

大气压低温等离子体发射光谱检测含磷有毒气体(模拟剂)方法研究

杨金传^{1,2}, 安金龙^{1,2}, 李 聪³, 朱文超^{3*}, 黄邦斗^{4*}, 章 程^{4,5}, 邵 涛^{4,5}

1. 省部共建电工装备可靠性与智能化国家重点实验室, 河北工业大学, 天津 300130
2. 河北省电磁场与电器可靠性重点实验室, 河北工业大学, 天津 300130
3. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205
4. 等离子体科学和能源转化北京市国际科技合作基地, 中国科学院电工研究所, 北京 100190
5. 中国科学院大学, 北京 100049

摘 要 化学气体毒剂杀伤快、易扩散、难处置,一旦使用或泄露将对国家安全和社会稳定造成巨大威胁,因此有必要发展一种可以现场实时检测化学毒害气体的方法。目前,传统气体检测方法主要包括红外吸收光谱、气相色谱/质谱、离子迁移谱和各种气体传感器等,但其便携性、灵敏度、广谱性难以兼得,无法完全满足现场检测需求。基于发射光谱(OES)响应快、灵敏度高、广谱性好、可重复性强的独特优势,提出了一种大气压低温等离子体发射光谱检测技术。分别以纳秒高压脉冲、直流自脉冲和微波作为等离子体激励源,使用毒性较小的甲基磷酸二甲酯(DMMP)作为沙林模拟剂进行发射光谱检测;以乙醇作为环境有机干扰物,对乙醇与DMMP光谱进行了主成分分析;并探究了放电脉冲频率与特征光谱强度的关系。结果表明,三种激励源产生的等离子体都可辨别出DMMP特征光谱:P原子特征谱线波长为213.82和215.09 nm,PO基团谱带波长为253.67和255.6 nm。光谱识别度方面,使用微波激励源时DMMP特征光谱最为明显,而使用纳秒脉冲与直流自脉冲激励源时光谱连续本底强烈。方法适用性方面,微波等离子体无电极污染、但需要氩气维持,可作为建立毒害气体发射光谱数据库的手段;而纳秒脉冲与直流自脉冲激励源可在常压空气环境中直接检测。三种激励形式下等离子体区域都存在气体加热效应,微波等离子体气体温度最高(约1300 K),而纳秒脉冲和直流自脉冲放电气体温度相近(分别约为980和880 K)。研究发现,提升脉冲重复频率可以显著增加DMMP特征光谱强度,其与脉冲频率在1~40 kHz内呈线性关系(相关系数大于0.98)。所提出的大气压等离子体发射光谱检测方法具有响应快、操作简单等优点,可扩展性强、具有小型化潜力,为毒害气体快速检测装备研发提供了技术参考。

关键词 大气压等离子体;光谱诊断;气体检测

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1728-07

引 言

近年来,气体放电等离子体及其应用技术发展迅速,产生等离子体的激励源包括:直流放电(DC discharge)、交流放电(AC discharge)、射频放电(RF discharge)、微波放电(microwave discharge, MW)和脉冲放电(pulsed discharge)等^[1]。虽然放电激励形式不尽相同,但其等离子体内都含有高能电子与活性粒子,为拓展其应用提升了优化选项^[2]。

作为一种非介入式诊断技术,光谱法是大气压非平衡等

离子体诊断中重要的方法之一。光谱诊断技术主要包括发射光谱法(optical emission spectroscopy, OES)^[3]、吸收光谱法和激光诱导荧光法等。其中发射光谱法具有灵敏度高、分析速度快、适用范围广和对设备要求低等优点,因此可以作为潜在的便携式在线诊断工具^[4]。

为了应对社会生产中的毒气泄漏事件和国防中毒气安全问题,对毒气的快速检测分析就显得尤为重要。沙林(Sarin)化学式为(CH₃)₂CHOOPFCH₃,是一种致命性的神经毒剂,只需极少量即可致人死亡,成为恐怖活动利器。1995年,日本东京地铁站发生了严重的沙林毒剂中毒事件,引起社会恐

收稿日期: 2021-05-31, 修订日期: 2021-08-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51925703, 51907190), 国民核生化灾害防护国家重点实验室科研基金项目(FHSLK201903)资助

作者简介: 杨金传, 1998年生, 河北工业大学电气工程学院硕士研究生 e-mail: yangjinchuan@mail.iee.ac.cn

* 通讯作者 e-mail: zhuwc05@139.com; huangbangdou@mail.iee.ac.cn

慌。2020年,宁夏中宁发生硫化氢毒气泄漏事故,导致了部分人员伤亡,敲响了气体泄漏检测的警钟。

基于上述背景,军事科学院防化研究院建立了一种气相色谱-脉冲火焰光度法(GC-PFPD)测定沙林的方法,可用于对环境中的沙林气体进行定量的分析^[5]。Han等^[6]利用介质阻挡放电发射光谱、结合微波辅助裂解,对二硫代氨基甲酸杀菌剂(DTC)进行检测,将DTC高效转化成CS₂,测量的CS₂波长257.49 nm特征谱带,检测限在0.1~1.0 μg·mL⁻¹。Li等^[7]利用针尖放电发射光谱,对不同种挥发性有机硫化物(VOSC)进行甄别分析,对CS 257.6 nm, C 193.1 nm, C₂ 231.5 nm, CN 384.8 nm等谱线/谱带进行检测,利用线性判别和主成分分析方法,证实了探测系统的稳定性。

除分子特征光谱外,原子光谱也被广泛地应用于物质检测。Qian等^[8]利用辉光放电原子发射光谱对食品样品中的有机锡进行了检测,放电激发锡原子的317 nm谱线,实现了对有机锡1 μg·L⁻¹以下浓度的检测。Yuan等^[9]利用脉冲激励电解液为阴极的放电结构,对铜、铁等元素进行了检测。

虽然目前国内外光谱检测方法研究较多,但通常需要复杂样品处理过程,检测多需在纯净的标准气体中进行,所需成本大为增加,且便携性、持续工作能力差。因此本文提出了一种大气压低温等离子体的发射光谱的检测方法。由于沙林的毒性极强,采用毒性较小的甲基膦酸二甲酯(dimethyl methyl phosphonate, DMMP)作为模拟剂,DMMP分子结构与沙林毒剂相似。以纳秒脉冲、直流自脉冲和微波作为放电激励源,对DMMP进行了光谱检测,其中纳秒脉冲和直流自脉冲放电实现了在大气压空气环境下对DMMP的检测。

1 实验部分

1.1 纳秒脉冲放电检测装置

纳秒脉冲放电检测装置的示意图如图1(a)所示。自研纳秒脉冲激励源的电压设置为3.5 kV,触发脉宽设置为40 ns,频率设置可调(1~40 kHz)。等离子体在针-针间隙中产生,电极材质为钨,间隙约为0.3 mm。开启电源后空气击穿、产生等离子体。

检测物使用DMMP溶液(98%,上海泰坦科技股份有限公司),空气作为载气将DMMP溶液以蒸汽的方式引入放电区域。光纤探头固定在距等离子体约10 mm处,利用光纤将等离子体发光传输到光谱仪进行分光,实时采集并保存光谱信息。使用小型化面阵背照式光谱仪(复享光学 PG2000-PRO-3),狭缝宽度为10 μm,光谱仪三个通道采集波长范围分别为197~420, 407~623和604~1 039 nm,光谱分辨率约为0.1~0.2 nm。

1.2 直流自脉冲放电检测装置

直流放电检测装置的示意图如图1(b)所示。此处电极结构与纳秒脉冲实验方案类似,但采用RC充放电回路产生自脉冲放电。直流激励源(波尔高压电源,型号71030PA)的输出端设有220 pF的电容和1 MΩ的电阻,直流激励源电压设置为3 kV。DMMP检测实验步骤与纳秒脉冲激励源相同。

1.3 微波放电检测装置

微波激励源放电检测装置的示意图如图1(c)所示。微波激励源(沃特塞恩电子有限公司, WSPS-2450-200M)的放电功率设置为110 W,微波等离子体在石英介质管中产生,其中T型石英介质管内径1.5 mm,外径3 mm。先在石英介质管中通入氩气,便于放电,待石英管中产生等离子体后,再以空气或氩气作为载气将DMMP引入微波等离子体区域处,并用光谱仪拍摄其光谱。

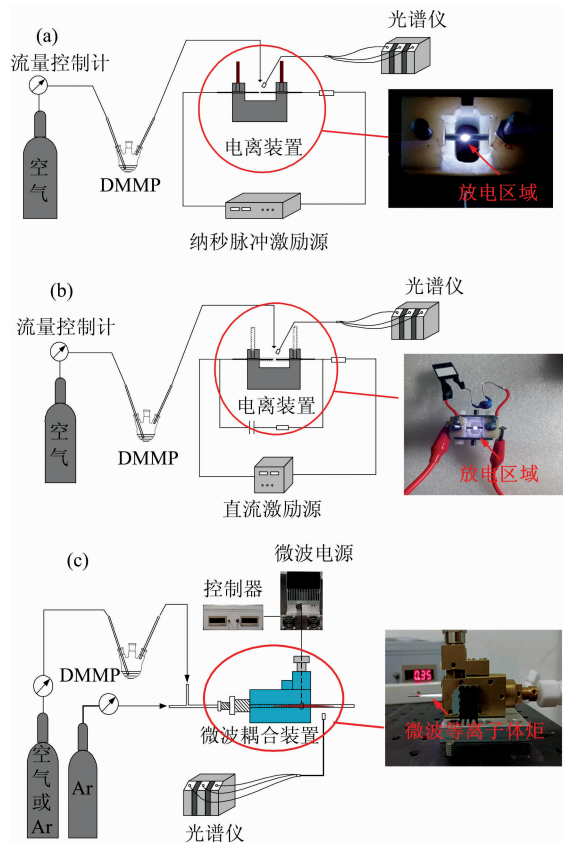


图1 三种不同激励源实验装置

(a): 纳秒脉冲; (b): 直流自脉冲; (c): 微波

Fig. 1 Three different excitation source experimental devices

(a): Nanosecond pulse; (b): DC self-pulse; (c): Microwave

2 结果与讨论

沙林毒剂的分子式为(CH₃)₂CHOOPFCH₃,可能存在的特征发光原子与基团包括F, PF, P, PO和CH等,由于沙林毒剂毒性极强,在实验研究中通常使用元素结构成分相似的模拟剂DMMP来代替沙林毒剂,DMMP的分子式为CH₃PO(OCH₃)₂,其可能存在的特征发光原子与基团包括P, PO和CH等。

被测物质在等离子体中发生裂解,由于分子结构和键能存在差异,不同物质裂解出的特征基团也会不同,这些特征基团可作为分子鉴定的指纹。光谱图可以提供这些物质裂解的特征基团的信息,根据特征基团峰值强度的大小,还可判断被测物质浓度。

2.1 氩气载气下微波等离子体光谱

在放电过程中, DMMP 分子与高能电子发生碰撞, 裂解出 P 原子与 PO 基团。图 2 为氩气载气下 DMMP 的光谱, 这里实验所需放电气体与载气全部为氩气, 放电气体的流速维持在 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 通过改变载气的流速, 可以观察到 P 原子在 213.82 和 215.09 nm 处的光谱发射线, PO 基团在 253.67 和 255.6 nm 处的特征发射线。本部分工作证明了 DMMP 试剂会在微波等离子体中发生反应, 等离子体发射光谱法检测 DMMP 的可行性。

由于空气环境中存在不同元素的杂质, 光谱可能会包含干扰峰。接下来的实验中, 使用不同的激励源, 并在空气环境下对 DMMP 进行检测。

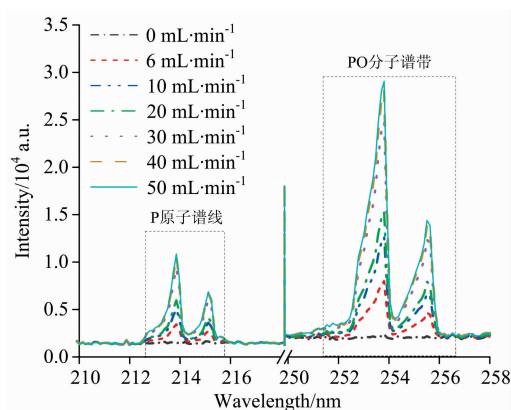


图 2 氩气载气微波等离子体中 P 原子谱线与 PO 分子谱线

Fig. 2 P atom line and PO molecule band in MW plasma with argon carrier gas

2.2 空气载气下微波等离子体光谱

将载气换成空气后, 再次使用微波激励源放电装置对 DMMP 进行放电检测。实验结果表明, 在空气载气的情况下, 仍可明显地观察到 P 原子在 213.82 和 215.09 nm 处的特征发射线, PO 基团在 253.67 和 255.6 nm 处的特征发射线。

如图 3 所示, 由于空气载气环境中存在水分子, 在引入 DMMP 试剂后, 载气在进入等离子体区域内会附带有大量的水分子, 因此在放电过程中会有较强 OH 的谱带 ($A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi$ 305~316 nm)。同样的, 空气载气中含有大量的 N_2 分子, 因此光谱中表现出较宽的 N_2 分子谱带 ($C^3 \Pi \rightarrow B^3 \Pi$ 337~398 nm)。同时, 还可观察到 CN 基团谱带 ($B^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Pi$ 381~392 nm), CN 谱带形成的原因为 DMMP 中的 C 原子键被等离子体的高能电子裂解后, 与空气中 N_2 分子重新合成新的 CN 分子。

2.3 纳秒脉冲源与直流自脉冲放电光谱

纳秒脉冲激励源放电为针-针电极, 放电区域为典型的不均匀电场, 火花击穿是主、次电子崩所汇合的结果, 其击穿特征时间在 10 ns 量级, 在极短的击穿时间可释放大量的电子。这些高能电子会使 DMMP 中的 CH_3-P , $P-OCH_3$ 等化学键断裂。使用空气作为载气将 DMMP 试剂送入针-针放电区域, 整个放电过程暴露在空气环境中。如图 4 所

示, 虽然光谱中存在较大的基底, 但是在 213.82 和 215.09 nm 处仍可清晰地分辨出 P 原子的特征发射线, 以及在 253.67 和 255.6 nm 处 PO 基团的特征发射线。直流自脉冲与纳秒脉冲放电结构类似, 同样的, 可清晰地分辨出 P 原子和 PO 基团的特征光谱。

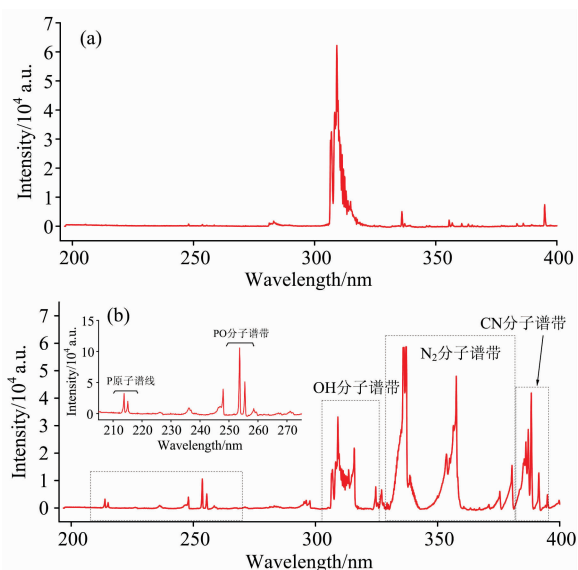


图 3 引入 DMMP 前后微波等离子体发射光谱

(a): 引入 DMMP 前; (b): 引入 DMMP 后

Fig. 3 OES from Microwave plasma before and after DMMP is introduced

(a): Before the introduction of the DMMP;

(b): After the introduction of the DMMP

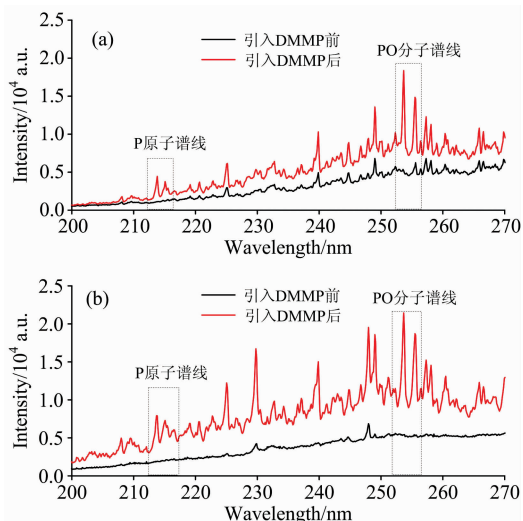


图 4 纳秒脉冲放电 (a) 与直流自脉冲放电 (b) 的 DMMP 光谱图

Fig. 4 OES of DMMP from nanosecond pulse discharge (a) and DC self-pulse discharge (b)

经上述实验与结果分析, 可得到 DMMP 的特征谱线如表 1 所示。

表 1 沙林毒剂与 DMMP 模拟剂特征发射光谱

来源	原子/基团	跃迁能级
沙林/DMMP	P(213.82 nm)	$3s^2 3p^2 (^3P)$ $4s3/2 \rightarrow 3s^2 3p^3 3/2$
沙林/DMMP	P(215.09 nm)	$3s^2 3p^2 (^1D)$ $4s5/2 \rightarrow 3s^2 3p^3 3/2$
沙林/DMMP	PO(253.67, 255.6 nm)	$A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi$

2.4 三种放电形式检测特性分析

2.4.1 微波放电特性

微波等离子体放电是一种无需使用电极的放电方式^[10],微波功率通过微波传输线耦合进表面波腔体,微波达到共振条件时会形成强烈驻波,在腔体开口处产生强电场,击穿放电气体产生放电。

实验中,微波放电产生等离子体的方式为射流放电,放电功率为 110 W,等离子体长度约为 25 mm。在未引入 DMMP 模拟剂时,等离子体表现为纯净的亮白色;在引入 DMMP 模拟剂后,等离子体颜色转变为淡蓝色。这是因为在等离子体的作用下,DMMP 分解出的 P 原子、PO 自由基发光在颜色上所表现的结果。

2.4.2 纳秒脉冲与直流自脉冲放电特性

纳秒脉冲与直流自脉冲激励的放电形式均为火花放电。其中纳秒脉冲放电的峰值功率大,平均功率小,参数(脉宽、上升沿、工作频率)可调节范围广;利用瞬时高压与高功率密度,加速电子,产生高密度非平衡等离子体,高效裂解 DMMP 模拟剂分子。在施加电压后,由于针-针电极间存在极不均匀电场,针尖积累了大量的电荷,当电子崩内累积足够的电子时,从而引发了放电。

直流激励时,由于 RC 回路大电阻的作用,电容首先为充电状态,当电容电压升高至足以击穿空气间隙时,瞬时释放大量的电荷,此时电容的电压下降。如此进行不停的充放电过程,实现产生自脉冲现象。

实验的直流激励源电路中,使用的电容大小为 220 pF,电阻大小为 1 MΩ,外加电压为 3 kV,自脉冲时间常数为

$$RC = 2.20 \times 10^{-4} \text{ s} \tag{1}$$

频率为

$$\frac{1}{2\pi RC} = 723.43 \text{ Hz} \tag{2}$$

每次自脉冲产生的能量为

$$\frac{1}{2} CV^2 = 9.9 \times 10^{-4} \text{ J} \tag{3}$$

2.4.3 三种放电等离子体的参数对比

本研究对三种不同激励源的分子光谱进行了温度拟合,并以转动温度(T_r)等效气体温度(T_v)。拟合结果如图 5 所示,其中,由于微波激励源放电装置由氩气作为放电气体,氩气具有较高的激发能,氩的亚稳态粒子可与气体中的 H_2O 分子发生潘宁电离过程,其对 OH 基团具有更强的激发能力,所以采用 OH 谱线对其温度进行拟合;纳秒脉冲与直流激励源在空气环境中进行放电,其 $N_2(C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi)$ 谱线更为明显,所以我们采用 N_2 谱线对其温度进行拟合。如表 2 所

示,微波激励源的气体温度最高,约为 1 300 K;纳秒脉冲与直流自脉冲的气体温度分别约为 980 和 880 K,两者温度比较接近。该结果也表明微波激励源对毒害气体裂解效果更好,可有效地对待测气体检测分析;纳秒脉冲和直流自脉冲放电气体温度相对较低,是一种更温和的检测装置。

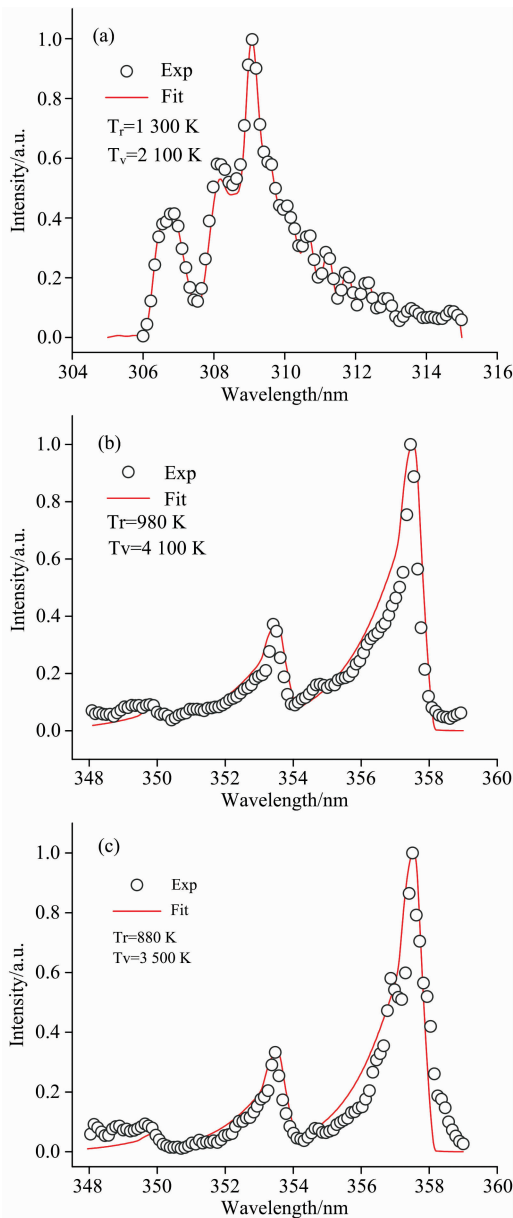


图 5 不同激励源的光谱拟合温度

(a): 微波; (b): 纳秒脉冲; (c): 直流自脉冲

Fig. 5 Spectra fitting of different excitation sources

(a): Microwave; (b): Nanosecond pulse; (c): DC self-pulse

表 2 不同激励源的拟合温度

Table 2 Fitting temperature of different excitation sources

激励源	转动温度 T_r /K	振动温度 T_v /K
微波	1 300	2 100
纳秒脉冲	980	4 100
直流自脉冲	880	3 500

通过结果对比可发现,微波源、纳秒脉冲激励源与直流激励源三种电源的检测装置都具有良好的检测效果,但其适用条件有所不同。微波等离子体不存在电极污染问题,辨别度相对来说最为清晰,但需要氩气维持放电,适用于实验室中建立有毒气体发射光谱数据库。纳秒脉冲与直流自脉冲放电为针-针电极,放电形式为火花放电,无需使用氩气维持,可在室外环境中直接进行放电检测,P原子和PO基团的谱线也较为明显。考虑环境因素,纳秒脉冲和直流自脉冲更为符合现场气体检测的条件。

表 3 不同激励源对比

Table 3 Comparison of different excitation sources

激励源	形式	特点	气氛
微波	无电极	谱线纯净	氩气
纳秒脉冲	针-针电极	本底强烈	空气
直流自脉冲	针-针电极	本底强烈	空气

2.5 主成分分析

由于现场环境中可能含有各种不同的有机干扰成分,例如汽车尾气、尘埃等。在氩气为载气条件下,使用乙醇来模拟现场空气环境中的有机干扰成分,测量了乙醇和DMMP在微波等离子体中的光谱,并对乙醇和DMMP光谱进行了主成分分析。

为了对乙醇和DMMP光谱进行主成分分析,每种物质光谱分别重复测量了6次。图6为两物质的PCA分析图,第一主成分的方差贡献率为73.5%,第二主成分分析的方差贡献率为18.6%,前两个主成分贡献率占总比例的92.07%,这说明这两主成分足够表示出两物质的区别。

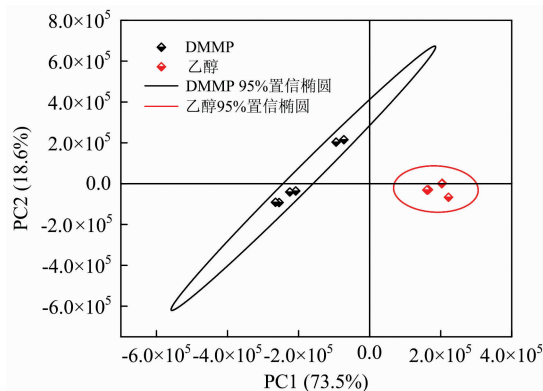


图 6 PCA 分析图

Fig. 6 Principal component analysis diagram

表 4 主成分的特征值及贡献率

Table 4 Eigenvalues and contribution rate of principal components

主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
PC1	4.14×10^{10}	73.5	73.5
PC2	1.04×10^{10}	18.6	92.1

表 4 给出了主成分 PC1 与 PC2 的特征值及其贡献率。

其中,主成分综合模型为

$$F = \frac{F_1}{F_1 + F_2} PC1 + \frac{F_2}{F_1 + F_2} PC2 \quad (4)$$

式(4)中, F_1 和 F_2 分别代表PC1和PC2的特征值。

根据该模型公式计算可得其评价模型

$$F = 0.799 2PC1 + 0.200 8PC2 \quad (5)$$

2.6 检测条件优化

2.6.1 谱线的选择

在空气环境中含有大量的杂质分子,这些杂质分子的干扰峰可能会覆盖P原子,PO基团等的谱线,因此我们需选用灵敏度高、易辨别、不受干扰的谱线。P原子在213.8和215.09 nm处,PO基团在253.67和255.6 nm处的谱带最为明显,且检测灵敏度较高,不易受空气光谱成分干扰。

2.6.2 纳秒脉冲频率的选择

纳秒脉冲频率直接影响DMMP在等离子体中激发和裂解的程度。增加纳秒脉冲激励源频率时,等离子体中高能电子时间平均密度增加,进而可增加DMMP模拟剂被激发和裂解概率^[11]。实验测量了不同的频率下的光谱图,选取特征光谱P(213.82 nm),P(215.09 nm),PO(253.67 nm)与PO(255.6 nm),考察其光谱强度与频率间的相关性,结果如图7所示,可见纳秒脉冲频率与光谱强度呈线性关系。其中,P原子(213.82 nm)的线性回归方程为 $I = 2.31c + 7.61 (R^2 = 0.981)$;P原子(215.09 nm)的线性回归方程为 $I = 1.92c + 6.24 (R^2 = 0.986)$;PO分子(253.67 nm)的线性回归方程为 $I = 5.83c + 15 (R^2 = 0.989)$;PO分子(255.6 nm)的线性回归方程为 $I = 4.75c + 6.82 (R^2 = 0.995)$ 。随着频率的增加,P原子和PO基团的强度也随之增强^[12]。但频率增大,会加剧电极损耗;如若频率过小,DMMP在等离子体中裂解不充分,检测限较低。

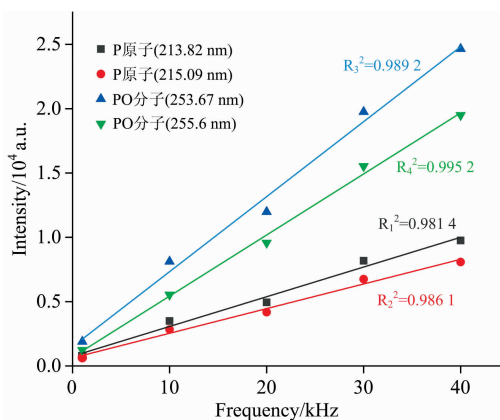


图 7 频率与光谱强度的线性拟合

Fig. 7 Linear fitting of frequency and spectral intensity

3 结论

作为一种新型光谱检测技术,本文探索了三种不同放电形式对气体检测的影响。通过发射光谱检测技术,以P原子213.8和215.09 nm谱线、PO分子253.67和255.6 nm谱带作为鉴别光谱,实现了对DMMP模拟剂检测。

(1)在微波源激励下,微波功率为 110 W,其需氩气维持放电,空气作为载气引入 DMMP。由于其无电极放电形式,该方法得到的光谱更为纯净。

(2)纳秒脉冲与直流自脉冲都为火花放电形式。纳秒脉冲激励下,以 P(213.82 nm), P(215.09 nm), PO(253.67 nm)与 PO(255.6 nm)为鉴别光谱,可得出纳秒脉冲激励源的频率与光谱强度正线性相关。

(3)对三种不同的激励源所得到的发射光谱进行了温度拟合,拟合结果表明:微波等离子体的气体温度最高(约为 1 300 K),振动温度约为 2 100 K;纳秒脉冲放电的气体温度约为 980 K,振动温度约为 4 100 K;直流自脉冲放电的气体温度约为 880 K,振动温度约为 3 500 K。可见微波等离子体

热平衡程度更高。

微波激励源所产生的等离子体气体温度较高,谱线也更加清晰,适用于实验室中对有毒气体发射光谱的数据分析。纳秒脉冲和直流自脉冲放电气体温度较低、更为温和,无需氩气维持放电。综合考虑现场检测环境,后两者放电形式最为适用。

与已有传统检测方法相比,本方法响应速度快,实现了在空气中对毒气模拟剂 DMMP 的检测,成本更低;本工作验证了大气压空气等离子体发射光谱气体检测有毒气体的可行性,为基于发射光谱技术的有毒气体快速探测装备研发提供了依据。

References

- [1] MEI Dan-hua, FANG Zhi, SHAO Tao(梅丹华,方志,邵涛). Proceedings of the CSEE(中国电机工程学报), 2020, 40(4): 1339.
- [2] DAI Dong, NING Wen-jun, SHAO Tao(戴栋,宁文军,邵涛). Transactions of China Electrotechnical Society(电工技术学报), 2017, 32(20): 1.
- [3] LI Shou-zhe(李寿哲). High Voltage Engineering(高电压技术), 2019, 45(11): 3730.
- [4] WANG Hao-yu, CHEN Sha, YIN Peng-kun, et al(王皓宇,陈莎,殷鹏鲲,等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2020, 48(10): 1296.
- [5] WANG Hong-ying, HAO Huan-ming, WANG Jin-sheng, et al(王红英,郝焕明,王金生,等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2020, 39(10): 1218.
- [6] Han B J, Li Y, Qian B, et al. Analyst, 2018, 143(12): 2790.
- [7] Li M, Huang S, Xu K, et al. Talanta, 2018, 188: 378.
- [8] Qian B, Zhao J, He Y, et al. Journal of Chromatography A, 2019, 1608: 460406.
- [9] Yuan H, Yang D Z, Li X, et al. Physics of Plasmas, 2019, 26(5): 053505.
- [10] PAN Ru-zheng, ZANG Zi-hao, HUANG Bang-dou, et al(潘如政,臧子豪,黄邦斗,等). High Voltage Engineering(高电压技术), 2021, 47(10): 3696.
- [11] JIANG Hui, SHAO Tao, ZHANG Cheng, et al(姜慧,邵涛,章程,等). Transactions of China Electrotechnical Society(电工技术学报), 2017, 32(2): 33.
- [12] ZENG Hui, OU Dong-bin(曾徽,欧东斌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(6): 1685.

Study on Detecting Method of Toxic Agent Containing Phosphorus (Simulation Agent) by Optical Emission Spectroscopy of Atmospheric Pressure Low-Temperature Plasma

YANG Jin-chuan^{1, 2}, AN Jing-long^{1, 2}, LI Cong³, ZHU Wen-chao^{3*}, HUANG Bang-dou^{4*}, ZHANG Cheng^{4, 5}, SHAO Tao^{4, 5}

1. Key Laboratory of Electromagnetic Field and Electrical Apparatus Reliability of Hebei Province, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China
2. State Key Laboratory of Reliability and Intelligence of Electrical Equipment, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China
3. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China
4. Beijing International S&T Cooperation Base for Plasma Science and Energy Conversion, Institute of Electrical Engineering Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Gas chemical agent is fast-killing, highly diffusible, and difficult to decontaminate, threatening national security and social stability if used or leaked. Therefore, it is necessary to develop a gas detection method that can be used in real-time and on-site. Existing gas detection methods include infrared absorption spectroscopy, gas chromatography/mass spectroscopy, ion mobility spectrometry, and different gas sensors. Even so, these methods cannot achieve portability, sensitivity, and broad-spectrum simultaneously and meet the requirement of real-time and on-site detection. Based on the unique advantages of optical emission spectroscopy (OES), such as fast response, high sensitivity, broad-spectrum, and good repeatability, this work proposes a gas detection technology with OES from low-temperature plasma (LTP) at atmospheric pressure. Three excitation sources, i. e., nanosecond pulse, direct current (DC) self-pulse, and microwave (MW) generate LTP. Dimethyl methylphosphonate (DMMP) is used as the stimulant of sarin, of which OES is obtained. Ethanol is used as the organic interference in the environment. The principal component analysis (PCA) of OES from ethanol and DMMP is carried out. The relationship between pulse repetition rate and OES intensity from DMMP is explored. Results show that three sources can distinguish the characteristic OES from DMMP; the wavelengths of P atom are 213.82 and 215.09 nm, and those of PO radical are 253.67 and 255.6 nm. Regarding spectral discrimination, OES from DMMP in MW plasma is the clearest, while the continuous background is strong when using nanosecond pulse and DC self-pulse. In terms of device applicability, MW plasma, sustained with argon, can avoid electrode contamination and be an effective method to establish an OES database for chemical agents. Nanosecond pulse and DC self-pulse discharges can be directly operated in ambient air. The gas temperature (T_g) of MW plasma is the highest (about 1 300 K), while T_g of nanosecond pulse and DC self-pulse is similar (980 K vs 880 K). A linear relationship between OES intensity from DMMP and pulse repetition rate is observed in the range of 1~40 kHz, with correlation coefficients greater than 0.98. The OES detection method proposed in this work has the advantage of fast response and easy operation, and the potential of extensibility and miniaturization. This work verifies the feasibility of OES from LTP for chemical agent detection and provides a technical reference for equipment development in the future.

Keywords Atmospheric pressure plasma; Spectral diagnosis; Gas detection

(Received May 31, 2021; accepted Aug. 4, 2021)

* Corresponding authors