

07;12

Новые лампы вакуумного ультрафиолета для газоаналитической техники

© В.Л. Будович, Д.В. Будович, Е.Б. Полотнюк

Бюро аналитического приборостроения ХРОМДЕТ-ЭКОЛОГИЯ,
125171 Москва, Россия
e-mail: ch.det@relcom.ru

(Поступило в Редакцию 28 июня 2005 г.)

Описаны лампы вакуумного ультрафиолета, имеющие высокую стабильность, их конструкции и методы контроля характеристик излучения, используемые при выпуске. Приводятся технические характеристики.

PACS: 85.60.Jb

Высокая чувствительность ионизационных методов детектирования, обеспечивающая определение химических соединений на *ppb* уровне, обусловила их широкое применение в промышленности и научных исследованиях для анализа примесей в чистых и сверхчистых веществах, а также в контроле загрязненности объектов окружающей среды.

В 70-х годах прошлого века в аналитических приборах стали использоваться фотоионизационные детекторы (ФИД), в которых анализируемые компоненты ионизируются фотонами с энергией порядка 10 eV, излучаемыми отпаянными источниками вакуумного ультрафиолета (ВУФ-лампами) [1]. ФИД используются в газовых хроматографах для анализа многокомпонентных смесей [2] и в газоанализаторах для определения загрязнения воздуха [3]. Число таких фотоионизационных газоанализаторов, эксплуатируемых в мире, на сегодняшний день, по нашим оценкам, составляет порядка 100 000 шт.

Важным обстоятельством, определившим широкое использование ФИД в газоанализаторах для анализа воздуха, является то, что энергия фотонов, излучаемых ВУФ-лампами, достаточна для ионизации большинства загрязняющих воздух соединений, но недостаточна для ионизации компонентов нормального (чистого) воздуха, поэтому компоненты чистого воздуха не дают вклад в ионизационный ток.

В качестве рабочей среды в ВУФ-лампах чаще всего применяют Ar, Kr, Xe или их смеси с He. Для выпуска излучения используют окна из монокристаллов MgF_2 или LiF. Мощность, потребляемая ВУФ-лампами, обычно составляет 0.03–0.5 W. Практическое применение нашли как лампы с питанием постоянным током (тлеющего разряда), так и высокочастотные лампы (безэлектродные). Подробно ознакомиться с некоторыми ВУФ-лампами можно в [4].

В течение нескольких десятилетий конструкции фотоионизационных ламп практически не менялись. На рис. 1 схематически представлена типичная конструкция лампы тлеющего разряда, выпускаемой некоторыми зарубежными фирмами (см., например [5]). Она выполнена из стекла, ее герметизация обеспечивается с помо-

щью спаев металлических колец (1, 2), играющих роль электродов, со стеклянными элементами оболочки (3) лампы. Окно (4) для вывода излучения соединяется с корпусом лампы с помощью высокотемпературного неорганического клеящего материала. Общим для всех типов фотоионизационных ламп является наличие ограниченного стеклянной трубкой разрядного канала (5), внутри которого заключен излучающий столб плазмы. В процессе работы лампы плазма взаимодействует с поверхностью стекла. При этом из стекла освобождаются молекулы O_2 , CO, CO_2 , H_2O и др. Наиболее сильное воздействие оказывает бомбардировка поверхности стекла ионами тяжелых инертных газов. В результате газовый состав лампы изменяется, что вызывает появление неустойчивостей при горении разряда, изменение спектра и падение интенсивности излучения в ВУФ-области. Фактически такие явления означают выход лампы из строя. Если лампа эксплуатируется при температуре 300–350°C (например, в газохроматографическом детекторе), то газы выделяются также

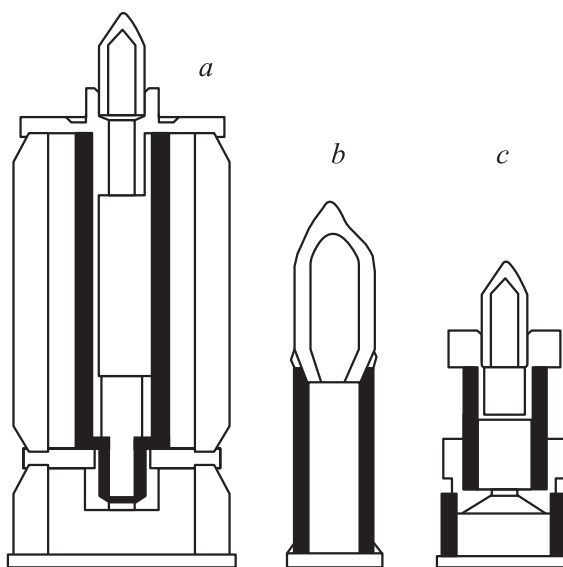


Рис. 1. Типичная конструкция лампы тлеющего разряда, выпускаемой зарубежными фирмами.

и с внутренней поверхности стенки оболочки лампы, что существенно ускоряет процесс изменения газового состава.

В настоящей статье сообщается о новой разработке, целью которой является создание более стабильных и долговечных ВУФ-ламп. Основная идея новых конструкций состоит в исключении взаимодействия газоразрядной плазмы со стеклом [6,7].

Лампы состоят из керамических и металлических элементов. Стекло используется только для соединения с системой откачки и напуска газа при изготовлении. На рис. 2 приведены обычный (CDL-1050) и миниатюрный (CDL-1060) варианты с полым катодом, а также вариант высокочастотной безэлектродной лампы (CDL-1110). Керамические части ламп выделены темным. Для обеспечения работоспособности лампы необходимо согласование коэффициентов термического расширения (КТР) материалов, используемых для изготовления конструктивных элементов ламп. Задается величина КТР материалом окна. Соединение элементов между собой производится с помощью стеклоэмали при температуре 420°C . Замена стекла керамическими материалами и использование технологии высокотемпературной пайки вместо стеклотрувных работ позволило также повысить точность изготовления, в частности обеспечить точную центровку выходного пучка излучения. Последнее обстоятельство важно при использовании лампы в газохроматографических детекторах, имеющих малый объем ионизационной камеры.

Лампа, изображенная на рис. 2, *a*, предназначена для работы в газоанализаторах и газохроматографических детекторах. Миниатюрная фотоионизационная с полым катодом (рис. 2, *b*) имеет наименьшие размеры из всех, выпускаемых в настоящее время ламп такого типа и назначения. Данная конструкция обеспечивает высокую устойчивость к тряске, вибрации и удару. Эта лампа, как и безэлектродная (рис. 2, *c*), предназначена для использования в малогабаритных переносных приборах.

При выпуске ВУФ-ламп важным является вопрос о контроле характеристик излучения. Известно, что лампы, заполняемые смесью Кг и Не, излучают в пределах ВУФ-области резонансные линии криптона 116.5 и 123.6 нм, а заполняемые смесью Хе и Не — резонансные линии ксенона 129.6 и 147 нм [8]. Прямое измерение спектров излучения требует применения дорогостоящих вакуумных монохроматоров, занимает много времени и поэтому неприемлемо при массовом выпуске продукции. Метод контроля характеристик излучения ВУФ-ламп, используемый в настоящей работе, основан на измерении тока, возникающего при фотоионизации компонентов паровоздушной смеси под действием ВУФ-излучения. Поскольку ионизации подвергаются только компоненты с потенциалом ионизации ниже энергии излучаемых фотонов, то наличие ионизационного тока при воздействии излучения ВУФ-лампы

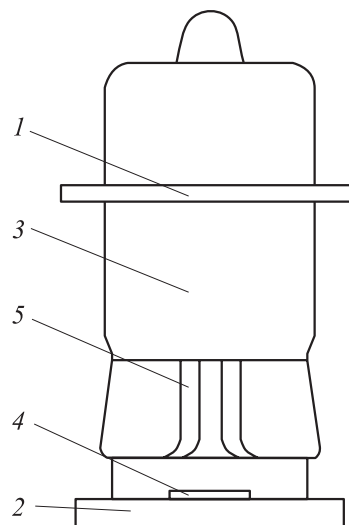


Рис. 2. Керамические ВУФ-лампы (*a*) обычный вариант с полым катодом (CDL-1050), (*b*) миниатюрный вариант лампы с полым катодом (CDL-1050), (*c*) вариант высокочастотной безэлектродной лампы (CDL-1110).

на газовые смеси различного состава позволяет сделать вывод о присутствии в спектре тех или иных линий.

Контроль характеристик излучения изготовленных ламп производится с помощью ионизационной камеры объемом 0.2 cm^3 с расстоянием между электродами 3 мм, через которую пропускают паровоздушную смесь. Для создания режима полного сбора заряда к электродам прикладывается разность потенциалов 300 В. Наличие в спектре Кг-лампы линии 116.5 нм (10.64 eV) контролируется с помощью смесей, содержащих компоненты с энергией ионизации E_i в диапазоне $10.02 < E_i < 10.64\text{ eV}$, например этилен ($E_i = 10.51\text{ eV}$). Наличие в спектре Хе-лампы линии 123.6 нм (9.56 eV) контролируется с использованием смесей, содержащих компоненты, для которых $8.44 < E_i < 9.56\text{ eV}$, например бензол ($E_i = 9.25\text{ eV}$).

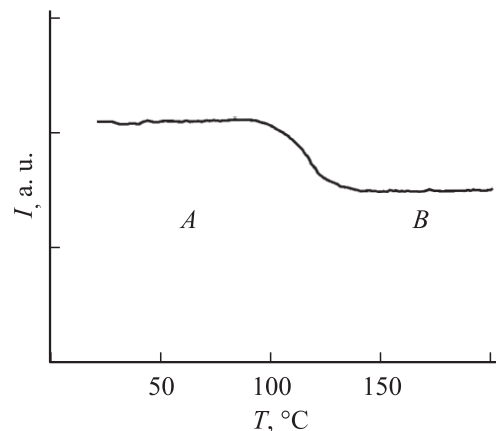


Рис. 3. Зависимость сигнала фотоприемника, получаемого при облучении Кг-лампой от температуры.

Некоторые технические характеристики фотоионизационных керамических ламп

| Параметр | Лампы тлеющего разряда | | Безэлектродные лампы |
|-----------------------------------|------------------------|----------|----------------------|
| | CDL-1050 | CDL-1060 | CDL-1110 |
| Напряжение зажигания не более, V | 450 | 400 | — |
| Напряжение горения не более, V | 230 | 220 | — |
| Рабочий ток, mA | 0.1–4 | 0.1–0.5 | — |
| Потребляемая мощность не более, W | 0.02–0.8 | 0.02–0.1 | 0.01 |
| Срок службы, h: | | | |
| при комнатной температуре | 5000 | 1000 | 1000 |
| при 300°С | 500 | — | — |
| Размеры, mm | ∅19 × 50 | ∅10 × 30 | ∅7 × 30 |
| Частота, kHz | — | — | 50–100 |

Полный ионизационный ток для Кг-ламп измеряется с использованием смеси толуола–воздух ($E_i = 8.82$ eV), в ионизации которого участвуют обе излучаемые линии. При концентрации толуола 100 mg/m^3 (0.0026 vol.%) в камере протекает ионизационный ток 10^{-10} – 10^{-11} А. Величина этого тока соответствует интенсивности потока излучения 10^{10} – 10^{11} photon/s.

Контроль линии 123.6 nm в спектре Кг-лампы и линии 147 nm в спектре Хе-лампы осуществляют с помощью фотоприемников, чувствительных в области 113–200 nm. Выходное окно ВУФ-лампы прижимается к окну фотоприемника, также выполненному из MgF_2 , и ток последнего регистрируется. Затем пара фотоприемник–лампа нагревается. При увеличении температуры происходит смещение коротковолновой границы пропускания MgF_2 в сторону больших длин волн [9], и при температуре большей 160°С линия 116.5 nm практически исчезает. Соответственно падает до нуля и сигнал фотоприемника от этой линии и остается сигнал, определяемый линией 123.6 nm [10].

На рис. 3 представлено характерное изменение сигнала I фотоприемника в зависимости от температуры. В области А фототок определяется линиями 116.5 и 123.6 nm, в области В — только линией 123.6 nm.

Отношение сигналов в областях А и В используется для контроля отношения интенсивности линии 116.5 и 123.6 nm. Это отношение для различных Кг-ламп не является величиной постоянной прежде всего из-за различия характеристик пропускания MgF_2 . Для Кг-ламп CDL-1050 при токе 0.3 mA величина I_B/I_A варьируется в пределах от 0.52 до 0.62, что является вполне удовлетворительным для практического использования в приборах.

Для контроля линии 147 nm Хе-ламп при измерении сигнала между окнами фотоприемника и лампы помещается сапфировый фильтр, отсекающий линию 129.6 nm. В этом случае в спектре излучения присутствует только линия 147 nm.

Некоторые технические характеристики фотоионизационных ламп с керамическим разрядным каналом приведены в таблице.

Список литературы

- [1] Davenport J.N., Adlard E.R. // J. Chromatogr. 1984. № 13. P. 290.
- [2] Будович В.Л., Шляхов А.Ф. // Усп. химии. 1989. № 8. С. 1354–1383.
- [3] Будович В.Л., Клочков С.В., Полотнюк Е.Б. // ПТЭ. 1997. № 4. С. 124–127.
- [4] Волкова Г.А., Шишацкая Л.П., Яковлев С.А. // Оптический журнал. 1995. № 3. С. 66–68.
- [5] Low-pressure Gas Discharge Lamps for Photoionization Detectors. EG&G, 1997.
- [6] Патент на полезную модель № 36569. 01.10.2003.
- [7] Патент на полезную модель № 42108. 18.03.2004.
- [8] Яковлев С.А. // ОМП. 1978. № 4. С. 52–53.
- [9] Зайдель А.Н., Шрейдер Е.Я. Вакуумная спектроскопия и ее применение. М.: Наука, 1976.
- [10] Adamia T.V., Budovich V.L., Nevjaginskaya I.A. et al. // J. Chromatogr. 1991. 540. P. 441–448.