

ОПТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535.32

ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИПТОНОВОЙ ЛАМПЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В ВАКУУМНОЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ

© 2013 г. В. Л. Будович*, канд. техн. наук; Г. Н. Герасимов**, доктор физ.-мат. наук;
Б. Е. Крылов**, канд. физ.-мат. наук; Е. Б. Полотнюк*

* Бюро аналитического приборостроения “Хромдет-Экология”, Москва

**ОАО “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: bkrylov@soi.spb.ru

Исследованы спектральные и энергетические характеристики малогабаритной криптоновой лампы тлеющего разряда, используемой в качестве источника ионизации в аналитических приборах. Изучен спектр излучения лампы в вакуумном ультрафиолетовом диапазоне 115–200 нм, измерен поток излучения, получены данные о соотношении интенсивностей излучаемых лампой резонансных линий криптона 116,49 и 123,58 нм.

Ключевые слова: малогабаритная лампа тлеющего разряда, вакуумное ультрафиолетовое излучение, вакуумный спектрометр, проточная ионизационная камера, спектр и интенсивность излучения.

Коды OCIS: 120.3930, 260.7210, 300.6210, 300.6540.

Поступила в редакцию 28.05.2013.

Введение

Лампы вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) диапазона с энергией фотонов порядка 10 эВ используют в аналитическом приборостроении с 70-х годов прошлого века. Наибольшее применение они получили в качестве источника ионизации в ионизационных детекторах, используемых в приборах для контроля примесных газов и паров в воздухе [1]. Этому способствует то обстоятельство, что компоненты чистого воздуха не могут быть ионизированы фотонами с энергией 10 эВ и не вносят вклад в полезный сигнал детектора.

В качестве ионизирующего источника традиционно используют малогабаритные лампы тлеющего разряда. В основном применяют лампы, в которых рабочим газом является криптон, излучающий две резонансные линии: 116,49 (энергия фотонов 10,64 эВ) и 123,58 нм (10,02 эВ). Широкое применение ламп с крипто-

новым наполнением объясняется двумя обстоятельствами. Во-первых, энергии излучаемых фотонов достаточно для ионизации подавляющего большинства легколетучих органических соединений, для определения которых, в основном, и используют приборы с ВУФ лампами. Во-вторых, лампы криптонового наполнения надежны в эксплуатации и имеют большой срок службы. Реальный ВУФ спектр лампы и мощность излучения определяют характеристики ионизационного детектора. В связи с этим можно было бы ожидать, что спектральные характеристики криптоновых ламп, используемых для ионизации, хорошо изучены. На самом деле это далеко не так. Практически нет работ, в которых должным образом был исследован спектр ламп в ВУФ области и, в частности, проконтролировано отсутствие линий и полос других, нежели криптон, веществ. Нет надежных экспериментальных данных о соотношении интенсивностей резонансных линий,

а также весьма мало сведений о потоке ВУФ излучения, эмитируемого лампами. Между тем, эти сведения важны как при выходных испытаниях источников излучения, так и при контроле их характеристик в процессе эксплуатации.

Настоящая работа ставит своей целью частично восполнить этот пробел, по крайней мере для одного типа ламп, широко используемых в газоанализаторах для оперативного измерения в воздухе токсичных и взрывоопасных газов и паров. Объект изучения – криптоновая лампа модели CDL-1050 (ООО БАП “Хромдет-Экология”) [2]. Продолжительность эксплуатации этих источников в приборах достигает нескольких тысяч часов, и поэтому важным является вопрос о контроле излучения ламп, в частности – о наличии или появлении в процессе эксплуатации факторов, которые могут повлиять на результаты измерений газоанализаторов.

В статье приведены спектры лампы CDL-1050 в диапазоне 115–200 нм, представлены результаты измерения потока ВУФ излучения на выходном окне лампы, получены данные о соотношении интенсивностей резонансных линий.

Лампа CDL-1050

Конструкция лампы схематично представлена на рис. 1. Габариты источника: диаметр 19 мм, длина 50 мм. Лампа заполнена смесью криптона с гелием. Постоянство газового состава, обеспечивающее стабильность разряда и потока ВУФ излучения, достигается благодаря применению керамического разрядного канала, в котором установлены электроды, и титана в качестве материала катода. Диапазон рабочих токов лампы 0,1–4,0 мА. Регулирование тока в этом диапазоне обеспечивает плавное изменение потока ВУФ излучения. Окно лампы изготовлено из кристалла фторида магния. Пропускание окна на длине волны 123,58 нм составляет примерно 50% и плавно уменьшается при продвижении к границе его прозрачности в районе 113 нм. При длительной эксплуатации лампы пропускание окна падает; одна из причин этого явления – электризация окна под воздействием ВУФ излучения и, как следствие, оседание на внешней поверхности окна микрочастиц (пылевых и др.) из окружающего пространства. В этом случае рекомендуется периодическая очистка окна от поглощающего слоя подходящим растворителем.

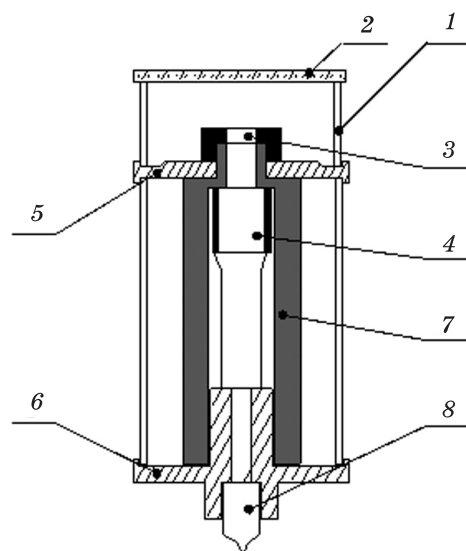


Рис. 1. Лампа CDL-1050. 1 – стеклянный корпус лампы, 2 – окно из фторида магния, 3 – анод, 4 – титановый катод, 5 – внешний электрод, 6 – внешний электрод, 7 – керамический разрядный канал, 8 – штенгель.

ВУФ спектр источника

ВУФ спектр исследуемого источника регистрировали метровым вакуумным сканирующим монохроматором нормального падения (модернизированный ДФС-29, ЛОМО), оснащенным вогнутой дифракционной решеткой с плотностью штрихов 1200 шт./мм. Обратная линейная дисперсия спектрального прибора составляла 0,417 нм/мм, спектральное разрешение 0,015 нм, рабочий диапазон 115–200 нм. В качестве приемника излучения использовали фотоумножитель с окном из фтористого магния и фотокатодом Cs-Te (R1220, Hamamatsu). Применялся режим счета фотонов. Управление процессом сканирования и регистрации спектра осуществлялось с помощью компьютера. В системе сканирования спектра использовался шаговый двигатель. Время накопления сигнала на каждом шаге сканирования обычно составляло 0,5 с, предельная скорость счета – 10^6 имп/с. Шаг сканирования выбирался в соответствии со спектральным разрешением спектрометра (т.е. был в несколько раз меньше спектрального разрешения), а в пределах контура резонансных линий дополнительно уменьшался.

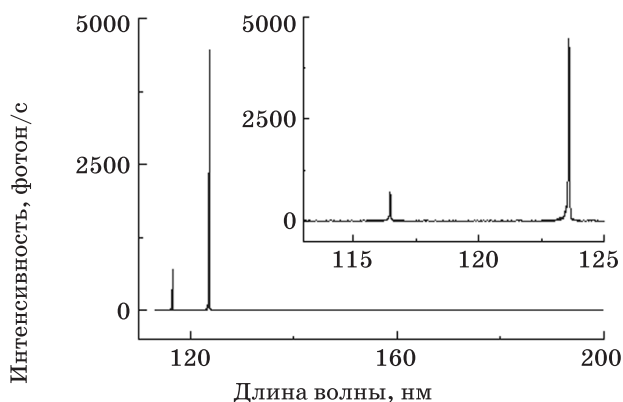


Рис. 2. Спектр лампы CDL-1050 в диапазоне 113–200 нм. Ток разряда 0,8 мА.

Регистрируемый спектр выводился на экран монитора в режиме реального времени и запоминался в виде табличного файла. Этот файл использовали для подготовки иллюстративного материала с помощью программы Origin. Никаких поправок на спектральные зависимости эффективности дифракционной решетки, пропускания окна фотоумножителя и чувствительности фотокатода при записи спектров не вносилось.

В системе вакуумной откачки спектрально-го прибора использовался турбомолекулярный насос (Pfeiffer Balzers, 230 л/с), система откачки обеспечивала вакуум в объеме монохроматора на уровне 10^{-6} Тор. Для крепления источника излучения перед входной щелью спектрометра использовали стандартное фланцевое соединение KF 25 с витоновым или алюминиевым кольцевым уплотнителем. Предварительно лампа герметично (с помощью вакуумного герметика) крепилась на фланце соответствующего размера. Между входной щелью монохроматора и источником излучения располагался малогабаритный вакуумный затвор, который позволял заменять исследуемые источники без разгерметизации основного объема спектрометра.

Спектр лампы CDL-1050 в диапазоне 113–200 нм при токе разряда 0,8 мА представлен на рис. 2. В спектре источника присутствуют две линии криптона – 116,49 и 123,58 нм (рис. 3). Никаких линий или полос примесей не обнаружено во всем диапазоне изменения рабочих токов. Соседние экспериментальные точки на рис. 2, 3 соединены прямыми линиями, сами точки не показаны. Спектры построены по одиночным

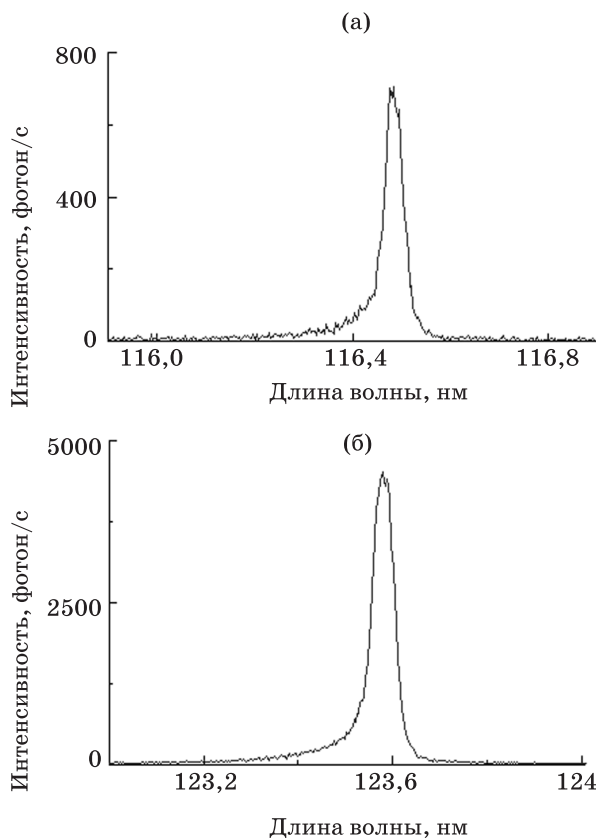


Рис. 3. Линии криптона 116,49 (а) и 123,58 нм (б). Ток разряда 0,8 мА.

записям без усреднения нескольких записей одного и того же спектра при тех же условиях и без какой-либо обработки. Поскольку все записи спектров многократно дублировались, не представляет затруднений сгладить “шумы” на представленных кривых усреднением. На рис. 4 экспериментальными точками представлена центральная часть частично разрешенного контура линии 123,58 нм. Форма “контуров” (рис. 3, 4) свидетельствует о том, что на атомарные линии накладывается узкополосное излучение гетероядерных димеров Kr^*He [3]. Максимум интенсивности этого молекулярного излучения располагается вблизи центра атомарной линии, но контур молекулярной полосы более широкий и асимметричный [4]. Интенсивность излучения гетероядерных димеров зависит от парциальных давлений обоих газов смеси.

Перед установкой лампы на спектрометр окно протиралось плавиковой кислотой. Процедура повторялась, если отмечалось понижение интенсивности линий (прежде всего коротковолновой линии). Очистка окна полностью восстанавливала первоначальную интенсивность.

Интенсивность линий 116,49 и 123,58 нм возрастала в три раза при изменении тока разряда от 0,5 мА до 4,0 мА, темп роста интенсивности при увеличении тока падал. При этом соотношение пиковой интенсивности линий и ширина линий оставались неизменными.

Пропускание спектрометра на длинах волн 116,49 и 123,58 нм существенно различается. Основная причина этого – рост (с увеличением длины волны) эффективности дифракционной решетки, пропускания окна фотоумножителя и чувствительности фотокатода. Эффективность дифракционной решетки, по нашей оценке, при переходе от 116,49 к 123,58 нм возрастает примерно в 1,3 раза. В этой оценке учтено изменение коэффициента отражения решетки и принят во внимание угол блеска. Чувствительность фотокатода возрастает в 1,2–1,3 раза (по данным каталога Hamamatsu Photomultiplier Tubes). Труднее оценить изменение пропускания окна фотоумножителя. Кривые пропускания, публикуемые фирмами-изготовителями, и результаты собственных измерений показывают (в обсуждаемой области спектра) большой разброс – от 1,5 до 2,5; такой результат следовало ожидать, поскольку пропускание окон, особенно вблизи границы пропускания, зависит от качества выращенных кристаллов и технологии их изготовления. Если перемножить средние значения указанных поправочных ко-

эффициентов, получим общий коэффициент 3,2, т.е. наблюдаемую в спектре интенсивность линии 116,49 нм для сопоставления с интенсивностью линии 123,58 нм следует умножить на этот коэффициент. Несмотря на погрешность проведенных оценок, несомненно то, что результат, представленный на рис. 5, существенно ближе к реальному соотношению интенсивностей резонансных линий, чем в исходных спектрограммах. При оценке соотношения интегральной интенсивности линий нужно учесть их спектральную ширину – 0,045 (116,49 нм) и 0,052 нм (123,58 нм). Тогда, воспользовавшись соотношением 2,0 при пиковой интенсивности линий (рис. 5), получаем оценку соотношения интегральной интенсивности 2,3.

Измерение потока ВУФ излучения

Для измерения потока ВУФ излучения использовалась проточная ионизационная камера полного поглощения, работающая при атмосферном давлении (конструкция камеры и методика измерений описаны в работе [5], с дополнениями – в [6]). Через камеру пропусклась смесь, состоящая из паров рабочего вещества, ионизируемого ВУФ излучением лампы, газоразбавителя, не поглощающего это излучение, и газа, поглощающего ВУФ излучение, но не

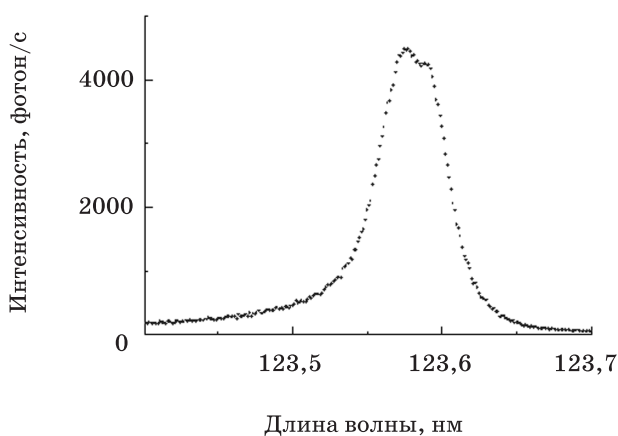


Рис. 4. Центральная часть “контура” линии 123,58 нм. Ток разряда 0,8 мА. Шаг сканирования 0,00125 нм.

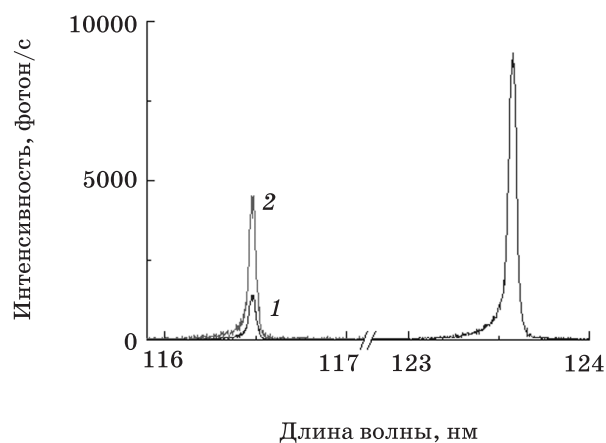


Рис. 5. Корректировка относительной интенсивности резонансных линий. 1 – интенсивность линии 116,49 нм в исходной спектрограмме. 2 – интенсивность линии с учетом пропускания спектрометра. Ток разряда 4,0 мА.

ионизируемого им (газа-поглотителя). При таком составе смеси поток ВУФ излучения рассчитывается по формуле

$$\Phi = K i / \eta,$$

где $K = (\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2) / \sigma_1 n_1$. Здесь Φ – поток ВУФ излучения, i – ионизационный ток камеры, K – коэффициент ослабления ионизационного тока, η – квантовый выход ионизации, σ_1 – сечение поглощения рабочего вещества, σ_2 – сечение поглощения газа-поглотителя, n_1 и n_2 – соответственно, их концентрации. Применение смесей указанного состава позволяет, во-первых, расширить диапазон измеряемых потоков в сторону больших интенсивностей, во-вторых, измерять не только суммарную интенсивность ВУФ излучения, но и интенсивность каждой из двух линий. Для того чтобы определить интенсивность каждой из двух резонансных линий, необходимо использовать две парогазовые смеси. В одной смеси рабочее вещество должно иметь энергию ионизации меньше 10,02 эВ. Это вещество будет ионизироваться обеими линиями и, следовательно, по ионизационному току камеры можно рассчитать суммарный поток Φ_{Σ} , относящийся к обеим линиям. Во второй смеси рабочее вещество должно иметь энергию ионизации больше чем 10,02 эВ, но меньше чем 10,64 эВ. Это вещество будет ионизироваться только коротковолновой линией и в этом случае по ионизационному току камеры можно рассчитать поток, относящийся только к коротковолновой линии, Φ_1 . Поток, относящийся ко второй линии, Φ_2 , вычисляется как разность $\Phi_{\Sigma} - \Phi_1$.

Рабочие вещества и газ-поглотитель должны быть нетоксичны. Необходимо, чтобы для них были известны сечения поглощения и квантовый выход в ВУФ области. Желательно также, чтобы рабочее вещество с меньшей энергией ионизации имело примерно равные значения квантового выхода на обеих линиях. В качестве рабочего вещества в первой смеси использовался изобутилен (энергия ионизации 9,25 эВ), а во второй смеси – гексан (энергия ионизации 10,15 эВ). В качестве газа-поглотителя применяли метан. Для расчета K и Φ использовали данные, приведенные в работе [6].

Были проведены измерения потоков излучения у двух групп ламп. Лампы первой группы (100 шт.), предназначенные для использования в приборах, после изготовления тренировали в течение 50 ч при токе 2 мА, а затем измерялся суммарный поток ВУФ излучения

каждой лампы. Ток ламп варьировался от 0,03 до 4,0 мА. Значение Φ_{Σ} при этом возрастало в 50–60 раз и достигало $\approx 10^{14}$ фотон/с. Разброс значений потока ВУФ (при фиксированном значении тока лампы) составлял $\pm 30\%$ относительно среднего значения.

Лампы второй группы (8 шт.) после тренировки работали дополнительно от 100 до 1000 ч при токе 0,2 мА, после чего были измерены и рассчитаны потоки, связанные с каждой из двух излучаемых линий, а также рассчитаны значения отношения Φ_2/Φ_1 . Лампы исследовали в диапазоне токов 0,1–0,8 мА. Для ламп, отработавших более 500 ч, такие измерения проводились дважды; перед второй серией измерений окна ламп протирали тканью, пропитанной плавиковой кислотой.

Измерения показали следующие результаты. Отношение потоков Φ_2/Φ_1 у ламп, окна которых не подвергались очистке, находится в пределах 2,05–2,35. После очистки окон плавиковой кислотой значение Φ_2/Φ_1 уменьшалось на 10–15%. Влияния тока лампы (в указанном диапазоне) на отношение Φ_2/Φ_1 не обнаружено.

Заключение

Основные результаты работы можно сформулировать следующим образом.

1. В ВУФ спектре криптоновой лампы CDL-1050 не обнаружено посторонних линий или полос примесей, которые могли бы влиять на отклик фотоионизационного детектора и искажать результаты измерений.

2. Форма контуров резонансных линий криптона (116,49 и 123,58 нм) свидетельствует о том, что на атомарное излучение накладывается узкополосное излучение гетероядерных молекул Kr^*He . Это обстоятельство следует учитывать при разработке ламп, использующих смеси инертных газов.

3. Соотношение интенсивностей резонансных линий определялось двумя независимыми методами; полученные результаты хорошо согласуются. Соотношение интенсивностей не зависит от тока в лампе, но в значительной степени определяется качеством окна (пропусканием окна на длине волны 116,49 нм). По результатам данной работы значение 2,2 является хорошей оценкой для отношения интенсивностей криптоновых линий и может служить ориентиром при работе с лампами CDL-1050.

4. Обнаружено, что загрязнение окна сильнее влияет на интенсивность коротковолновой линии.

5. Полный поток ВУФ излучения лампы при максимальном рабочем токе (4,0 мА) находится на уровне 10^{14} фотон/с.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. http://www.gmp.ch/htmlarea/pdf/perkinelmer/GMP_DTS_PID.pdf
 2. Будович В.Л., Будович Д.В., Полотнюк Е.Б. Новые лампы вакуумного ультрафиолета для газоаналитической техники // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 4. С. 140–142.
 3. Morozov A., Krylov B., Gerasimov G., Arnesen A., Hallin R. VUV emission spectra from binary rare gas mixtures near the resonance lines of Xe I and Kr I // J. of Phys. D: Appl. Phys.. 2003. V. 36. P. 1126–1134.
 4. Герасимов Г.Н., Крылов Б.Е., Халлин Р., Морозов А.О., Арнесен А., Хайкеншельд Ф. Вакуумные ультрафиолетовые спектры гетероядерных димеров инертных газов в разряде постоянного тока // Опт. и спектр. 2003. Т. 94. № 3. С. 426–435.
 5. Будович В.Л., Мещеров Б.Р., Полотнюк Е.Б. Проточная ионизационная камера для определения интенсивности источников вакуумного ультрафиолетового излучения // Оптический журнал. 2012. Т. 79. № 8. С. 92–95.
 6. Будович В.Л., Ильин В.П., Мещеров Б.Р., Полотнюк Е.Б. Измерение абсолютной интенсивности излучения ВУФ-ламп с помощью проточной ионизационной камеры // Сб. тр. X Междунар. конф. “Прикладная оптика 2012”. Санкт-Петербург, 2012 г.
-