

## ПРОТОЧНАЯ ИОНИЗАЦИОННАЯ КАМЕРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ ИСТОЧНИКОВ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТА

© 2012 г. В. Л. Будович\*; Б. Р. Мещеров\*\*; Е. Б. Полотнюк\*

\* Бюро аналитического приборостроения “Хромдет-Экология”, Москва

\*\* Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

E-mail: demo@safeair.ru

Описано устройство для измерения интенсивности излучения источников вакуумного ультрафиолетового излучения, представляющее собой проточную ионизационную камеру, работающую в режиме полного поглощения излучения при атмосферном давлении. Описаны примеры использования этой камеры для измерения интенсивности излучения отпаянных фотоионизационных ламп. Главным достоинством устройства является то, что оно не требует периодической калибровки и сложного метрологического обеспечения.

*Ключевые слова:* вакуумное ультрафиолетовое излучение, интенсивность излучения, проточная ионизационная камера.

Коды OCIS: 120.3930

Поступила в редакцию 31.10.2011

На протяжении многих лет получение надежных данных об интенсивности источников вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения остается актуальной задачей. В настоящее время это связано с широким применением ламп вакуумного ультрафиолета (ВУФ-ламп) в аналитическом приборостроении [1–4]. Для таких ламп наряду с абсолютной величиной потока квантов ВУФ-диапазона не меньшее значение имеют такие характеристики источника, как долговременная и кратковременная стабильность излучения. Между тем, практически у всех приборов, предназначенных для контроля перечисленных параметров, чувствительность меняется во времени [5], что требует их постоянной калибровки. Причина этого заключается в чрезвычайно сильном поглощении фотонов с энергией порядка 10 эВ. Критически важными факторами являются пропускание оптических элементов, появление на их поверхностях неконтролируемых загрязнений, изменение состава остаточных и примесных газов во внутренних объемах исследовательских установок и т. д. В данной статье описан способ измерения интенсивности ВУФ-излучения, который обеспечивает постоянную чувствительность прибора и легко реализуется на практике.

Метод основан на использовании проточной ионизационной камеры полного поглощения.

Ранее с целью регистрации потока фотонов в ВУФ-области спектра применялись, главным образом, камеры, представляющие собой откачиваемый (отпаянный) объем, заполняемый ионизируемым ВУФ-излучением веществом, находящимся при давлении ниже атмосферного [6, 7]. В качестве такого вещества использовали оксид азота или другие соединения, для которых известен квантовый выход ионизации. В отпаянную камеру излучение вводится через окно, выполненное из прозрачного в ВУФ-области материала. Это обстоятельство вносит неопределенность в результат измерений из-за поглощения излучения материалом окна, а также загрязнениями на его поверхности. Кроме того, выделение газов из штенгеля при отпайке изменяет состав газа, заполняющего камеру, что может являться источником неподдающейся оценке систематической погрешности. Последнее затруднение, впрочем, было преодолено в работе [8] путем использования проточной камеры, работающей при пониженном давлении.

В данной работе описывается ионизационная камера, лишенная перечисленных выше недостатков, что достигается применением камеры проточного типа, через которую протекает парогазовая смесь, находящаяся при атмосферном давлении. Смесь состоит из паров рабочего вещества (летучего органического или

неорганического соединения) и газа-разбавителя, прозрачного для ВУФ-излучения, например, азота. В таких условиях, если ограничиться проведением измерений только с отпаянными источниками излучения, можно отказаться от использования окна, что и было сделано.

При выборе рабочего вещества следует исходить из наличия для него достоверных данных о величине квантового выхода ионизации. Важно также, чтобы парогазовая смесь была устойчива и могла храниться в течение длительного времени в доступном виде. Она может приготавливаться в баллонах под давлением, что делает удобным ее дальнейшее использование. Диапазон рабочих параметров ионизационной камеры задается условием полного поглощения ВУФ-излучения:  $\exp(-n\sigma l) \ll 1$ , где  $\sigma$  – сечение поглощения для молекул выбранного химического соединения,  $n$  – их концентрация,  $l$  – глубина камеры. Для многих органических веществ (ароматических соединений, *n*-алканов и др.) величина  $\sigma$  в интересующей области энергий фотонов имеет величину  $10^{-17}$ – $10^{-16}$  см<sup>2</sup>. При указанных значениях  $\sigma$  и  $l = 100$  мм приведенное выше условие выполняется уже для  $n \sim 1000$  ppm. Смеси с такой концентрацией не только выпускаются промышленностью, но и легко могут быть приготовлены в лабораторных условиях.

В данной работе в качестве рабочих веществ использовали бензол (энергия ионизации 9,25 эВ) и изобутилен (9,4 эВ), удовлетворяющие перечисленным выше требованиям. Кроме того, эти вещества применяются в качестве стандартов при фотоионизационном детектировании. Смеси бензола в азоте готовились в лаборатории, контроль концентрации в готовой смеси производился с помощью газоанализатора КОЛИОН-1. Смесь изобутилен-азот была поставлена предприятием “ПГС-сервис”.

Квантовый выход бензола и изобутилена в области от 10 до 11 эВ примерно постоянен [9, 10], что удобно при измерении интенсивности излучения резонансных криптоновых ламп, имеющих в ВУФ спектре две линии (116,5 и 123,6 нм или 10,64 и 10,02 эВ соответственно).

Метод был реализован на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 1. Баллон 1 содержит смесь рабочего вещества с азотом марки “Б”. Из него через регулятор расхода 2 и измеритель расхода 3 по трубопроводу 4 смесь поступает в смеситель 5, куда из баллона 6 через регулятор расхода 7 и измеритель расхода 8 по трубопроводу 9 подается азот марки “Б”. Выходящий из смесителя 5 парогазовый поток через штуцер 10 вводится в ионизационную камеру 11. Она представляет собой смонтированный в металлическом корпусе фторопластовый цилиндр с внутренним диаметром 30 мм, в котором находятся два плоскопараллельных стальных электрода 12, шириной 20 и длиной 100 мм каждый, отстоящих друг от друга на расстоянии 20 мм. Один из электродов подсоединен к источнику питания, другой – к электрометру (на рис. 1 не показаны). Торцы камеры снабжены фторопластовыми заглушкой 13 и кольцевой диафрагмой 14, опирающейся на концы электродов и имеющей толщину 0,2 мм. Для отвода парогазовой смеси предназначен выходной штуцер 15, соединенный с фильтром-поглотителем 16.

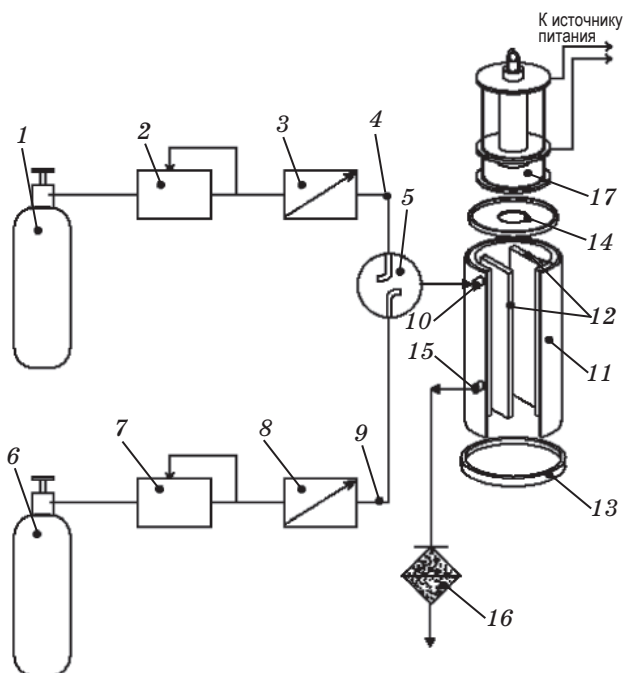


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (пояснения в тексте).

меритель расхода 8 по трубопроводу 9 подается азот марки “Б”. Выходящий из смесителя 5 парогазовый поток через штуцер 10 вводится в ионизационную камеру 11. Она представляет собой смонтированный в металлическом корпусе фторопластовый цилиндр с внутренним диаметром 30 мм, в котором находятся два плоскопараллельных стальных электрода 12, шириной 20 и длиной 100 мм каждый, отстоящих друг от друга на расстоянии 20 мм. Один из электродов подсоединен к источнику питания, другой – к электрометру (на рис. 1 не показаны). Торцы камеры снабжены фторопластовыми заглушкой 13 и кольцевой диафрагмой 14, опирающейся на концы электродов и имеющей толщину 0,2 мм. Для отвода парогазовой смеси предназначен выходной штуцер 15, соединенный с фильтром-поглотителем 16. Разность потенциалов между электродами 12 составляла 1000 В, что соответствовало режиму насыщения фототока. Ионизационный ток измерялся с разрешением  $4 \times 10^{-14}$  А.

В качестве источников излучения были выбраны фотоионизационные лампы – резонансные источники ВУФ-излучения, применяемые в ионизационных детекторах газоанализаторов и газовых хроматографов. Согласно [11], интенсивность излучения фотоионизационных ламп при токе в несколько мА достигает

ет  $10^{14}$  фот/с. В условиях полного поглощения потока ионизируемым рабочим веществом и полного сбора зарядов это может дать ионизационный ток существенно больше  $10^{-8}$  А, что может привести к ограничению тока объемным зарядом [12]. Для того чтобы перейти к ионизационным токам, не превосходящим  $10^{-10}$  А, и избежать искажения отклика объемным зарядом для ограничения потока излучения между окном лампы и диафрагмой, устанавливался экран, выполненный из непрозрачного для ВУФ-излучения материала с отверстием малого диаметра в центре (на рис. 1 не показан).

Чтобы измеряемое излучение поглощалось только молекулами рабочего вещества, необходимо не допустить наличия в ионизационной камере кислорода, имеющего большое сечение поглощения в интересующей области спектра. Поэтому расход смеси, подаваемой в ионизационную камеру, регулировался так, чтобы исключить попадание в камеру окружающего воздуха. Для этого величину расхода увеличивали до тех пор, пока величина ионизационного тока не становилась стабильной. Это условие выполнялось, начиная со значения расхода 500 мл/мин. Для оценки верхнего предела погрешности, обусловленной фотоэлектронной эмиссией с внутренних поверхностей межэлектродного промежутка за счет подсветки излучением, не поглощенным парами рабочего вещества, через камеру продувался чистый азот и регистрировался ионизационный ток. Величина его была много меньше, чем в присутствии рабочего вещества.

Чтобы убедиться в том, что падающий поток фотонов может полностью поглощаться в ионизационной камере, было проведено исследование, в процессе которого глубина камеры  $l$  изменялась путем установки на заданном расстоянии от кольцевой диафрагмы 14 (рис. 1) перегородки из непрозрачного для ВУФ-излучения изоляционного материала, а концентрация рабочего вещества (бензола) также варьировалась. Полученные для разных  $n$  зависимости токового сигнала  $I(l)$  показаны на рис. 2. Источником вакуумного ультрафиолета служила криптоновая лампа CDL-1050 (ООО “БАП “Хромдет-Экология”), работавшая при токе разряда 0,1 мА. Из приведенных кривых видно, что все они с ростом  $l$  и  $n$  стремятся к одному и тому же значению ионизационного тока  $I$ , которое и соответствует условию полного поглощения.

Измеренные далее зависимости  $I(n)$  для бензола (кривая 1) и изобутилена (кривая 2) представлены на рис. 3 (по своему характеру они аналогичны тем, что описаны выше). В качестве источника излучения использовалась криптоновая лампа той же модели. Режим работы лампы здесь был выбран несколько иным, с  $i = 0,06$  мА. Определенные таким образом предельные значения  $I = 10^{-10}$  А (бензол) и  $I = 4,3 \times 10^{-11}$  А (изобутилен) позволяют вычислить искомую величину потока квантов излучения, для получения которой достаточно разделить ток  $I$  на заряд электрона и квантовый выход ионизации  $\eta$ . Для бензола численное

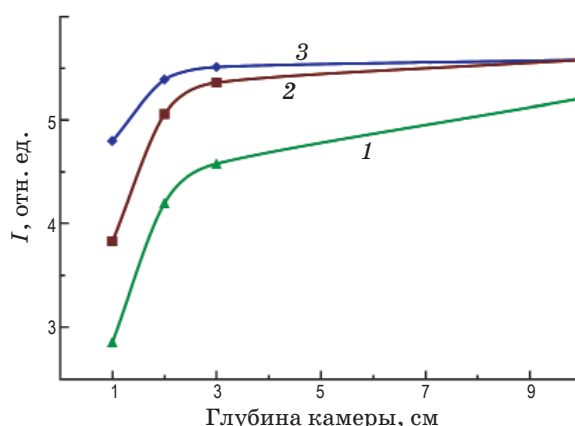


Рис. 2. Зависимость ионизационного тока  $I$  от глубины камеры  $l$  для различных значений концентраций бензола в смеси  $C_6H_6-N_2$ ; источник излучения – криптоновая лампа, рабочий ток 0,1 мА. 1 –  $n = 520$  ppm; 2 –  $n = 1000$  ppm; 3 –  $n = 2000$  ppm.

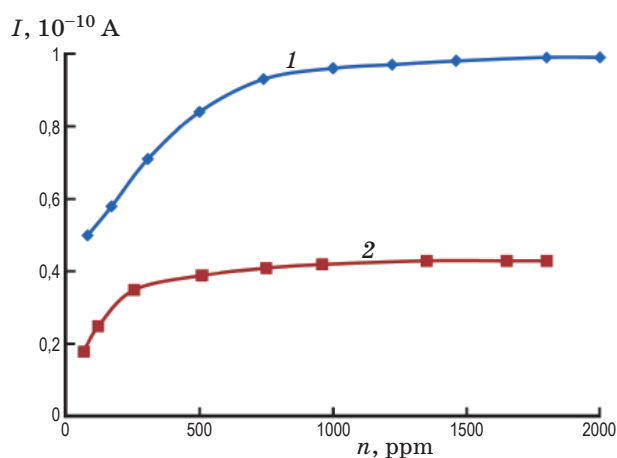


Рис. 3. Зависимость ионизационного тока от концентрации рабочего вещества; источник излучения – криптоновая лампа, рабочий ток 0,06 мА. 1 – бензол, 2 – изобутилен.

значение  $\eta$  можно установить по имеющимся в литературе данным о поглощении [13] и сечениях ионизации [14] (поскольку  $\eta$ , собственно, и есть их отношение), что для нашего спектрального интервала дает  $\eta = 0,5$ . Квантовый выход для изобутилена, в соответствии с [10], принимался равным 0,2. В итоге, исходя из кривой 1 рис. 3, получаем, что число фотонов, выходящих в единицу времени через малое отверстие в экране, составляет  $1,25 \times 10^9$  фот/с, а исходя из кривой 2 рис. 3 –  $1,34 \times 10^9$  фот/с. Такое совпадение можно признать удовлетворительным, имея в виду крайнюю скудность сведений о сечениях ионизации и поглощения в ВУФ-области.

В заключение следует подчеркнуть главные (в первую очередь, с точки зрения практической работы) особенности описанного здесь устройства. В отличие от существующих приборов аналогичного назначения, оно не требует периодической калибровки или введения поправок в результаты измерений, а также сложного метрологического обеспечения. При выполнении условия полного поглощения отсутствуют ограничения по концентрации молекул рабочего вещества. Единственное необходимое условие – наличие надежных значений величины квантового выхода ионизации для летучих органических соединений, используемых в составе парогазовой смеси.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шишацкая Л.П., Яковлев С.А., Волкова Г.А. Газоразрядные лампы для вакуумной УФ-области спектра // Оптический журнал. 1995. № 7. С. 72–74.
2. Будович В.Л., Будович Д.В., Полотнюк Е.Б. Новые лампы вакуумного ультрафиолета для газоаналитической техники // Журнал технической физики. 2006. Т. 76. В. 4. С. 140–142.
3. Northway M.I., Jayne J.T., Toohey D.W. et al. Demonstration of VUV lamp photoionization source for improved organic speciation in an aerosol mass spectrometer // Aerosol Science and Technology. 2007. V. 41. P. 828–839.
4. Yushkov V. et al. Stratospheric water vapour measurements in the winter arctic with optical fluorescent hygrometer on short and long duration balloons // Proc. of the 15-th ESA Symposium on European rocket and Balloon Programmes. 2001. P. 263–268.
5. Соснин Э.А., Захарова Э.А., Москалева М.Л., Баталова В.Н. Электрохимический метанольный актинометр и его применение для измерения интенсивности вакуумного ультрафиолетового излучения  $\text{Xe}_2^*$  лампы // Приборы и техника эксперимента. 2006. № 1. С. 109–113.
6. Stober A.K., Skolnik R., Hennes J.P. A vacuum ultraviolet photoionization detector // Appl. Opti. 1963. V. 2. № 7. P. 735–739.
7. Carver J.H., Mitchell P. Ionization chamber for the vacuum ultra-violet // J. Sci. Instrum. 1964. V. 41. P. 555–557.
8. Costela A., Caro R.G., Webb C.E. Simple ionization chamber for VUV detection // J. Phys. E. Sci. Instrum. 1983. V. 16. P. 742–744.
9. Jochims H.W., Baumgärtel H., Leach S. Photoionization quantum yields of polycyclic aromatic compounds // Astron. Astrophys. 1996. V. 314. P. 1003–1009.
10. Koizumi H., Shinsaka K., Yoshimi T. et al. Ionization efficiencies of  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  and  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  isomers // Radiat. Phys. Chem. 1988. V. 32. № 1. P. 11–115.
11. Яковлев С.А., Невяжская И.А. Ксеноновые и криптоновые резонансные лампы // 5-я Всесоюзная научно-техническая конференция “Фотометрия и ее метрологическое обеспечение”. Тезисы докладов. М., 1984.
12. Грановский В.Л. Электрический ток в газе. Установившийся ток. М., 1971. С. 54.
13. Feng R.F., Cooper G., Brion C.E. Dipole (e, e + ion) spectroscopic studied of benzene: absolute oscillator strength for molecular and dissociative photoionization in the VUV and soft X-ray region // J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2002. V. 123. P. 199–209.
14. Zhongyue Zhou, Mingfeng Xie, Zhandong Wang, Fei Qi. Determination of absolute photoionization cross-sections of aromatics and aromatics derivatives // Rapid Commun. Mass Spectrum. 2009. V. 23. P. 3994–4002.