

04

Высокочастотный разряд с жидким электродом для спектрального анализа растворов

© С.В. Подлесных, В.В. Ягов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
E-mail: winrad@yandex.ru

Поступило в Редакцию 24 февраля 2026 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2026 г.

Принято к публикации 28 апреля 2026 г.

Изготовлен портативный высокочастотный импульсный генератор с высоковольтным выходом и возможностью регулировки выходных параметров импульса в широком диапазоне. С помощью этого генератора зажигали атмосферный высокочастотный разряд с жидким электродом (ВЧРЖ), который стабильно горел на минутных временах между металлическим стержнем и поверхностью водного раствора электролита. Записан спектр ВЧРЖ. Показано, что при введении в водный раствор органической добавки (полиэтиленгликоля) в спектре появляются линии металлов, соли которых содержатся в жидкости.

Ключевые слова: высокочастотный генератор, высокочастотный разряд с жидким электродом, оптическая эмиссионная спектроскопия, распыление электролита, анализ растворов, полиэтиленгликоль.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.14.63313.20659

Благодаря высокой чувствительности и селективности оптическая эмиссионная спектроскопия широко используется во многих областях, включая охрану окружающей среды, криминалистику, анализ геологических объектов, пищевых продуктов, биологических жидкостей и широкого круга технических материалов [1]. Традиционная оптическая эмиссионная спектроскопия опирается на сложные приборы, которые отличаются высоким энергопотреблением, сложны в эксплуатации и не могут быть использованы в полевых условиях [2,3]. В последние годы интенсивно развивается новое направление спектрального анализа растворов, в котором используются разряды на поверхности анализируемой жидкости. Этот подход позволяет существенно упростить устройство, исключая такой сложный элемент традиционных спектрометров, как распылительная камера. В сочетании с миниатюрными матричными спектрометрами, получившими в последнее время широкое распространение, такие устройства позволяют надеяться на создание компактного переносного устройства для спектрального анализа растворов. Ключевым узлом такого анализатора является компактный источник атомизации и возбуждения, отличающийся низким энергопотреблением и не требующий газовых коммуникаций. В литературе широко представлены разряды постоянного тока, в основном тлеющий разряд с электролитным катодом (ТРЭК) [4–8]. В настоящей работе предложен новый источник на основе атмосферного высокочастотного разряда с жидким электродом (ВЧРЖ).

В качестве источника высокого напряжения нами был изготовлен портативный высокочастотный импульсный генератор, принципиальная схема которого представлена на рис. 1.

Генератор построен по схеме полумостового инвертора на двух высоковольтных N -канальных кремниевых транзисторах T MOS Power FETs марки IRF840 (International Rectifier), включенных навстречу друг другу. Ключи имеют сопротивление 0.85Ω в открытом состоянии и способны коммутировать токи до 8 А при разности потенциалов до 500 В. Управляющим элементом полумостового инвертора является микросхема полумостового драйвера со встроенным генератором марки IR2153D (International Rectifier).

Сетевое переменное напряжение 220 В (50 Hz) выпрямляется высоковольтным диодным мостом и заряжает рабочую емкость до постоянного напряжения 323 В. После того как рабочая емкость зарядилась, запускается внутренний генератор драйвера, управляющего затворами транзисторов. Ключи начинают поочередно замыкать рабочую емкость на нагрузку, которой является первичная обмотка повышающего трансформатора, вторичная обмотка последнего является выходом устройства. Выходной сигнал имеет синусоидальную форму с амплитудой 15 кВ. Частота выходного сигнала может варьироваться от 1 до 500 kHz; в настоящей работе измерения проводились на частоте 100 kHz. Прибор имеет дополнительный вход управления синхронизацией внутреннего генератора Sinc, с его помощью можно изменять параметры выходного импульса.

На рис. 2, а приведена схема экспериментальной установки. В пластмассовый цилиндр 10 помещали 30 ml раствора электролита 9, состоявшего из дистиллированной воды с добавлением 240 mM HCl и 10 mM KCl. В качестве верхнего электрода 5 применялся вольфрамовый стержень диаметром 2 mm, заключенный в керамическую втулку 4, а в качестве нижнего электрода — поверхность жидкого электролита 9, токоподвод к

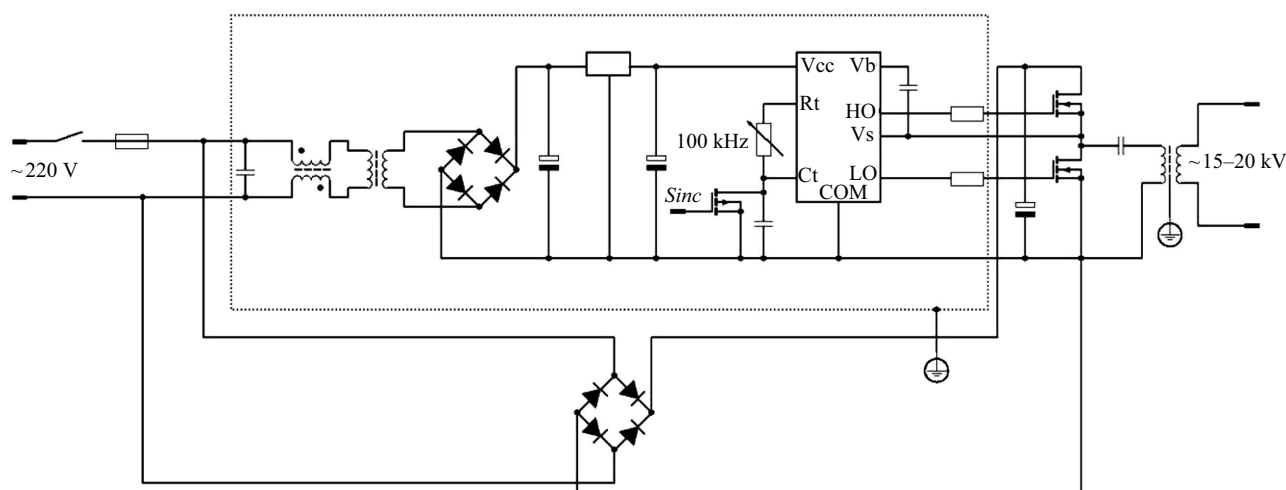


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема высокочастотного генератора.

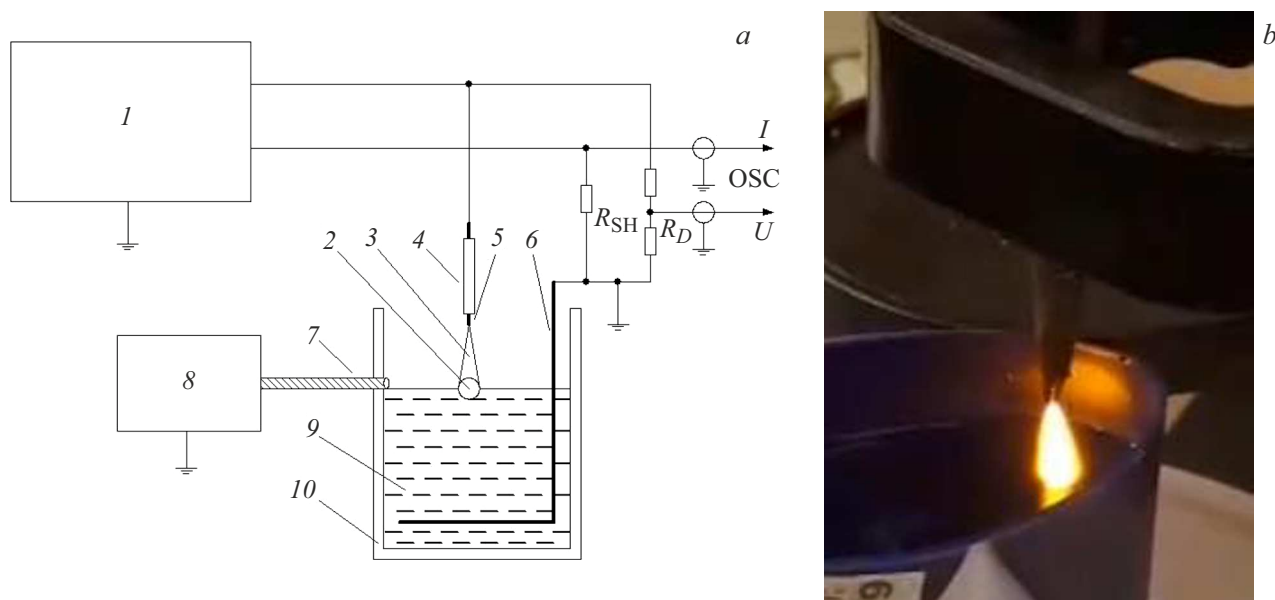


Рис. 2. *a* — схема экспериментальной установки: 1 — высокочастотный генератор, 2 — приповерхностная область разряда, 3 — область разряда в атмосфере, 4 — керамический изолятор, 5 — вольфрамовый электрод, 6 — токоподводящий проводник, 7 — оптоволоконный вход, 8 — спектрометр, 9 — электролит, 10 — пластмассовый стакан, R_{SH} — токовый шунт, R_D — делитель напряжения, OSC — система регистрации. *b* — фотография разряда на поверхности электролита на стадии нормального горения.

которой осуществляли, погружая в стакан 10 проволоку из нержавеющей стали толщиной 1 мм. В боковой стенке цилиндра параллельно поверхности электролита был закреплен оптоволоконный вход 7 спектрометра Maya 2000 Pro (8 на рис. 2, *a*), с помощью которого записывали спектры в области 200–1100 nm. Ширина аппаратной функции спектрометра составляла 0.5 nm, коррекция спектральной чувствительности была осуществлена изготовителем и интегрирована в программное обеспечение прибора.

После включения питания между металлическим электродом и поверхностью жидкости формировался

диффузный факел 3, визуально похожий на факел ТРЭК. Около поверхности электролита формируется область разряда 2, обладающая максимальной светимостью. Зазор между электродом и раствором составлял около 7 мм. Фотография разряда на поверхности электролита приведена на рис. 2, *b*.

Электрическая схема установки оснащена делителем напряжения R_D и токовым шунтом R_{SH} , имеющими коаксиальные выходы для подключения к системе регистрации OSC, состоящей из цифрового запоминающего осциллографа Tektronix TDS-220 с полосой пропускания 100 MHz и частотой дискретизации 1 GS/s на канал.

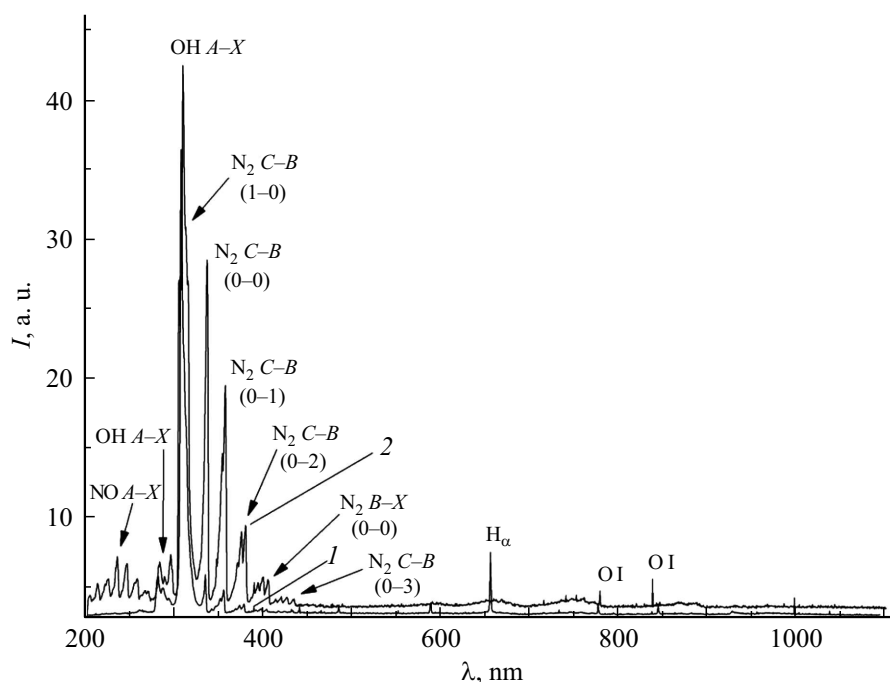


Рис. 3. Спектры излучения разрядов над поверхностью фоновго электролита. 1 — капельно-искровой разряд, 2 — ВЧРЖ.

Были получены осциллограммы напряжения и силы тока для разряда, горящего над поверхностью фоновго электролита, из которых следует, что в режиме непрерывной работы генератора амплитуда напряжения в разряде составила примерно 15 kV, а сила тока — чуть больше 3 mA. Таким образом, электрическая мощность ВЧРЖ не превышала 45 W.

На рис. 3 приведены спектры фоновго излучения для капельно-искрового разряда (КИР) и ВЧРЖ. КИР — это разряд постоянного тока, возникающий после пробоя между сближающимися, разноименно заряженными каплями при напряжении 2–3 kV. Длительность КИР составляет около 0.1 s; КИР отличается от ТРЭЖ (рабочее напряжение ~ 1 kV) тем, что металлический анод заменен каплей водного раствора, однако это не очень сильно влияет на эмиссионный спектр [9,10]. В качестве фоновго электролита в обоих случаях использовался раствор, содержащий 120 mM соляной кислоты. Наиболее ярким компонентом спектра обоих разрядов является полоса гидроксидов OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$) в области 306–320 nm. Из рис. 3 видно, что в спектрах также присутствуют полосы молекулы азота N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) с максимумами при 337, 357 и 399.5 nm, более интенсивные в случае ВЧРЖ. В спектре ВЧРЖ, подобно ТРЭЖ [8], в области 200–260 nm также наблюдаются полосы молекулы NO γ ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$), которые отсутствуют в спектре КИР. С другой стороны, в спектре КИР хорошо различимы линии водорода бальмеровской серии, тогда как в спектре ВЧРЖ даже полоса H_α (656 nm) почти незаметна. Таким образом, в спектре ВЧРЖ лучше представлены полосы и линии компонентов атмосферы, чем продуктов разложения воды, за

исключением молекул гидроксидов. По-видимому, факел ВЧРЖ не так сильно взаимодействует с поверхностью жидкости, как факел КИР.

Было показано, что для КИР линии металлов многократно усиливаются при введении в электролит поверхностно-активных веществ на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) [11]. Вероятно, органическая добавка может усиливать перенос солей металлов через границу жидкость–плазма вследствие интенсификации термического распыления жидкости [10].

На рис. 4 представлены спектры излучения разряда над поверхностью электролита с разным содержанием полиэтиленгликоля (ПЭГ-4000) — органической добавки, усиливающей интенсивность свечения спектров исследуемых элементов. Из рис. 4, a видно, что без ПЭГ-4000 в спектре ВЧРЖ отсутствуют линии металлов. Дублет линий калия K I 766.5 nm и K I 769.9 nm появляется при введении 0.6% органической добавки (рис. 4, b). Из рис. 4, c и d видно дальнейшее усиление этих линий, причем в присутствии 4% ПЭГ-4000 дублет калия многократно превышает по интенсивности все компоненты фона (в спектре, показанном на 4, d, также появляется D-линия натрия, присутствующего в виде примеси). Это связано не только с усилением линий металла, но и с подавлением полос гидроксидов и молекулярного азота. Тушение полос фона происходит из-за поступления в факел ВЧРЖ органического вещества и щелочного металла, что снижает электронную температуру плазмы. Таким образом, при введении нескольких процентов ПЭГ-4000 для ВЧРЖ наблюдается качественно тот же эффект усиления линий металла, который наблюдали для КИР при введении поверхностно-активного

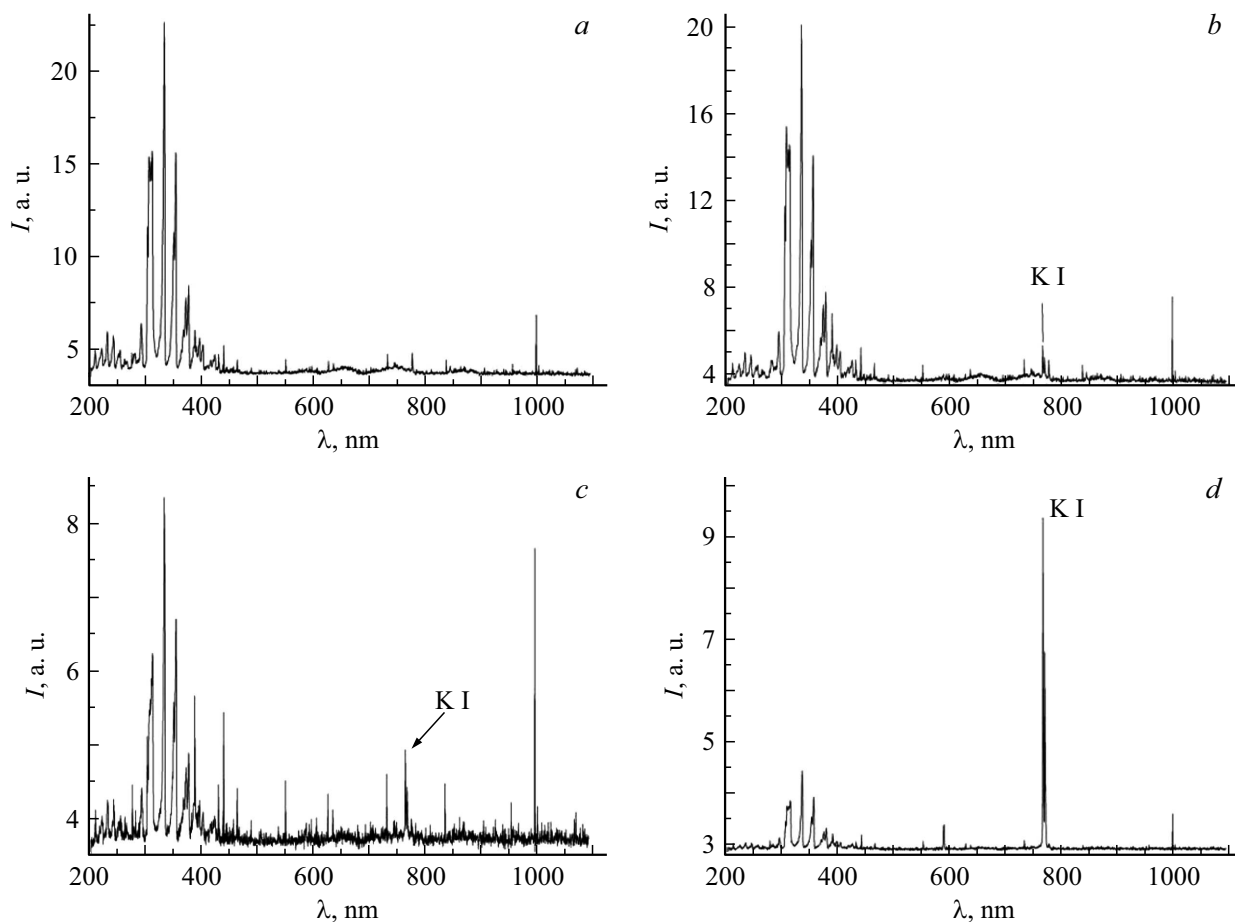


Рис. 4. Спектр излучения разряда над поверхностью электролита, содержащего 240 мМ НСl и 10 мМ КСl. *a* — без добавок, *b* — с добавкой 0.6 % ПЭГ-4000, *c* — с добавкой 1.6 % ПЭГ-4000, *d* — с добавкой 4 % ПЭГ-4000.

вещества на основе ПЭГ [10]. Вероятно, эффект связан с влиянием органической добавки на аэрозольное распыление электролитного катода [11], однако этот вопрос требует дополнительного изучения с применением разрядов различной природы.

Предварительные опыты с более концентрированными неорганическими и водно-органическими растворами показали, что плазма ВЧРЖ проявляет большую устойчивость к варьированию состава жидкости. Большой запас по напряжению и, возможно, режим переменного тока предотвращают срыв плазмы, характерный для разрядов постоянного тока при работе с концентрированными электролитами и смешанными растворителями [11]. Это делает ВЧРЖ перспективным источником атомизации и возбуждения для экономичного переносного оптического эмиссионного спектрометра.

Таким образом, в настоящей работе показана принципиальная возможность применения ВЧРЖ в качестве источника атомизации и возбуждения для атомно-эмиссионного анализа растворов. Для этого был собран портативный высокочастотный импульсный генератор с высоковольтным выходом. Исследовано влияние добавки ПЭГ-4000 на эмиссионный спектр ВЧРЖ, продемонстрирован пороговый характер влияния добавки

ПЭГ-4000 на усиление спектральных линий калия и ослабление молекулярных полос азота и гидроксила.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z. Wang, J.Y. Zhang, G.X. Zhang, D.R. Qiu, P.Y. Yang, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **30** (4), 909 (2015). DOI: 10.1039/C4JA00429A
- [2] C.G. Decker, M.R. Webb, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **31** (1), 311 (2016). DOI: 10.1039/C5JA00243E
- [3] R.M. Huang, Z.L. Zhu, H.T. Zheng, Z.F. Liu, S.C. Zhang, S.H. Hu, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **26** (6), 1178 (2011). DOI: 10.1039/C1JA00009H

- [4] A.-Q. Leng, Y. Lin, L. Yong, C.-B. Zheng, *Chin. J. Anal. Chem.*, **48** (9), 1131 (2020). DOI: 10.1016/S1872-2040(20)60041-X
- [5] R. Shekhar, D. Karunasagar, K. Dash, M. Ranjit, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **25** (6), 875 (2010). DOI: 10.1039/B927010H
- [6] L. Bencs, N. Laczai, P. Mezei, T. Cserfalvi, *J. Spectrochim. Acta B*, **107**, 139 (2015). DOI: 10.1016/j.sab.2015.03.003
- [7] Z.L. Zhu, Q. He, Q. Shuai, H.T. Zheng, S.H. Hu, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **25** (9), 1390 (2010). DOI: 10.1039/B927298D
- [8] P. Jamroz, K. Greda, P. Pohl, *J. Trends Anal. Chem.*, **41**, 105 (2012). DOI: 10.1016/j.trac.2012.09.002
- [9] В.В. Ягов, А.С. Коротков, А.А. Жирков, В.И. Погонин, Б.К. Зуев, *Журн. аналит. химии*, **74** (3), 234 (2019). DOI: 10.1134/S0044450219030125 [V.V. Yagov, A.S. Korotkov, A.A. Zhirkov, V.I. Pogonin, B.K. Zuev, *J. Anal. Chem.*, **74** (3), 270 (2019). DOI: 10.1134/S1061934819030122].
- [10] А.А. Жирков, В.В. Ягов, *Журн. аналит. химии*, **80** (5), 473 (2025). DOI: 10.7868/S3034512X25050036 [A.A. Zhirkov, V.V. Yagov, *J. Anal. Chem.*, **80**, 1017 (2025). DOI: 10.1134/S1061934825700352].
- [11] V.V. Yagov, A.S. Korotkov, A.A. Zhirkov, B.K. Zuev, in *Advances in geochemistry, analytical chemistry, and planetary sciences*, ed. by V.P. Kolotov, N.S. Bezaeva (Springer, Cham, 2023), p. 517–523. DOI: 10.1007/978-3-031-09883-3_31