне високотемпературне полум'я і утворює більш холодний "факел полум'я" над яскравою плазмою. Для аналітичних цілей використовується "факел", яким підтримується на заданій висоті над пальником за допомогою проміжного аксіального потоку. Зазвичай ця зона розташована в 12-20 мм над котушкою індуктора.

Випаровування, атомізація проби і збудження спектрів випромінення

ІЗП характеризується не тільки вкрай високою температурою плазми, а й особливим способом нагрівання проби. Проба, в основному виді розчину, подається потоком газу зі швидкістю 1 л / хв через центральний канал пальника, температура якого мала в порівнянні з навколишнім тороїдальною плазмою. Тому проба розігрівається плазмою, що знаходиться зовні. Тільки на деякій відстані над котушкою розподіл температури факелу плазми стає аналогічним іншими джерелами світла. На рис. 1.9 показаний температурний профіль ІЗП на різних висотах факела. Незважаючи на високу температуру факела, в методі ІЗПС мало виражені ефекти самозвернення і самопоглинання, які характерні для дугових і плазмових джерел світла. Це підтверджується тим, що лінійність градуированих графіків зберігається в великому інтервалі порядків (до 4-5).

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

Поряд з температурою важливим параметром плазмових джерел є концентрація електронів n_e . Найбільш достовірні результати по визначенню n_e , були отримані шляхом вимірювання штарковського розширення спектральних ліній, яке в цілому, не залежить від припущень про існування локальної термодинамічної рівноваги в плазмі. При потужності генератора 1-1,5 кВт і частоті 27 МГц на висоті 10-20 мм над індукційної котушкою були отримані значення n_e , близько 10^{15} см^{-3} .

Введені в ІЗП речовини з низькими потенціалами іонізуючої дії впливають на температуру і концентрацію електронів в меншій мірі в порівнянні з їх впливом на параметри дугового розряду.

В результаті діагностики фізичних параметрів факела ІЗП було встановлено відсутність локальної термодинамічної рівноваги, а основним механізмом порушення в ІЗП є електронний удар. За рахунок високих n_e , і енергій електронів ступінь іонізації введених в ІЗП речовин також велика. Велике значення в процесах іонізації і утворенні збуджених часток можуть також грати зіткнення атомів аналізованих речовин з атомами аргону в порушених метастабільних станах, концентрації яких на кілька порядків вище рівноважних.

Завдяки промислового випуску апаратури метод ІЗПС (спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою) в даний час почав широко застосовуватися для аналізу різноманітних матеріалів. Уже маються обзори і монографії, які узагальнюють досвід роботи з ІЗП.

Перерахуємо основні переваги методу:

1. Можливість визначення в аргонівій плазмі всіх елементів, в тому числі важкозбуджуємих, а також утворення термостійких сполук.
2. Лінійність графіків до п'яти порядків, що робить цей метод аналізу серед спектральних методів унікальним.
3. Низькі межі виявлення, які в багатьох випадках на 1-3 порядки нижче в порівнянні з іншими джерелами світла.

4. Можливість одночасного аналізу до 40 елементів. ПЗ

					Арк.
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата	

5. Малий обсяг розчину.
6. Автоматизація, комп'ютерне управління процесом аналізу.
7. Висока відтворюємість (S.- 0.01- 0.03).
8. Висока точність, що пояснюється малою систематичною похибкою за рахунок заважаючих впливів в джерелі і високою стабільністю роботи приладів, яка становить 1% за час роботи 0,5-8 ч.

В основному метод ІЗПС розроблений для аналізу розчинів. Їх вводять за допомогою спеціальних розпилювачів, відомі методи введення твердих проб, існують також варіанти введення газоподібних гідридів для визначення миш'яку, телуру, селену, олова та ін.

Одна з істотних специфічних труднощів при проведенні аналізу - спектральні накладення на аналітичні лінії з боку спектрів основи проби. Внаслідок нерівноважності ІЗП при високій температурі в спектрах проявляється значно більше число ліній атомів і іонів елементів, ніж в спектрах раніше описаних джерел (порожнистий катод, іскра і т. п.). Кількість нових ліній настільки велике, що виникла необхідність опублікувати спеціальні таблиці, що містять положення ліній атомів і іонів спостережуваних в спектрі випускання ІЗП . Для усунення таких спектральних перешкод на практиці використовують спектральні прилади з великою роздільною силою.

Вплив на інтенсивність спектральних ліній і межі виявлення переваг полум'я високотемпературних дугових розрядів. Велика протяжність факела і відносно мала швидкість потоку газу створюють умови для збільшення часу перебування частинок елемента в зоні збудження. У той же час на інтенсивність лінії визначуваного елемента може впливати зростання фону в результаті розсіювання світла або внаслідок процесів іонно - електронної рекомбінації.

Таблиця 1.3. Межі виявлення елементів (нг / мл) елементів в залежності від плазмоутворюючого газу [1]

Елементи		Аргон		Гелій		Арк.
		189нм	171.071.013 ПЗ	191нм		
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата		

срібло	-	2	0.1
алюміній	1	3	1
Кальцій	5	0.1	1
Хром	1	2	1
індій	0.4	0.4	1
свинець	8	-	1
цинк	10	-	0.01

Таблиця 1.4. Межі виявлення деяких елементів і верхня границя лінійності градуювання графіків при аналізі чистої води [1]

Елемент	Схв, мкг/мл	Верхня межа, мкг/мл
Миш'як	0.05	250
Срібло	0.004	150
Барій	0.001	100
Вісмут	0.03	500
Вуглець	0	10000
Кальцій	0.001	20
Кобальт	0.003	150
Мідь	0.002	150
Гафній	0.01	200
Натрій	0.01	200
Калій	0.3	1000
Рубідій	0.3	1000
Титан	0.002	150

Значний вплив на межі виявлення може надавати плазмоутворюючий газ (табл. 1.3). Багато питань, що стосуються ІЗП - джерел, знаходяться в стадії вивчення. Це в чималому ступені відноситься до впливів в факелі ІЗП. Оцінюючи інформацію щодо межі виявлення елементів в ІЗП - джерела, можна відзначити, що при визначенні лужних елементів метод набагато поступається полум'яним джерелам атомізації і збудження (табл. 1.4). Межі виявлення для тугоплавких металів близькі до таких в дуговому розряді постійного струму. [1]

1.7. Надвисокочастотний мікрохвильовий розряд					Арк.
МРП.171.071.013 ПЗ					
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата	

Відомості використання надвисокочастотного мікрохвильового розряду в якості джерела світла для спектрального аналізу. На відміну від високочастотного розряду надвисокочастотна плазма генерується за допомогою більш потужного генератора. Потужність складає сотні ватт, частота -тисячі мегагерц. Надвисокочастотна плазма отримуються за допомогою магнетрона всередині або на кінці гострого алюмінієвого стержня.

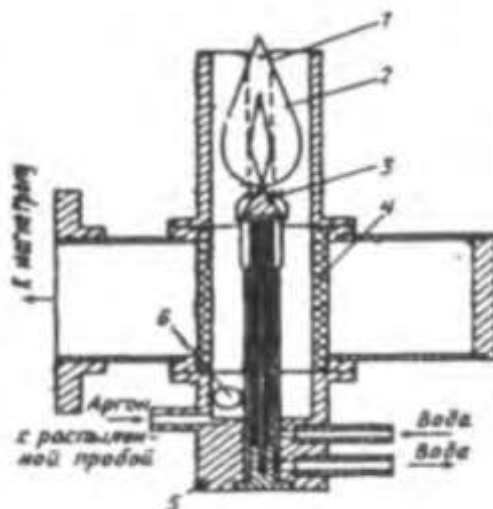


Рис. 1.10. Схема надвисокочастотного джерела світла: 1 - поздовжнє щілинне вікно для реєстрації випромінювання: 2 - факел розряду: 3 - алюмінієвий охолоджуючий електрод: 4 - тefлоновий циліндр: д - вивід промивного розчину. б - коаксіальний хвилевід вводиться в коаксіально розташований хвилевід. [1]

Надвисокочастотний розряд характеризується високою температурою; вона залежить від плазмоутворюючого газу, а на периферії факела - від концентрації легко іонізуючого елемента. Надвисокочастотна плазма термічно нерівноважна.

Описано застосування цього типу розряду для визначення малих абсолютних утримуючих елементів (10^{11} — 10^{12} г). Можливий аналіз твердих речовин із зазначеними межами при умові, що вони летючі, наприклад хелати чи галогени. Схема НВЧ-джерела світла показана на рис. 1.10.

1.8. Джерела атомізації та збудження

					Арк.
МРП.171.071.013 ПЗ					
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата	

Визначення елементного складу речовини за допомогою спектральних методів, заснованих на випромінюванні спектрів індивідуальних атомів, передбачає їх існування у вільному стані.

Якщо аналізована речовина знаходиться при звичайних температурах і тисках в конденсованій фазі, то його спектральні властивості сильно відрізняються від властивостей складових його індивідуальних атомів. Найбільш виразно усі властивості індивідуальних атомів виявляються, якщо вони знаходяться в газовій фазі при невеликих тисках. Для переводу речовин з конденсованої фази в газоподібну їх нагрівають до високих температур (порядку декількох тисяч градусів). При цьому відбувається їх плавлення (якщо спочатку речовини були твердими) і випаровування. Можливі також процеси безпосереднього випаровування речовини з твердої фази. Пристрої, в яких речовина переводиться в газоподібний стан, в аналітичній хімії називаються атомізаторами.

Переводити речовину в газоподібний стан можна і іншим способом: шляхом впливу на тверду речовину пучків високоенергетичних частинок, які передають їм свою енергію при зіткненнях з розташованими на поверхні атомами і молекулами. Якщо енергія виявляється достатньою, щоб розірвати зв'язок окремих атомів з речовиною, то вони потрапляють в газову фазу. (В якості високоенергетичних частинок використовуються, наприклад, іони аргону Ar^+ .) Аналогічний процес переходу атомів з поверхні в газову фазу має місце при катодному розпиленні.

Використання високих температур призводить до того, що атоми зазнають збудження, так як інші частинки, що володіють високою кінетичною енергією, при зіткненні передають їм енергію, тобто кінетична енергія одних частинок переходить у внутрішню енергію інших. Схематично цей процес зображують наступним чином: $A + M \rightarrow A^* + M$, де A - атом будь-якого речовини, A^* - атом у збудженому стані, M - будь-яка частка, що володіє запасом кінетичної енергії. Таке зіткнення називається ударами І роду. Якщо, в свою чергу, збуджений атом A^* передає при черговому

зіткненні свою енергію іншому атому, наприклад $A^* + M \rightarrow A + M$, тобто

						Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	07.10.2013	

$A^* + Z \rightarrow -A + C^*$, то такі зіткнення, коли відбувається обмін внутрішньою енергією, називаються ударами II роду. Процес передачі енергії атомом A^* атому C може розглядатися як процес дезактивації атома A^* .

1.9. Плазмотрон та його особливості

Для підвищення відтворюваності кількісних визначень і зниження меж виявлення елементів пропонуються різні способи стабілізації дугового розряду: накладення магнітного поля, співвісного розряду; обдув вільно палаючої дуги потоком газу; приміщення розряду в охолоджену трубку, яка обмежує поперечний переріз розряду. Такі прийоми не тільки стабілізують дугу просторово, але і змінюють параметри розряду - напруга, температуру і електронну - концентрацію, просторовий розподіл і концентрацію елементів у хмарі. У дуговому плазмотроні використовується принцип стабілізації дуги потоком газу і стінками.

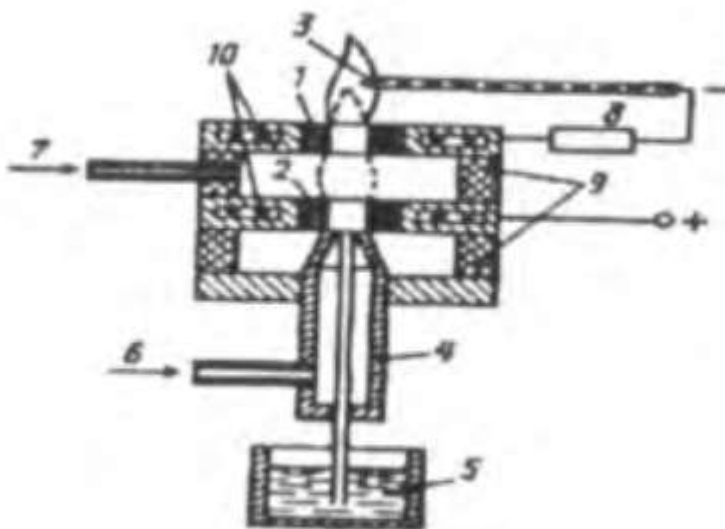


Рис. 1.11. Схема плазмотрона для аналізу розчинів: 1 - катод; 2 - анод; 3 - допоміжний електрод, 4 - концентричний розпилювач; 5 – аналізуємий розчин; 6 - розпилюючий газ; 7- струм гелію; 8- опір, 9 - ізоляційний матеріал; 10 - водяне охолодження. [1]

Принцип роботи плазмотрона					Арк.
МРН.1771.071.013 ПЗ					
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата	

Принцип роботи плазмотрона полягає в наступному. Два електрода, між котрими запалюється потужнострумний дуговий розряд, поміщаються в спеціальну камеру. Через цю камеру з великою швидкістю протікає газ. Таким газом може бути гелій, аргон, азот, повітря в т. п. Газ подається аксіально і тангенціально щодо тверджен про осі розряду та охолоджує дуговий розряд (рис. 2.3). внаслідок охолодження виникає термічне і електромагнітне зжим стовпа розряду і сильне підвищення тиску. У електроді, частіше всього в катоді, є осьовий отвір, через яке відбувається рівномірне закінчення газу з великою швидкістю.

Має значну довжину, струмись який являє собою плазму дугового розряду, просторово стабільну, оптично прозору, термодинамічно рівноважну (існує АТР). У самому плазмовому струмені є лише невелика кількість парів матеріалу електродів. Плазмотрон застосовується для аналізу розчинів, які вводяться пневматично або ультразвуковим способом.

Температура і концентрація електронів

Температура плазмового струменя може змінюватися в межах від 5000 до 12000 К і вище в залежності від величини струму, діаметру сопла, тиску і властивостей плазмоутворюючого газу, величини розрядного проміжку. Електронна концентрація залежить від тих же факторів і становить $10^{11} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Легко іонізуючі добавки в меншій мірі впливають на T і n_e і цей ефект не корелює з величиною іонізаційного потенціалу. [1]

1.10. Газорозрядні трубки зниженого тиску

Порожнистий катод

Принципова відмінність газорозрядних трубок при пониженому тиску від джерел, які працюють при атмосферному тиску, - це відсутність термодинамічної рівноваги між компонентами плазми, а звідси і різниця між

Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата	Арк.
					МВП 171.071.013 ПЗ

температурою електронів і температурою газу (20-30 тис. °С і 300 - 400 °С). Внаслідок високої температури електронів в газорозрядних трубках порушуються елементи з високими потенціалами збудження - гази (водень, кисень і ін.), Фосфор, галогени.

Особливе місце серед джерел, що працюють при зниженому тиску, займає порожнистий катод, який першочергово широко використовували для визначення важкозбуджуваних елементів, особливо при визначенні слідів елементів в аналізі атомних матеріалів і речовин високої чистоти. З розвитком методу атомно - абсорбційного аналізу порожнистий катод стали застосовувати як джерело селективного випромінювання.

Світіння в порожнистому катоді є однією з форм тліючого розряду. Воно з'являється при невеликому тиску робочого газу (від декількох одиниць до 20 мм рт. ст.) в порожнині у вигляді порожнього циліндра, який є катодом, при накладенні потенціалу (рис. 1.12).

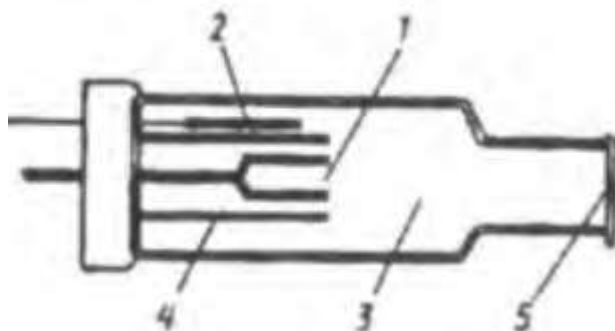


Рис. 1.12. Розрядна трубка з порожнистим катодом : 1 - порожнистий катод 2 - анод; 3 - неон або аргон; 4 - скляна перегородка; 5 - вікно з кварцу або пірексу [1]

У циліндричному катоді виникає аномально тонкий прикатодний шар, в якому зосереджено все падіння напруги. Вольт -амперна характеристика порожнистого катода приведена на рис. 1.13.

Емітовані катодом електрони мають великі швидкості, їх концентрація на кілька порядків нижче, ніж в дузі. Розподіл електронів за швидкостями відрізняється підвищеним вмістом електронів з великими швидкостями,

достатніми для порушення і іонізації атомів інертних газів . Електрони в

МРП.171.071.013 ПЗ

					Арк.
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата	

порожнистому катоді мають тривалий час перебування, що призводить до більшої ефективності іонізації і збудження частинок.

Використовують холодні і гарячі порожнисті катоди. У першому випадку розряд підтримується на невеликому розрядному струмі 10-20 мА, одночасно але розрядна трубка охолоджується проточною водою або зрідженими газами. Сама трубка виконується зі скла або кварцу, електроди - з металу. Для підтримки розряду в якості робочого газу можна використовувати майже всі інертні гази.

Розряд в гарячому порожнистому катоді відбувається при тиску газу трохи більшому, ніж в холодному катоді, і при більшій силі струму - близько одного, двох ампер. При таких умовах температура катода може досягати 2000 - 2200 °С. На рис. 1.14 наведені залежності температури стінок порожнини і зразка від величини розрядного струму. З рис. 1.15 видно вплив матеріалу електрода і робочого газу на потужність розряду в порожнистому катоді. Гранична потужність і температура відповідають максимальним значенням напруги на катодній трубці.

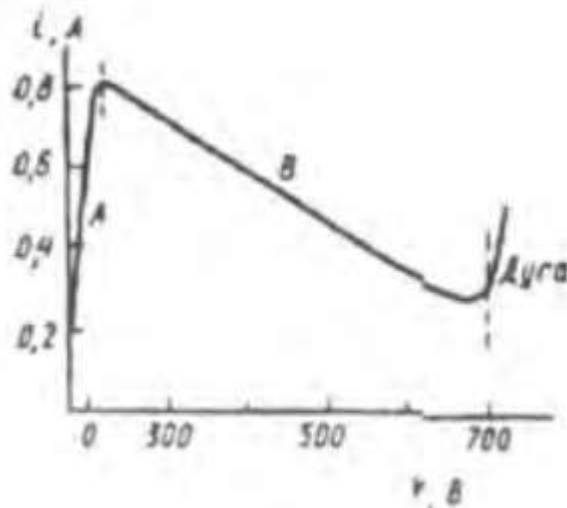


Рис. 1.13 Залежність сили струму в порожнистому катоді від напруги, А і В-стадія розряду, відповідаючі надходженню речовин за рахунок катодного розпилення і випаровування [1]

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата		

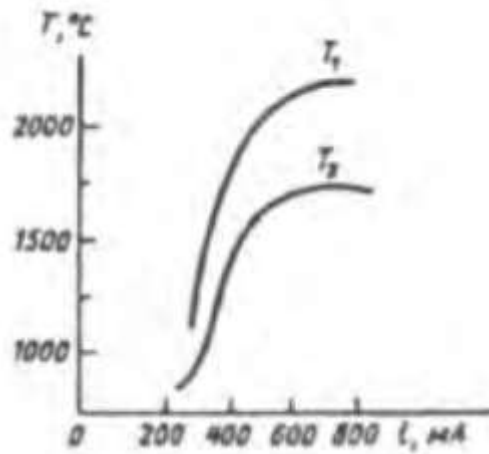


Рис. 1.14. Вплив розрядного струму розряду в порожнистому графіті на температуру стінок порожнини T_2 і зразка T_1 . [1]

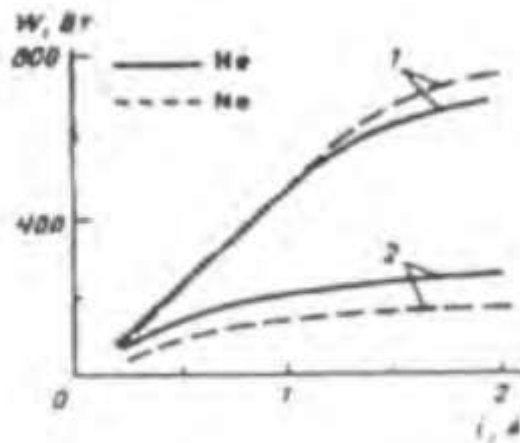


Рис. 1.15. Залежність потужності від сили струму розряду в порожнистому катоді з графіту (1) і нітриду цирконія (2) в атмосфері гелію (суцільна лінія) і неону (пунктир) [1]

Випаровування проби

Аналізована речовина в залишку після випаровування розчину, порошків, брикетів або шматків проб поміщається в порожнину катода. Перехід в газову фазу матеріалу катода або поміщеного всередину його визначається речовини відбувається внаслідок бомбардування поверхні катода високоенергетичними позитивно зарядженими іонами інертного газу. Іони розганяються в полі полого катода і розряджаються при зіткненнях з ним. Цей процес забезпечує проходження електричного струму через газ. Утворилися в результаті бомбардування атоми в газовій фазі збуджуються

при зіткненнях з електронами.

МРП.171.071.013 ПЗ

Арк.

Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата
------	------	----------	--------	------

Таким чином, спектр світіння полого катода складається не тільки з ліній які наповнюють його інертним газом, але і з лінії матеріалу катода або внесених до нього речовин. Такий механізм надходження речовини з катода в газову фазу здійснюється в разі холодного полого катода. У гарячих порожнистих катодах речовина надходить в газову фазу в основному за рахунок випаровування при нагріванні. Цей висновок підтверджується тим, що для гарячого полого катода характерно фракційне випаровування. Тому при визначенні великої кількості елементів різної летючості розрядний струм збільшують поступово.

Аналітичне застосування полого катода і метрологічні характеристики

Спочатку порожнистий катод використовувався виключно для аналізу газів та в ізотопний спектральному аналізі. Надалі велике значення порожнистий катод набув як високочутливе джерело збудження для аналізу особливо чистих речовин, так як на порожнистому катоді межі виявлення для елементів зі середньої летючість досягають 10^{-9} - 10^{-11} г. Це пов'язано, з великим часом перебування частинок в малій порожнині катода і з високою енергією електронів.

Визначення домішок проводиться як після відділення основи і концентрування домішок на колекторі, так і в присутності основи. У цьому варіанті розроблені методи аналізу тугоплавких металів.

В холодному порожнистому катоді сліди елементів визначаються в сухих залишках з розчинів. У табл. 1.5 наведені порівняльні дані щодо межі пробознаходження домішок в кремнії. Велики значення має порожнистий катод при визначенні важко - збудливих елементів, газів в металах.

На інтенсивність спектральних ліній впливають багато факторів: склад і тиск робочого газу, розміри і матеріал катода, для гарячого порожнистого катода - температура.

Таблиця 1.5. Відносні межі визначення домішок у кремнії,% [1]

Елемент		Прямий аналіз в порожнистому		Аналіз в порожн. Катоді с МРП.171.071.013 ПЗ		Аналіз коденсата в дузі		Арк.
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата				

	катоді	попереднім хім. збагаченням	змінного струму
In	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Ga	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$
As	$5 \cdot 10^{-6}$	-	$1 \cdot 10^{-3}$
Bi	$2 \cdot 10^{-3}$	-	$5 \cdot 10^{-6}$
Sb	$3 \cdot 10^{-3}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$

Лампи з порожнистим катодом завдяки високій інтенсивності випромінювання, малій ширині ліній, хорошим метрологічній характеристикам (відношенню сигнал / шум) є основним джерелом резонансного випромінювання світла в атомно-абсорбційному і атомно-флуоресцентного методах аналізу. [1]

1.11. Атомно – емісійний спектральний аналіз

Принцип методу полягає в наступному: атому повідомляється енергія зазвичай за допомогою співударів з високотемпературними атомами і молекулами в джерелі, де відбувається атомізація і збудження, яке зводиться до електронних переходів всередині атома з більш низьких рівнів на більш високі. Створений збуджений атом може втратити придбану енергію в процесі випромінювання і повернутися в первісний стан. Крім зазначеного переходу можливі і інші переходи з більш високих рівнів енергії на нижчі, що призводить до виникнення серії емісійних ліній одного елемента.

Інтенсивність випромінювання при даній концентрації атомів певного елемента в джерелі пропорційно температурі джерела збудження. Однак при більш високих температурах велику роль починає грати іонізація; спектр стає більш складними швидко зростає емісійний фон джерела.

Основними перевагами атомно-емісійного методу є низькі аналітичні межі виявлення багатьох елементів, відносно нескладне обладнання, хороша селективність, швидкість виконання аналізу і можливість одночасного

багатоелементного визначення. Основні обмеження пов'язані з типом

Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата	Арк.

МРД 171.071.013.ПЗ

використаного джерела збудження і нероздільного процесів атомізації і збудження .

Джерела збудження поділяються на дві основні категорії: полум'яні (хімічне полум'я , що утворюються при згорянні різного палива в різних окислювачах); неполум'яні (електричні розряди різних типів - дуга, іскра і високочастотна плазма).

Температура найбільш широко використовуємого полум'я лежить в області 2000-3000 К, що забезпечує низьку межу виявлення.

Найбільш широко використовуються дугові і іскрові розряди, які застосовуються для аналізу як струмопровідних, так і неструмопровідних матеріалів . В останньому випадку їх поміщають, наприклад, в канал електрода, виготовленого з струмопровідного матеріалу (найчастіше з графіту), або використовують "метод просипки ". Якщо проба являє собою розчин, то для його введення в плазму розряду запропоновані спеціальні прийоми, наприклад вдування аерозолу розчину або нанесення краплі на торець електрода з подальшим підсушуванням.

Розроблено два варіанти атомно-емісійного спектрального аналізу спектрографічний і спектрометричний, що відрізняються способом реєстрації аналітичного сигналу. Перший спосіб заснований на фотографуванні спектрів на фотопластинку або фотоплівку, другий - на вимірі інтенсивності спектральних ліній за допомогою елементів і фотопомножувачів. [1].

1.12. Спектрографічний метод аналізу

Спектрографічний метод атомно-емісійного аналізу історично старий метод, однак, в наш час він не втратив своєї цінності. Перерахуємо його основні переваги:

1. Велика інформативність, так як він є методом багатоелементного аналізу, що дозволяє одночасно визначати до 30 елементів з невеликої проби (20-30 мг).

2. Метод простий, необхідна апаратура відносно дешева.

						МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата			

3. Первинна інформація про інтенсивність спектральних ліній може зберігатися тривалий час.

4. Відносно низькі межі виявлення при прямому методі аналізу (10^{-3} - $10^{-5}\%$).

5. Можливість прямого аналізу твердих проб. До основних недоліків методу відносять: 1) непридатність для експресного аналізу; 2) трудомісткість; 3) невисока точність визначення, яка нижче спектрометричного і хімічних методів аналізу; необхідність використання стандартних зразків при аналізі твердих проб.

Починаючи з 30-х років, метод спектрографічного аналізу широко і успішно використовується в геологічній службі і для контролю технологічних процесів в продукції металургії чеського виробництва. У 50-60-ті роки метод набув широкого застосування для аналізу речовин особливої чистоти. В даний час спектрографічний метод продовжує широко використовуватися як метод багатоелементного аналізу, однак, більш експресний і менш трудомісткий, легко піддається автоматизації спектрометричний метод поступово витісняє спектрографічний з різних сфер його застосування.

Спектрографічний метод дозволяє проводити пряме визначення елементів при їх утриманні до $10^{-5}\%$, а після концентрування до $10^{-7}\%$. Відносне стандартне відхилення для середніх концентрацій елементів $Sr = 0,08 - 0,10$, для слідів похибка може досягати $0,25-0,30$. Велика похибка пов'язана з властивостями фотоемульсії, фотографічним процесом і обробкою фотопластинки або плівки, виміром почорніння.

Для монохроматизації світла і реєстрації спектрів використовують спектральні прилади з різними характеристиками. Вибір приладу визначається завданням аналізу. Якщо спектр проби, збуджений в джерелі світла, складний і містить численні лінії елементів (наприклад, вольфрам, молібден, уран, торій та ін.), то необхідні спектрографи з великою роздільною здатністю. У тому випадку, якщо спектр простий, можна застосовувати прилади з малою роздільною силою, які, як правило,

світло сильні і дозволяють реєструвати малі інтенсивності					Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата	

МІНРЕСІВУ 0711.013 ПЗ

У практиці спектрографічного аналізу застосовуються спектрографи з роздільною здатністю, яка дорівнює $(2-5) \cdot 10^3$, дисперсією 2-50 нм / мм і світлосилою 1/20 - 1/40. Детальний опис параметрів спектрографів можна знайти в різних довідниках і посібниках, наприклад в посібнику: В. В. Лебедева, Техніка оптичної спектроскопії. М .. 1986. [1]

1.13. Спектрометричний метод аналізу

Спектрометричний метод аналізу відрізняється від спектрографічного методу способом вимірювання вихідного аналітичного сигналу і заснований на його фотоелектричній реєстрації. В основі спектральних методів з фотоелектричною реєстрацією спектрів лежать ті ж залежності, які використовуються в візуальних і фотографічних методах аналізу. У сучасних приладах застосовуються такі радіотехнічні схеми, які представляють вихідний сигнал, як у вигляді графічної залежності величини, пропорційної інтенсивності спектральної лінії від концентрації елемента, так і в вигляді цифрового запису.

Спектрометричний метод аналізу має переваги перед фотографічним: він є експресним, високопродуктивним, відтворюваність результатів аналізу істотно вище ($Sr = 0,01-0,02$). Ці переваги є результатом того, що немає необхідності в тривалості операцій обробки фотоемulsion і відсутні пов'язані з нею джерела похибок.

Градуировані графіки будують також по набору стандартних зразків або стандартів; вони є постійними графіками за умови стабільності і джерелом світла і роботи детектора світлового потоку.

У спектрометричному методі аналізу більшість операцій аналогічно операціям в спектрографічному методі: пробовідбір, підготовка проби до аналізу, випаровування проби, збудження спектру. Відмінність полягає в вимірі аналітичного сигналу.

Спектральні прилади, застосовуються в спектрометричному методі, аналогічні приладам в спектрографічному аналізі. Однак існує відмінність у

апаратному оформленні, яке полягає в тому, що в фокальній площині будь-

										Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата	МРЦ.171.071.013.13					

якого спектрального приладу знаходиться щілина, яка дозволяє працювати з однією довжиною хвилі. (Така конструкція називається монохроматором.). Якщо в фокальній площині розташовано кілька щілин, то одночасно можна працювати з декількома фіксованими довжинами хвиль. Для того щоб на виході спектрального приладу мати не фіксовану довжину хвилі, а мінливу, необхідно або переміщати вихідну щілину монохроматора уздовж фокальної площині, або повертати диспергуючий елемент, пересувати спектр щодо вихідної щілини. Останній спосіб отримав більш широке поширення в спектрометричному аналізі, хоча для конкретних аналітичних задач бажано мати поліхроматор, в якому положення кожної щілини можна змінювати щодо інших. У цьому випадку одна з щілин може бути налаштована на довжину хвилі в спектрі стандарту, або елемента.

Поліхроматори застосовуються для одночасного багатоелементного аналізу (наприклад, в металургічній промисловості), монохроматори - тільки для одноелементного аналізу. Фотоелектрична реєстрація інтенсивності спектральної лінії дає можливість здійснювати автоматизацію процесу вимірювання та зберігання результатів вимірювань. Автоматизація процесу: введення проби в атомізатор перетворила сьогодні прилад для спектрометричного аналізу в повністю автоматизовану установку, діями якої керує ЕВМ за програмою, заданої оператором. Наприклад, сучасні установки для спектрометричного аналізу, що використовують індукторно-тиво-пов'язану плазму, є повністю автоматизованими. [1]

1.14. Атомно – емісійний аналіз різних матеріалів

Всі тверді проби, аналіз яких проводить методом емісійного спектрального аналізу при використанні в якості джерел світла електричних розрядів, доцільно класифікувати на струмопровідні і струмонепровідні. Такий поділ оснований на тому, що струмопровідні матеріали можуть використовуватися як електроди, що призводить до безпосереднього вступу визначасмої речовини в плазму розряду, в той час як струмонепровідні

матеріали необхідно вводити в плазму, вже палаючою між електродами з

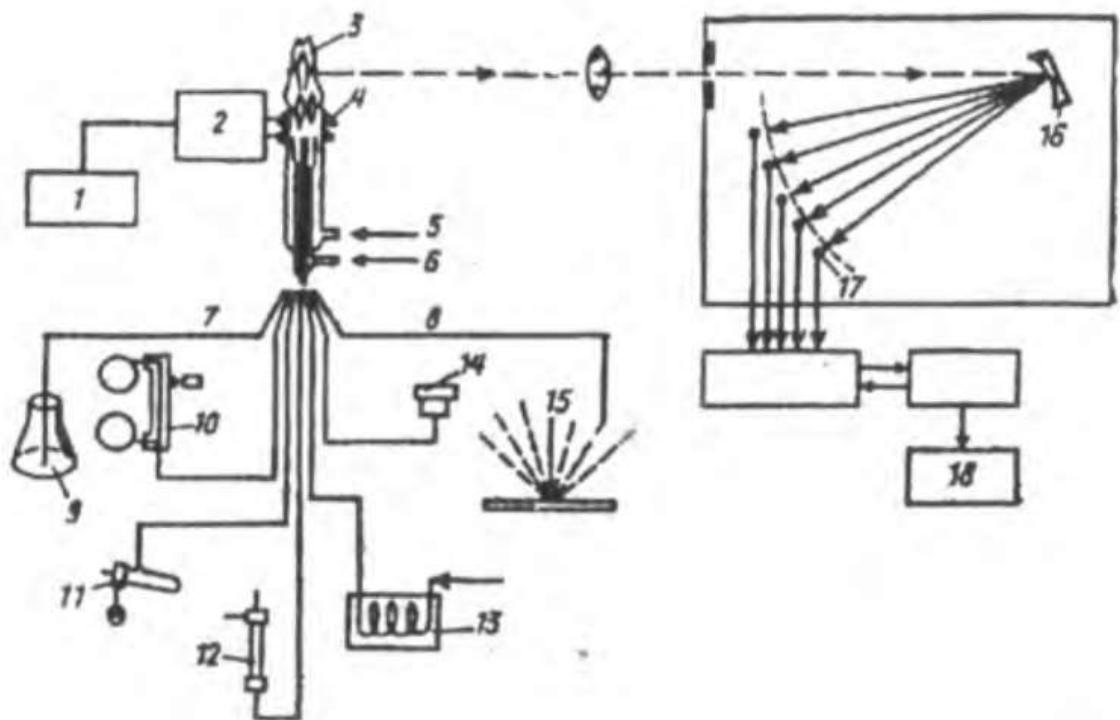
						Арк.
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата	МРН.171.071.013.ПЗ	

другого про матеріалу. Ця обставина обумовлює неминучу присутність розрядів парів сторонніх речовин, тому останнім часом активно проводилися дослідження з використання в якості джерел світла безелектродних розрядів, для яких обговорювані вище властивості матеріалу не істотні. Був розроблений спеціальне безелектродне джерело світла, в якому застосовується високочастотний розряд в аргоні.

Розчини

Спектрографічний і спектрометричний методи завжди знаходили широке застосування для аналізу різних природних і стічних вод, розсолів, нафтопродуктів і інших органічних розчинів, біологічних рідин, різних речовин, переведених в розчин.

Аналіз розчинів має ряд особливостей: більш простий спосіб використання стандартів, інший в порівнянні з порошками механізм пароутворення речовини, для розбавлених розчинів в електричних джерелах світла зниження перешкод за рахунок впливу «третіх елементів»; в деяких методах можливість використання одного стандарту, наприклад при стабілізованому процесі диспергування аерозолу в джерело.



Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата

МРП.171.071.013 ПЗ

Арк.

Рис. 1.16. Установа з високочастотним плазмовим джерелом: 1 - ВЧ - генератори; 2 - настройка і сполучення; 3 плазмовий факел; 4 ВЧ - котушка; 5 - подача охолоджуючого газу аргону; б - плазмоутворюючий газ аргон; способи введення проби в плазму; 7 - подача рідких зразків; 8 - подача твердих зразків; 9 - колба з гідридами; 10 - термічний атомізатор; 11- розпилювач; 12 - рідкісний хроматограф; 13 - газовий хроматограф; 14 - генератор аерозолу (твердих речовин); 15- дуга , іскра, лазер; 16 - решітка; 17- ФЕУ; [1]

Методи аналізу розчинів різноманітні за методикою введення розчинів в джерела світла. При введенні розчинів в дуговий або іскровий електричний розряд необхідно згадати наступні: нанесення краплі на торець графітового, вугільного або мідного електрода; введення краплі в лунку або кратер електрода; використання пористого електрода; застосування дискових електродів; різні способи розпилення аерозолу.

Найбільш ефективний метод аналізу різних розчинів - використання індуктивно - аргонної плазми. Одночасно з аналізом розчинів дана промислова установка дозволяє здійснювати і інші способи введення проби в плазму розряду.[1].

1.15. Метод полум'яного атомно – молекулярно – емісійного аналізу (Фотометрія полум'я)

Метод атомно-емісійної і молекулярно-емісійної спектроскопії полум'я заснований на безпосередньому вимірі інтенсивності випромінювання атомів і молекул в полум'ї.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата		

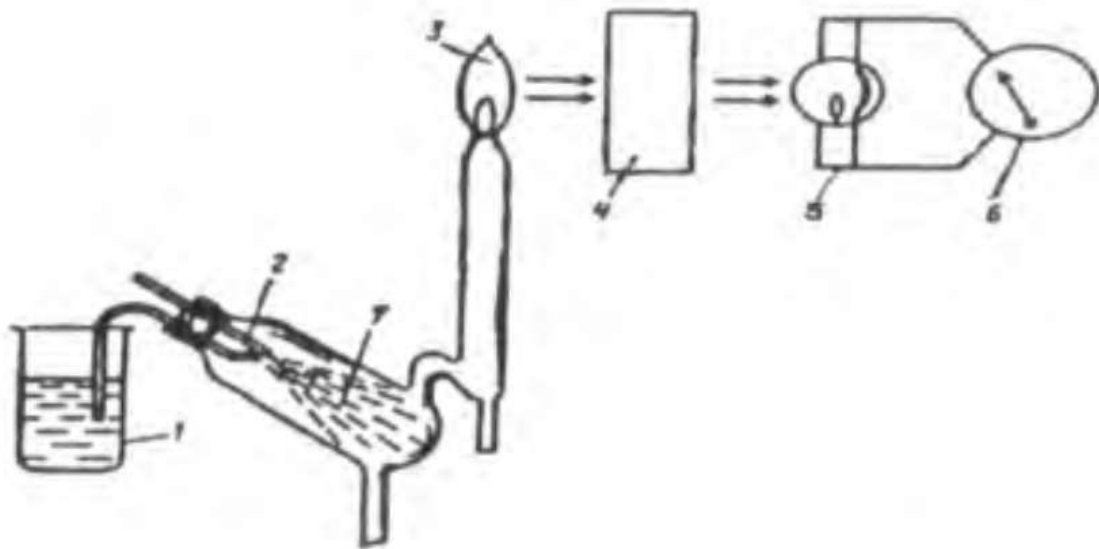


Рис. 1.17. Принципова схема полум'яного фотометра: 1 - розчин проби; 2 - розпилювач; 3 - полум'я; 4 - монохроматор; 5 - детектор; 6 – реєструючий прилад; 7 - розпилювальна камера [1]

У полум'ї крім атомних спостерігаються спектри, що відносяться до молекул. Вивчаючи ці спектри, можна зробити висновок про зміст елемента в пробі, якщо він входить до складу молекули, спектр якої спостерігається. Прикладом може служити інтенсивний спектр в полум'ї при введенні будь-яких з'єднань бору. Цей спектр відноситься до молекули BO_2 . Інтенсивність спектра BO_2 використовується для визначення бору в пробах.

Історична назва методу-фотометрії полум'я. Перші вимірювання методом фотометрії полум'я були виконані Г. Люндегардом в кінці 20-х років, однак інтенсивний розвиток метод отримав з середини 40-х і особливо в 50-60-ті роки.

Надалі його конкурентом став метод атомно-абсорбційний аналіз, і в теперішній час досить добре відомі переваги і недоліки обох методів.

Внаслідок своєї експресності метод фотометрії полум'я має великі переваги при масовому аналізі найрізноманітніших об'єктів на утримання лужних елементів, особливо натрію і калію. Принцип методу зрозумілий з розгляду

схеми установки (рис. 1.17). Аналізований розчин розпилюють в полум'я, де речовина перетворюється в атомний пар. У полум'ї відбувається термічне

Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	Арк.

МРЦ 171.071.013 ПЗ

збудження атомів і молекул, які потім переходять в основний стан з випусканням квантів світла. Випромінюванням, що знаходяться в полум'я частинок аналізується за допомоги спектрального приладу. Монохроматичне світло детектується за допомогою фотоелемента або фотопомножувача, і після посилення від фотоструму реєструючий пристрій вимірює аналітичний сигнал. Аналітичний сигнал при певних умовах лінійно пов'язаний з концентрацією елемента в розчині.[1]

1.16. Атомно – флуоресцентний аналіз

Принцип методу

Флуоресценцією називається надрівноважене випускання атомами і молекулами електромагнітного випромінювання після їх порушення квантами світла, тобто після поглинання ним енергії випромінювання. Флуоресценцією називається резонансною, якщо квант, що випускається системою, в точності дорівнює поглиненому кванту (Рис. 1.18, а, б).

Флуоресценція називають нерезонансною (зміщена, стоксовська, антистоксовська), якщо квант випромінювання, що випускається системою, не дорівнює поглиненому кванту (рис. 1.18, в - е).

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата		

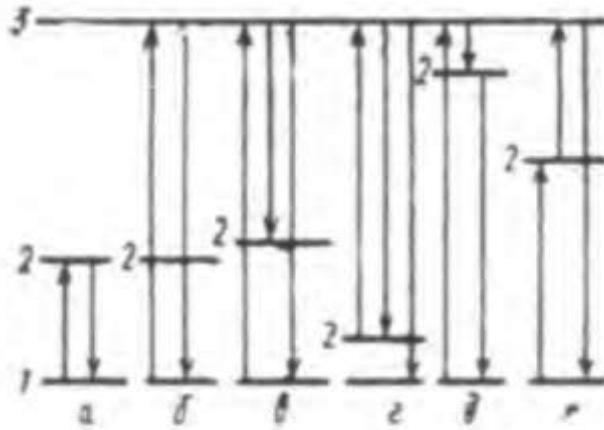


Рис. 1.18 . Схеми збудження флуоресценції: а і б - резонансна флуоресценція з різних рівнів; в - резонансна і стоксовська флуоресценція; г - резонансна і антистоксовська флуоресценція; д - каскадна флуоресценція; е - ступеневе збудження флуоресценції двома квантами [1]

На рис. 1.18, г зображена схема рівнів енергії і можливих переходів для випадку, коли система, перебуваючи в деякому збудженому стані і поглинаючи квант $h\nu$, переходить в більш високо збуджений стан, перехід з якого можливий в початкове або безпосередньо, або шляхом послідовних переходів через інші проміжні стани з випусканням кожен раз квантів світла. Останній тип флуоресценції називають каскадною флуоресценцією.

Яскравість флуоресценції залежить від яскравості джерела збудження, тобто, можна також сказати від потужності поглиненої енергії. Кількість поглиненої енергії визначається формулою $DI = I_0 - I$, де I - кількість минулої енергії і, якщо справедливий закон Бугера - Ламберта-Віра, то $I = I_0 e^{-kCl}$ и $DI = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-kCl})$ (4.1)

Атом, що поглинув квант світла і перейшов в збуджений стан, може втратити цю енергію або в результаті зіткнень з іншими атомами або молекулами (дезактивація при зіткненнях, гасіння), або в результаті випускання кванта випромінювання, тобто поглинена енергія може виділитися назад в вигляді квантів світла. Відношення значення енергії, що виділилася в вигляді квантів світла, до значення поглиненої енергії

називається енергетичним квантовим виходом. Ця величина називається квантовим виходом флуоресценції. Ця величина називається квантовим виходом флуоресценції. Ця величина називається квантовим виходом флуоресценції.

Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата	Арк.
------	------	----------	--------	------	------

випущених порушеним атомом, до числа поглинених називається квантовим виходом. Зазвичай квантовий вихід є число менше одиниці. Прийнятим позначати його буквою j . Очевидно, що про яскравість флуоресценції F дорівнює $F = jDI$. Якщо оптична щільність середовища мала, тобто $kCI \ll 1$, то в розкладанні $e^{-kCI} = 1 - kCI + (kCI)^2/2! + \dots$ можна обмежитися двома членами. В цьому випадку $DI = kCI$ і яскравість флуоресценції виявляється рівною $F = jkCI$, тобто виявляється прямо пропорційна концентрації (c) випускаємих квантів світла частинок (атомів в нашому випадку, що розглядається). На цьому ґрунтується застосування спектрів флуоресценції в спектральному аналізі. Спочатку, як завжди, будують градуирований графік, використовуючи стандарти. (Слід зазначити, що лінійність градуированих графіків при використанні спектрів флуоресценції досягає 5-7 порядків.) Потім проводять визначення вмісту елемента в пробі.

Однією з основних перешкод при використанні резонансної флуоресценції є релеевське розсіювання світла (розсіювання на атомах і молекулах), так як довжина хвилі розсіяного світла збігається з довжиною хвилі резонансної флуоресценції. Якщо сигнал резонансної флуоресценції дуже слабкий, то сигнал розсіяного світла може його повністю маскувати. В цьому випадку слід вибрати спектральну лінію, яка належить до нерезонансна флуоресценції, якщо, звичайно, така є.

Апаратне оформлення

Оскільки інтенсивність флуоресценції залежить від інтенсивності джерела світла, то однією з основних частин використовуваної установки повинно бути джерело світла, до якого ставляться такі вимоги: 1) висока інтенсивність; 2) стабільність; 3) тривалість стабільної безперервної роботи; 4) бажано низька вартість і універсальність. Серед джерел світла, використовуваних для отримання спектрів флуоресценції, використовувалися високоінтенсивні лампи з порожнистим катодом, особливо лампи з порожнистим катодом і з додатковим допоміжним розрядом. У деяких

випадках хороших результати виходять при використанні традиційних для					Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	

атомної абсорбції ламп з порожнистим катодом. Кращі результати дає застосування ламп, наповнених парами металів, з високочастотним збудженням так званих високочастотних безелектродних ламп. Ці джерела випромінювання дають велику спектральну яскравість в межі поглинання досліджуваного елемента. Загальним недоліком цих джерел є їх мала універсальність, так як з їх допомогою вдається успішно порушити атоми лише обмеженого числа елементів.

Джерелом збудження, який, мабуть, дозволяє вирішити багато проблем в атомно-флуоресцентного аналізу, є безперервно перебудовується за довжинами хвиль лазер. В даний час такими лазерами є лазери на барвниках (див. Додаток 1), які володіють наступними унікальними особливостями:

1. Випромінювання безперервно перебудовується у видимій області спектра, а при використанні подвоєної частоти аж до 217 нм .

2. Висока пікова потужність випромінювання, порядку декількох десятків кіловат, в спектральній лінії.

3. Високий ступінь когерентності, що дозволяє сфокусувати монохроматичну лінію на дуже малу поверхню (отримати більшу щільність потужності). За допомогою перебудовуються лазерів на барвниках були досягнуті рекордні межі виявлення елементів (аж до детектування одиничних атомів в просвічуваному лазерним променем обсязі газової фази) шляхом вимірювання потужності атомної флуоресценції.

Поява лазерних джерел випромінювання вдихнуло нове життя в атомно-флуоресцентний метод аналізу. Оскільки яскравість флуоресценції залежить від джерела збудження, а потужність лазерного випромінювання на одиницю довжини хвилі перевершує потужності звичайних (нелазерних) джерел на кілька порядків, то межі виявлення елементів, одержувані за допомогою лазерних джерел, виявилися на кілька порядків краще в порівнянні з межами виявлення, отриманими з нелазерних джерел.

Не треба думати, що на сьогоднішній день всі проблеми аналітичної хімії вирішені із застосуванням в атомно-флуоресцентному аналізі лазерних

джерел збудження. Незважаючи на досягнуті дуже короткі межі виявлення

					Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	

елементів для реальних зразків, проблеми атомізації проби, стабільності лазерних джерел, технічної експлуатації лазерів, дезактивації збуджених станів і т.п. не дозволяють ще вважати атомно-флуоресцентний метод аналізу найбільш широко застосовуваним методом для вирішення всіх виникаючих завдань.

Важливим елементом апаратурного оформлення є також вибір атомізатора, оскільки шум самого атомізатора (його термічне випромінювання) має першорядне значення при атомно-флуоресцентного методі аналізу.

В даний час найбільшого поширення набули два типи атомізаторів - це полум'я і електротермічні атомізатори.

Полум'я - традиційне джерело атомізації проби, широко застосовуваний в атомно-абсорбційному аналізі і в методі полум'яної фотометрії. Відзначимо, що атомно-флуоресцентний метод пред'являє до будь-якого джерела отримання атомів, в тому числі і до полум'я, свої специфічні вимоги, а саме: оскільки в атомно-флуоресцентному методі важливий високий квантовий вихід, то навколишні в атомізаторі збудженні частки не повинні володіти сильною гасячою його здатністю.

Часто використовують полум'я водень-кисень, що містять аргон в якості розчинника. Крім того, використовують захист з аргону, від попадання в полум'я повітря.

Як приймач випромінювання для спектрів флуоресценції зазвичай використовуються фотопомножувачі, спектрального приладу - монохроматор, рідше світлофільтри. Призначення спектрального приладу - виділити цікаву для нас лінію з усього спектра, що випускається порушеним атомом або іншими частками, яким збуджений атом передав свою енергію при зіткненнях або які в свою чергу збудилися, поглинувши якісь кванти світла, випущені оптично порушеним атомом.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата		

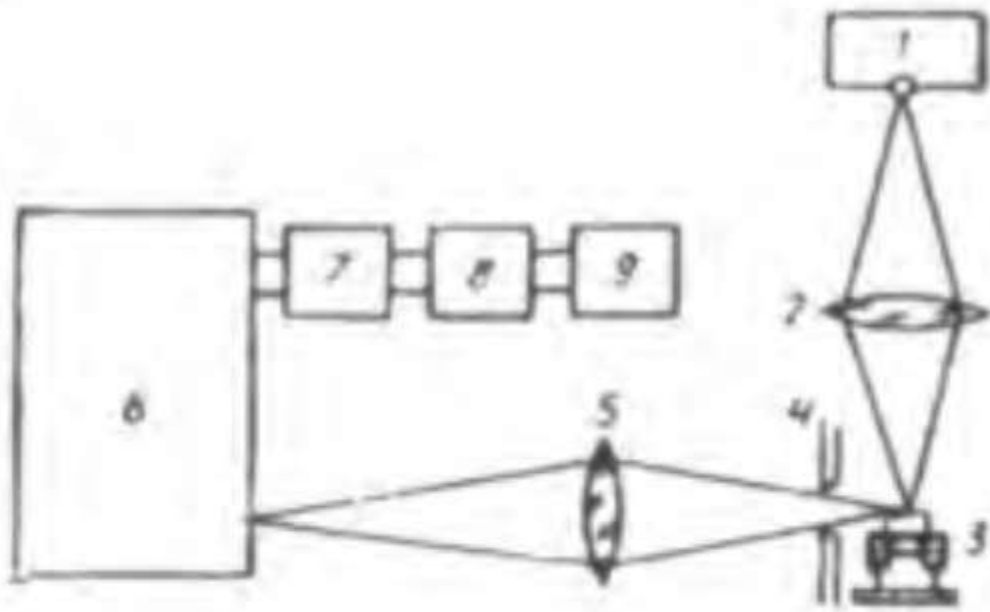


Рис. 1.19. Схема установки для атомно-флуоресцентного аналізу з електротермічною атомізацією проби: 1 - джерело світла; 2, 5 - лінзи; 3 - графітовий тигель з пробєю; 4 - екран з отвором; 6 - монохроматор ; 7 - ФЕУ; 8 – підсилювач; 9 - реєструючий пристрій [1]

Принципова схема установки для проведення атомно-флуоресцентних визначень приведена на рис, 4.2. Як видно з малюнка, джерело світла і реєструюча система розташовані під прямим кутом відносно один одного. У тому випадку, якщо для збудження використовуються джерела, що дають безперервний спектр, то його модулюють, як правило, за допомогою механічних переривників, використовуючи синхронну систему детектування. Світло від джерела за допомогою оптичної системи фокусується в певний обсяг атомізатора, випромінювання від якого інша оптична система фокусується на реєструючу систему.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата		

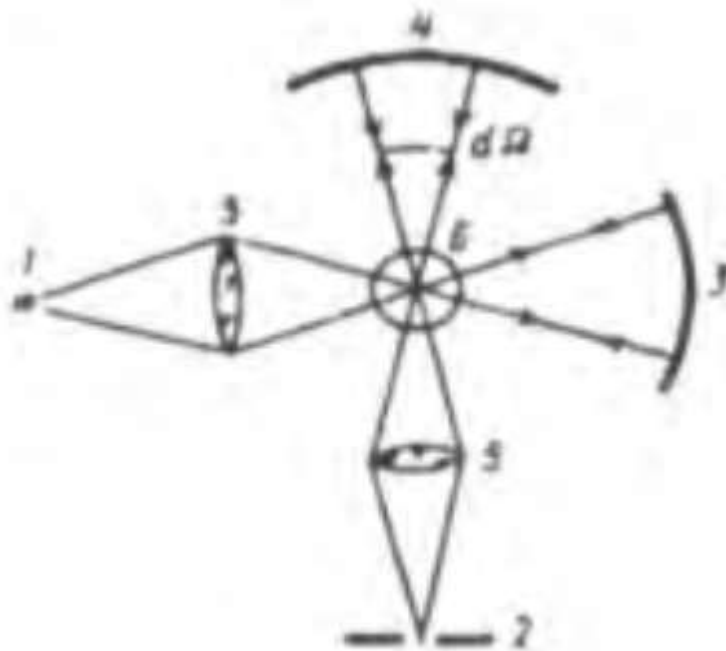


Рис. 1.20. Оптична схема збудження і реєстрації атомної флуоресценції: 1 - джерело; 2 - щілина або приймач випромінювання; 3, а - сферичні дзеркала; 5 - лінзи; 6 – атомізатор [1]

Фокусування випромінювання джерела застосовується для збільшення його щільності потужності. Для більш повного використання світла від джерела і більш повного збору квантів випромінювання флуоресценції використовуються дзеркала, як це показано на рис. 1.20.

Тут дзеркало 3 фокусує непоглинене випромінювання джерела знову в заданий об'єм. Дзеркало 4 фокусує кванти світла флуоресценції і, які потрапили в тілесний кут $d\Omega$, знову на реєструючу систему. На цьому малюнку приведена одна з можливих систем фокусувань, коли випромінювання флуоресценції спостерігається під прямим кутом до випромінювання джерела світла, що падає на об'єм з обумовленими атомами.

При використанні лазерного випромінювання великої потужності може виникнути явище оптичного насичення переходу, тобто явище, коли число переходів в атомі з нижнього рівня на збуджений під дією квантів світла джерела збудження виявиться рівним числу переходів з порушеної на

нижній, що винивають як за рахунок спонтанного випромінювання, так і за

МРП.171.071.013 ПЗ

Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата	Арк.
------	------	----------	--------	------	------

рахунок стимулювання випромінювання з порушеного рівня. Таким чином здійснюється максимально можливе число оптичних переходів між двома енергетичними рівнями. Подальше збільшення потужності випромінювання джерела світла не може змінити досягнутого режиму, тобто змінити число оптичних переходів між рівнями. Спостереження спектрів флуоресценції в режимі насичення сприятливо в тому сенсі, що флуктуації потужності випромінювання джерела не впливають на потужність спектра флуоресценції, тобто відтворюваність спостережень повинна підвищуватися. Слід зазначити, щоб домогтися режиму насичення, необхідно суворе виконання низки умов.

В атомно-флуоресцентному методі аналізу похибка методу, визначається сукупністю його випадкових і систематичних похибок, в ряді випадків становить 1-2% і зазвичай не перевищує 10%.

Вітчизняною промисловістю випускається лабораторний флуориметр КВАНТ, призначений для виміру відносини світлових потоків флуоресценції двох і більше проб рідини, при цьому в якості міри порівняння приймається потік флуоресценції однієї з проб. В основу роботи приладу закладено принцип фотометрування, тобто порівнянню світлових потоків двох каналів, що містять кювету з досліджуваном флуоресцентною речовиною в одному каналі і розсіюючою світло пластинку в іншому. Попередньо, перед початком вимірювань, світловий потік в каналі порівняння встановлюється рівним світлового потоку в каналі кювети від речовини з відомим параметром (наприклад, концентрацією).

Прилад переносний, має два блоки: вимірювальний блок і стабілізатор напруги. Спектральний діапазон: збудження - 280-600 нм , флуоресценції - 300-600 нм . Межі вимірювання різниці світлових потоків 5-100%, шкала приладу рівномірна з ціною поділки 1% . Межі основної абсолютної похибки вимірювання відносно світлових потоків 2,5% в діапазоні світлових потоків флуоресценції, що створюються розчинами флуоресценції з концентраціями від 10^{-3} до 500 мкг / л. Місткість кювет не більше 5 мл. Тривалість прогріву

приладу не більше 60 хв, тривалість безперервної роботи не менше 8 год					Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	

Живлення здійснюється від мережі змінного струму напругою 220 В. Маса блоків: вимірювального - 25 кг, стабілізатора - 9 кг. [1].

1.17. Атомно – абсорбційний спектральний аналіз

Атомно-абсорбційний аналіз - це аналітичний метод визначення вмісту хімічних елементів в пробі, заснований на поглинанні світла вільними атомами.

В протягом останніх двох десятиліть атомно-абсорбційний аналіз перетворився в один з найбільш поширених методів спектрального аналізу елементного складу речовини. Розвиток цього методу, його вдосконалення і широке визнання у всіх сферах аналізу принципово розширили можливості аналітичної хімії. У багатьох випадках, наприклад, для визначення слідів елементів, застосування даного методу привело до значного витіснення такого широко відомого аналітичного методу, як спектрофотометрія, яка поступається атомній абсорбції по експресності, трудомісткості, селективності і чутливості.

Перші роботи по застосуванню атомної абсорбції для цілей агрохімічного аналізу були опубліковані в 1958 р. В наступні роки за відносно короткий час атомно-абсорбційний метод досяг досить широкого поширення у всіх країнах. Найбільші фірми, що займаються випуском оптичної апаратури, швидко налагодили випуск атомно абсорбційних приладів, які безперервно вдосконалюються. Слід, мабуть, сказати, що історія аналітичної хімії не знала такого прикладу такого швидкого розвитку будь-якого іншого аналітичного методу.

Основи методу

Як вже згадувалося, атомно-абсорбційна спектрометрія заснована на вимірі поглинання резонансного випромінювання з частотою ν_{ik} вільними атомами, що знаходяться в газовій фазі. При цьому атоми переходять з нижнього (незбуджений) стану з енергією E_k , в верхнє (збуджений) стан з енергією E_i .

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

Для реалізації цього процесу в аналітичних цілях необхідно перевести пробу в атомний стан і виміряти ослаблення інтенсивності випромінювання, що пройшло через поглинаючу середу, обумовлене поглинанням світла вільними атомами обумовленого елемента. Такі вимірювання зазвичай проводять в умовах, коли виконується закон Віра.

При проходженні через поглинаючу середу потоку фотонів ступінь їх поглинання прямо пропорційна щільності потоку випромінювання і концентрації поглинаючих частинок. Ступінь поглинання для монохроматичного світла одиничним шаром dx можна описати за допомогою рівняння

$$-d\Phi/dx = k_v C\Phi$$

де Φ - потік випромінювання в якійсь точці середовища; C - концентрація частинок, здатних поглинати фотон; k_v , коефіцієнт поглинання, що залежить від природи поглинання атома і енергії фотона.

Як було показано вище, ширина лінії поглинання атома в результаті різного роду розширень складає близько 10^{-3} нм. Нагадаємо, що закон Віра виконується лише для монохроматичного випромінювання.

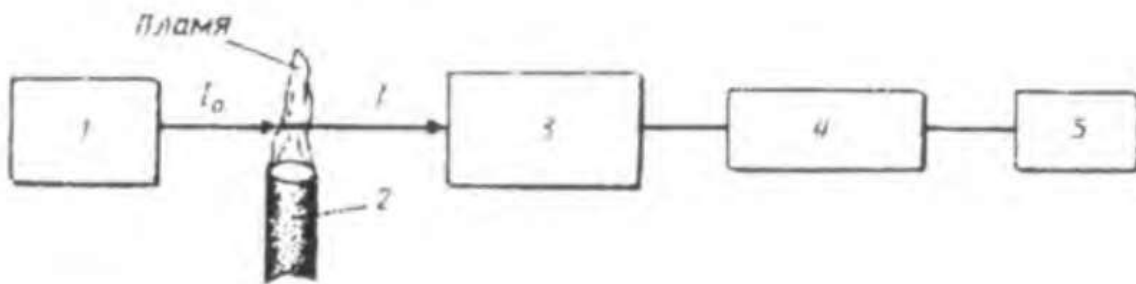


Рис. 1.21. Блок-схема атомно-абсорбційного спектрометра: 1 - джерело випромінювання; 2 - атомізатор (пальник); 3 - монохроматор; 4 - фотодетектор, 5 - реєструючий пристрій; (I_0 та I - інтенсивність з випромінювання джерела до і після проходження полум'я) [1]

Розглянемо два випадки вимірювання поглинання лінії при використанні: а) джерела суцільного спектра або з широкою лінією

										Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	МРП.171.071.013 ПЗ					

випускання; б) вузькосмугового джерела випромінювання, емісійна лінія якого вужче, ніж контур лінії поглинання атома.

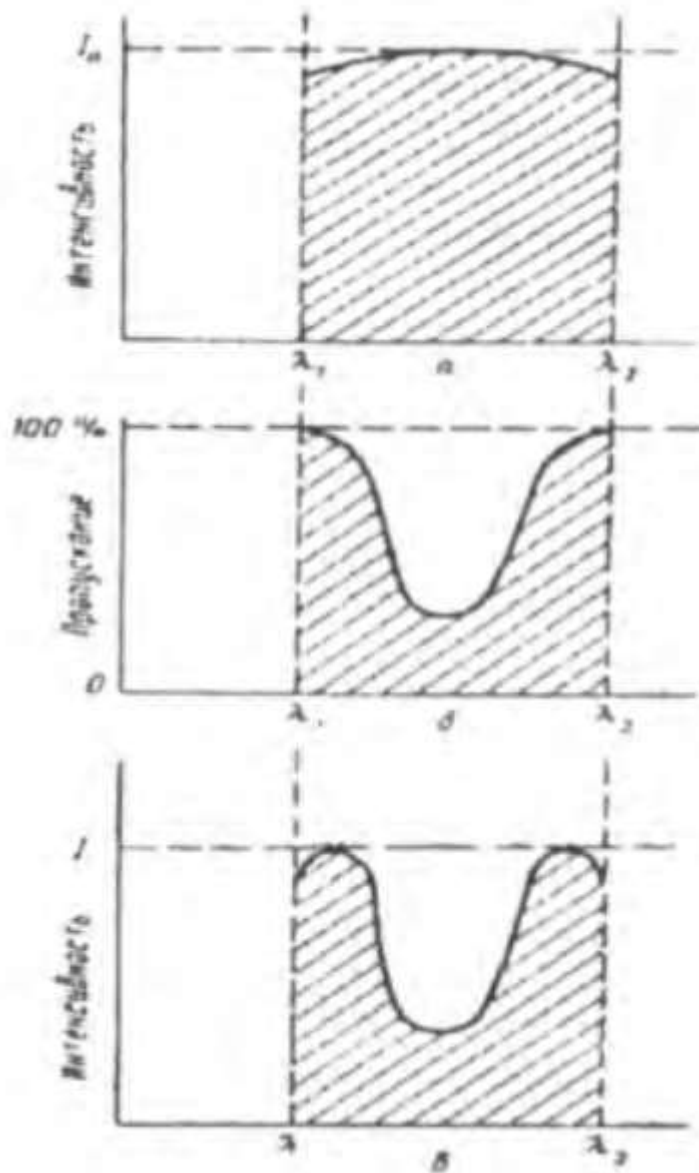


Рис. 1.22. Поглинання випромінювання широкосмугового джерела світла атомами досліджуваного елемента: а - контур смуги і спускання джерела широкосмугового спектру ($\Delta\lambda_{\text{монохр}} = \lambda_1 - \lambda_2$) $\Delta\lambda_{\text{лисп}} \gg \Delta\lambda_{\text{монохр}}$; б - контур лінії поглинання визначаємого елемента $\Delta\lambda_{\text{погл}} < \Delta\lambda_{\text{монохр}}$; в - контур смуги пропускання джерела після проходження через полум'я з визначаємым

елементом і монохроматор. [1]

МРП.171.071.013 ПЗ

Арк.

Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата

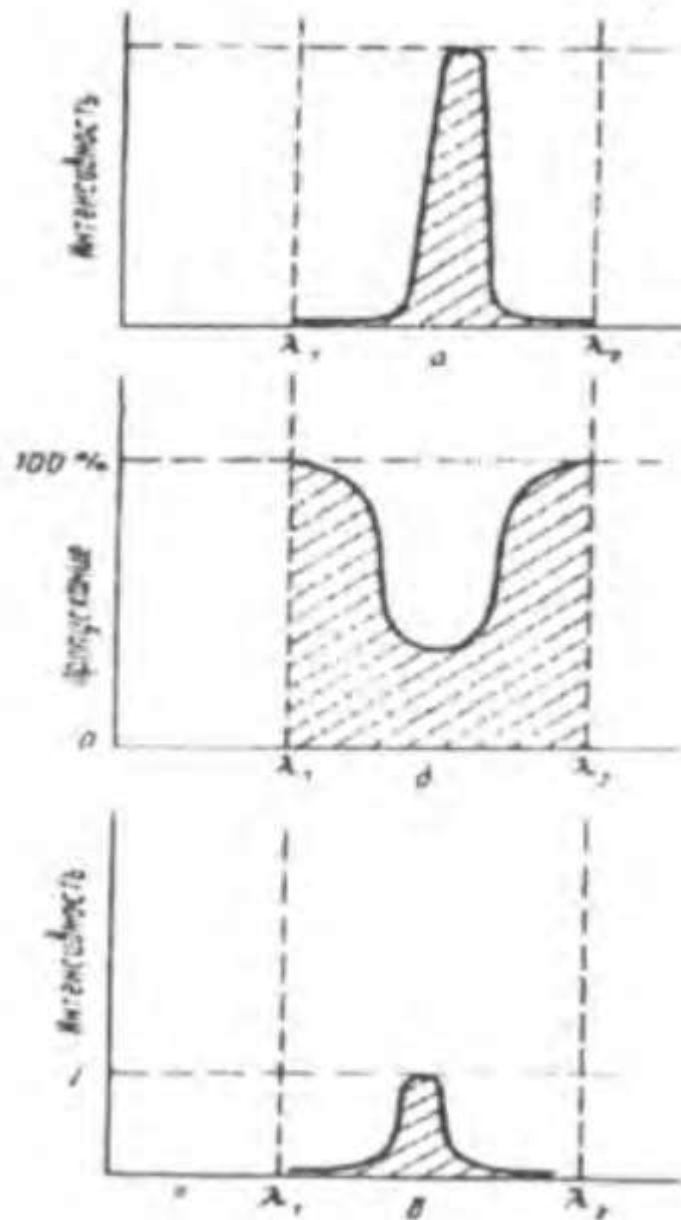


Рис. 1.23 . Поглинання випромінювання широкополосного джерела світла атомами визначеного елемента: а - контур смуги випускання джерела світла ($\Delta\lambda_{\text{монохр}} = \lambda_1 - \lambda_2$) $\Delta\lambda_{\text{сп}} \ll \Delta\lambda_{\text{монохр}}$; б - контур лінії поглинання визначеного елемента $\Delta\lambda_{\text{погл}} < \Delta\lambda_{\text{монохр}}$; в - контур смуги випускання джерела після проходження через полум'я з визначеним елементом і монохроматор. [1]

На рис. 1.21. контур лінії поглинання зіставлений з більш широким контуром смуги випускання джерела випромінювання, причому півширина такої смуги випускання ($\Delta\lambda_{\text{сп}}$) набагато більше смуги пропускання

монохроматора ($\Delta\lambda_{\text{монохр}}$). При опроміненні таким джерелом атомів

Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
лінійною частини інтенсивності світла в центрі смуги випускання						

джерела буде поглинена атомами. Контур смуги випускання джерела випромінювання після проходження через монохроматор представлений на рис. З малюнка видно, що частка поглиненої енергії настільки мала що при порівнянні з повною енергією, що випускається джерелом випромінювання (заштрихована площа), що такий спосіб вимірювання малочутливий і при ньому спостерігається відхилення від закону Бера, тобто відсутня прямолінійна залежність величини поглинання A від концентрації вільних атомів.

Заштрихована площа пропорційна інтенсивності, що потрапляє на приймач випромінювання.

Якщо взяти джерело світла, в спектрі якого містяться лінії, які точно збігаються по довжині хвилі з лініями поглинання досліджуваних атомів, причому ширина ліній випускання цього джерела ($\Delta\lambda_{\text{сп}}$) буде вже (або принаймні дорівнює) ширині ліній поглинання, то закон Бера буде виконуватися з високим ступенем точності. Такими джерелами виявилися світіння електричних розрядів різних типів, що містять пари з'єднань того елемента, який необхідно визначити в тій чи іншій пробі. Причому як загальний тиск газу в таких джерелах, так і тиск парів з'єднань значно менше атмосферного (1-10 мм рт. ст.), що обумовлює малу ширину ліній випускання в електричного розряда зниженого тиску. Вузкість ліній зумовлена ще й тим, що такі розряди використовують при температурах близько 200 °С.

У цьому випадку роль спектральних приладів (зокрема, монохроматора) зводиться до виділення з усього спектра випускання атома лише тієї лінії, поглинання якої бажано виміряти. Тоді до смуги пропускання монохроматора не пред'являються жорсткі умови по роздільній силі, так як лінії випускання джерела світла розташовані один відносно один а на відстані близько одиниць нанометрів.

Найбільшого поширення набули електричні розряди спеціального типу (так звані розряди в порожнистому катоді), ширини ліній випускання яких

вужче, ніж ширина ліній поглинання атомів. Останнє пов'язано з тим, що

					Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	

атоми елементів, що визначаються знаходяться в атомізаторах при значно більш високих температурах і тиску в порівнянні з атомами тих же самих елементів, які є джерелами спектрів випускання. Якщо ж контур лінії поглинання взаємодіє з вузькою лінією випускання джерела ($D_{\text{вип}} < D_{\text{погл}}$), то енергія останньої поглинається в межі її повної ширини і виміряна величина оптичної щільності знаходиться в прямій пропорційній залежності від концентрації вільних атомів визначуваного елемента (див. рис. 1.23).

Лампи з порожнистим катодом

Найбільш поширеним джерелом для атомно-абсорбційних вимірювань є лампа з порожнистим катодом (рис. 5.4), який, як правило складається з вольфрамового анода і циліндричного катода, запаяних в корпус з молібденового скла, який заповнений неоном або аргоном при тиску від 1 до 5 Торр . Корпус лампи забезпечена кварцовим склом (більшість використовуваних резонансних ліній випускання лежать в УФ-області спектра).

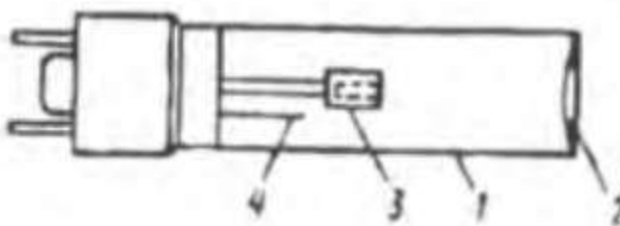


Рис. 1.24. Схема пристрою лампи з порожнистим катодом: 1-корпус зі скла; 2 - кварцове вікно; 3 - циліндричний порожнистий катод; 4 – ввід [1]

Катод, що має форму порожнього циліндра (іноді закритого з одного боку) діаметром 2-5 мм, виготовляється з металу (елемента), для визначення якого призначена лампа. Іноді катод виготовляється не з чистого елемента, а зі сплаву, до складу якого входить цей елемент, або в вигляді тонкого шару покриває внутрішню поверхню циліндра, виготовленого з іншого матеріалу.

До електродів лампи підводять постійну напругу близько 300 В, в результаті чого виникає тліючий розряд, який локалізується всередині

катада	Сила струму розряду має значення в межах від 5 до 30 мА в				Арк.
	МРП.171.071.013 ПЗ				
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата	

залежності від матеріалу катода і конструктивних особливостей лампи. При цьому відбувається іонізація інертного газу і його позитивні іони і електрони рухаються до електродів. Іони інертного газу здобувають досить велику кінетичну енергію і вибивають атоми з поверхні матеріалу катода, які надходять в плазму розряду внаслідок такого катодного розпилення. Характерною особливістю тліючого його розряду в підлогою катоді є відносно велика концентрація електронів. За рахунок співударів з електронами відбувається в основному збудження і подальше висвітлення резонансних квантів випромінювання металу. Циліндрична конструкція катода сприяє концентрації випромінювання в обмеженій зоні, а також підвищує ймовірність, що пари матеріалу катода потім осідають на внутрішній поверхні катода, а не на поверхні скляного корпусу лампи.

Плазма тліючого розряду всередині катода має температуру близько 800 К. Завдяки цьому малому тиску і низькій температурі лоренцевське і доплерівське розширення ліній випускання в лампу з порожнистим катодом істотно менше (на 2 порядки), ніж в застосованих атомізаторах, наприклад в полум'ї. Тому лампи з порожнистим катодом задовольняють вимогам, пред'явленим до джерел в атомно-абсорбційному аналізі, тобто лінії в спектрі що випускаються є дуже вузькими. Ефективність роботи лампи з порожнистим катодом залежить від її конструкції і напруги, яке підводиться до електродів. Високі напруги і відповідно високі значення струму призводять до збільшенню інтенсивності світіння. Однак ця перевага часто призводить до збільшення ефекту Доплера для лінії випускання атома металу. Більш того, кінетична енергія іона інертного газу, бомбардир внутрішні стінки полого катода, залежить від маси іона, напруги на електродах лампи і числа зіткнень в одиницю часу, які відбуваються в міру руху іона інертного газу до катода. Чим вище значення струму, тим більше відносне число незбуджених атомів в хмарі, вирваних в результаті бомбардування стінок порожнього катода іонами інертного газу. Незбуджені атоми матеріалу катода здатні поглинати випромінювання, випромінене

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

збудженими атомами. В результаті спостерігається самопоглинення, яке зменшує інтенсивність в центрі лінії випускання лампи.

Слід також зазначити, що спектр випускання лампи з порожнистим катодом крім ліній, характерних для матеріалу катода, має також лінії інертного газу, що заповнює лампу.

Перші серійні лампи з порожнистим катодом були випущені в Австралії фірмою "Atomic Spectral Lamps Pty , Ltd " в 60-х роках, де з'явилися промислові зразки атомно-абсорбційних приладів, потім у міру розробки нових моделей приладів збільшилося виробництво ламп та розширився їх асортимент за елементами - випромінювачів. В даний час більшість фірм, випускають лампи для визначення 60-70 хімічних елементів, широко використовуваних в практиці атомно-абсорбційного та атомно-флуоресцентного аналізів.

Починаючи з 1970 р в нашій країні розроблені і випускаються одноелементні лампи типу ЛСП-1, ЛСП-2, а також лампи ЛТ-2, що є в дійсний час основним типом вітчизняних ламп з порожнистим катодом для атомно-абсорбційної спектрометрії . Малими серіями випускалися також лампи типу ТСПК. Останні роки широкого поширення набули атомно-абсорбційні спектрофотометри ААС -1 і ААС-3 фірми " Carl Zeiss Jena ", які комплектуються лампами з порожнистим катодом комбінату " NARVA ".

Приклади використання наведені у додатку, під назвою теми Електрогазові пальники.

1.18.Висновки

Полум'я, застосовують в спектральних методах, вони мають температуру горіння порядком декількох тисяч градусів. Енергії які необхідні для отримання таких температур, виділяються у ході екзотермічних реакцій взаємодії молекул палива з молекулами окисника. Для запалу плазми необхідна досить значна енергія, але якщо запалювати плазму з використанням полум'я то ми можемо значно з економити енергію, яка б

витратилася на запуск пристрою, його запалювання та цей результат буде досягнуто

									Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	МРП.171.071.013.ПЗ				

за рахунок зниження напруги на запалювання та підтримування плазми.
Розглянуті принципи спектральних аналізів, показані їхній різновид та основні способи застосування.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

2. Вибір та розробка конструкції полум'яної системи з НВЧ асистуванням

2.1. Детектори газового полум'я

Такі детектори входять до складу систем забезпечення пожежної безпеки. За багатьма параметрами детектори полум'я є більш чутливими пристроями, ніж датчики диму, особливо на відкритих просторах, де концентрація диму може довго не досягати порогових значень, необхідних для подачі сигналу тривоги.

Для виявлення палаючого газу можна скористатися унікальною особливістю полум'я, що полягає в тому, що значна частина його оптичного спектру розташована в УФ спектральному діапазоні (рис. 2.1.). Після проходження через атмосферу Землі сонячне світло втрачає велику частину свого спектру УФ випромінювань, розташовану нижче 250 нм, в той час як компоненти УФ випромінювання газового полум'я мають довжини хвиль аж до 180 нм.

Це дає можливість реалізувати детектор з вузькою смугою пропускання, що реагує тільки на випромінювання полум'я і нечутливий до сонячного або електричного світла.

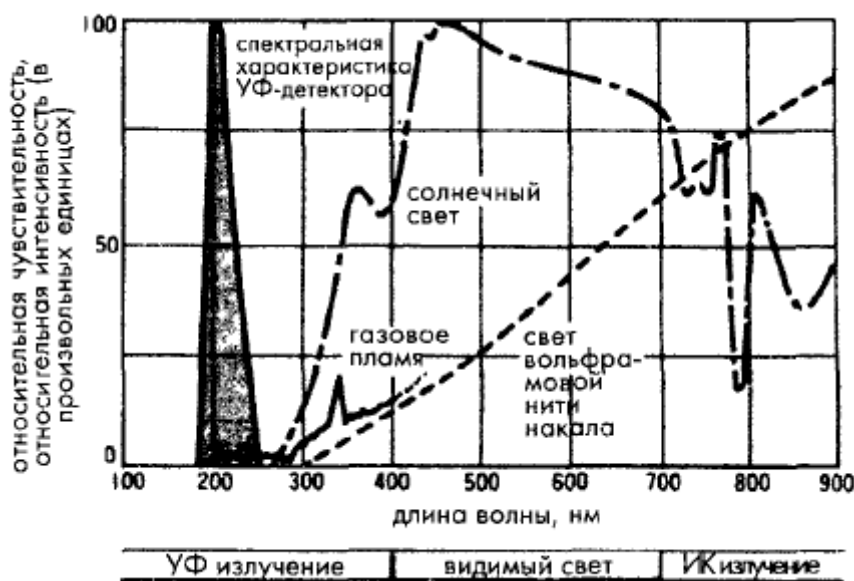


Рис. 2.1. Спектр електромагнітних випромінювань різних джерел [10]

						МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата			

На рис. 2.2А показаний приклад такого пристрою, що є детектором УФ випромінювань, побудованим на основі фотоэффекту в металах і явища множення електронів в газах. Детектор представляє собою трубку з розрідженим газом. Стінки цієї трубки прозорі для УФ випромінювання, що забезпечує широкий огляд, як в горизонтальному, так і вертикальних напрямках (рис. 2.2В). Під час роботи на цей пристрій необхідно подавати високу напругу, а при нормальних умовах його вихідний сигнал дорівнює нулю. При впливі на нього УФ випромінювання полум'я фотони, що володіють високою енергією, починають бомбардувати катод, вибиваючи з нього електрони, вільно пересуваються всередині трубки з газом. При зіткненні з цими електронами атоми газів отримують додаткову енергію, що призводить до виникнення газової люмінесценції в УФ спектральному діапазоні, що викликає збільшення електронів, які в свою чергу підсилюють люмінесценцію.

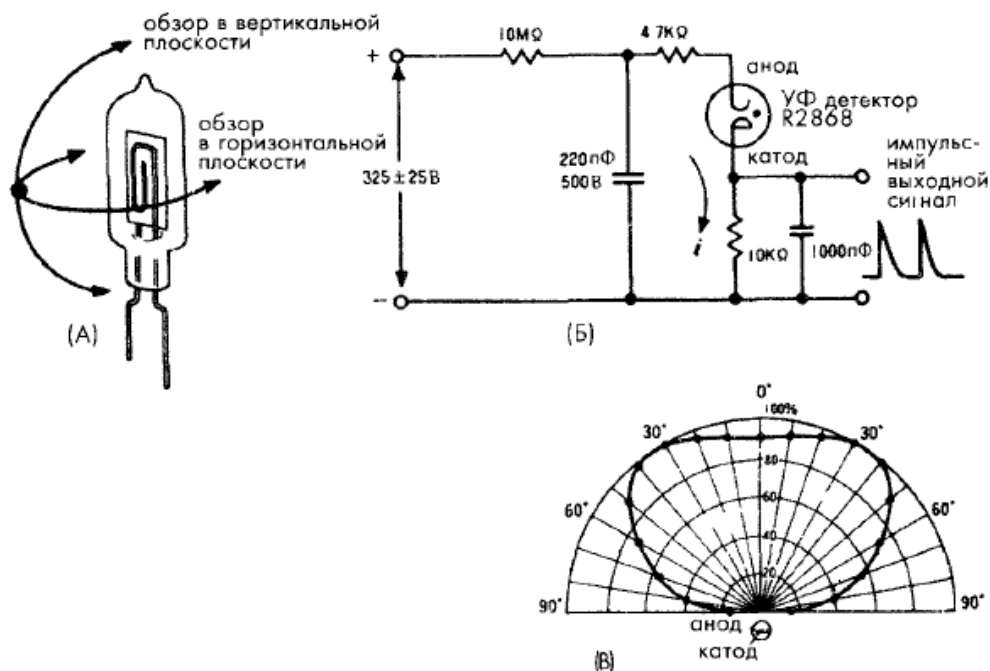


Рис 2.2. УФ детектор полум'я. А - скляна трубка, заповнена газом, Б - схема включення, В - кут огляду в горизонтальній площині [10]

Таким чином запускається лавинний процес множення електронів, що

супроводжується виникненням зони електропровідності між анодом				Арк.
МРП.171.071.013 ПЗ				
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата

катодом. Отже, при впливі на чутливий елемент випромінювання полум'я він починає працювати як струмовий ключ, що виробляє позитивні піки напруги на своїх виходах (рис.2.2Б). З вищесказаного випливає, що газові детектори при виявленні полум'я виробляють УФ випромінювання малої інтенсивності, безпечно для людей, яке однак, може привести до спрацьовування сусідніх подібних пристроїв.[10]

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

2.1. НВЧ асистування плазми

Термін "НВЧ-плазма" об'єднує плазмові знання, отримані з різних НВЧ пристроях (НВЧ-розряди). В даний час розроблені численні НВЧ пристрої для отримання плазми і властивостей останньої виявляються залежними від способу її отримання. Ці пристрої визначають структуру електромагнітного поля, енергетичну ефективність пристрою, широкополосність, залежність властивостей плазми від частоти, рівні мінімальної і максимальної потужності. Тому при аналізі такої плазми більш доцільно розглядати НВЧ-розряд - систему, що представляє плазму в конкретному газорозрядному пристрої.

НВЧ-розрядами (мікрохвильовими розрядами) зазвичай називають розряди, що створюються за допомогою електромагнітних хвиль з частотою, що перевищує 300 МГц. Дозволеними для промислових, медичних і наукових застосувань є частоти 460, 915, 2450, 5800, 22125 МГц. Найбільш часто використовується частота 2450 МГц.

НВЧ-розряди зайняли міцне місце в ряду інших генераторів плазми. Властивості таких розрядів і отриманої в них плазми розглядаються на всіх наукових заходах, пов'язаних з фізикою плазми, плазмохімії і плазмовими технологіями. Інтерес до цієї галузі науки і технології зумовив і проведення спеціалізованих періодичних наукових нарад, присвячених проблемам НВЧ-плазми. Це міжнародні наради "Strong Microwaves in Plasmas" (проводиться раз на три роки в ІІФ РАН) і "Microwave Discharges: Fundamentals and Applications". На основі праць цих нарад, а також монографій, присвячених НВЧ розрядах, складений справжній огляд [1-10].

Технічні прийоми, які використовуються для отримання НВЧ плазми властиві НВЧ діапазону і відмінні від застосовуваних при більш низьких частотах, використовуються системи з розподіленими параметрами. Плазма може бути створена при тисках від 10^{-5} Тор до атмосферного в імпульсному і безперервному режимах, які використовують середні потужності лежать в межах від одиниць ват до сотень кіловат. У розряді може поглинатися до

90% падаючої потужності. Концентрації електронів в НВЧ плазмі зазвичай

Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	Арк.

великі і перевищують критичну для використовуваної частоти НВЧ поля концентрацію електронів n_{ec} ($n_{ec} [cm^{-3}] \approx 1,24 \cdot 10^{10} f^2 [ГГц]$).

Основним елементом НВЧ-розряду є пристрій, що дозволяє вводити електромагнітну енергію в розрядний обсяг. Всі конструкції НВЧ діапазону можуть бути умовно розділені на кілька груп: генератори плазми, засновані на передавальних лініях НВЧ, генератори плазми на основі резонаторів НВЧ, генератори плазми з використанням хвиль в плазмі, генератори плазми із застосуванням уповільнюють структур, генератори з розподіленням в просторі введенням енергії в плазму, генератори плазми в хвильових пучках, генератори плазми з електродними НВЧ системами, генератори плазми з ініційованими НВЧ-розрядами, генератори плазми із застосуванням комбінацій полів НВЧ діапазону і інших частот, генератори плазми в НВЧ системах з зовнішніми магнітними полями.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата		

2.3. Вибір хвилі магнітного типу в прямокутному хвилеводі

Одночасна рівність нулю чисел m і n призводить до повного зникнення поля в хвилеводі. Отже, хвилі типу TE_{00} неможливі. Однак якщо одне з чисел m або n дорівнює нулю при іншому числі, відмінному від нуля, то частина складових поля звертається в нуль, але поле продовжує існувати, хоча і в значно спрощеному вигляді.

В силу ряду обставин одна з таких найпростіших хвиль, а саме хвиля типу TE_{10} або H_{10} , грає особливо важливу роль в техніці надвисоких частот. Рівняння хвилі, що розповсюджується типу H_{10} легко отримати поклавши $m = 1$ і $n = 0$. Ці рівняння, часто зустрічаються при практичних розрахунках хвилеводних ліній НВЧ:

$$E_y = -D \frac{\omega\pi}{a} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right); \quad (3.1)$$

$$H_x = D \frac{\beta\pi}{\mu\mu_0\alpha} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right); \quad (3.2)$$

$$H_z = -jD \frac{\pi^2}{\mu\mu_0\alpha^2} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right); \quad (3.3)$$

$$E_x = H_y = E_z = 0. \quad (3.4)$$

Структура поля в прямокутному хвилеводі при хвилі типу TE . У разі магнітних хвиль електричне поле завжди лежить в площині, нормальної до осі хвилеводу, в той час як магнітні силові лінії є просторовими кривими.

Розглянемо тип хвилі H_{10} , рівняння якої описані вище. Згідно виразами (3.1) - (3.4), електричне і магнітне поля цієї хвилі змінюються згідно із законом

$$E_y \sim \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right); \quad (3.5)$$

$$H_x \sim \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right); \quad (3.6)$$

$$H_z \sim j \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right); \quad (3.7)$$

при $E_x = H_y = E_z = 0$.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

На рис. 2.3 побудована епюра електричного поля в поперечному перерізі хвилеводу. Варіація поля уздовж боку b відсутня. Уздовж боку a електричне поле змінюється за синусоїдальним законом; електричні лінії всюди нормальні до площини xz . Структура поля, що впливає з розглянутої епюри, показана на тому ж малюнку. Густота силових ліній відображає величину напруженості електричного поля.

Як показує проведений аналіз, ця структура відноситься лише до окремого випадку магнітних хвиль в прямокутному хвилеводі.

Структура магнітного поля хвилі типу H_{10} з'ясовується з епюр, наведених на рис. 2.4. Магнітні лінії мають форму, схожу на еліпси, і розташовуються цілком в площині xz , як показано на рис. 2.5. Максимум поздовжньої складової H_z зміщена уздовж осі z щодо максимуму поперечної складової H_x на $\frac{\lambda_B}{4}$ [див. множник j у рівнянні (3.3)].

Суміщена картинка електричного та магнітного поля біжучої хвилі типу H_{10} показана на рис. 2.6. Максимуми поперечної складової полей співпадають.

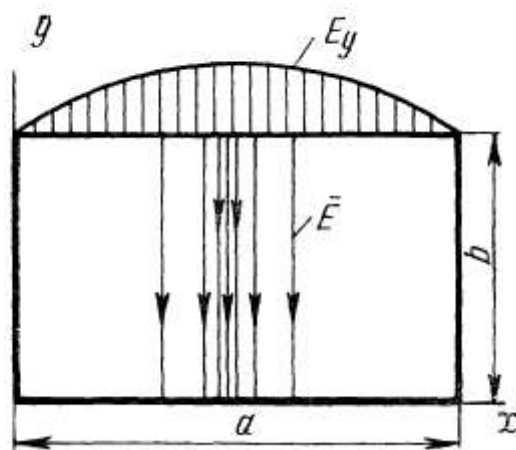


Рис. 2.3. Епюра та структура електричного поля в поперечному зрізі прямокутного хвилеводу при хвилі типу H_{10} [11]

						МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата			

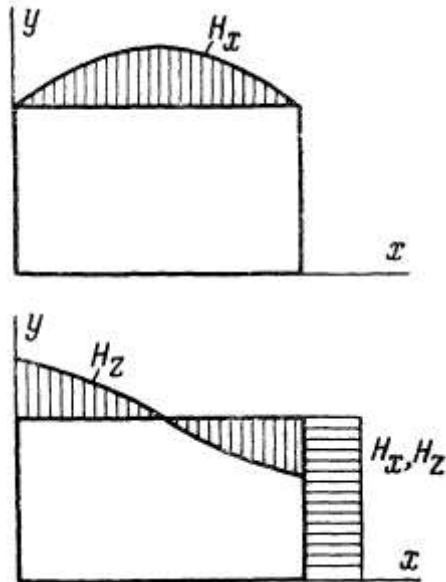


Рис. 2.4. Епюри магнітного поля в поперечному розрізі хвилеводу при хвилі H_{10} [11]

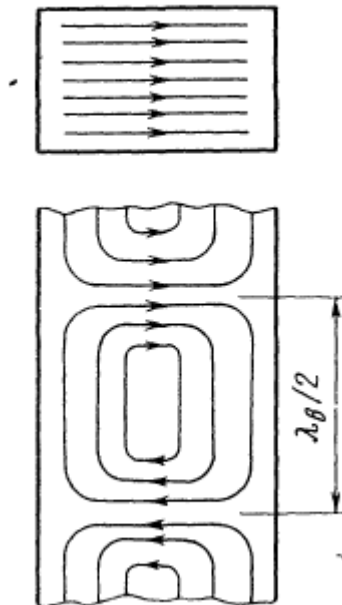


Рис. 2.5. Структура магнітного поля в прямокутному хвилеводі при хвилі H_{10} [11]

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

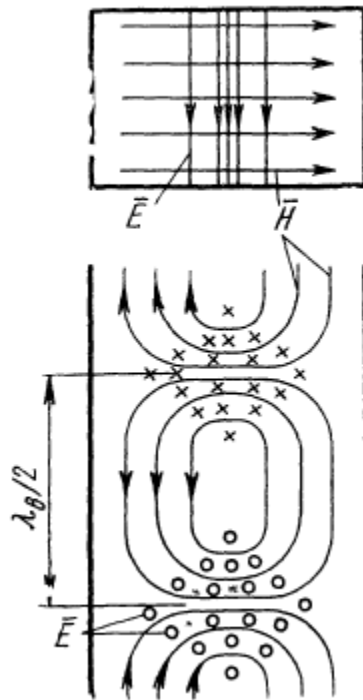


Рис. 2.6. Повна картинка електричного та магнітних полів при біжучій хвилі типу [11]

Критична довжина хвилі і дисперсія хвиль в прямокутному хвилеводі. Умовою розповсюдження хвиль типів H_{mn} і E_{mn} є нерівність $\lambda < \lambda_{кр}$. Під критичною хвилею $\lambda_{кр}$ маємо на увазі довжину хвилі, яку виміряли в вільному просторі, при якій зупиняється розповсюдження хвилі розглядаемого типу по хвилеводу, який має вакуумне наповнення.

Звернемося до виміру критичної довжини хвилі для прямокутного хвилевода. Згідно загальним положенням фазова постійна β зв'язана с постійними ζ і η співвідношенням

$$\beta^2 = k^2 - (\zeta^2 + \eta^2). \quad (3.8)$$

В критичному режимі фазова постійна β рівна нулю. Величина k , при $\lambda < \lambda_{кр}$ рівна

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_{кр}} \sqrt{\epsilon\mu} \quad (3.9)$$

Прийmemo $\epsilon = \mu = 1$ (вакуумне наповнення) і маючи співвідношення (3.76) $\beta^2 = 0$, отримаємо:

$$\lambda_{кр} = \frac{2\pi}{\sqrt{\zeta^2 + \eta^2}} \quad (3.10)$$

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

Поперечні складові ζ і η для електричних і магнітних хвиль співпадають. Таким чином, вираховування критичної довжини хвилі є загальним як для хвиль типу TE_{mn} так і для хвиль типу TM_{mn} .

$$\lambda_{кр} = \frac{2}{\sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2}}} \quad (3.11)$$

Рівняння (3.11) показує, що кожному типу хвилі, що відрізняється величинами m і n , відповідає своя критична довжина хвилі. Однак при рівних значеннях m і n критичні довжини хвиль типів TE і TM збігаються. Це означає, що умови існування таких хвиль, наприклад, як E_{11} і H_{11} АБО E_{21} і H_{21} , однакові. У подібних випадках, коли два або більше число фізично різних станів характеризуються рівними параметрами (в даному випадку - рівною критичної довжиною повні), прийнято говорити про виродження.

Отже, хвилі в прямокутному хвилеводі зазвичай мають двократне виродження. Не мають виродження тільки найпростіші магнітні хвилі H_{m0} і H_{0n} , оскільки не існують хвилі типу E_{m0} і E_{0n} -

Обчислимо критичну довжину хвилі для деяких типів магнітних і електричних хвиль. Для хвилі типу H_{10} маємо: $m = 1$, $n = 0$. Отже, при вакуумному чи повітряному наповненні

$$(\lambda_{кр})_{H_{10}} = 2a$$

Хвилю, для якої константа $\lambda_{кр}$ має найбільшу величину, прийнято називати нижчою хвилею розглянутого хвилеводу. У прямокутному хвилеводі при заданих розмірах a , b , згідно співвідношенням (3.78), критична довжина хвилі тим більше, чим менше величина чисел m і n . Оскільки для E -хвиль нульові значення цих чисел неможливі, слід зробити висновок, що нижчою хвилею в прямокутному хвилеводі є хвиля типу H_{10} або H_{01} в залежності від співвідношення між розмірами a і b .

Зазвичай через a позначають більший розмір перетину хвилеводу. В цьому випадку нижчою слід вважати хвилю типу H_{10} . Відповідна їй критична

довжина хвилі має найбільшу величину, а m і n - найменшою. У

Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	Арк.

подальшому викладі для ясності будемо припускати $a > b$. Нижча хвиля в прямокутному хвилеводі завжди буде позначатися через H_{10} або TE_{10} .

Якщо при заданих розмірах a , b необхідно використовувати хвилевід, можливо на більш низьких частотах, або навпаки, необхідно отримати найменші розміри перетину хвилеводу для передачі енергії на даній частоті, то бажано використовувати тип хвиль з найбільшою можливою критичною довжиною хвилі. Остання обставина дуже важлива, так як з неї випливає, що для забезпечення менших розмірів і ваги хвилеводу необхідно використовувати нижчий тип хвилі.

Для ілюстрації викладеного розглянемо числовий приклад та визначимо критичні хвилі прямокутного хвилеводу з внутрішніми розмірами перетину 23 мм і 10 мм *. Вважаючи, що хвилевід наповнений повітрям отримуємо:

Тип хвилі	H_{10}	H_{20}	H_{30}	H_{01}	H_{02}	H_{11}, E_{11}	H_{21}, L_1	H_3, E_{31}
$\lambda_{кр}$	4.60	2.30	~1.53	2.00	1.00	~1.83	~1.51	~1.21

На рис. 2.8. зображені шкали довжин хвиль і частот, на яких нанесені обчислені значення критичних довжин хвиль і відповідні їм критичні частоти. Заштрихована на малюнку область відповідає повній відсічці. По хвилеводі в цій області не можуть поширюватися ніякі хвилі. В сторону коротких хвиль і високих частот густота розташування критичних хвиль зростає, що вказує на можливість існування все більшої кількості типів хвиль. Якщо, наприклад, на хвилі $\lambda = 3,2$ см, тобто при частоті 9375 МГц, з даного хвилеводу може поширюватися хвиля одного типу H_{10} , то на хвилі $\lambda = 1,6$ см (частота 18 750 МГц) можливо вже існування хвиль типів H_{10} , H_{20} , H_{01} , H_{11} і E_{11} . При подальшому підвищенні частоти можливе виникнення ще більшої кількості типів хвиль. [11]

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

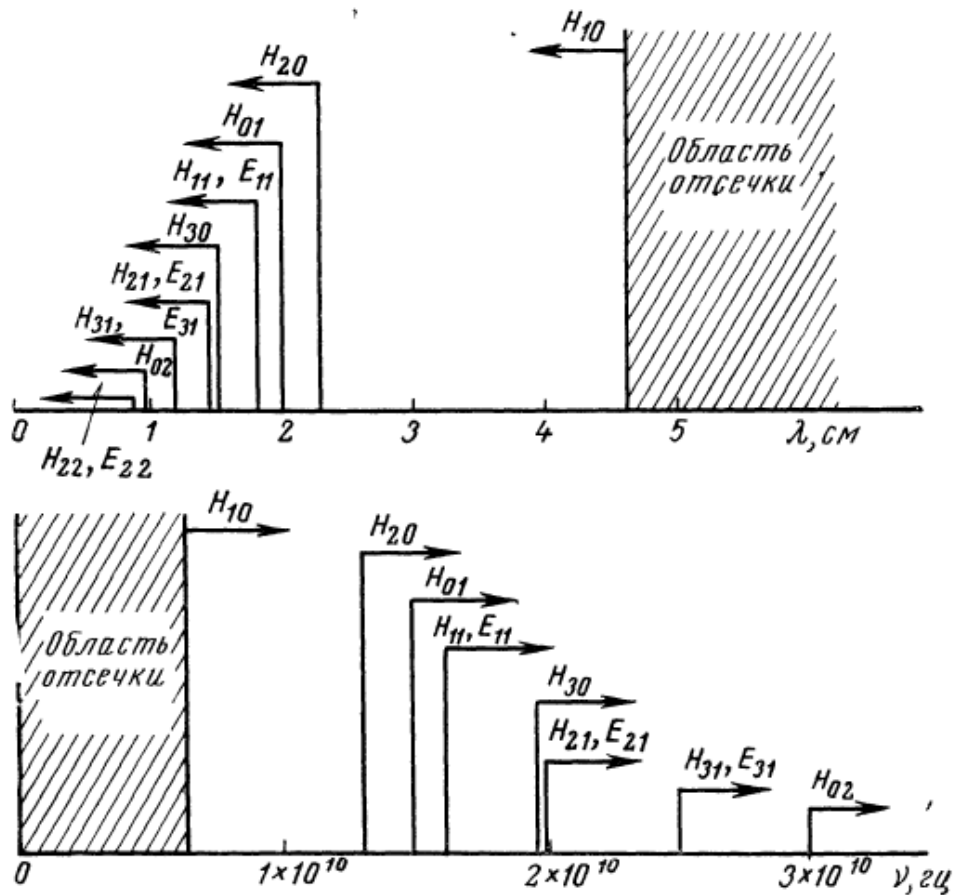


Рис. 2.8. Критичні довжини воля і критичні частоти прямокутного хвилеводу з розмірами перетину $a = 23$ мм; $b = 10$ мм [11]

Маючи частоту 2.45ГГц, слід підібрати хвилевод який би задовольняв нашим вимогам. Нас цікавить тип хвилі H_{10} , та частота 2.45ГГц, WR284 – хвилевод рекомендований діапазон частот якого складає 2.40ГГц – 3.95ГГц він має внутрішні розміри $a - 72,14$ мм. $b - 34,04$ мм. з товщиною стінки – 2 мм. За ГОСТ20900-75 розміри $a - 72$ мм. $b - 34$ мм. з товщиною стінки – 2 мм.

2.4. Вибір структури прототипу

Мікрохвильова плазмова система, показана на рис. 2.9. (d). Була розроблена, щоб безпосередньо підключити мікрохвильову енергію до полум'я, створюючи плазму під атмосферним тиском, який є просторово когерентним з реакційною зоною (пряме зчеплення). Система складається з хвилеводу WR284 (режим TE_{10}), з'єднаний з радіочастотою 2,45 ГГц, з

водяним охолодженням магнетронної головки живлення від джерела				Арк.
МРП.171.071.013 ПЗ				
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

живлення Alter Power Systems SM 840E. Три порти циркулятори використовуються для керування падаючою потужністю та перенаправляється відбита потужність від головки магнетрону до водонепроникного штучного навантаження. Для вимірювання інцидентних і відбитих потужностей використано направлений перехідник, підключений до вимірювача потужності НР ЕРМ-442А. Потужність, подана до плазми (сполучена плазмова потужність), була розрахована як різниця між рівнем падаючої та відбитої потужності. Поєднана плазмова потужність була максимально збільшена за допомогою імпедансного збігу.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

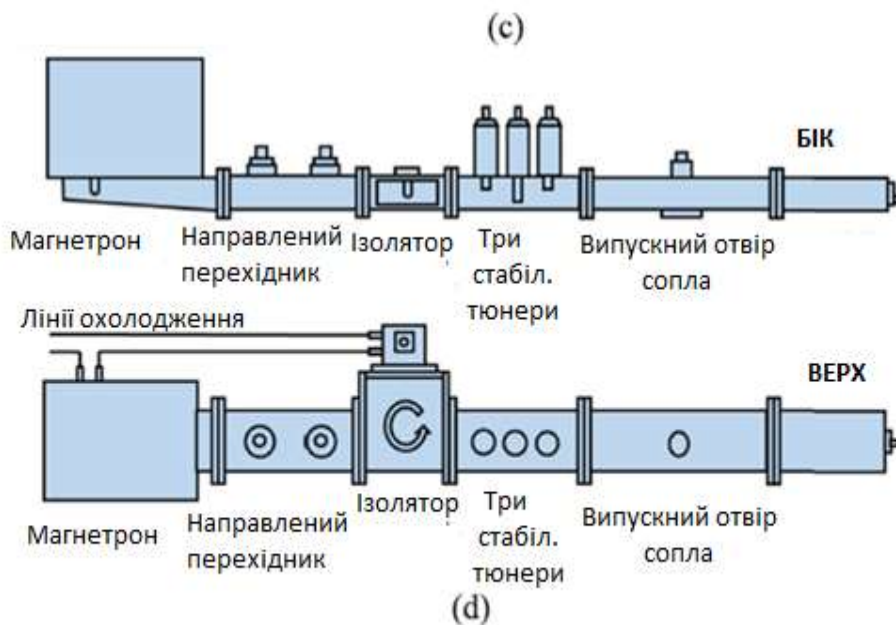
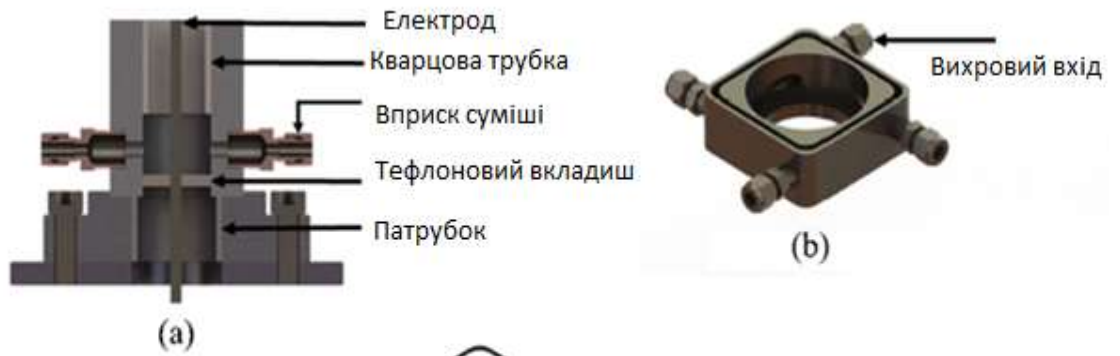


Рис.2.9. (а) Секційний перегляд плазмового аплікатора. (б) Свіча пальник. (с) Свіча горілка в поєднанні з плазмотроном. (d) Мікрохвильова плазмова хвилеводна система.

Аплікатор плазми

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ доцм.	Підпис	Дата		

Плазмовий аплікатор, показаний на рис .2.9. (а), також служить факелом згоряння. Плазмовий аплікатор складається з алюмінієвого сопла, обладнаного твердим вольфрамовим електродом, який виступає у хвилеводі WR284. Вольфрамовий електрод використовується для фокусування мікрохвиль на виході сопла, що створює розташування максимальної напруженості електричного поля, тим самим генеруючи розряд плазми над поверхнею сопла, що є повністю доступним для оптичної діагностики. Сопло оснащено кварцовим скляним вкладишем, щоб запобігти будь-якому нагріванні між насадкою та електродом. Кільцевий проміжок між кварцовою вставкою та електродом дозволяє пропускати газ в плазмовий розряд. Суміш палива та повітря надходить у бік форсунки через попередньо змішані вхідні отвори та виходить у плазмовий розряд на кінці електрода. Електрод утримується на місці всередині сопла за допомогою тефлонової вставки, що запобігає надходженню потоку в мікрохвильову порожнину, дозволяючи мікрохвилям рухатися вгору через сопло.

Вихровий Пальник

На плазмовому аплікаторі монтований змінний вихровий пальник, показаний на Рис.2.9. (b), для одержання конфігурації вогню, плазмового полум'я, як показано на Рис.2.9. (c). Змінний вихровий пальник складається з осьового попереднього змішаного центрального струменя палива та повітря, вводяться через плазмовий аплікатор. Чотири вихрові вхідні отвори, кожна з яких діаметром 2,5 мм діаметром тангенціально розміщується на колі діаметра циліндричного пальника діаметром 35 мм, забезпечує вихлоп повітря у пальник. В результаті рухливого руху створюється піднятий вогневий вал, стабілізований на висоті 5-25 мм від виходу сопла

Процедура запалення повинна полягати в тому, що паливо і повітря пропускають через плазмовий факел (який в свою чергу запалений від пальника) та повітря через вихрові входи, а потім запалювати полум'я, яке запалюється шляхом підключення за спрацювання тетроду [22], [23], збільшуючи сполучену плазмову потужність до наконечника сопла, шляхом

регулювання трьох тінерів, таким чином, ітеративно до утворення

					Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	

плазмового полум'я. Додаткові системи запалювання не потрібні. Плазмовий розряд був вимкнений, щоб витримати стабілізоване вогнем полум'я.

2.5. Висновки

Розглянуті основні принципи роботи газових детекторів полум'я, також розглянуті принципи НВЧ асистування плазми, які використовуються у приладі. Обґрунтовано вибір типу коливань який присутній у хвилеводі пристрою, та показана модель самого пристрою. Процедура запалення полягає в тому, що паливо і повітря пропускають через плазмовий факел (який в свою чергу запалений від пальника) та повітря через вихрові входи, а потім запалювати полум'я, збільшуючи сполучену плазмову потужність до наконечника сопла, шляхом регулювання трьох тюнерів, таким чином, призводячи до утворення плазмового полум'я.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

3. Розрахунок концентрації елементів під час горіння

У ході дослідження процесу горіння та формування плазми в середині макетного пристрою були проведені цифрові розрахунки. За допомогою програми ZDPlasKin – яка являє собою вирішувач плазмо-кінетичних задач.

ZDPlasKin побудована на основі програмної мови Fortran 90 та включає модулі розроблені для простеження часової еволюції щільності зразків та температури газу в нетепловій плазмі та можливістю довільно задавати хімію процесів.

За допомогою програми ZDPlasKin був змодельований процес горіння пальника який використовується у макетному пристрої.

Для того щоб працювати в цій програмі користувач повинен володіти азами мови Fortran 90 та розуміти структуру внесення та обробки інформації в програмі ZDPlasKin. Далі будуть описані структура, процедури внесення та обчислення програми ZDPlasKin, за допомогою якої були проведенні аналітичні дослідження.

3.1. Загальна структура ZDPlasKin

Була обрана 2-ступінчаста структура, щоб мінімізувати обчислювальні навантаження і підвищити швидкість виконання обчислення.

1 ступінь. Препроцесор перетворює текстовий файл введення в настроювальний Fortran модуль з поставленими користувачем вхідними даними для хімії плазми які включені безпосередньо в код.

2 ступінь. Користувач повинен надати короткий майстер-код для виклику ZDPlasKin бібліотеки підпрограм які виконують інтегрування за часом і оновлення електронного сполучення та швидкості коефіцієнтів з використанням BOLSIG +. Вихідні файли записуються та діагностуються процедурно викликаючись з майстер-коду. Майстер-код повинен бути складений і пов'язаний з підпрограмами ZDPlasKin Fortran.

3.2. Структура вхідних даних

					МП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

Файл вхідних даних складається з чотирьох різних секцій. Кожен розділ починається з ім'ям секції і закінчується END і складається з одного або кількох рядків. Рекомендується наступний порядок розподілу ЕЛЕМЕНТИ - ВИДИ - BOLSIG- РЕАКЦІЯ. Максимально допустима довжина лінії становить 256 символів.

Таблиця 3.1. Структура вхідних даних

Назва секції	Опис
Елементи	Список хімічних елементів, які будуть розглянуті в цій проблемі.
Види	Перелік видів, що підлягають розгляду.
BOLSIG (за бажанням)	Перелік видів для BOLSIG +, вирішував рівняння Больцмана, що забезпечує значення перенесення електронів та коефіцієнтів швидкості для обох функцій Максвеллівських та немаксвеллівських енергій електронів.
Реакції	Список реакцій з відповідними постійними темпами.

3.3. Розділ програми: Елементи

Містить список імен «елементів», які будуть використовуватися в ZDPlasKin. Імена елементів у форматі ASCII і розділених одним або декількома пропусками. Імена елементів повинні починатися з літер і не повинні містити (^),("),(=) чи (!) символів.

Таблиця 3.2. Приклад заповнення розділу Елементів

					Приклад.		Арк.
						МРП.171.071.013 ПЗ	
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата			

ELEMENTS
Ar E
END

У даній секції можна оголосити звичайні елементи таблиці Менделєєва (плюс електрони) чи оголосити деякі віртуальні елементи з іншими іменами, щоб розрізнити їх. Віртуальні елементи являють собою гнучкий інструмент для моделювання різних процесів в рамках цього 0D підхід (наприклад, дифузійні втрати можуть бути апроксимовані еквівалентною втратою обсягу виду X отримання виду X (w), яка представляє частинки, що мають дифундують до стіни. В цьому випадку X (w) має бути оголошено як вид.)

3.4. Розділ програми: Види

Містить список видів, які використовуються в наступних розділах Реакції та BOLSIG. Види не повинні містити наступних символів ("), (=) чи (!). Максимально допустима довжина імені виду 124 символів. Види (E) завжди розглядається як електрони. Збуджені стани повинні перебувати в дужках або мати позначення після назви виду, наприклад, N2(A) чи N2*. Позитивні / негативні іони позначені як (^ +) або (^ -) після назви виду, наприклад, N4 ^ +.

Ім'я виду може бути організовано з використанням одного або декількох елементарних блоків в наступному порядку:

...[Назва елемента][число елементів][будь-яка к-сть*, (), [], та {}][^+ чи ^-]

N2(A)^+O2(a)^-H2(X[m]) - як приклад складних видів.

Імена видів повинні бути складені з імен елементів, згаданих вище.

Таблиця 3.3. Приклад заповнення розділу Видів

Приклад:
SPECIES
E Ar Ar* Ar^+ Ar2^+

									Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	МРП.171.071.013 ПЗ				

END

3.5. Розділ програми: BOLSIG

Це необов'язковий розділ, який містить перелік видів, які будуть використовуватися при розрахунку функції розподілу енергії електронів в BOLSIG +; всі види повинні бути присутні в розділі Види. Це надасть команду вирішувачу підключити BOLSIG + і використовувати пересічні секції для перерахованих видів в рішенні рівняння Больцмана. Максимальний допустима кількість видів в цьому розділі 32.

Доступні опції в розділі:

- **набір зіткнень електрон-електрон CB/NGAS**, де NE/NGAS частка електрон-газ, за якою зіткнення електрон-електрон беруться до уваги в вирішувачі Больцмана (значення за замовчуванням дорівнює 10^{-5} і максимальне значення становить 1,0).
- **встановити мін. поле Emin, встановити макс. поле Emax, встановити макс. точки Imax, та встановити точність Rtol** для управління механізмом кешування вирішувача BOLSIG + (за замовчуванням значення 10^{-1} Td, Td 10^3 , 10^3 і 10^{-3} , відповідно);
- **встановити dbfile FILENAME**, щоб вибрати базу даних, що містить ім'я файлу пересічних секцій (за замовчуванням **bolsigdb.dat**). FILENAME повинні бути великими літерами для UNIX системи;
- **один або кілька Щільність <A> + = **, який додає набір електронних зіткнень процесів виду <A> до набору процесів для виду . Як правило, це може бути використано для запобігання електронів в поперечному перерізі бази даних подвоюючи для аналогічних видів, наприклад, основний стан і коливальні стани молекул.

Реалізація механізму кешування для результатів вирішувача BOLSIG

зроблена для того, щоб збільшити обчислювальну зручність пакету. За

Змн. Арк. № докцм. Підпис Дата

МРП 171.071.013 ПЗ

Арк.

замовчуванням, експоненціальне поле сітки генерується: $EN(i) = E_{min} \cdot \exp(A \cdot i)$, $i = 0 \dots I_{max}$, where $A = \ln(1 + Rtol)$ константа обрана, щоб задовольнити співвідношення $EN(i + 1) / EN(i) = 1 + Rtol$. В цьому випадку максимальне число точок рівно $I_{max} = A^{-1} \cdot \ln(E_{max} / E_{min})$. Вирішувач BOLSIG + використовується для обчислення необхідних коефіцієнтів тільки один раз для кожної $EN(i)$ точки, якщо інші параметри (температура газу, дробовий склад, і т.д.) не змінилися надто багато (відносні зміни менше $Rtol$). Для поданих нижче E_{min} код обчислює коефіцієнти для цього мінімального поля і екстраполює результати лінійно. Цей механізм кешування може бути відключений шляхом установки $I_{max} 0$.

Таблиця 3.4. Приклад заповнення розділу BOLSIG

Приклад:
BOLSIG
Ar Ar*
set electron-electron collisions 1.0D-3
set max points 0
set dbfile MYDB.DAT
END

3.6. Розділ програми: Реакції

Основний розділ містить список реакцій в форматі $R1 + R2 + \dots \Rightarrow P1 + P2 + \dots$ з подальшим додержанням вільного простору до символу (!) та швидкість реакції з довжиною до 130 символів. Відсутні обмеження для числа реагентів або продуктів реакцій ; відсутність обмеження на загальне число реакцій в вхідному файлі.

Реакції та продукти відповідно **R** і **P** можуть бути одним з:

- види, визначені в розділі **Види**; коротка версія, також можлива форма наприклад, 2 N2, щоб замінити функцію типу $N2 + N2$;

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

- **xxx_K** або **xxx_eV** запис з **xxx** рівний невід'ємним значенням і випущеної енергії (у правій стороні продуктів) або поглиненої енергії (в лівій стороні реагентів) для екзотермічних і ендотермічних реакцій, відповідно;
- **ANY_SPECIES**, **ANY_NEUTRAL**, **ANY_ION_POSITIVE**, чи **ANY_ION_NEGATIVE** вказати будь-які, нейтральні, позитивні або негативні (крім електронів) видів, відповідно.

Швидкість реакції після символу(!) може будь-яка з наступних:

- вираз у Fortran 90 [s^{-1} , $cm^3 s^{-1}$, $cm^6 s^{-1}$, ...];
- **BOLSIG + A -> B**, щоб вказати, що відповідні константи повинні бути взяті з вирішувача BOLSIG +.
-

Таблиця 3.5. Приклад заповнення розділу Реакції 1.1.

Приклад:
REACTIONS
E + Ar => 2E + Ar^+ ! 1.0d-7
E + Ar => 2E + Ar^+ ! BOLSIG+ Ar -> Ar^+
E + Ar => 2E + Ar^+ ! 0.1 * BOLSIG+ Ar -> Ar^+
END

Можна використовувати скорочену форму для аналогічних реакцій з використанням синтаксису групи. Група **@G**, в якому G є будь-яким алфавітним символом, буде зареєстровано згідно з доданим списком груп. Список груп повинен представити в наступному рядку у вигляді **@G = A B C ...**, тобто список заміни розмежовані з одним або багатьма прогалинами. Кілька груп можуть бути використані одночасно в умовах рівної кількості елементів в кожній групі.

Таблиця 3.6. Приклад заповнення розділу Реакції 1.2.

			Приклад:						Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

МРН.171.071.013-ПЗ

REACTIONS
E + Ar ⁺ + @M => Ar + @M ! 1.0d-7 * @R
@M = Ar Ar* Ar**
@R = 1.0d0 1.0d-1 1.0d-2
END

Рядки, що починаються з (\$) будуть скопійовані в вихідний модуль Fortran «як є»; користувач може поставити тут будь-яку Fortran структуру, визначати змінні і функції зовнішніх параметрів.

- **Time**, момент часу [s]
- **Tgas**, температура газу [K]
- **EN**, електричне поле [Td]
- **OmegaN**, кутова частота [cm³ s⁻¹]
- **Te**, температура електронів [K]
- **Vdr**, швидкість дрейфу електронів [cm s⁻¹]
- **De**, коефіцієнт дифузії електронів [cm² s⁻¹]
- **ANY_SPECIES, ANY_NEUTRAL, ANY_ION_POSITIVE, or ANY_ION_NEGATIVE** [cm⁻³] для вказівки будь-якого, нейтральні, позитивні або негативні (крім електронів) видів, відповідно.

Змінні **Te**, **Vdr** та **De** не визначені до тих пір, поки BOLSIG не налаштує вхідний файл.

Таблиця 3.7. Приклад заповнення розділу Реакції 1.3.

Приклад:
REACTIONS
\$ double precision :: my_rate
\$ my_rate = 1.0D-10 * Tgas/300.d0 * Te

				E + Ar -> 2E + Ar ⁺ ! my_rate	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	МРІІ 171.071.013 ПЗ

END

3.7.Результати дослідження

Для обчислення моделі були задані наступні початкові данні у форматі прийнятному для читання програмою.

gas_presure=101325.0, & ! Pa (тиск газу).

gas_temperature = 700.0d0, & ! gas temperature, K (температура газу)

gas_density=gas_presure*1.0d-6/gas_temperature/1.38d-23, & !cm-3
(щільність газу)

density_ini_ethanol = 0.46*gas_density, & ! initial ethanol density, cm-3

density_ini_O2 = 0.115*gas_density, & ! initial O2 density, cm-3

Після проведення розрахунків ми отримали концентрацію елементів які можуть утворюватись під час запалу пального. Розрахунки були проведенні у відведений проміжок часу(див. табл.).

У таблиці наведенні часова та концентраційна характеристика, яка показує утворення та концентрацію з'єднань відносно часу. Результати отримані у cm^{-3} .

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 3.8. Результати дослідження

Л.	Час Спо	1.01 00E-06	1.04 70E-05	1.09 64E-04	1.14 82E-03	1.04 71E-02	1.0 965E-01	
	C2 H5OH	4.82 50E+18	4.82 50E+18	4.82 50E+18	4.82 50E+18	4.82 50E+18	4.8 250E+18	
	OH	1.30 91E-10	1.30 73E-04	3.83 73E-04	6.79 92E-04	7.53 83E-04	8.7 128E-03	
	O	6.95 84E-10	3.68 91E-05	1.50 00E-04	2.81 93E-04	2.82 13E-04	2.8 215E-04	
	H	7.68 34E-06	3.63 34E-02	3.65 71E-02	3.69 18E-02	3.69 20E-02	3.6 944E-02	
3	CH	2.85 57E+00	2.62 61E+03	2.25 35E+04	4.57 49E+04	4.57 85E+04	4.5 785E+04	
2	HO	3.41 74E-02	2.63 18E+03	3.90 22E+04	6.08 57E+05	5.93 36E+06	6.2 580E+07	
	C2 H5O	8.89 91E-05	3.25 14E+01	3.76 63E+02	7.79 41E+02	7.90 59E+02	9.0 300E+02	
	O2	1.20 63E+18	1.20 63E+18	1.20 63E+18	1.20 63E+18	1.20 63E+18	1.2 063E+18	
	CH 3CHO	1.08 53E-07	4.62 36E+01	8.12 11E+03	2.81 37E+05	2.96 65E+06	3.3 766E+07	
	CH 3CO	1.02 28E-20	7.58 34E-10	1.50 72E-07	5.26 57E-06	5.55 42E-05	6.3 224E-04	
	CH 2OH	2.82 16E+00	1.18 35E+02	1.18 35E+02	1.18 35E+02	1.18 35E+02	1.1 835E+02	
4	CH	8.90 65E-05	7.83 26E+01	8.49 11E+03	2.81 86E+05	2.94 44E+06	3.1 268E+07	
	CH 2O	3.41 81E-02	2.58 61E+03	3.09 07E+04	3.27 46E+05	2.98 73E+06	3.1 004E+07	
	CH 3O	5.96 81E-10	4.57 36E-04	1.75 08E-02	4.25 04E-02	4.27 05E-02	4.4 434E-02	
	HC O	1.81 75E-24	2.35 50E-15	2.99 03E-13	1.21 17E-11	5.08 94E-10	4.8 726E-08	
	CO	2.07 22E-11	2.13 59E-03	3.04 46E-01	3.41 83E+01	2.84 81E+03	3.1 049E+05	
2	CO	1.32 71E-38	1.31 63E-22	3.20 35E-18	6.02 57E-14	4.58 15E-10	5.5 202E-06	
	H2	3.41 23E-08	4.12 82E-01	5.52 63E+00	9.03 56E+01	3.36 18E+03	3.1 582E+05	
	H2 O	1.00 89E-08	1.24 62E-01	1.63 64E+00	1.88 88E+01	1.76 22E+02	2.8 122E+03	
	H2	8.27	8.62	1.43	2.39	2.24	2.4	
	O2	74E-11	23E+03	59E+00	80E+02	19E+04	933E+06	Арк.
	C2	7.06	5.75	5.63	МРП.171967	1.013 ГБ58	5.9	
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата				

H6	45E-17	62E-08	29E-05	34E-03	72E-02	755E-01
C2	1.00	8.04	1.38	1.39	1.39	1.3
H5	85E-08	64E-02	10E-01	50E-01	51E-01	960E-01
C2	2.75	4.10	1.40	1.64	1.52	1.5
H4	57E-12	21E-02	66E+00	79E+01	00E+02	941E+03
C2	1.66	2.51	1.51	2.32	1.96	4.1
H3	58E-40	79E-23	48E-20	90E-18	74E-16	735E-14
C2	2.25	4.94	4.34	7.66	6.03	1.0
H2	10E-48	03E-28	18E-24	53E-21	02E-18	682E-14
C2	1.82	9.89	2.07	6.05	5.22	9.7
H	80E-79	92E-53	98E-48	11E-45	66E-42	121E-38
CN	5.45	1.00	1.89	8.83	7.14	1.2
2	67E-78	13E-49	69E-44	02E-41	08E-38	686E-34
CN	7.44	1.23	2.36	1.11	8.98	1.6
	95-103	31E-69	38E-64	15E-60	97E-58	084E-54
CN	2.12	9.91	1.21	1.28	1.17	1.2
3OH	85E-19	48E-13	08E-11	67E-10	52E-09	309E-08

У таблиці наведенні не всі данні які буди отримані у ході роботи з ZDPlasKin. Оскільки кількість даних занадто велика, то у таблицю були занесенні основні контрольні точки часової діаграми.

3.7. Висновки

Приведений опис програми ZDPlasKin, її можливості, та основні області застосування. Програма є плазмокінетичним вирішувачем задач, в нашому випадку нас цікавить концентрація виділення елементів під час старту роботи пристрою. За допомогою програми розраховані концентрації елементів, які виділяються у ході запалу, старту пристрою.

						Арк.
МРП.171.071.013 ПЗ						
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

4. Моделювання плазми з НВЧ асистуванням на платформі Comsol

COMSOL Multiphysics - це інтегрована платформа для моделювання, що включає в себе всі його етапи: від створення геометрії, визначення механічних властивостей матеріалів і опису фізичних явищ, до налаштування рішення і процесу обробки післяобробки, що дозволяє отримувати точні і надійні результати.

Послідовний робочий процес моделювання

Моделювання в COMSOL Multiphysics® дозволяє досліджувати в одній програмному середовищі явища електромагнетизму, механіки конструкцій, акустики, гідродинаміки, теплопередачі і хімічні реакції, а також будь-які інші фізичні явища, які можна описати системами диференціальних рівнянь в приватних похідних. Ви можете поєднувати в одній моделі всі ці фізичні явища. Графічний користувацький інтерфейс COMSOL Desktop® надає доступ до повноцінної інтегрованої програмної середовищі для моделювання. Як б пристрою і процеси ви не вивчали, процес моделювання буде логічним і послідовним.

Операції, послідовності і вибірки

Базовий пакет COMSOL Multiphysics містить інструменти геометричного моделювання для створення елементів геометрії на основі твердих тіл, поверхонь, кривих і булевих операцій. Підсумкова геометрія визначається послідовністю операцій, кожна з яких може отримувати вхідні параметри, що полегшує редагування і параметричні дослідження мультифізичних моделей. Зв'язок між визначенням геометрії і настройками фізики двостороння - будь-яка зміна геометрії автоматично призводить до відповідних змін в пов'язаних налаштуваннях моделі.

Будь-які геометричні об'єкти можна об'єднувати в вибірки (selections) для подальшого використання у визначенні фізики і граничних умов, побудові сіток і графіків. Крім того, послідовність операцій можна

використовувати, щоб створити параметризовану геометричну заготовку

МРП.171.071.013 ПЗ

Арк.

Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата
------	------	----------	--------	------

(geometry part), яку потім можна зберегти в Бібліотеці частин і повторно використовувати в багатьох моделях.

Готові встановлені інтерфейси і функції для фізичного моделювання

Програмний пакет COMSOL містить готові фізичні інтерфейси для моделювання різних фізичних явищ, в тому числі поширених міждисциплінарних мультифізичних взаємодій. Фізичні інтерфейси - це спеціалізовані інтерфейси для окремої інженерної або дослідницької області, які дозволяють досконально управляти моделюванням досліджуваного фізичного явища або явищ - від завдання вихідних параметрів моделі і дискретизації до аналізу результатів.

Після вибору фізичного інтерфейсу програмний пакет пропонує вибрати один з типів досліджень, наприклад, з використанням нестационарного або стаціонарного вирішувача. Програма також автоматично підбирає для математичної моделі відповідну чисельну дискретизацію, конфігурацію вирішувача і настройки візуалізації та постобробки, які підходять для досліджуваного фізичного явища. Фізичні інтерфейси можна вільно поєднувати, щоб описувати процеси, що включають кілька явищ.

Платформа COMSOL Multiphysics включає в себе великий набір базових фізичних інтерфейсів, наприклад, інтерфейси для опису механіки твердих тіл, акустики, гідродинаміки, теплопередачі, перенесення хімічних речовин і електромагнетизму. Розширюючи базовий пакет додатковими модулями COMSOL, ми отримуємо набір спеціалізованих інтерфейсів для моделювання приватних інженерних завдань.

4.1. Моделювання плазми з НВЧ асистуванням

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		



Рис. 4.1. Геометрія індуктивно зв'язаної плазмового пальника. Факел складається з трьох концентричних кварцових труб, в які газ вводиться знизу і виходить з верхньої частини пальника. У цій моделі фіксована потужність 11 кВт переноситься в плазму за допомогою трехтактної котушки, що працює на частоті 2.45 ГГц.

Модель

1 Плазмовий пальник моделюються повністю осі симетричній конфігурації.

2 Котушка складається з паралельних струмопровідних кілець з поперечним перетином кола діаметром 6 мм. Це передбачає нехтуванням осьової складової струму котушки.

3 Стійкий стан, ламінарний потік чистої аргонної плазми при атмосферному тиску.

4 Оптично тонка плазма в умовах локальної термодинамічної рівноваги

(ЛТР)										МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата							

5 В'язка дисипація і робота тиску в енергетичному рівнянні знехтувані.

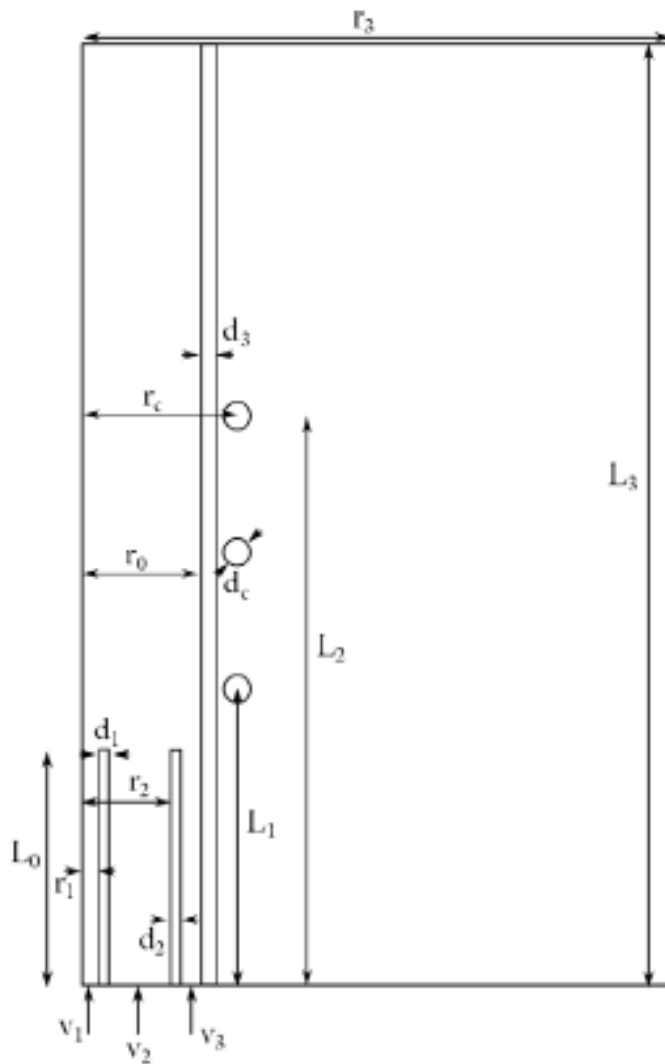


Рис 4.2. Схема факела. Потік поступає з бази (v_1 , v_2 и v_3) та далі виходить через верх.

У цій моделі збудження забезпечується котушкою з трьома обертами на частоті 450 МГц. Газ, що протікає в трубці оболонки (трубка для утримання плазми) потім іонізується шляхом нагрівання Джоуля.

Модель вирішується з використанням періодично-перехідного дослідження в комбінації з функцією однієї поворотної котушки, яка встановлює фіксовану потужність системи (120 Вт). Зафіксувавши потужність, струм та електричний потенціал можуть змінюватись у котушці, оскільки електрична провідність плазми накопичується.

Стаціонарний стан досягнуто, коли струм котушки стабілізується до

його номінального значення.					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

У цій моделі три різні швидкості газопотоку (v_1 для несучої трубки, v_2 для центральної трубки та v_3 для трубки для оболонки) складаються з чистого аргону. Фізичні властивості аргону, що залежать від температури, завантажуються з матеріалу бібліотеки

Вирівнювання рівноваги. Зверніть увагу, що діапазон температур фізичних властивостей становить від 500 К до 25 000 К. Мінімальна електрична провідність використовувалася для ініціювання плазми. Останній встановлений на 1 с/м.

Під час моделювання були використанні модулі фізики та їх мультифізика: Magnetic fields, Heat Transfer in Fluids, Laminar Flow.

Comsol має установлені фізичні алгоритми роботи певних процесів, в нашому випадку використовувались базові формули:

Magnetic fields:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

$$\mathbf{E} = -j\omega\mathbf{A}$$

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} + j\omega\mathbf{D}$$

Heat Transfer:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q + Q_p + Q_{vd}$$

$$\mathbf{q} = -k\nabla T$$

4.2. Результати

На рис. 4.3. та рис. 4.4., відповідно, показано розподіл температури плазми та величину швидкості аргонної плазми через 0,3 с. На рисунку 4.5. показано одночасну електропровідність плазми (0,3 с). Для цієї фігури електрична провідність інших компонентів моделі була встановлена на 0 заради візуалізації.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

На рис. 4.6. показана норма магнітного потоку в стаціонарному стані (0,3 с). Зверніть увагу, що електропровідність плазми екранує магнітний потік як наслідок скін ефекту.

На рис. 4.7. показано струм котушки як функцію часу моделювання. Сталий стан досягається, коли струм стабілізується, тобто близько $t = 0,3$ с.

Таблиця 4.1. Параметри системи моделі

Назва	Величина	Опис
T0	300[K]	Температура навколишнього середовища
Pext	120[W]	Потужність збудження котушки
freq	2.4[GHz]	Частота збудження котушки

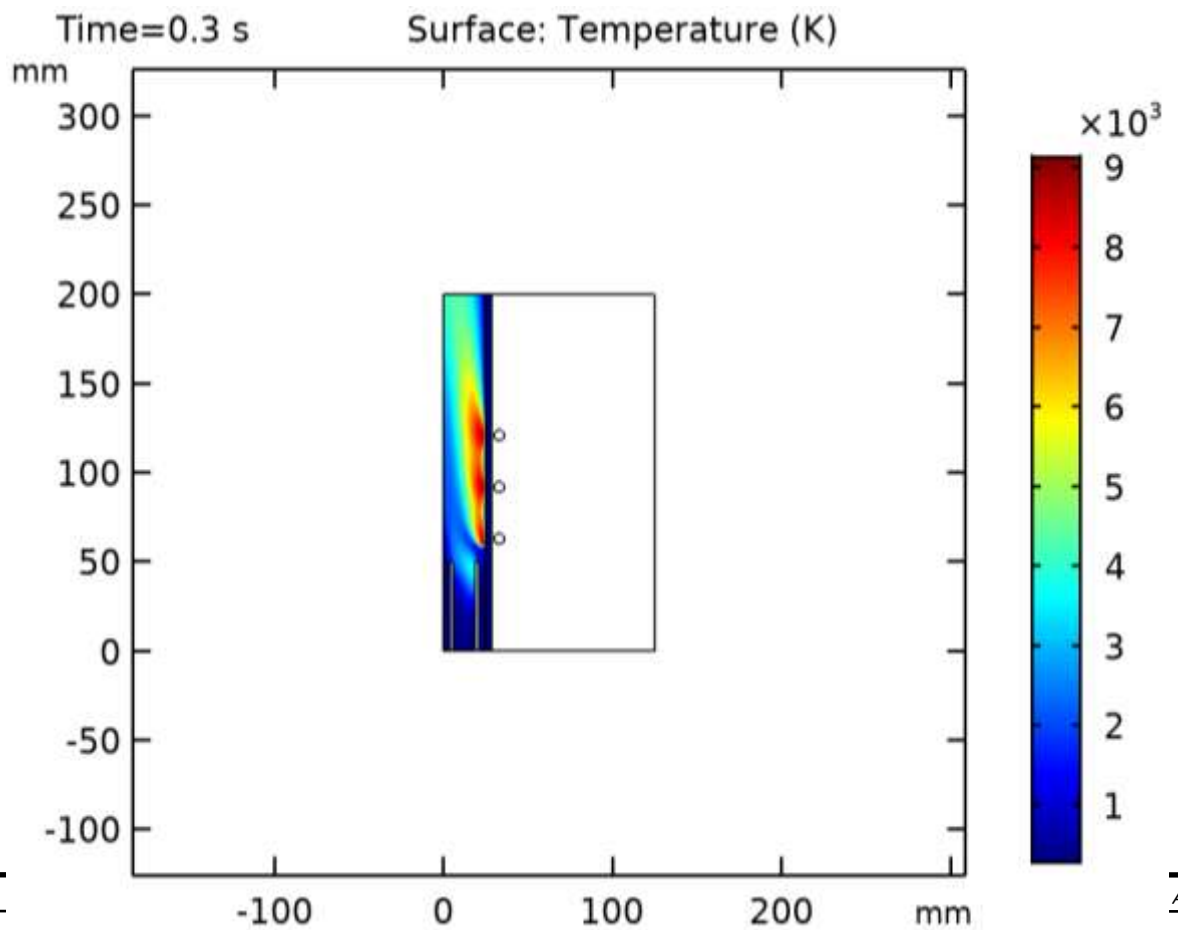


Рис. 4.3. Графік температури плазми.

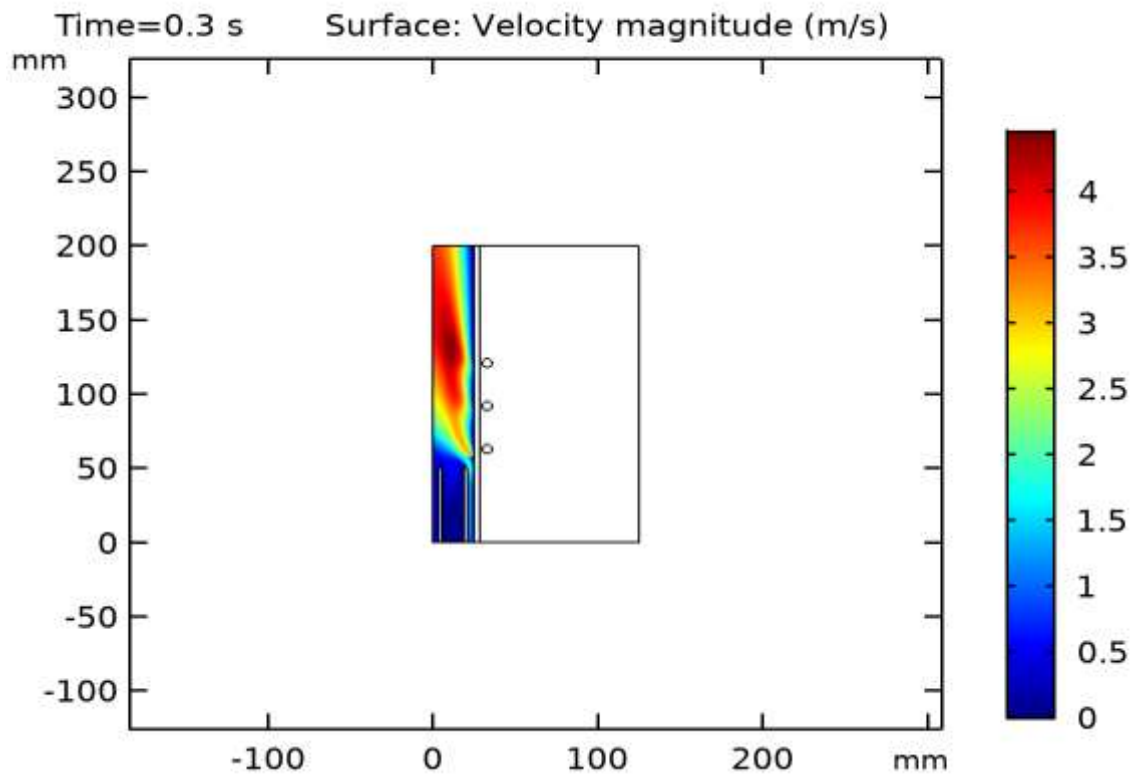


Рис. 4.4. Графік величини швидкості

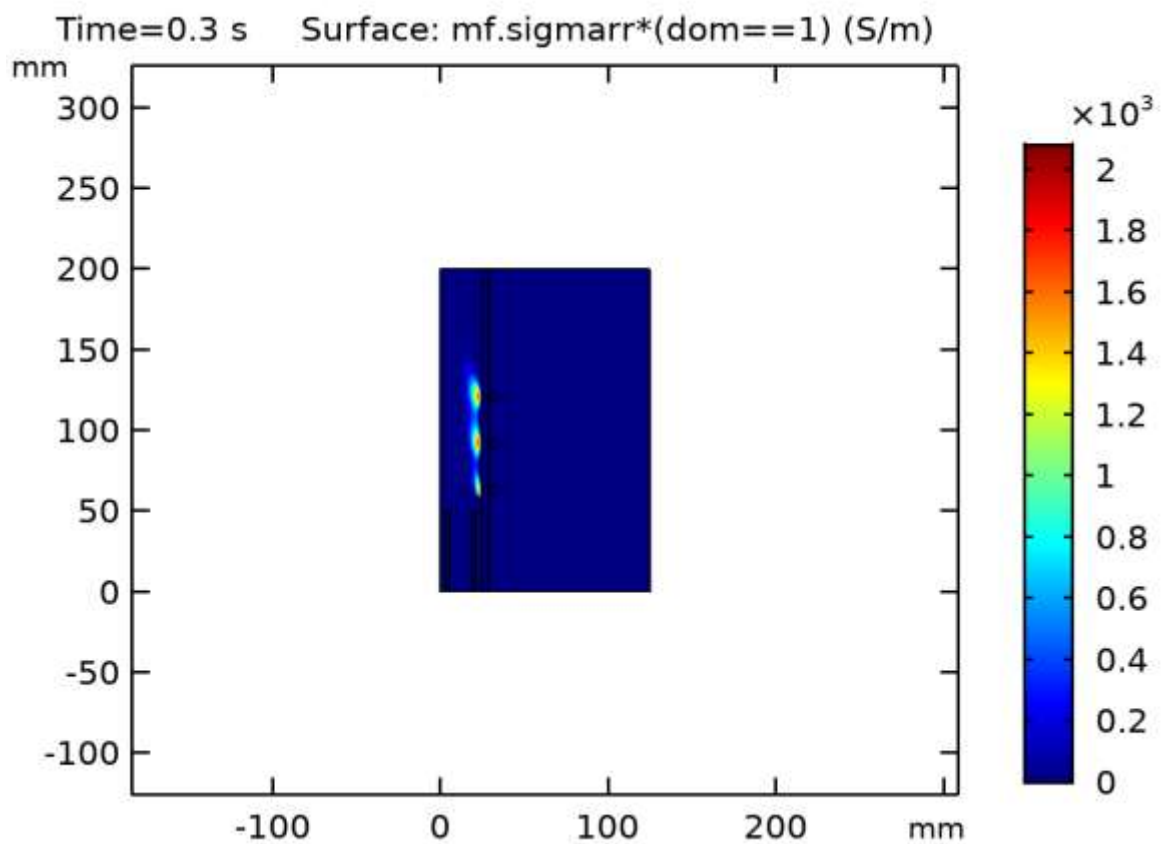


Рис. 4.5. Графік електропровідності плазми.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

МРП.171.071.013 ПЗ

Арк.

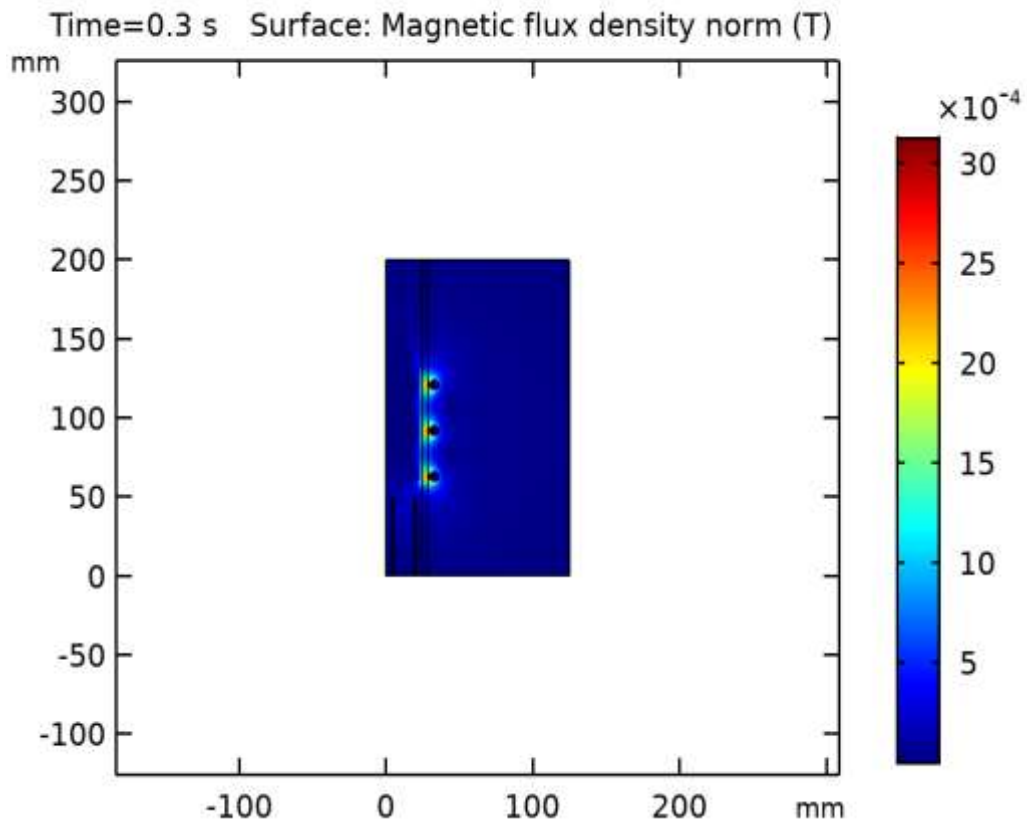


Рис. 4.6. Норма магнітного потоку. (скін ефект).

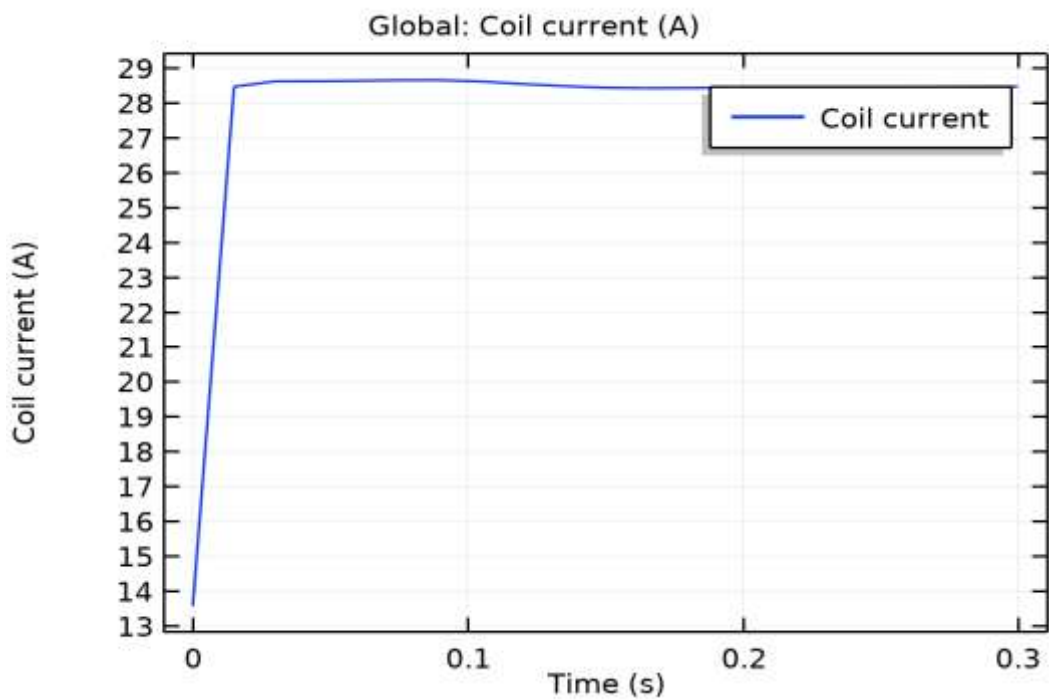


Рис. 4.7. Струм котушки як функція часу для фіксованої потужності збудження.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Time=0.3 s

Volume: Temperature (K)

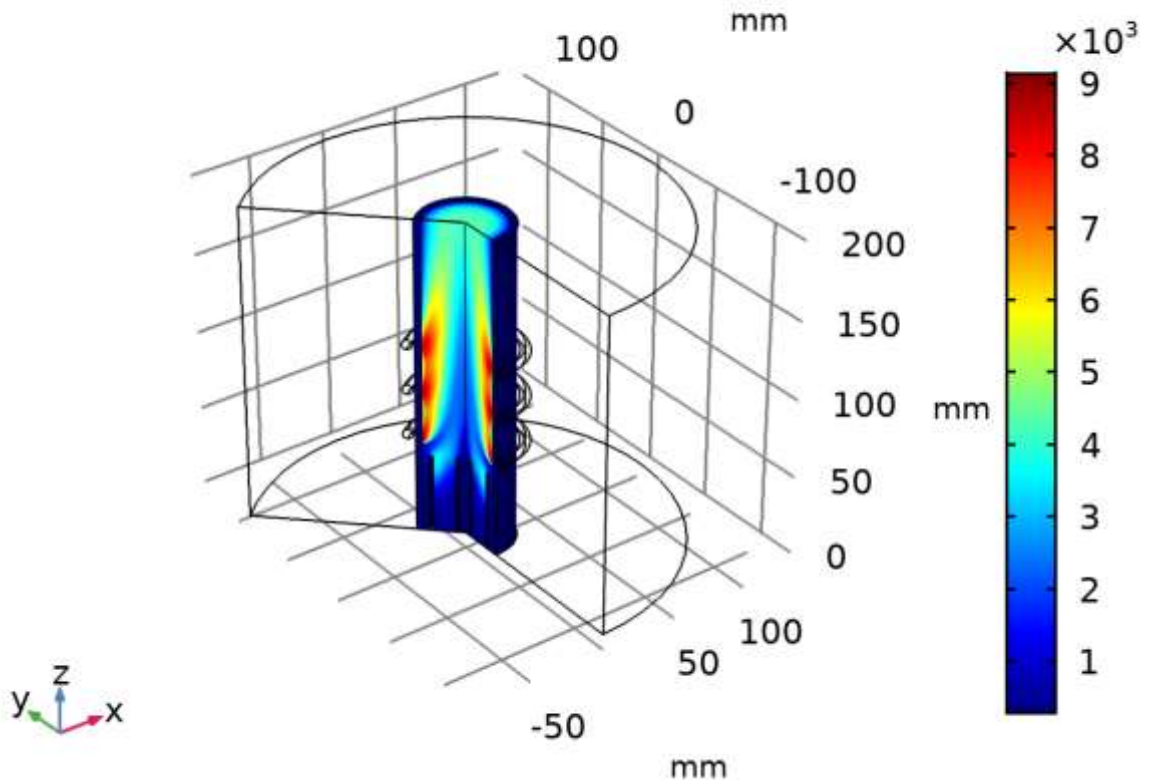


Рис. 4.8. 3D температурна модель

4.3. Висновки

Програма Comsol призначена для моделювання різних фізичних процесів що включає в себе всі його етапи: від створення геометрії, визначення механічних властивостей матеріалів і опису фізичних явищ, до налаштування рішення і процесу обробки післяобробки, що дозволяє отримувати точні результати. Була досліджена модель роботи сопла з НВЧ асистуванням. Розраховані діаграма температурного розподілу факелу під час горіння, також розрахована та візуально представлений графік електропровідності плазми.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

5. Апробація системи - полум'яно – іонізаційного датчику

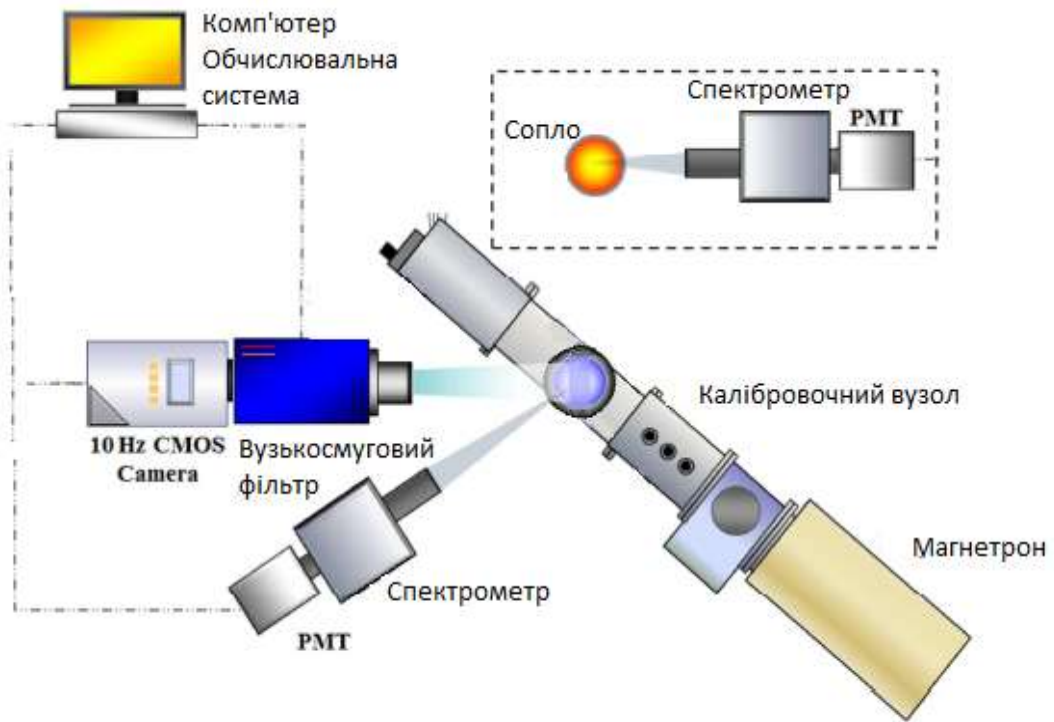


Рис.5.1. Схема експериментальної установки

Схема повної експериментальної установки показана на Рис 5.1. Для аналізу спектру випромінювання в діапазоні 300-500 нм був використаний спектрометр який оснащений фотопомножувачем Hamamatsu (ФП) з фокусною відстанню 750 мм, використовуючи 1200 -г / мм решітку з кутом зрізу 500 нм. Емісії з плазми були зосереджені на входній щілині спектрометра, використовуючи фокусну відстань в 100 мм, конвертовану лінзу з плавленого кварцу (УФ). Для того, щоб порівняти різні типи випромінювання, було застосовано постійне зміщення 400 В для ФП. Спектрометр використовувався як монохроматор шляхом сканування через довжини хвиль випромінювання при 100 нм / хв. Дані з ФП були аналізовані за допомогою інтерфейсу LabView на частоті 3 кГц.

Всі дані представлені з метано-повітряного полум'я. Процедура запалення повинна полягати в тому, що паливо та повітря пропускають через плазмовий факел та повітря через вихрові входи, а потім розжарювати полум'я, збільшуючи сполучену плазмову потужність до наконечника сопла,

шляхом регулювання трьох понерів, таким чином, призводячи до утворення

Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата	МРН:U71.071.013 ПЗ	Арк.
------	------	----------	--------	------	--------------------	------

плазмового полум'я. Додаткової системи розжарювання не потрібно. Плазмовий розряд був вимкнений, для підтримки стабілізованого полум'я. Для експериментів з плазмовим згорянням проведено відповідність імпедансу таким чином, щоб підтримувати різницю між падаючою та пов'язаною енергією плазми до 10 Вт, тим самим мінімізуючи втрати. Швидкість потоку вимірюється в стандартних літрах за хвилину, дотримуючись стандартної температури та тиску 273,15 К та 1 атм.

А. Стабілізація полум'я

Напрявленні фотографії двох досліджуваних зразків, а саме, полум'я, що стабілізується за допомогою вогню та плазмового полум'я разом з полем потоку, показані на рисунку 6.2. Обидва зразка мають досить контрастні властивості стабілізації полум'я. Вихрове полум'я, як правило, підйомне полум'я, яке стабілізується на висоті 15 мм від виходу сопла. Вихрове стабілізоване полум'я має чітко визначені ребра і виділяє сильний синій відтінок, характерний для хемілюмінесценції СН *. З іншого боку, плазмове полегшення полум'я сильно прив'язане до кінця електродів. Об'ємний плазмовий розряд видний як пурпуровий конус висотою 10-15 мм і трохи простягається повз радіальний край електрода. Плазмове полум'я також суттєво скорочується довжиною приблизно на 15-20% у порівнянні з полум'ям, стійким до вихрової стабілізації.

Вихровий пальник створює кільцевий струмінь, де полум'я, як правило, стабілізується в зоні низької швидкості зсувного шару або поблизу точок застою [12].

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

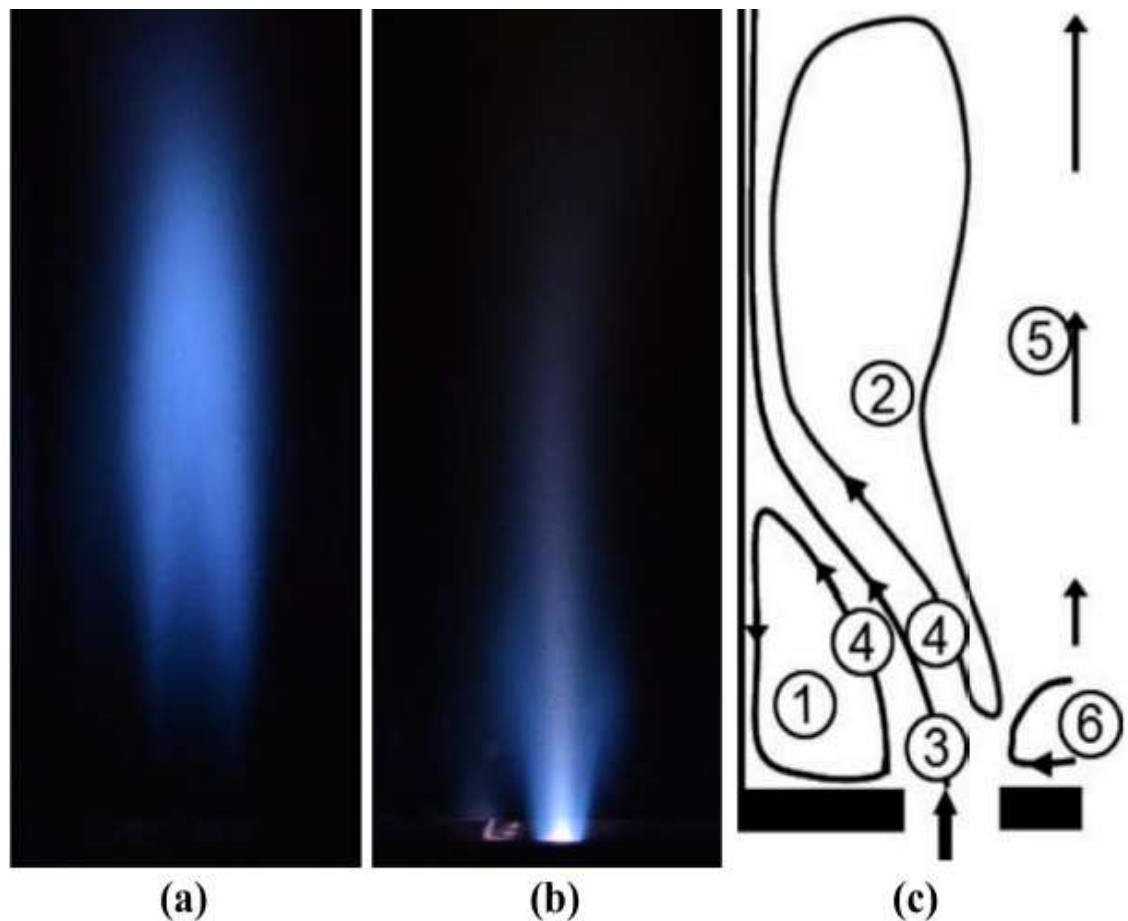


Рис.5.2. Цифрові зображення (а) вихрове стабілізоване полум'я, (б) плазмове полум'я. (с) Позначення поля потоку [12]: 1-ЗЗР, 2-ВЗР, 3 - високошвидкісний струмінь, 4 -ВЗШ і ЗЗШ, 5-центральна струмінь і 6-СВ прокидається.

У нинішній конфігурації вольфрамовий електрод служить як блефуюче центральне тіло (СВ), який, як правило, розділяє поле потоку на чотири основні області [15] - [17]: 1) зовнішня зона рециркуляції (ЗЗР); 2) СВ пробудження та внутрішня зона рециркуляції (ВЗР); 3) струмінь високої швидкості, що розділяє ВРЗ та ЗЗР; 4) два кільцевих зсувних шари з обох боків кільцевого струменя: внутрішній зсувний шар (ВЗШ) між струменем і ІРЗ, а також зовнішній зсувний шар (ЗЗШ) між струменем та ЗЗР. У нашому випадку полум'я було стабілізовано в ВЗШ [12], [18], [19], на відміну від полум'я, що підтримується плазмою, яке стабілізувалося в пробудженні СВ.

Вихрова швидкість потоку становить 40 л/хв. у випадку плазми словільненого полум'я постійно збільшується за рахунок зв'язаної плазмової

Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата	Арк.
					МРЦ 171.071.013.ПЗ

потужності. Подвоєння потужності плазми збільшило щільність числа ОН на 30% у випадку м'якої суміші. Слід зазначити, що ефект плазмовим розрядом виявляється більш вираженим у умовах більш легкого полум'я, тобто щільність номера ОН демонструє тенденцію до зменшення, що збільшує коефіцієнт еквівалентності, що є протилежним інтуїтивно зрозумілим. Хоча ця спостережувана тенденція узгоджується з раніше зареєстрованими висновками [13], [14], [20], [21] для широкого спектру конфігурації полум'я, не було вичерпного обґрунтування, яке дало можливість описати цю поведінку раніше.

Оскільки пов'язана енергія плазми була постійною у діапазоні досліджуваних коефіцієнтів еквівалентності (постійне омічне нагрівання), можна зробити висновок, що спостережуване збільшення густини ОН у випадку полум'я з плазмою обумовлено новими шляхами хімічної реакції серед радикальних видів, що утворюються плазмовим розрядом, а не цілком за рахунок омічного нагрівання, тобто нетермічних ефектів.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата		

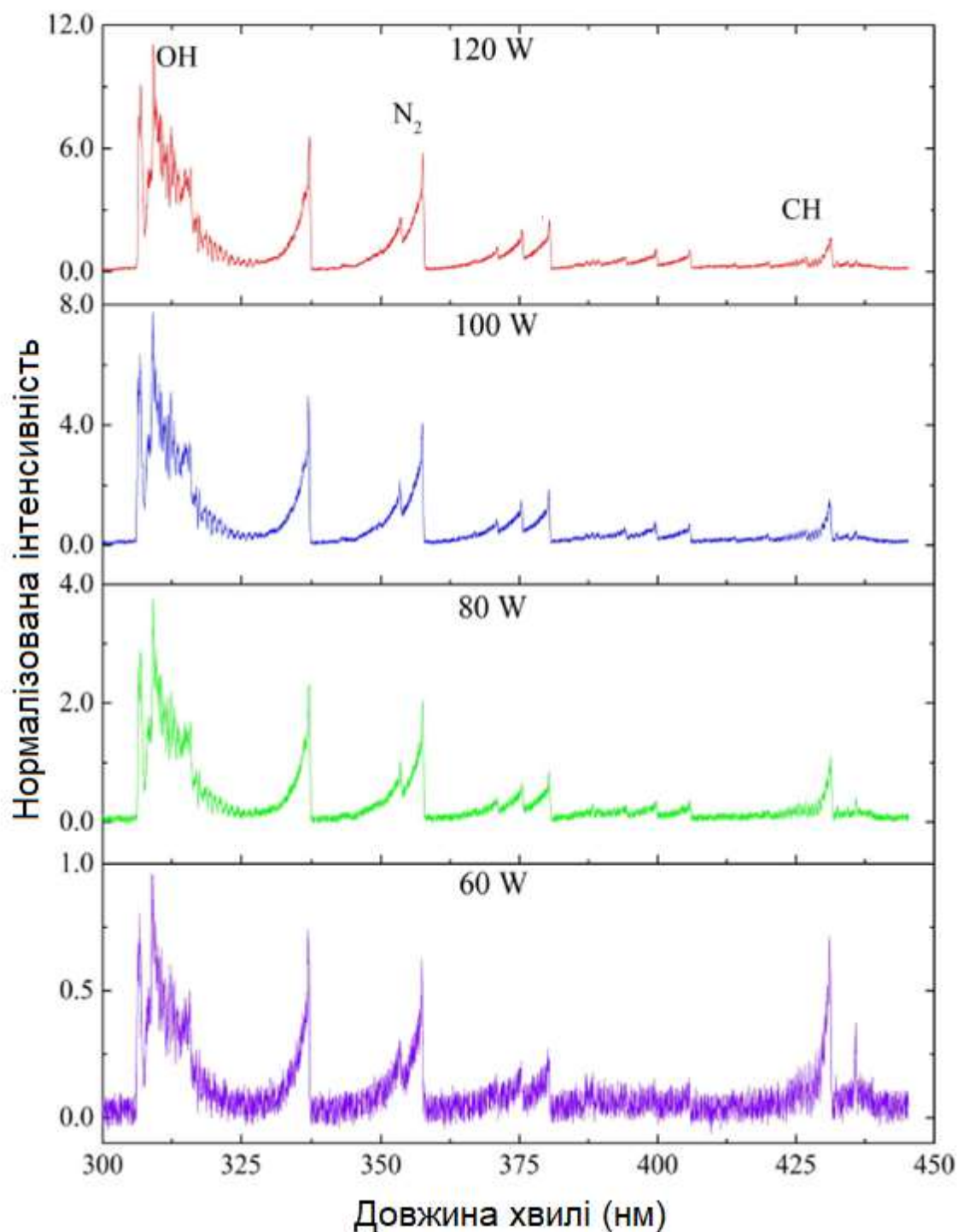


Рис. 5.3. Нормалізований спектр випромінювання з плазмовим полум'ям для різних сполучених потужностей плазми.

Проводились вимірювання спектрально вираженої емісії реакційної зони. Нормалізований спектр випромінювання (з використанням максимальної інтенсивності при 60 Вт в якості базової лінії) з полум'я плазми

МРП.171.071.013 ПЗ

					Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	

для різних сполучених потужностей плазми в діапазоні від 120 до 60 Вт показано на рисунку 5.3. Більшість піків спектра випромінювання можна простежити до другій позитивній системі молекулярного азоту: різні коливальні стани в електронному переході. Ця відома смуга, яка простягається від 325 до 410 нм, характерна для дугової розрядної трубки, що містить азот або повітря при низькому тиску, відповідає за фіолетовий відтік полум'я, що надходить з плазми. Ще однією домінуючою особливістю спектру випромінювання, що спостерігається між 300 і 320 нм, є викид ОН. Також сліди траєкторії викидів радикалів СН, можна побачити близько 430 нм. Інтенсивність викидів від збудженого виду є мірою відносної концентрації. З рисунку 5.3 ясно, що навіть без виконання відповідних температурних поправок, інтенсивність викидів, як правило, вище для збільшеної сполученої потужності плазми.

Досліджено вплив плазми з НВЧ асистуванням попередньо змішване полум'я метану-повітря з використанням оптичних методів діагностики.

Було показано, що використання мікрохвильової плазми, призвело до значного покращення робочих меж пальника одночасно підвищуючи стійкість до полум'я, особливо при дуже слабких робочих умовах, використовуючи лише частку потужності горіння.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата		

6. Розробка стартап проекту.

Стартап – форма підприємства, яке не має довгу історію діяльності, як правило, заснована на якійсь ідеї, часом навіть прибутковій, тому є досить ризиковою (10-20%, від усієї кількості стартап проектів).

Стартап проект під час свого створення має рід особливих етапів:

1. Маркетинговий аналіз проекту
 - a. Ідея ті її впровадження
 - b. Можливості реалізації
 - c. Аналіз ринку
2. Створення стартапу
 - a. Календарний план робіт на впровадження проекту
 - b. Розрахунок вартості проекту та аналіз початкових витрат
3. Фінансово – економічний аналіз проекту
 - a. Розрахунок всіх фінансово-економічних ризиків
 - b. Розрахунок ризикованості проекту с фінансової точки зору

6.1 Опис ідеї Стартап-проекту

Таблиця 6.1. Зміст стартапу

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Полум'яно – іонізаційний датчик, який використовує іонізаційні процеси в полум'ї та під дією НВЧ розряду, спроможний детектувати склад речовин за допомогою спектрометричних методів.	1. Аналіз складу речовин	Виявлення складу речовин
	2. Знищення речовин	Знищення речовин з мінімальною кількістю залишків

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

6.2. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

Таблиця 6.2. Оцінка характеристик ідеї проекту

№	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		№ проекту	№ 1	№ 2	№ 3			
1	Економічні					Ремонт	Вартість обслуговування, знижка	Експлуатація
2	Призначення (технічні)	Макс інтенс при 120Вт	Макс інтенс при 130 Вт	Макс інтенс при 140 Вт	Макс інтенс при 160 Вт	-	-	-
3	Надійність	10р.	10р.	12р.	15р.	Ремонтпридатність	Безвідмовність	Довговічність
4	Технологічні					Трудомісткість виготовлення	Час виготовлення	Технологічна собівартість товару.
5	Ергономічність	Зручність управління	Зручність управління	Зручність управління	Зручність управління	Зручність користування під час виконання основних та допоміжних операцій,	Відповідність виробу можливостям сприйняття інформації користувачем	Зручність спостереження за вихідними характеристиками
6	Естетичні	інформаційна різноманітність	цілісність композиції	цілісність композиції	цілісність композиції	Досконалість виробничого виконання	Стабільність товарного вигляду	Інформаційна різноманітність
7	Транспортувальності	Середня вартість пакування	Середня вартість пакування	Середня вартість пакування	Середня вартість пакування	Трудомісткість підготовки одиниці продукції до перевезень	Пристосованість продукції до транспортування	Середня вартість пакування
			я	я	я			Арк.
						МРП.171.071.013 ПЗ		
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата				

8	Екологічності	Екологічно чистий	Екологічно чистий	Екологічно чистий	Екологічно чистий	-	Збереження, експлуатація	Екологічно чистий
9	Безпек	Висока безпека використання	Висока безпека використання	Висока безпека використання	Висока безпека використання	-	Можливість безпечної праці протягом в означеного часу	Висока безпека використання

6.3. Технологічний аудит

Таблиця 6.1. Технологічна здійсненність

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1	Комп'ютерна обробка результатів отриманих за допомогою спектрометричних методів	Спектрометрія, аналіз даних, моделювання/програмування	+	Доступна
2	Аналіз та опрацювання даних отриманих з моделювання	Стороннє ПЗ для обробки результатів	Не наявна	Доступна

Обрана технологія реалізації ідеї проекту: самостійна розробка на основі дослідження

6.4. Ринкові можливості запуску стартапу

Таблиця 6.2. Попередня характеристика потенційного ринку стартап проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	МРП.171.071.013 ПЗ 5
Змн.	Арк.	№ док.м.
		Підпис
		Дата

2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	-
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	стабільна
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Відсутність високотехнологічного виробництва
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Наявні
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	30

Таблиця 6.3. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
Точність дослідження складу речовин	Металообробна промисловість; Дослідницька галузь Наукова галузь ;	Експлуатація тільки у статиці, в різних, у умовах спокою;	- до продукції: Точність; Надійність; Якість; - до компанії-постачальника: Точність; Гарантійність;

Таблиця 4.6. Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Вартість виробництва	Висока вартість виробництва.	Залучення кваліфікованих кадрів.
2	Конкуренція	Декілька гравців на ринку.	
3	Можливість програмування та розрахунку системи	Важливість кваліфікованого персоналу.	

Таблиця 6.5. Фактори можливостей

МРП.171.071.013 ПЗ

Арк.

Змн. Арк. № док. Підпис Дата

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Достовірність і надійність	Переваги при використанні максимальної інтенсивності при потужності 120 Вт	Важливий акцент на просуванні товару серед можливо зацікавлених клієнтів.
2	Безпомилковість		

Таблиця 6.6. Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції: чиста	Надійність і точність вирішальні фактори	Зниження ціни при утриманні характеристик товару
2. За рівнем конкурентної боротьби:	Відноситься до аналітичного ринку збуду, наукова і промислова спрямованість	-
3. За галузевою ознакою: міжгалузева	Притаманна різним галузям застосування;	-
4. Конкуренція за видами товарів: товарно-видова та товарно-родова	Аналізатор складу речовин	Створення більш дешевого пристрою
5. За характером конкурентних переваг: цінова та нецінова	Чим дешевше – тим привабливіше; Чим краще – тим рентабельніше;	Покращення цінової політики та якості товару
6. За інтенсивністю:	Не жорстка конкуренція	не агресивні форми піару

Таблиця 6.9. SWOT- аналіз стартап-проекту

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

Сильні сторони: Висока точність; Менші енерговитрати у порівнянні з конкурентами	Слабкі сторони: Громісткість, потреба точної калібровки
--	--

6.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 6.10. Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки*
1	З точки зору комерційного використання запалювання полум'ям - так, з точки зору використання спектрометричних методів аналізу – ні.	Компанія буде шукати нових споживачів продукту, також вибір існуючих клієнтів у конкурента шляхом надання пристрою з більш кращими характеристиками чи більш низькою ціною за одиницю продукту.	Ні	Помірна

Таблиця 6.7. Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)	
	Створення пристрою аналітичного призначення для аналізу	Одержання точного результату	Більш низьке енергоспоживання за рахунок запалу. Вартість приладу.	
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата
			МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.

1	речовин		
---	---------	--	--

Таблиця 6.12. Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
	110-150% у порівнянні з товаром	150-160% у порівнянні з нашим продуктом	-	-

Таблиця 6.13. Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1	Задоволення потреб цільової аудиторії	Збут та налаштування товару	Усі можливі канали збуту (глибока)	Власна
2		Збут та реклама товару	Усі можливі канали збуту (глибока)	Залучена

6.6. Висновки.

Згідно з проведеного аналізу проект має можливість комерціалізації. Існує проблематичність вибори потенційних клієнтів, що може ускладнити просування товару до споживачів, і досить розмиті рамки конкуренції.

									Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата	МРП.171.071.013 ПЗ				

Висновки

У даному магістерському проекті був розроблений іонно-полум'яний датчик та проаналізовані його основні особливості роботи.

Розглянуто полум'я, як основа аналітичної апаратури, його застосування в спектральних методах. Зроблений висновок, згідно з яким, для запалу плазми необхідна досить значна енергія, але якщо запалювати полум'я з використанням плазми можна значно знизити енергію для запуску пристрою, тобто запал полум'я досягнутий за рахунок комбінації теплової та електромагнітної енергії для забезпечення роботи пристрою. Розглянуті принципи різних видів спектральних методів аналізу, розглянуто апаратне забезпечення та області їх застосування.

Під час виконання проекту були розглянуті основні принципи роботи та наведені схеми конструкцій електрогазових пальників, що додатково ілюструє іншу важливу область застосування іонно-полум'яних пристроїв.

За допомогою ZDPlasKin – програми, яка являє собою вирішувач задач плазмохімічної кінетики, були дослідженні динаміка складу речовини в полум'ї роботи аналітичного пристрою.

Програма Comsol, яка призначена для моделювання фізичних процесів, була використана для моделювання роботи сопла з НВЧ асистуванням. Розраховані діаграма температурного розподілу факелу під час горіння, також розрахований та візуально представлений графік електропровідності плазми.

Показано, що наявні системи мають проблеми зі стабільності горіння полум'я при підвищенні потужності, для цього було запропоновано використання НВЧ плазмового асистування полум'я, що дало позитивні результати. Таким чином, був розроблений іонно-полум'яний датчик, який містить мікрохвильову (НВЧ) систему.

Для запалу полум'я був розроблений імпульсний генератор високої напруги на базі тиратрону тасітронного типу, принцип роботи якого описаний у раніше опублікованих статтях [22], [23].

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

Був виготовлений зразок – прототип датчика, який був досліджений в складі спектрально-аналітичної установки з позитивними результатами.

Список літератури

1. Кузьмичев А.И. Атомно-спектральный анализ. Учебно методическое пособие. Выпуск 2 / А.И. Кузьмичев. – Киев: НТУУ «КПИ», 2000 – 83 с.
2. Дьячков Б.Г. Эффективность топливно-электрических процессов / Б.Г. Дьячков, В.А. Блинова, М.Г. Нефедова - Энергоатомизат, 1989. – 136 с: - (Экономия топлива и электроэнергии).
3. Карпенко Е.И. Введение в плазменно- энергетические технологии использования твердых топлив / Е.И. Карпенко, В.Е. Мессерле – Новосибирск: Наука, 1997 – 119 с.
4. Котельников И.А. Лекции по физике плазмы: Учеб. Пособие / И.А. Котельников, Г.В. Ступаков. – Новосибирск, 1996. – 136 с.
5. Винарский В.А. Хроматография / В.А. Винарский. – Минск, Научно-методический центр «Электронная книга БГУ», 2003. – 169 с.
6. Бёккер Ю. Спектроскопия./ Ю. Бёккер. – Москва: Техносфера, 2009. – 528 с.
7. Семиохин И.А. Элементарные процессы в низкотемпературной плазме / И.А. Семиохин. – Москва, 1988 – 142 с.
8. Чирков А.Ю. Введение в физику плазмы / А.Ю. Чирков. – Москва, 2011. – 60с.
9. Хороших В.М. Плазма вакуумной дуги в присутствии газа в разрядном промежутке / В.М. Хороших. - Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ. – Харьков, 2005. – 96с.
10. Фрайден Дж. Мир электроники. Современные датчики. Справочник / Дж. Фрайден. – Москва: Техносфера, 2005 – 592с.
11. Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ. Техника сверх высоких частот. Том 1 / И.В. Лебедев. – Москва: издательство «Высшая Школа», 1970. – 437с.

12. Chtereov I. Flame and flow topologies in an annular swirling flow / I

Chtereov // Combustion Sci Technol. – 2014. - №1186.071-083-13 1041–1074.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Арк.

13. Hammack S. Direct-coupled plasmaassisted combustion using a microwave waveguide torch / S. Hammack, X. Rao, T. Lee, C. Carter // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2011. - Vol. 39. - No. 12. - P. 3300–3306.

14. Rao X. Combustion dynamics for energetically enhanced flames using direct microwave energy coupling / X. Rao // Proc. Combustion Inst. – 2011. - Vol. 33. - No. 2. - P. 3233–3240.

15. Gupta A. K., Swirl Flows / A. K. Gupta, D. G. Lilley, N. Syred //(Energy & Engineering Science Series). Royal Tunbridge Wells, U.K.: Abacus Press. – 1984. - Ch. 13. - P. 475.

16. Lu X. Large-eddy simulations of turbulent swirling flows injected into a dump chamber / X. Lu, S. Wang, H.-G. Sung, S.-Y. Hsieh, and V. Yang. //J. Fluid Mech. - 2005.- Vol. 527. - P. 171–195.

17. Wicksall D. M. The interaction of flame and flow field in a lean premixed swirlstabilized combustor operated on H₂/CH₄/air / D. M. Wicksall, A. K. Agrawal, R. W. Schefer, and J. O. Keller // Proc. Combustion Inst. -2005. - Vol. 30. - No. 2. - P. 2875–2883.

18. Thumuluru S. K. Characterization of acoustically forced swirl flame dynamics / S. K. Thumuluru, T. Lieuwen // Proc. Combustion Inst. – 2009 - Vol. 32. - No. 2. - P. 2893–2900.

19. Zhang Q. Strain characteristics near the flame attachment point in a swirling flow / Q. Zhang, S. J. Shanbhogue, Shreekrishnaa, T. Lieuwen, J. O’Connor // Combustion Sci. Technol. – 2011.– Vol. 183. – No. 7. – P. 665–685.

20. Rao X. Microwave-plasma-coupled re-ignition of methane-and-oxygen mixture under auto-ignition temperature / X. Rao, S. Hammack, C. Carter, T. Grotjohn, J. Asmussen, Jr., T. Lee // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2011. - Vol. 39. - No. 12. - P. 3307–3313.

21. Rao X. Combustion dynamics of plasma-enhanced premixed and nonpremixed flames / X. Rao, S. Hammack, T. Lee, C. Carter, I. B. Matveev // IEEE Trans. Plasma Sci. -2010. - Vol. 38. - No. 12. - P. 3265–3271.

22. Міжнародна науково-технічна конференція «РАДІОТЕХНІЧНІ

ПОЛІА, СИГНАЛИ, АПАРАТИ ТА СИСТЕМИ					Матеріали конференції - 20	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

26 березня 2017, Київ, Україна - Drozd I., Kuzmichev A., Pinkavsky A. High-voltage tacitron with coldcathode and maximal current auto-limitation

23. XII INTERNATIONAL CONFERENCE "ELECTRONICS AND APPLIED PHYSICS" October 19-22, 2016, Kyiv, Ukraine Taras Shevchenko National University of Kyiv Faculty of Radio Physics, Electronics and Computer Systems - I. Drozd, A. Kuzmichev, A. Pinkavsky HIGH-VOLTAGE FULL-CONTROLLED GAS DISCHARGE COLD-CATHODE TETRODE

24. XI науково-практична конференція "Перспективні напрямки сучасної електроніки" - Полум'яно-іонізаційний пристрій для екологічного аналізу (Піньківський О.С., к.т.н., доц. Кузьмичев А.І.)

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

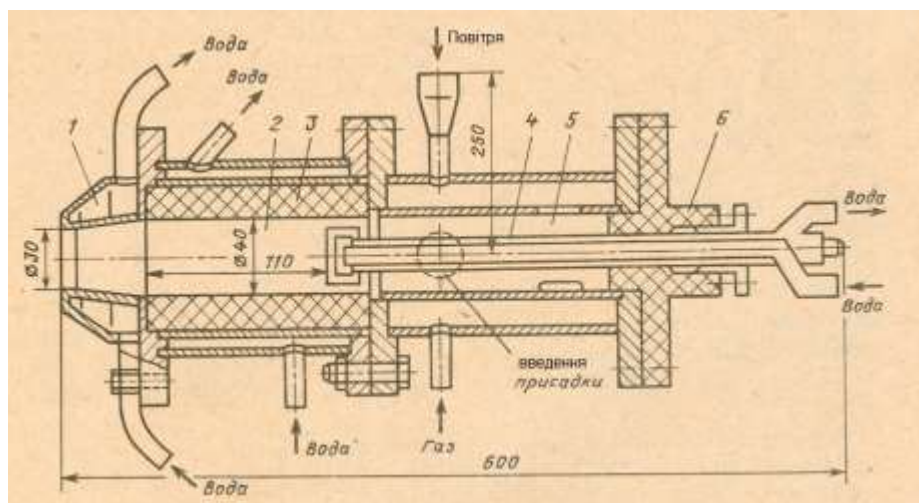
Додаток 1

1.1. Електрогазові пальники

Порогові показники пальників загального призначення для ряду високофорсованих та високотемпературних процесів являються недостатніми. Намагання значно перевищити ці показники по температурному рівню та по відновним властивостям газоподібного носія призвело до широких дослідженням та розробкам дугових нагрівачів газу, можливості яких представлені нижче.

У самому простому вигляді електрогазовий пальник являє собою пристрій, подібний швидкісному пальнику з зоною горіння в керамічному тунелі з необхідними конструктивними доповненнями для створення в факелі електричного розряду.

Схема однофазного електрогазового пальника представлена на рис. д.1.1. Основними вузлами пальника є камера згорання, футерованна вогнетривким матеріалом; камера змішування горючого газу з повітрям; стабілізатор горіння, виконаний у вигляді диска, зверненого в камеру згорання; вихідне сопло. Горюча суміш з камери змішування надходить в камеру згорання через кільцеву щілину, утворену стабілізатором горіння і стінкою камери згорання.



					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

Рис. д.1.1. Однофазний електрогазовий пальник типу ГЭГ-13: 1 - сопловий електрод; 2 - камера згорання (розрядна камера); 3 - футерування камера згорання; 4 - центральний електрод; 5 - камера змішування газу і повітря; 6 - прохідний ізолятор [2]

Електричними атрибутами пальника є центральний електрод, який одночасно служить стабілізатором полум'я, і вихідне сопло пальника - заземлений сопловий електрод. Центральний електрод зазвичай виконується з міді і охолоджується усередині проточною водою, як і заземлений (сопловий) електрод.

Характер електричного розряду в полум'ї (рівномірно розподілений), висуває особливі вимоги до газового проміжку між електродами (факелу). Палаючий факел, по-перше, повинен мати досить високу електричну провідність (або малий опір). Іонізаційна нерівноважність, притаманна зоні горіння вуглеводневого палива і викликана хімічними перетвореннями, забезпечує необхідну концентрацію заряджених частинок для створення електричної провідності належного рівня ($10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$). Однак ці умови реалізуються лише локально, а в цілому, по всьому між електродному проміжку, ефективна електрична провідність виявляється нижче цього рівня. Підвищити електричну провідність палаючого факелу можливо декількома способами:

1) термічною іонізацією легкоіонізуємої присадці, спеціально вводиться в факел одним з реагентів (окислювач); 2) введенням в факел дрібнодисперсних твердих частинок (такими частинками можуть бути частинки сажистого вуглецю, одержувані ззовні або формуються безпосередньо у факелі за рахунок самокарбюрації природного газу, а також частки іншого сорту); 3) накладенням на міжелектродного проміжку високочастотного електричного поля такої частоти і потужності, які забезпечують і безперервно підтримують заданий рівень електричної провідності факела; 4) створенням іонізаційної нерівноважності газодинамічними способами.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

Найбільш простим засобом підвищення електричної провідності факела є спосіб, заснований на застосуванні легкоіонізуємих присадок. Саме цей спосіб знайшов широке застосування в області МГД перетворення енергії в генераторах відкритого циклу.

Як легкоіонізуємих присадок використовуються в основному солі калію (KCl, K₂CO₃); витрата присадочного матеріалу невелика: 0,1-0,01% витрати продуктів згорання на виході з пальника (по чистому калію). Присадка вводиться в пальник або у вигляді аерозольних часток, одержуваних в спеціальному дозаторі з розплавленням KCl, або у вигляді водних розчинів поташу. Останній спосіб застосовується в електрогазових пальниках щодо високої продуктивності при витраті природного газу більше 15-20 м³ / год.

Іншою важливою умовою формування рівномірно розподіленого розряду є висока турбулентність в зоні горіння. Саме з цієї причини за основу електрогазового пальника прийнятий швидкісний газовий пальник тунельного типу. Швидкість надходження в камеру згорання горючої газової суміші (в кільцевому зазорі, що розділяє камеру змішування від камери згорання) повинна бути не менше 20 м / с. Дана умова перешкоджає контрагіруванню дифузного розряду і переходу його в дуговий.

Нарешті, до електродів пальника повинна прикладатися високовольтна різниця потенціалів.

Перераховані вище умови в критеріальній формі записані Б. Карловіцем у вигляді.

$$D = \frac{\tau_T}{\tau_d} = \frac{dn_e}{dT} (l/u') \frac{C_e \mu_e}{C_p \rho} E^2$$

де D - критерій стійкості дифузного розряду в полум'ї; τ_T - критерій стійкості дифузного розряду в полум'ї, с; τ_d - характерний час формування дугового розряду, с; n_e - концентрація електронів, 1/м³; T - температура продуктів згорання, К; l - масштаб турбулентності, м; u' - інтенсивність турбулентності, м/с; C - постійна; e - елементарний заряд, Кл; μ_e - рухливість

електронів, м²/ (В·с); C_p - теплоємність продуктів згорання, Дж/(кг·К); ρ -

					Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	

щільність продуктів згоряння, $\text{кг}/\text{м}^3$; E - напруженість електричного поля, $\text{В}/\text{м}$.

Критерій D описує фізичну сутність переходу дифузійного розряду в дуговий. Режим роботи електрогазового пальника повинен задовольняти умові $D < 1$, при цьому електричний розряд розсіюється за рахунок турбулентності потоку. Якщо $D > 1$, то час формування дугового розряду менше часу розсіювання перегрітих макрооб'ємів і продукти згоряння під впливом дуги розігріваються локально.

З виразу для критерію D слід, що дифузний характер електричного розряду в полум'я визначається наступними параметрами: 1) концентрацією електронів; 2) турбулентними характеристиками потоку; 3) напруженістю електричного поля.

Електрогазовий пальник працює наступним чином. В камеру змішування горючих компонентів окремо від відповідних магістралей через запірну і регулюючу апаратуру надходять горючий газ і повітря. Система отворів виходу повітряного потоку в камеру змішання розрахована таким чином, щоб забезпечити певний ступінь крутки газоповітряної суміші. Сюди ж, в камеру змішування, вводяться, наприклад, аерозольні частинки легкоіонізуємої присадки. Далі закручена газоповітряна суміш з присадкою через кільцевої зазор, що відокремлює камеру змішання від камери згоряння, з великою швидкістю надходить в камеру згоряння.

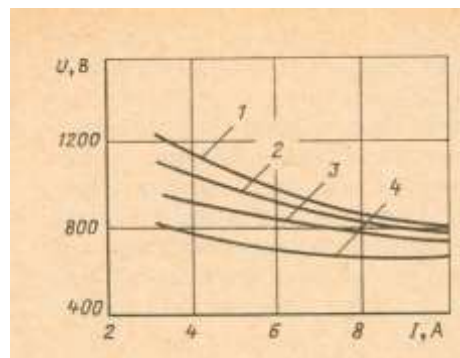


Рис. д.1.2. Вольт-амперні характеристики однофазного електрогазового пальника при різних об'ємних концентраціях присадок лужних металів: 1 - $10^{-3} \%$; 2 - $5 \cdot 10^{-3} \%$; 3 - $1,1 \cdot 10^{-2} \%$; 4 - $9,4 \cdot 10^{-2} \%$. [2].

									Арк.	
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата	МРП.171.071.013 ПЗ					

Стабільне підпалювання горючої суміші забезпечується дисковим стабілізатором (робочою поверхнею центрального електрода) за рахунок зони зворотної рециркуляції продуктів згоряння в сліді стабілізатора.

Лужний метал, що міститься в легкоіонізуемій присадці, рівномірно розподілений за обсягом факела, іонізує при температурі полум'я, створює однорідну (або близьку до цього) електричну провідність по перетинах і довжині факела.

Проміжок між електродами є електричний газовий провідник, і при накладенні електричного поля на електроди через полум'я піде електричний струм з виділенням джоулевої теплоти. Якщо струм, що проходить через полум'я, має досить велике значення, дисипація електричної енергії в полум'ї здатна помітно підвищити його температуру, електрична провідність полум'я ще більш збільшується за рахунок термічної іонізації лужного металу. Розрядний струм відповідно ще більше зростає. ВАХ розрядного проміжку пальника в зв'язку з зазначеним явищем має падаючий характер. На рис. д.1.2 приведена серія ВАХ, характерна для дифузного розряду в електрогазового пальниках з присадкою легкоіонізуємого металу.

При деяких умовах, а саме при досягненні критичного питомого значення розсіяною в факелі електричної потужності, дифузний розряд переходить в дуговий, характерний для дугових плазмотронів. Критичні умови переходу дифузійного розряду в дугового відповідають питомої електричної потужності 400-500 Вт / см³.

В основу розглянутих пальників з електричним підсиленням полум'я покладено цілком конкретний вид розряду - несамостійний розряд, який забезпечувався б введенням легкоіонізуємої лужної присадки. Однак ця обставина не веде до однозначності, скажімо, конструктивного виконання пальників цього типу. Уже в даний час відомо кілька різновидів конструкцій, способів електроживлення і введення присадки в пальники.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докцм.	Підпис	Дата		

Таблиця д.1.

Взаємозв'язок електрогазових пальників з системами

Тип пальника	Присадка лужного металу			Електроживлення			
	Аерозоль	Водні розчини	Спеціальна присадка	Змінний струм			Постійний струм
				Амплітудне керування напругою	Фазове регулювання напругою	Змінна частота	
Однофазні електрогазові пальники:							
Газоподібне паливо	+	+	-	+	+	+	+
Рідке паливо	-	-	+	+	+	+	+
Трьохфазні пальники:							
На гаоподібному паливі	+	+	-	+	+	-	-
На рідкому паливі	-	-	+	+	+	-	-
Пальники спец. призначення (лугові та ін.):							
На гаоподібному паливі	+	+	-	+	+	+	+
На рідкому паливі	-	-	+	+	+	+	+

Звернемося до найбільш важливих показників роботи електрогазових пальників і перш за все до ресурсу їх роботи.

Експериментальні дослідження ерозії центрального мідного охолоджуваного електроду дозволили встановити, що питома ерозія становить $(5,14 \pm 0,44) \cdot 10^{-16}$ г/Кл при похибці вимірювань 8,6%.

Як заходи, спрямовані на підвищення ресурсу роботи електроду,

розглянуто спосіб його обертання. Отримано, що при частоті обертання

МРН.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.
№ док.м.	Підпис
Дата	

електрода близько 60 об/хв. швидкість випаровування матеріалу електрода майже в 17 разів знижується в порівнянні зі швидкістю його випаровування при нерухомому електроді в тих же умовах. Ресурс роботи обертового електрода визначається виробленням матеріалу по колу значного радіусу його робочої поверхні. При розрядному струмі 15 А (електрична потужність пальника 22,5-30 кВт) ресурс електрода з зовнішнім діаметром 200 мм, товщиною стінки 3 мм досягає приблизно 2200 год.

Відмінною особливістю однофазних електрогазових пальників є та обставина, що зона контакту мікродуг в прикордонному шарі охолоджуваного мідного центрального електрода переміщається по робочій поверхні електрода в зв'язку з кривотою потоку при вході в камеру згоряння. При живленні пальника змінним струмом промислової частоти встановлено, що зона контакту мікродуг з поверхнею електрода переміщається по спіральній траєкторії від центральної області електрода до периферії. У напівперіод, коли електрод є катодом, швидкість переміщення точки контакту склала близько 2, при позитивній полярності на електроді 1,5 м/с.

Залежно від потужності пальника діаметр робочої поверхні центрального електрода становить 20-50 мм і більше (площа робочої поверхні електрода 3-20 см²). При настільки розвиненій поверхні електрода, з урахуванням рівномірного охоплення розрядом всій поверхні за рахунок переміщення зон контакту мікродуг, питомі ефективні щільності струму на електроді складають 5 - 40 А/см².

Узагальнення експериментальних даних по тепловим потокам в центральний і сопловий електроди показало, що відношення електричної складової теплового потоку в електроди до розрядного струму в залежності від режимних параметрів поводиться аналогічно ВАХ. Рівняння для визначення теплового потоку в центральний електрод однофазного пальника, отримане на основі узагальнення експериментальних даних, має вигляд

$$Q_{ц}/I = (76,5/I^{0,42})V_T^{0,29}$$

де $Q_{ц}$ - електрична складова теплового потоку в центральний електрод, Вт

V - витрата природного газу, м ³ /ч.					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата		

Аналогічно рівняння для теплового потоку в сопловий електрод однофазного пальника має вигляд,

$$Q_c/I = (102,3/I^{0,42})V_r^{-0,23}$$

Максимальне відхилення експериментальних даних від розрахованих за цими формулами не перевищує 10%.

Експериментальні дані по тепловим потокам в електроди і камеру згоряння, а також по теплових втратах внаслідок хімічної неповноти горіння дозволяють стверджувати, що тепловий ККД пальника, даного типу досить високий і знаходиться в межах 97-99%.

Електричний розряд в полум'я інтенсифікує процес горіння. Це вплив позначається не тільки на швидкості вигорання палива через температурний фактор, але і на розширенні меж стійкого горіння факела. Якщо в звичайних умовах верхній концентраційний межа поширення полум'я для метану визначається коефіцієнтом надлишку повітря, що дорівнює 0,6, то електричний розряд в змозі знизити це значення до 0,25-0,3, причому продукти повітряної конверсії в цьому випадку можуть мати температуру, істотно перевищує теоретичне значення при звичайних умовах проведення конверсії.

Маючи на увазі температурний рівень, слід зазначити, що максимальна температура продуктів згоряння природного газу при його стехіометричному спалюванні в повітрі досягає 3000 К за умови рівності електричної потужності, що підводиться до факела, хімічної енергії, що виділяється при згорянні метану. Таким чином, електричний перегрів факела, рівномірно розподілений розрядом дозволяє підвищити температуру продуктів згоряння природного газу на 1000 К понад звичайний рівень, (без попереднього підігріву повітря або його збагачення киснем). Важливо відзначити також, що електричний перегрів факела в електрогазового пальниках може бути здійснений для газу будь-якого складу аж до газу з низькою теплотою згоряння (газ підземної газифікації вугілля). Для ініціювання дифузного розряду в полум'я теоретично достатня температура

1473 К, при якій забезпечується гранична провідність $1,7 \cdot 10^{-13} \text{ В} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

					Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	

факела за рахунок термічної іонізації присадки лужних металів. Реально ж ця гранично низька температура факела повинна бути близько 1773К.

Такі найважливіші особливості електрогазових пальників.

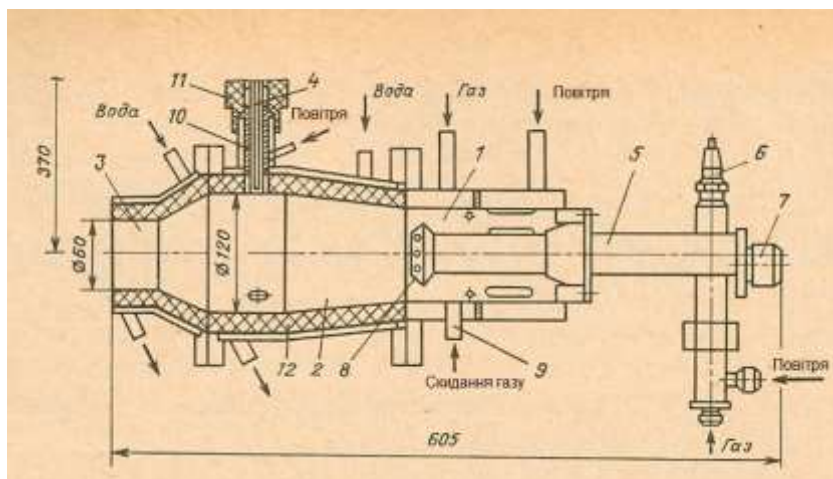


Рис. д.1.3. Схема трифазного електрогазового пальника ГЕГТ-1: 1 - камера змішування; 2 - камера згоряння; 3 - сопло; 4 - фазовий електрод; 5 - пристрій пілотно-захисний (ППЗ); 6 - свічка запалювання; 7 - вікно для установки пристроїв контролю факела; 8 - головка ППЗ; 9 - штуцер скидання газу з пропорціонізатору ПРПД-1; 10 - ізолююча гільза; 11 - корпус сальника; 12 - футеровка.[2].

Крім однофазних електрогазових пальників отримують розвиток також трифазні пальники, що відрізняються тим, що всі три фазних електрода введені в єдиний об'єм. Як правило, фазні електроди розміщені в площині, перпендикулярній осі факела, на однаковій відстані одна від одної (рис. д.1.3).

							МП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата				

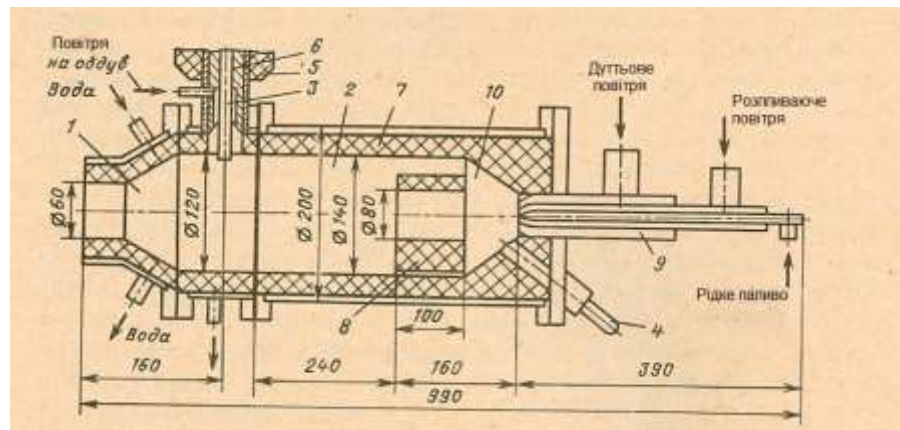


Рис. д.1.4. Схема електрорідиннопаливного пальника: 1 - сопло; 2 - камера згоряння; 3 - фазний електрод; 4 - запальний пристрій; 5 - гільза; 6 - корпус сальника; 7 - вогнетривка футеровка; 8 - рециркуляційна вставка; 9 – форсуночний пристрій; 10 – форкамера.[2].

Однофазні та трифазні пальники мають круглий вихідний отвір. Деякі технології вимагають щільного виходу продуктів згоряння з однорідними швидкісним і температурним профілями потоку продуктів згоряння по ширині щілини (наприклад, для декоративної обробки поверхні облицювальної цегли). Для такого роду цілей розроблена щільний електрогазовий пальник, розрахований на витрату природного газу близько 5 м³/ч. Особливістю щільного пальника є наявність у схемі електроживлення швидкодіючого пристрою перемикання силової фази по безлічі електродів, розташованих в торцевій частині пальника, протилежний щільному отвору.

Відмітною особливістю електрорідиннопаливного пальника (рис. д.1.4) стосується вузла розпилення палива: між форсунковим пристроєм і камерою згоряння розташовується рециркуляційна вставка з жароміцної кераміки з системою каналів, за якими гарячі продукти згоряння інжектуються до кореню паливного струменя, інтенсифікуючи процес розпилення палива. Електророзрядний вузол аналогічний разрядному вузлу трифазного пальника, розглянуто вище.[2].

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата		

1.2. Електроживлення електрогазових пальників

Включення в роботу пальників загального призначення не представляє особливих складнощів. Встановлений на агрегаті пальник підключається до газових та повітряних магістралей з відповідними вузлами регулювання тиску, запірної і вимірювальної апаратурою. Пальники, як правило, оснащуються пристроями для запалювання і контролю наявності полум'я, вбудованими в корпус пальника.

Термін "пальник", який використовується для характеристики пристроїв електричного перегріву полум'я (електрогазовий пальник), часто змушує поверхнево сприймати такі пристрої, акцентуючи увагу лише на їх конструкції і зводить до рівності ресурси роботи звичайних пальників і пальників електрогазових. З цієї причини доцільно нагадати, що електрогазовий пальник не слід розглядати у відриві від двох додаткових систем забезпечення їх роботи в порівнянні з пальниками загального призначення. Такими додатковими системами є: система підведення присадки для стимулювання провідності факела і система електроживлення. Що стосується підпалу і контролю наявності полум'я, то ці завдання в електрогазових пальниках можуть вирішуватися простіше, ніж в пальниках звичайного типу, в зв'язку з наявністю електросилової системи.

Наскільки важлива роль цієї системи, стане ясно з наступного прикладу.

Електрогазовий пальник перш за все призначений для спалювання природного палива. Відомо, що в пальниках звичайного типу витрата природного газу досягає декількох сотень і навіть тисяч кубічних метрів на годину.

В принципі такі теплові навантаження можуть бути реалізовані і в електрогазових пальниках, якщо враховувати тільки процес спалювання палива. Однак на максимальну витрату палива в електрогазових пальниках накладається обмеження системи електроживлення, точніше - гранична потужність джерела і гранична (критична) потужність розряду, яка

переводить його з дифузійної в дугову область.

МРП.171.071.013 ПЗ

Арк.

Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата
------	------	----------	--------	------

З моменту початку вивчення комбінованого використання енергоносіїв та розробки електрогазових пальників основна увага приділялася дослідженню електрофізичних явищ в зоні взаємодії полум'я і розряду і розгляду властивостей електрогазових пальників як споживачів електроенергії. Спосіб підведення електричної енергії до пальника визначався особливостями організації дифузного розряду (висока напруга) і необхідністю регулювання підводу до пальника електричної потужності. При виборі схеми електроживлення пальника важлива роль відводилася місцевим, конкретних умовам проведення експериментів, доступності електросилової апаратури і досвіду забезпечення електроенергією плазмотронів.

Для живлення трьох однофазних пальників з витратою природного газу по 16 м³/год. на кожній конфорці застосована електрична схема, представлена на рис. д.1.5.

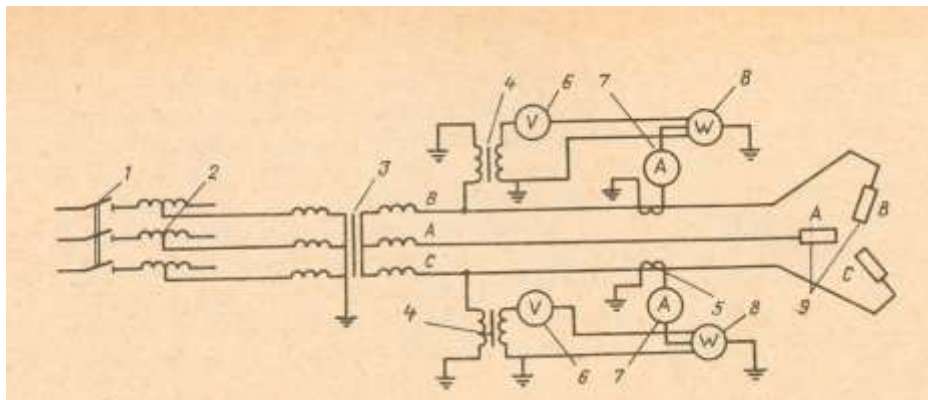


Рис. д.1.5. Трифазна схема електроживлення електрогазових пальників: 1 - контактор КТВ-600; 2 - автотрансформатор АТМКТ-250 / 0,5; 3 - силовий трансформатор ТМ-160/6; 4 - трансформатор напруги НОМ-6000/100; 5 - трансформатор струму ТПЛ-40/5; 6 - вольтметр; 7 - амперметр; 8 - ватметр; 9 - електрогазові пальники (фаза А на високій стороні має таку ж контрольно-вимірювальну апаратуру, як і фази В і С).[2].

Висока напруга до пальників підводиться від трифазного силового трансформатора, вторинні обмотки якого з'єднані в зірку, а кожна з пальників знаходиться під лінійною напругою мережі. Регулювання напруги на

електродах	пальників	і	потужності	розряду	здійснюється	трифазним	Арк.
						МРП.171.071.013 ПЗ	
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата			

автотрансформатором. На схемі показана також комутуюча і вимірювальна апаратура.

Дана схема застосована на дослідно-промисловій печі безокисного нагріву металу продуктивністю 0,1 т/год. Діапазон зміни розрядних струмів 10-30 А; напруга на електродах пальника 2-1 кВ; потужність розряду 20-35 кВт на кожну конфорку.

Для живлення більш потужних пальників (або однієї трифазної з витратою природного газу до 100 м³/год., або трьох однофазних з витратою природного газу до 35 м³/год. на кожну) застосовувалася електрична схема, що включала в якості основного агрегату низьковольтний тиристорний регулятор потужності конструкції. Дана схема дозволяє здійснити фазовий регулювання напруги на електродах на відміну від амплітудного регулювання, здійснюваного за попередньою схемою.

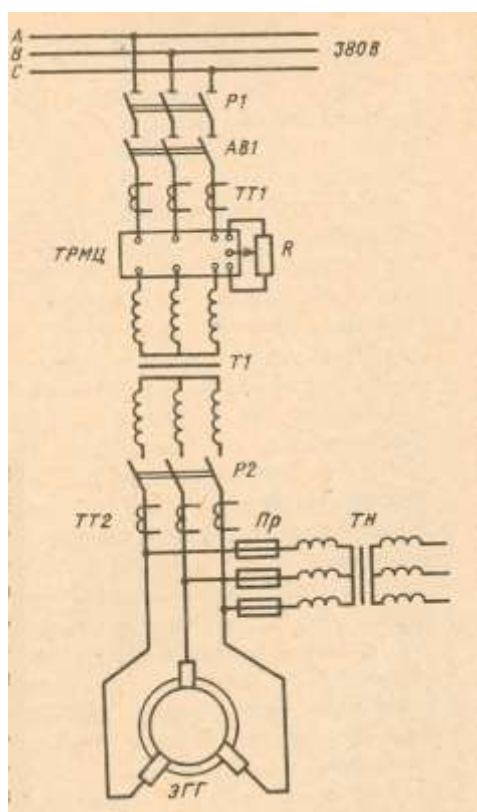


Рис. д.1.6. Схема електроживлення електрогазового пальника: PL, P2 - роз'єднувачі; АВ1 - автоматичний вимикач; ТТ1, ТТ2 - трансформатори струму; ТРМЦ - тиристорний регулятор потужності; R - змінний резистор

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

(задатчик регулятора потужності); Т1 - силовий трансформатор; ТН - трансформатор напруги; ЕГГ- електрогазовий пальник.[2].

Система отримує енергію від шин А, В і С (трифазну напругу змінного струму 380 В) підстанції через пусковідключаючу апаратуру: роз'єднувач Р1 і автоматичний вимикач з електромеханічним приводом АВ1, через які отримує живлення, трифазний тиристорний регулятор потужності ТРМЦ. Він призначається для управління підводом до електрогазового пальника електричної потужності шляхом зміни напруги на виході від 0 до 380 В. Максимальна потужність регулятора 1 МВт, при цьому номінальний струм дорівнює 1,5 кА.

Навантаженням регулятора потужності служить первинна обмотка трансформатора Т1, що підвищує підвод до нього напруги в 15 разів (з 0,4 до 6 кВ). У високовольного ланцюга трансформатора є трьохполюсний роз'єднувач Р2, а також трансформатори струму ТТ2 і трансформатор напруги ТВ з амперметрами і вольтметрами, на схемі умовно не показаний. Від роз'єднувача Р2 електроенергія подається на електроди пальника.

Нарешті, якщо слідувати шляху нарощування електричної потужності аж до практично досягнутої, то слід зупинитися на схемі, наведеній на рис. 2.8, призначеної для живлення трифазних пальників з витратою природного газу 150-200 м³/год. або трьох однофазних пальників з витратою природного газу 50-60 м³/год. на кожну.

У відповідності зі схемою рис. д.1.6 трифазний електрогазовий пальник живиться від мережі 6 кВ через роз'єднувальний трансформатор, в якості якого застосований модернізований трансформатор ТМ-4000/10. Включення і відключення джерела здійснюються масляним вимикачем ВМГ-133 (600 А), встановленим на вході трансформатора. Серійно випускається електротехнічною промисловістю високовольтний регульований випрямляч ВРВ-400/8000 включений в зірку первинної обмотки розділового трансформатора, при цьому плюс і мінус випрямляча з'єднані через чисто

індуктивний опір (два послідовно включені трансформатори Р0-1500) з мінімальною					Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	

можливій індуктивністю 56×10^{-3} Гн. Таке включення випрямляча дозволяє вирівнювати амплітудне значення струмів в міжелектродному проміжку трифазного пальника при наявності газодинамічних неоднорідностей по витраті легкоіонізуємої присадки. Система регулювання по струму, якою забезпечений ВРВ, забезпечує також значне вирівнювання потужності в кожній фазі пальника при наявності зазначених перекосів.

Окрім наведених схем електроживлення пальників в дослідницькій практиці застосовувалися і інші схеми, розраховані на живлення малопотужних експериментальних електрогазових пальників.

Конкретні умови проведення випробувань пальників вимагали багатостадійного перетворення напруги, тобто ряду перетворювань агрегатів, що призводить до підвищення вартості електрообладнання. Подальша розробка, а також серійний випуск високовольтних тиристорних регуляторів потужності, що підключаються безпосередньо з одного боку до високовольтної мережі 6 або 10 кВ, а з іншого - до електрогазового пальників, істотно спростить і здешевить систему електроживлення в порівнянні з аналогічними системами в розглянутих вище схемах. Одночасно це призведе до деякого підвищення ефективності електрогазових процесів в порівнянні з ефективністю, наприклад, безоxygenого і необезуглероживаючого нагріву металу. [2].

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

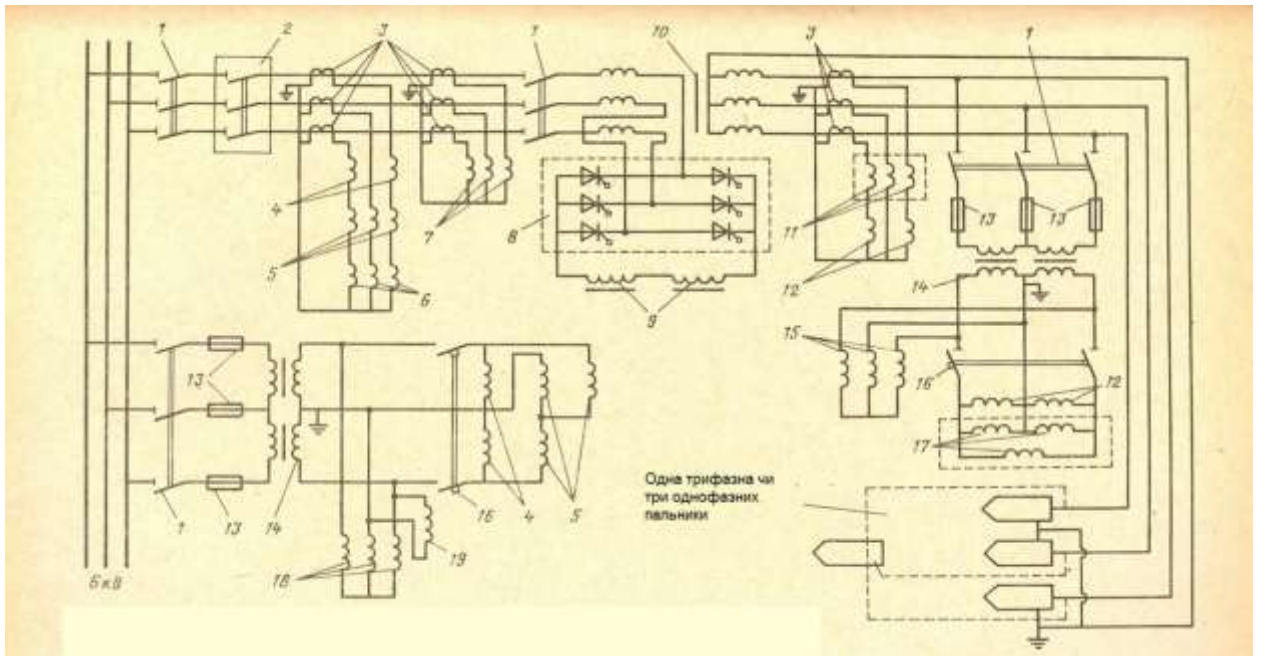


Рис. д.1.7. Принципова Електричного схема з джерелом живлення потужністю 4 МВт: 1 - роз'єднувач РВЗ-6; 2 - масляний вимикач ВМГ-133; 3 - трансформатор струму ТПЛ-10; 4 - лічильник активної енергії САЗУ-І6-70М; 5 - лічильник реактивної енергії СРЧУ-І6-73М; 6 - амперметр Е30; 7 - струмове реле; 8 - високовольтний регульований випрямляч ВРВ-400/8000; 9 - опір реактивний РС-1500Е; 10 - трансформатор силовий ТМ-4000/10; 11 - амперметр Н-393; 12 - ватметр Н-348; 13 - запобіжник; 14 - трансформатор напруги НОМ-6; 15 - реле максимальної напруги РН-53/200; 16- вимикач автоматичний АП50-2МТ; 17 - вольтметр Н-393; 18 - реле мінімальної напруги РН-54/160; 19 - вольтметр Е30.[2].

1.4.2. Відмінні особливості електрогазових пальників

Порівнюючи електрогазові пальники з пальниками звичайного типу, будемо вважати, що електричний дифузний розряд не робить впливу на кінетику процесу горіння. Хоча в ряді робіт і відзначається такого роду вплив, однак результуючий ефект впливу розряду на швидкість протікання реакцій окислення не відбивається скільки-небудь помітно на параметрах продуктів згорання при виході з пальника (температура, склад газу).

Відомо, що при поширенні полум'я діапазон концентрацій для суміші

метану з повітрям при нормальних умовах становить: нижня межа 5,0, верхня

МРП.171.071.013 ПЗ

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Арк.
------	------	----------	--------	------	------

- 15,0% метану в суміші, що відповідає коефіцієнтам надлишку повітря відповідно 1,99 і 0,59, відомо також, що підвищення температури горючої суміші розширює цей діапазон.

Досвід показує, що електричний дифузний розряд забезпечує стійке горіння суміші природного газу з повітрям, що відповідає коефіцієнту надлишку повітря 0,3-0,4. Отже, електрогазові пальники дозволяють розширити область стійкого горіння на суміші, що містить більшу кількість палива. Для традиційних пальників при попередньому підігріві повітря 673-873 К не допускається зменшення коефіцієнта його надлишку нижче 0,5.

Крім того, електрогазові пальники дають можливість регулювання в широкому діапазоні температури факела незалежно від коефіцієнта надлишку повітря. При стехіометричному співвідношенні природного газу з повітрям електричний розряд в факелі дозволяє, як зазначалося, підняти температуру продуктів згорання до 3000-3200 К, тобто перевищити теоретичну температуру майже на 1000 К. Для багатої суміші ($\alpha = 0,4$) температура продуктів згорання 2073 К досягається при відношенні електричної енергії, що підводиться до пальника, до тієї частини теплоти, яка виділяється при спалюванні природного газу з $\alpha = 0,4$, що дорівнює 2: 1. Для порівняння зазначимо, що в звичайних умовах при тому ж значенні коефіцієнта надлишку повітря теоретична температура продуктів згорання становить всього лише 1600 К. Для доведення теоретичної температури до 2073 К треба було б попередньо нагріти повітря до +1273 К.

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

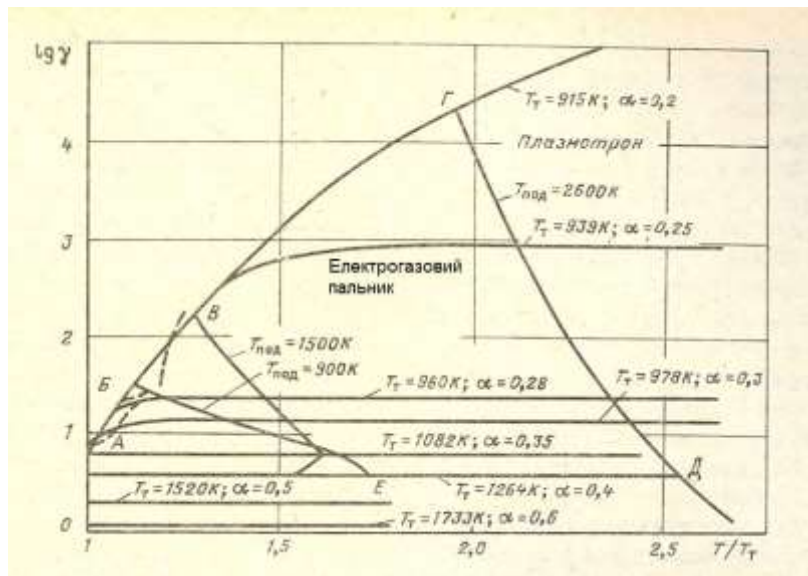


Рис. д.1.8. Залежність відновного потенціалу продуктів конверсії метану від відносної температури середовища і коефіцієнта надлишку повітря α , що визначає межі застосування конверсійних і електрогазових пальників, а також плазмотронів: ОАБВГД – електрогазовий пальник; ОАБЕ – конверсійний пальник; $T_{\text{под}}$ - температура підігріву повітря; - - - кисневе збагачення повітря.[2].

При цьому треба зазначити, що електрична апаратура пальника дозволяє підтримувати задану температуру факела з високою точністю і забезпечує швидкий перехід з одного рівня температури на інший.

Наслідком охарактеризованих вище особливостей електрогазових пальників є можливість отримання потоку продуктів згоряння строго заданого складу, що забезпечує створення в технологічному агрегаті окислювальному, нейтральному або відновному газових середовищ. Відновлювальні газові середовища, як відомо, широко застосовуються при відновних процесах. На рис. д.1.8 представлена залежність відновного потенціалу $lg \gamma$ газової фази від відносної температури середовища T/T_T , де T_T - теоретична температура продуктів повітряної конверсії природного газу (метану) при заданому значенні коефіцієнта надлишку повітря. Залежності, наведені на малюнку, побудовані за даними термодинамічних розрахунків

киснево-повітряної конверсії метану, виконаних І. Н. Карпом і Б. С.

Сорокою, і за даними термодинамічних розрахунків Е. Н. Пацкова.

Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата	Арк.
------	------	----------	--------	------	------

Область 0АБЕ визначає межі застосування конверсійних пальників. Верхня межа області БЕ відповідає 98% -ному збагачення повітря киснем і попереднім нагріванням окислювача до 900 К (вищі температури нагріву окислювача досягаються на практиці як виняток).

Область 0АБВГД визначає межі застосування електричного способу перегріву полум'я в режимі дифузного розряду; при цьому лінія ГД визначає умови переходу розсіяного розряду в дугового. Таким чином, правіше лінії ГД розташовується область, що забезпечується тільки плазмотроном.

Як бачимо, у порівнянні з конверсійними пальниками електрогазові істотно розширюють область горіння як за коефіцієнтом надлишку повітря, так і по температурі.

Далі, якщо в пальниках звичайного типу попередній підігрів повітря обмежений стійкістю застосовуваних конструкційних матеріалів і, як правило, не перевищує 673-873 К, то пальники трифазного типу не мають таких обмежень: повітря, що йде на горіння, може бути попередньо підігріте до температури 1273 К і вище.

Нарешті, істотною особливістю електрогазових пальників є можливість її роботи як в чисто газовому, тобто в режимі пальників звичайного типу, так і в режимі з електричним розрядом. Перехід з одного режиму на інший не представляє будь-яких складнощів.

При зіставленні електрогазових пальників з плазмотронами слід звернути увагу на поведінку основних електричних параметрів - струму і напруги. Як правило, плазмотрони характеризуються високими значеннями розрядних струмів і малими різницями потенціалів між електродами. Ці ж параметри в електрогазових пальниках поводяться протилежним чином: низькі струми, високі напруги. Як наслідок, щільності струму на електродах в електрогазового пальниках значно нижче, ніж на електродах плазмотрона, а це зумовлює значно більший ресурс їх роботи.

Одним з основних відмінностей електрогазового пальника від плазмотрона є заміна частини електричної енергії дешевшою сьогодні

енергією природного палива.					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ док.м.	Підпис	Дата		

До переваг електрогазових пальників, що визначають їх високий ККД, відноситься наявність футерування стінок камери згоряння. Крім того, конструкція камери згоряння дозволяє створити плоский потік продуктів згоряння з підвищеною швидкістю і температурної однорідністю по довжині щілинного отвору пальника.

Разом з тим по ряду показників електрогазового пальника поступаються плазмотронами. Так, гранично висока температура підігріву газу в плазмотроне становить 4000-50000 К, в той час як в електрогазовому пальнику температура продуктів згоряння не може перевищувати 3000 К. Далі, продукти згоряння, що виходять з електрогазового пальника, мають складний, багатокomпонентний склад на відміну від водневої або азотної плазми.

Незважаючи на достоїнства електродугових нагрівачів газу і можливості їх широкого практичного застосування, з позицій економічної ефективності електродугові нагрівачі газу (так само як і електрогазові пальники) не є універсальними пристроями, придатними для проведення всіляких високотемпературних процесів. Особливо це стосується інтервалу температур 2000-3000 К.

Переваги, пов'язані з чистотою плазми при температурах 2000-3000 К, важко реалізувати на енергоємних об'єктах при великій витраті плазмостворюючого газу. Крім того, багато процесів, що вимагають для свого здійснення високих температур, не накладають жорстких обмежень на однорідність (чистоту) плазми. Сюди відносяться процеси, що реалізуються на багатьох агрегатах кольорової і особливо чорної металургії, пов'язані зі спалюванням природного газу.

Варто окремо зупинитися на необхідності введення в розрядний проміжок електрогазового пальника легкоіонізуємої присадки - негативну властивість пальника в порівнянні з плазмотроном. Питання полягає в тому, що економічні та санітарні вимоги ставлять завдання уловлювання та повернення в цикл присадки, що вводиться в пальник для стимулювання

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

електричної провідності продуктів згоряння і організації дифузного розряду в пальнику.

В даний час на досвідчених МГД генераторах застосовують пилоуловлювальні пристрої трьох типів: рукавні тканинні фільтри, електрофільтри (сухі та мокрі) і турбулентні пробивачі. Відпрацьовані газы, що несуть присадку, надходять після парогенератора в пилоуловлювальні пристрої з температурою 318-328 К (мокре уловлювання) або 423-523 К (сухе уловлювання). Стосовно електрогазових процесах слід визнати найбільш доцільним електричний метод уловлювання присадок, заснований на застосуванні коронуючих розрядів в серійно випускається апаратурі.

Нарешті, часто звертається увага на наявність високої напруги на електродах електрогазових пальників, і цей факт розглядається як істотний недолік при експлуатації пальників такого типу. У зв'язку з цим відзначимо, що установки з високою напругою набули широкого поширення не тільки на підприємствах електротехнічної промисловості, а й на ряді суто теплотехнічних агрегатів, наприклад, у чорній металургії, в системах електростатичного пиловловлювання. Безпека ведення електрогазових процесів повинна забезпечуватися суворим дотриманням заходів і правил експлуатації установок високої напруги, а також автоматичним управлінням роботою пальника, починаючи від її розпалу, включення електричного розряду, підтримки розряду на заданому рівні і закінчуючи відключенням пальника. [2].

					МРП.171.071.013 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		