

文章编号: 1001-4322(2011)12-3391-04

溴甲烷的等离子体发射光谱测量*

翁国峰, 马志斌

(武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430073)

摘 要: 利用脉冲射频空心阴极等离子体源激发含溴甲烷的工作气体产生等离子体, 采用 HR4000 型高分辨力光谱仪测量了等离子体的发射光谱。通过光谱比较, 在等离子体发射光谱图中得到了位于 635.07, 700.52 nm 的溴原子的特征峰, 并实验研究了工作气压和溴甲烷密度对溴原子特征峰强度的影响。实验结果表明: 在相同的溴甲烷密度下, 溴原子的特征峰强度随气压的升高而降低; 在相同的气压条件下, 溴原子的特征峰强度随溴甲烷密度的升高而升高; 溴甲烷密度测量的精度高于 1 g/m^3 。

关键词: 空心阴极; 脉冲射频; 等离子体发射光谱; 溴甲烷; 特征峰

中图分类号: TL65 **文献标志码:** A **doi:** 10.3788/HPLPB20112312.3391

溴甲烷是广泛使用且公认的最有效的熏蒸剂, 常用于进出口货物的除害处理。但它也是一种强烈的神经毒气, 可对人的皮肤、内脏和神经系统造成严重的损伤。利用溴甲烷进行熏蒸及尾气排放时, 必须对其密度进行实时有效的监控检测。通常采用溴甲烷气体密度检测管、热导式密度检测仪和气相色谱仪检测熏蒸过程中溴甲烷的密度, 采用微量气体密度检测仪检测散气后的熏蒸空间的溴甲烷残留量。对于熏蒸过程中的检测, 检测仪的精度应不低于 1 g/m^3 , 对于散气后溴甲烷残留密度的检测, 检测仪的精度要求达到 10^{-6} g/m^3 ^[1-5]。这些检测方式都需要采样装置采样后才能进行测量, 采样过程会产生误差。不同的元素或基团具有不同的等离子体发射光谱, 同时光谱的强度与各元素的含量有关, 因此等离子体光谱广泛用于成分分析^[6]。目前, 常用于发射光谱测量的等离子体源有直流电弧、交流电弧、高压火花及高频等离子体源。其中, 高频等离子体源的应用最为广泛, 具有稳定性好、线型范围宽的优点^[7-9]。本文在自行设计的脉冲射频空心阴极等离子体源上研究溴甲烷的等离子体发射光谱, 分别在 N_2 和空气环境下测量溴甲烷等离子体的发射光谱, 分析了工作气压和溴甲烷密度对等离子体中溴原子特征谱线强度的影响。

1 实验装置

本实验设计了一套脉冲射频空心阴极等离子体源, 由空心阴极放电管和脉冲射频电源组成。空心阴极放电管结构如图 1 所示: 不锈钢外套管和不锈钢内套管之间通过陶瓷管连接; 内电极与中空外电极采用金属钼加工而成, 钼电极具有耐高温抗氧化的优点; 内外电极之间的距离可以通过中空外电极的旋入和旋出进行调整, 内电极的外径和中空外电极的内径可以选择加工成不同尺寸; 放电区域通过通气孔与外部空间相连, 保证产生等离子体时放电区域的气氛与外部空间一致。

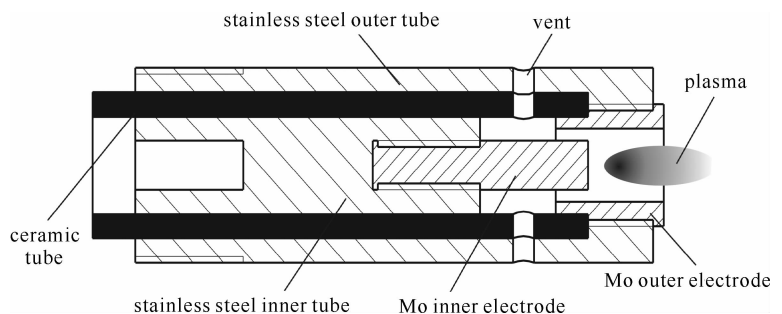


Fig. 1 Structural diagram of ceramic hollow cathode discharge tube

图 1 陶瓷空心阴极放电管的结构图

脉冲射频电源采用中国科学院微电子研究所研制的 MSY-I 型 500 W 脉冲射频功率源, 射频频率为 13.56 MHz。射频功率的输出有脉冲式和连续式两种方式。脉冲输出时脉冲宽度为 2~20 s 可调, 脉冲间隔为 20~200 s 可调。射频放电过程中电极表面的温度将急剧升高, 温度的变化将导致放电状态的变化, 为了有效控制放电时间, 本实验采用射频脉冲方式。脉冲放电过程中, 脉冲持续的时间越长且脉冲间隔越短, 测得的光谱的

* 收稿日期: 2011-01-12; 修订日期: 2011-06-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(10875093)

作者简介: 翁国峰(1986—), 男, 硕士研究生, 从事等离子体光谱及应用研究; wengguofeng@hotmail.com。

重复性越差,为获得重复性较好的光谱,设定脉冲宽度为 2 s,脉冲间隔为 200 s。

本实验的光谱测量采用美国海洋光学公司的 HR4000 型高分辨力光谱仪,它使用 Toshiba3648 像素的 CCD 阵列探测器,最佳光学分辨力可达 0.02 nm,实验采用的光谱测量范围为 600~712 nm。

实验装置原理如图 2 所示,脉冲射频功率源产生的射频功率先经射频匹配器匹配,再传输到空心阴极放电管中激发含溴甲烷的工作气体放电产生等离子体,等离子体的光辐射通过全反射透镜变换光路,然后进入聚焦透镜,经光纤传输至 HR4000 高分辨力光谱仪中,光谱数据经由数据线传输至电脑。全反射透镜的接收立体角相对于空心阴极放电管的位置固定不变,这保证了每次测量的光路损失恒定。

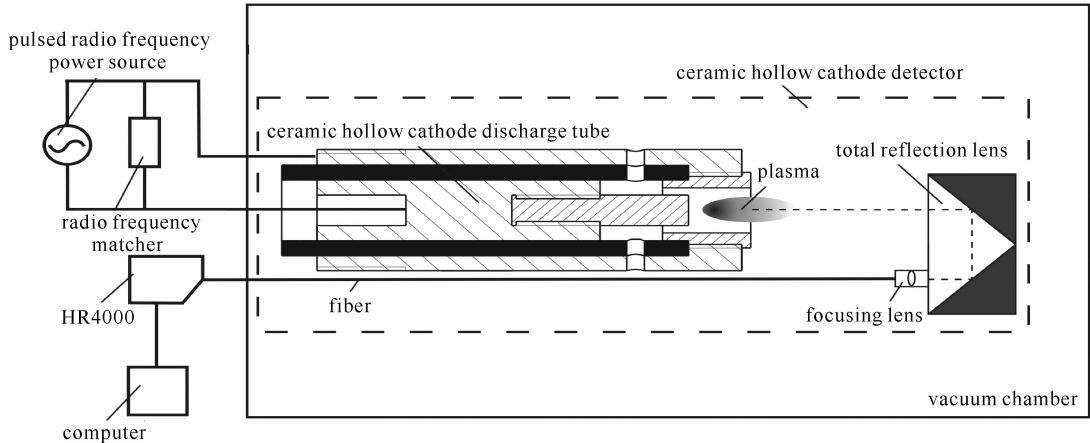


Fig. 2 Schematic diagram of experimental set-up

图 2 实验装置原理图

2 结果与讨论

在真空腔体中分别通入纯 N_2 , N_2 与 CH_3Br 的混合气体作为工作气体,真空腔体中的压强控制在 2 kPa,将 300 W 的射频功率加载到空心阴极放电管上,激发工作气体产生等离子体。光谱仪的积分时间为 100 ms,分别获得 N_2 , N_2 与 CH_3Br 混合气体的等离子体发射光谱图,如图 3 所示。

从图 3 可以看到,单纯的 N_2 放电产生的等离子体光谱为一个连续谱带,而利用 N_2 和 CH_3Br 的混合气体放电时得到的等离子体发射光谱与单纯的 N_2 放电的光谱有所不同。在多种放电气压条件下,635.07,656.28,700.52 nm 谱峰总是存在且谱峰强度比较明显,混合气体放电的光谱图中并未发现 N_2 的连续谱带,这可能是由于 CH_3Br 的加入抑制了 N_2 的激发。经查证,单纯的 N_2 放电测得的连续谱带为 N_2 的 ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$) 谱系^[10]; N_2 和 CH_3Br 的混合气体放电测得的谱峰中,656.28 nm 谱峰为氢原子的发射光谱特征谱,635.07, 700.52 nm 谱峰为溴原子的发射光谱特征谱^[11]。

在真空腔体中分别通入空气,空气与 CH_3Br 的混合气体作为工作气体,真空腔体中的压强控制在 2 kPa,将 300 W 的射频功率加载到空心阴极放电管上,激发工作气体产生等离子体,光谱仪的积分时间为 100 ms。图 4 为获得空气等离子体和含 CH_3Br 的空气等离子体发射光谱图。

从图 4 可以看到,单纯的空气放电时等离子体发射光谱图中,除了存在 N_2 的 ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$) 谱系的连续谱带,还出现了明显的氢原子 656.28 nm 的谱峰,这与本底空气中水蒸气的存在有关。文献[10]中的大气压下的瞬间放电光谱图中也发现了较明显的 656.28 nm 的谱峰,谱线中并未出现氧原子的特征峰,这是由于氧原子的特征峰波长并不在本实验光谱仪的测量范围之内。空气中加入 CH_3Br 后等离子体发射光谱中出现了

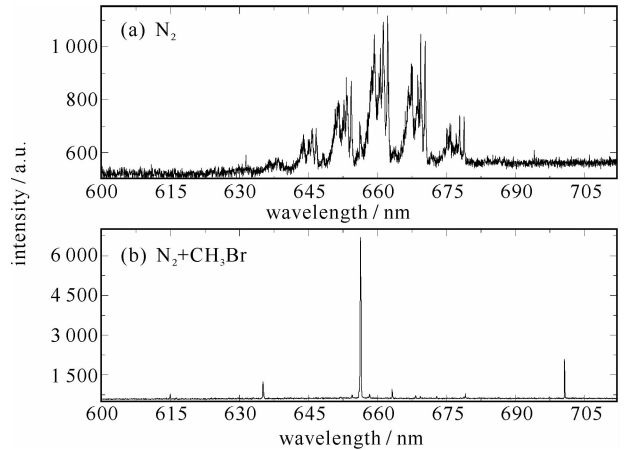


Fig. 3 N_2 , N_2 and CH_3Br plasma emission spectra

图 3 N_2 , N_2 与 CH_3Br 等离子体发射光谱图

明显的 635.07, 656.28, 700.52 nm 谱峰。

在空气和 CH₃Br 混合气体的等离子体发射光谱图中同样发现了溴原子的两个特征峰和氢原子的特征峰。受到氧气的碰撞猝灭作用及可能存在的 CH₃Br 的抑制作用, 混合气体放电的光谱图中并未出现 N₂ 的连续谱带。由于氢原子的特征峰强度不仅受 CH₃Br 的影响也受环境中水蒸气的影响, 因此不适合用来测定 CH₃Br, 溴原子的特征峰强度仅受 CH₃Br 密度的影响, 因此可以用溴原子的特征峰来测定 CH₃Br, 且溴原子 700.52 nm 谱峰的强度比 635.07 nm 谱峰的强, 用 700.52 nm 的谱峰测定 CH₃Br 的准确性更高。

溴甲烷用于熏蒸时气压是个可变参数。图 5 为溴甲烷和空气的混合气体在相同溴甲烷密度、相同的射频功率和不同气压下测得的等离子体发射光谱图, 图 6 为溴原子 700.52 nm 的特征峰强度随气压升高的变化趋势图。混合气体的溴甲烷密度为 15.6 g/m³, 射频功率为 400 W, 脉冲宽度 2 s。从图 5 可以看到, 氢原子的特征峰强度和溴原子的特征峰强度均随气压的升高而降低, 且其它较弱的杂散谱峰在气压较低和较高时均较弱。图 6 中, 溴原子 700.52 nm 的特征峰强度随气压的升高近似线性地降低。氢原子和溴原子的特征峰强度随气压的升高均降低, 主要是随着放电气压的升高, 中性粒子的数密度增加, 粒子间的平均自由程缩短, 等离子体中的电子能量降低, 导致等离子体中激发态原子减少, 特征峰的强度降低。

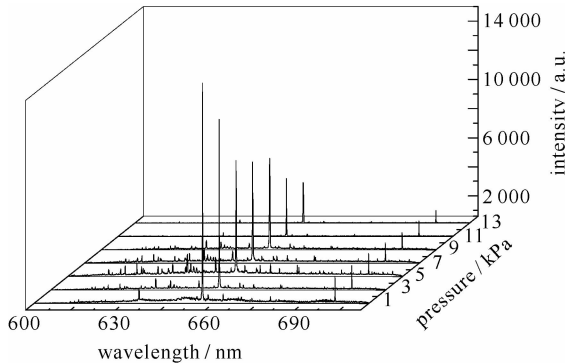


Fig. 5 Plasma emission spectra of CH₃Br of the same concentration at different pressure

图 5 相同 CH₃Br 密度、不同气压下等离子体发射光谱图

在溴甲烷熏蒸过程中, 溴甲烷密度会不断地变化而需要实时监测。图 7 为溴甲烷和空气的混合气体在不同溴甲烷密度、相同射频功率、相同气压下测得的等离子体发射光谱图, 图 8 为溴原子 700.52 nm 的特征峰强

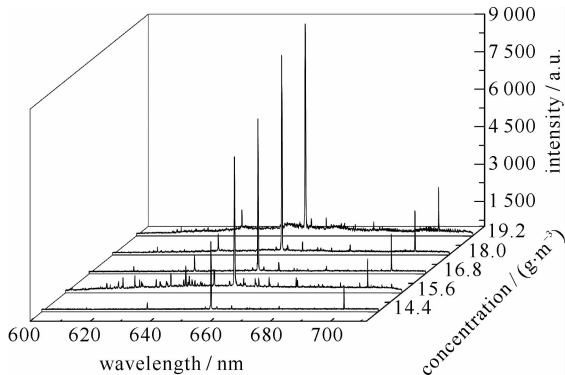


Fig. 7 Plasma emission spectra of CH₃Br of different concentration at the same pressure

图 7 相同气压下不同 CH₃Br 密度的等离子体发射光谱图

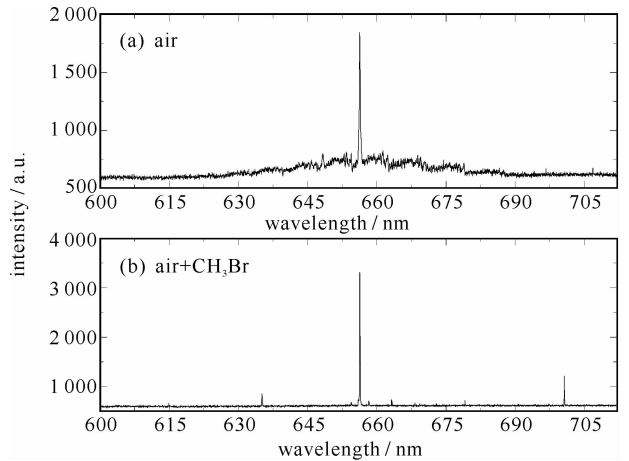


Fig. 4 Air, air and CH₃Br plasma emission spectra

图 4 空气, 空气与 CH₃Br 等离子体发射光谱图

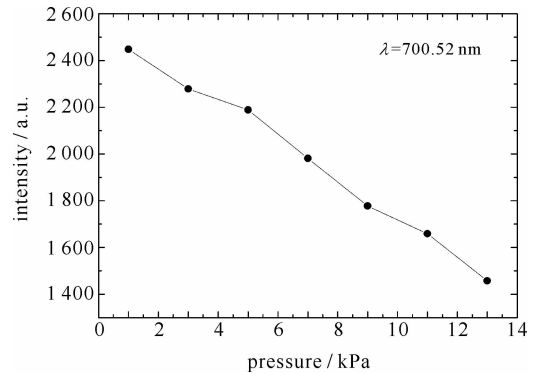


Fig. 6 Variation of intensity of bromine atom's 700.52 nm characteristic peak with pressure

图 6 溴原子 700.52 nm 的特征峰强度随气压升高的变化

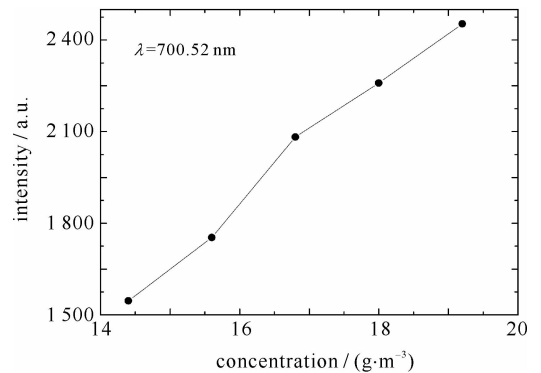


Fig. 8 Variation of intensity of bromine atom's 700.52 nm characteristic peak with concentration of CH₃Br

图 8 溴原子 700.52 nm 的特征峰强度随密度升高的变化

度随溴甲烷密度升高的变化趋势图。混合气体的气压维持在 10 kPa, 射频功率为 400 W, 脉冲宽度 2 s。从图 7 可以看到, 氢原子的特征峰强度和溴原子的特征峰强度均随溴甲烷密度的升高而升高。图 8 中, 溴原子 700.52 nm 的特征峰强度随溴甲烷密度的升高近似线性升高。氢原子和溴原子的特征峰强度随溴甲烷密度的升高而升高, 主要是在相同的气压条件下, 溴甲烷密度越高, 单位体积被激发的氢原子和溴原子越多, 氢原子和溴原子的特征峰强度也随之增强。

3 结 论

本文设计了一套脉冲射频空心阴极等离子体源, 并利用该等离子体源测量了含溴甲烷的工作气体的等离子体发射光谱, 观察到了氢原子 656.28 nm 的特征峰及溴原子 635.07, 700.52 nm 的特征峰。研究了工作气压和溴甲烷密度对溴原子特征峰强度的影响。在溴甲烷密度一定的条件下, 溴原子特征峰的强度随气压的升高而降低; 在真空腔体气压一定的条件下, 溴原子特征峰的强度随着溴甲烷密度的升高而升高。实验结果表明: 溴原子特征峰强度随气压和密度的变化规律可以用于熏蒸过程中溴甲烷密度的实时在线测量, 且测量的精度高于 1 g/m^3 , 符合实际熏蒸过程中对检测精度的要求。

参 考 文 献:

- [1] Alexeeff G, Kilgore W. Methyl bromide[J]. *Residue Reviews*, 1983, **88**:101.
- [2] 曹劫程. 溴甲烷及其替代产品[J]. 农药, 2003, **42**(6):1-5. (Cao Aocheng. Methyl bromide and its alternatives. *Pesticides*, 2003, **42**(6):1-5)
- [3] Ristaino J, Thomas W. Agriculture, methyl bromide, and the ozone hole: Can we fill the gaps? [J]. *Plant Disease*, 1997, **81**(9):964-977.
- [4] 吴玉玺, 杜志峰, 郭新东, 等. 顶空气相色谱法测定食品中溴甲烷的残留量[J]. 现代食品科技, 2007, **23**(8):77-79. (Wu Yuluan, Du Zhifeng, Guo Xindong, et al. Determination of bromomethane residues in food by headspace gas chromatography. *Modern Food Science and Technology*, 2007, **23**(8):77-79)
- [5] Hine C. Methyl bromide poisoning: A review of ten cases[J]. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 1969, **11**(1):1.
- [6] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. (Xin Renxuan. Plasma emission spectrometry. Beijing: Chemical Industry Press, 2005)
- [7] 唐平瀛, 刘铁, 丁伯南, 等. 高频离子源等离子体的光谱诊断[J]. 强激光与粒子束, 2003, **15**(3):293-296. (Tang Pingying, Liu Tie, Ding Bonan, et al. Spectroscopic diagnosis of RF ion source plasma. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, **15**(3):293-296)
- [8] Hollas J M. Modern spectroscopy[M]. 4th ed. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 2004:27.
- [9] Roth J R. Industrial plasma engineering[M]. London: Taylor and Francis Group, 2001.
- [10] Machala Z, Janda M, Hensel K, et al. Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications[J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2007, **243**:194-201.
- [11] Sansonetti J E, Martin W C. Handbook of basic atomic spectroscopic data[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2005, **34**(5):1559-2259.

Plasma emission spectroscopy of methyl bromide

Weng Guofeng, Ma Zhibin

(Province Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, School of Materials Science and Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: A pulsed radio frequency hollow cathode plasma source was used to excite working gas containing methyl bromide and the plasma emission spectra were measured by HR4000 high-resolution spectrometer. Two characteristic peaks of bromine atom respectively at 635.07 nm and 700.52 nm were observed. The influence of gas pressure and concentration of methyl bromide on the intensity of the two characteristic peaks was investigated. The results show that the intensity the two characteristic peaks decreases with the increasing of gas pressure at the same concentration of methyl bromide, and increases with the increasing of the concentration under the same gas pressure. The accuracy of methyl bromide concentration measurement can be better than 1 g/m^3 .

Key words: hollow cathode; pulsed radio frequency; plasma emission spectroscopy; methyl bromide; characteristic peaks