

ИСТОЧНИКИ И ПРИЕМНИКИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 621.384.4 : 543.422

С.М. Авдеев, Э.А. Соснин, Е.Б. Чернов, В.Ф. Тарасенко

ХеСl-эксилампа с пониженным уровнем озонирования

Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 20.03.2006 г.

Впервые показано, что модификация кварцевой поверхности источников ультрафиолетового излучения произвольной геометрии диоксидом гафния HfO_2 снижает уровень образования озона на границе «кварц–стенка». На примере ХеСl-эксилампы барьерного разряда с модифицированной стенкой колбы продемонстрировано шестикратное снижение концентрации озона.

Введение

К настоящему времени в фотохимии и фотомедицине применяются различные источники спонтанного ультрафиолетового излучения [1, 2]. Все они отличаются конструктивно, но во всех случаях при их работе под воздействием излучения в воздушной среде вокруг них образуется озон, оказывающий неблагоприятное воздействие на организм человека.

Известные решения по снижению уровня озонирования состоят в том, что колбу лампы, содержащую электродную систему, помещают в кварцевую колбу большего диаметра, а пространство между ними заполняется парами серы [3] или смесью кислорода и азота [4], причем величина зазора между колбами влияет на пропускание ультрафиолетового излучения. Недостатком решения [3] является то, что пары серы выступают фильтром для излучения с длинами волн менее 400 нм, что делает газоразрядное устройство непригодным для получения УФ-излучения. Недостатком обоих решений [3, 4] является существенное усложнение процедуры изготовления источников излучения, которое увеличивает их стоимость. Кроме того, следует отметить, что современные источники ультрафиолетового излучения [2, 5], например эксилампы барьерного разряда, обладают большой гибкостью в геометрии колбы (коаксиальная, планарная и т.д.). В этом случае технические решения, предложенные в [3, 4] для цилиндрической конструкции, неприменимы.

Другой путь снижения уровня озонирования состоит в том, что для изготовления УФ-ламп используется плавленый кварц, допированный ионами титана, например кварц марок М-235, М-235 plus, HQL-235, HQL-250 фирмы Heraeus [6]. При этом кварц становится непрозрачным на длинах волн, вызывающих образование озона в воздухе. К недостатку этого метода относится сложность процедуры допирования кварца ионами титана. Кроме того, использование такого кварца имеет ограничения, так как границы пропускания излучения резкие, а ассортимент выпускаемых так называемых «безозоновых» марок кварца невелик. Например, кварц М-235 plus используется только для произ-

водства ртутных ламп среднего давления. Однако во всех случаях остается нерешенной проблема образования озона на поверхности кварцевых колб.

В данной статье на примере барьерной ХеСl-эксилампы предлагается новый способ снижения уровня озонирования источников УФ-излучения, в основе которого лежит модификация поверхности кварца, сохраняющая спектральные характеристики излучения.

1. Генерация озона на границе «кварц–воздух»

Известно, что при определенных условиях в природе во время грозы при разрядах атмосферного электричества и в верхних слоях атмосферы под воздействием ультрафиолетового излучения солнца (озоновый слой Земли) формируется озон. Современная теория озонаторов подробно описывает механизм генерации озона в барьерном разряде [7, 8]. Здесь отметим лишь основные моменты, дающие представление о механизме генерации озона в воздухе. Главным условием формирования молекулы озона является наличие атомарного кислорода:



если реакция идет на воздухе, то в качестве посредника М выступает азот.

В электрическом разряде на воздухе (например, в озонаторе) за счет электронного столкновения диссоциация молекулы O_2 может пойти двумя путями: через возбуждение $A^3\Sigma_u^+$ состояния с энергетическим порогом около 6 эВ и через возбуждение $B^3\Sigma_u^-$ состояния, начиная с 8,4 эВ [7].

При УФ-облучении необходимой энергией (6 эВ и более) для начала фотодиссоциации O_2 обладают фотоны с длинами волн короче 200 нм [9]. Однако даже если использовать кварц, непрозрачный для $\lambda < 200$ нм, источники UVC (200–280 нм) и UVB (280–320 нм)-излучения продуцируют озон, который, как мы полагаем, образуется на границе между кварцевой стенкой и воздухом. Мы полагаем, что причиной, по которой поверхность излучателя под воздействием ультрафиолета инициирует формирование молекулы O_3 , является способность

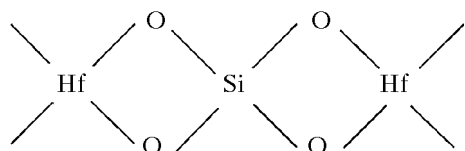
кварца адсорбировать молекулярный кислород. И здесь одновременно могут работать два механизма.

1. Взаимодействие молекулы кислорода с поверхностными атомами кремния, которые способны деформировать орбитали молекулы O_2 за счет образования связей по донорно-акцепторному механизму. Данный механизм реализуем за счет наличия вакансий в d -подуровне (орбитали) Si в структуре кварца. При этом происходит ослабление атомных связей в молекуле кислорода, и при воздействии УФ-излучения эти связи разрываются, а далее озон образуется согласно реакции (1).

2. Поскольку кварц представляет собой микроскопически неоднородную, пористую поверхность, возможно проникновение молекулы кислорода внутрь кварцевой структуры. При этом молекула O_2 попадает под влияние электростатических полей, которые возникают за счет локального скопления электрических зарядов на том или ином участке микрон неоднородности. Оказываясь под воздействием электростатических сил, связь между атомами молекулы кислорода деформируется и ослабевает настолько, что становятся возможными фотодиссоциация O_2 и образование атомарного кислорода.

Здесь стоит отметить, что когда молекула кислорода взаимодействует с кварцевой поверхностью, вероятность разрыва деформированных межатомных связей будет тем больше, чем короче длина волны излучения.

Чтобы уменьшить либо вовсе исключить инициацию поверхности кварца образования O_3 , было предложено модифицировать кварцевую поверхность. Для этого на внешнюю поверхность излучателя специальным образом была нанесена пленка из диоксида гафния HfO_2 [10]. Образовавшееся соединение диоксида гафния с кварцевой поверхностью известно как гафнон $HfSiO_4$:



Образовавшаяся пленка блокирует оба перечисленных выше возможных механизма адсорбции молекулы кислорода кварцевой поверхностью. С одной стороны, гафнон представляет собой химически неактивный материал и потому не взаимодействующий с O_2 , с другой стороны, — пленка из диоксида гафния является сглаживающим микроскопические неоднородности кварцевой поверхности покрытием. Кроме того, HfO_2 обеспечивает достаточно хорошую оптическую прозрачность (начиная с $\lambda > 213$ нм) в ультрафиолетовой области [11].

2. Экспериментальная установка и результаты исследований

В наших экспериментах мы изготовили две ХеСl-эксилампы барьерного разряда: на поверхность одной из них (эксилампа 2) была нанесена пленка HfO_2 , а другая (эксилампа 1) оставлена без

обработки. Эксилампы имели одинаковые размеры: диаметры внешней и внутренней трубок 43 и 20 мм соответственно, длина 15 см. Колбы заполнялись смесью газов Хе и Cl_2 в соотношении 200/1 при общем давлении 120 торр. Внешний электрод в виде металлической сетки размещался на поверхности внешней трубки, а сплошной, выполненный из фольги, — на внутренней поверхности внутренней трубки. На электроды от источника питания подавалось импульсное однополярное напряжение, и в промежутке зажигался барьерный разряд (рис. 1).

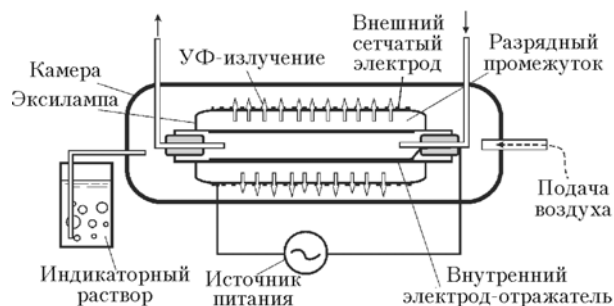


Рис. 1. Экспериментальная установка индикации озона

Удельная плотность мощности излучения обеих эксиламп измерялась при помощи фотоприемника HAMAMATSU H8025-222 на поверхности излучателя и во всех экспериментах составляла 8 мВт/см^2 . Спектр излучения регистрировали спектрометром StellarNet EPP2000-C25. Спектр излучения эксилампы (рис. 2) не менялся после нанесения на поверхность колбы пленки HfO_2 .

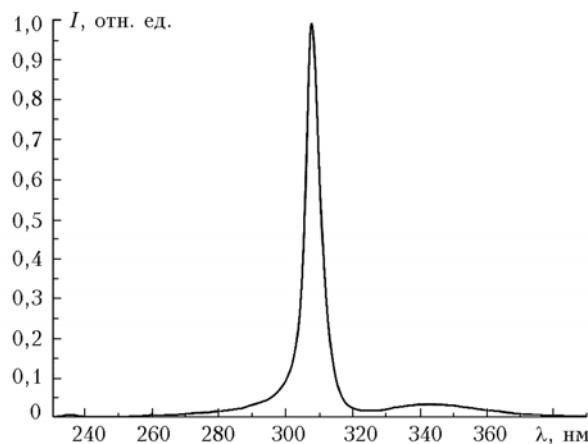
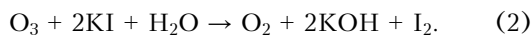


Рис. 2. Спектр ХеСl-эксилампы барьерного разряда

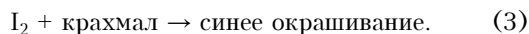
Во время работы эксилампа помещалась в герметичную камеру (см. рис. 1). После того как в лампе зажигался разряд, через камеру медленно прокачивался воздух. Для того чтобы лампа охлаждалась через внутреннюю полость, содержащую сплошной электрод, осуществлялась прокачка воздуха. Далее воздух из камеры продувался через стандартный раствор крахмала с KI в дистиллированной воде (барботирование раствора), применяемый для индикации сильных окислителей [12].

О концентрации озона можно было судить по степени превращения KI: окраска раствора и ин-

тенсивность ее изменения зависят от количества растворенного в растворе озона:



Из уравнения видно, что на одну молекулу озона O_3 приходится одна молекула йода I_2 . Затем выделившийся йод вступает в реакцию с крахмалом и происходит окрашивание раствора:



Интенсивность окраски зависит от количества высвободившегося в растворе I_2 и, соответственно, от растворенного в нем озона. Степень окрашивания раствора фиксировали при помощи спектрометра, регистрируя спектры пропускания T растворов (рис. 3), через которые прокачивался воздух, озонированный эксилампами 1 и 2 соответственно.

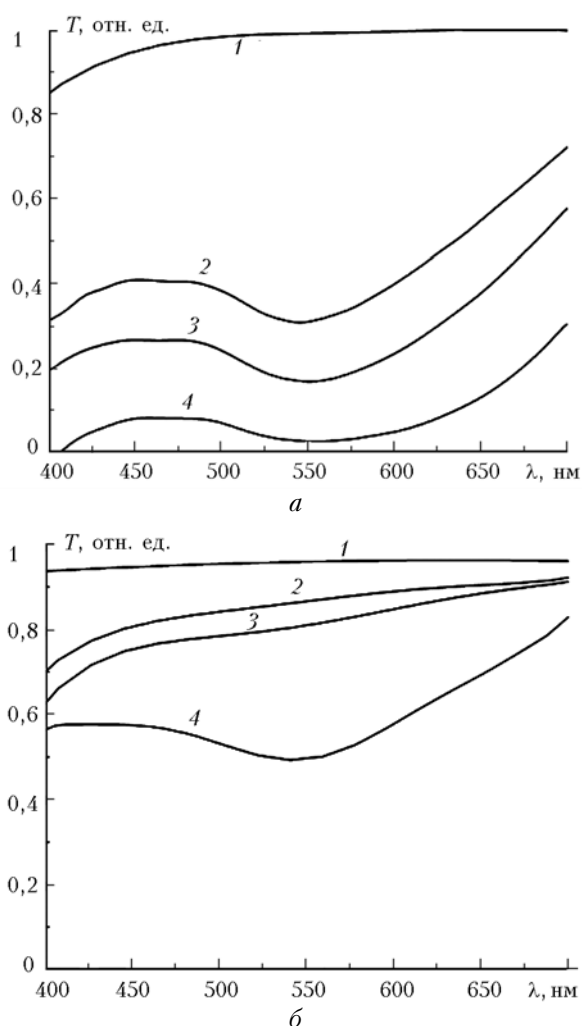


Рис. 3. Спектры пропускания растворов, озонированных эксилампой 1 (а) и 2 (б) в течение 6 мин (1); 36 (2); 48 (3); 78 мин (4)

Из рис. 3 видно, что (за одно и то же время облучения) величина T уменьшается заметно быстрее при облучении эксилампой 1, чем эксилампой 2. Это означает, что при работе эксилампы 1 происходят более интенсивная наработка молекул O_3 и высвобождение в растворе I_2 и при прочих равных

условиях (спектр излучения, удельная и средняя мощность излучения) лампа с модифицированной поверхностью действительно уменьшает уровень озонирования. Цвет раствора менялся от матово-белого (небарботированный раствор) до сине-фиолетового (барботирование раствора в течение 90 и 174 мин для эксиламп 1 и 2 соответственно). Для контроля также проводилось барботирование раствора обычным воздухом (выключенная лампа). В этом случае окраска раствора не менялась.

На приведенных спектрах пропускания присутствуют характерные минимумы в области 550 нм (рис. 3, а — кривые 2–4 и 3, б — 4). Особенностью данных минимумов пропускания является их смещение в более длинноволновую область при увеличении количества высвободившегося и прореагировавшего с крахмалом йода. Так, для эксилампы 2 при барботировании раствора в течение 78 мин минимум пропускания соответствует $\lambda = 541$ нм (см. рис. 3, б, кривая 4). При использовании эксилампы 1 после барботирования в течение 36 и 78 мин минимум пропускания в спектрах приходится на $\lambda = 544$ и 550 нм соответственно.

Другим наглядным примером, подтверждающим эффективность покрытия поверхности диоксидом гафния, является изменение интегрального спектра пропускания S барботированного раствора во времени, снятого при использовании эксиламп 1 и 2 (рис. 4).

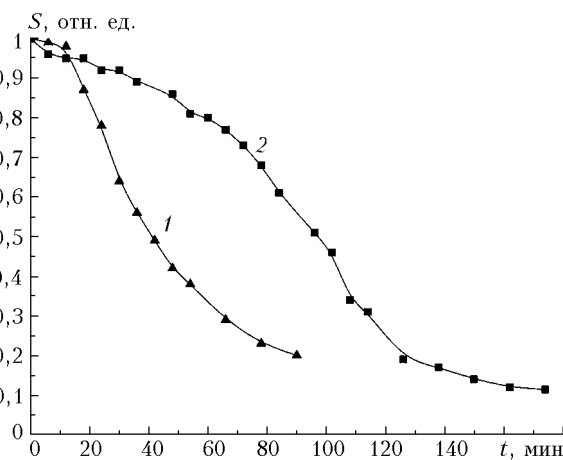


Рис. 4. Изменение интегрального спектра пропускания раствора при озонировании эксилампами 1 (кривая 1) и 2 (2) соответственно

Видно, что в целом протекание реакции замещения йода молекулой O_3 в растворе крахмала с KI носит нелинейный характер. Однако можно выделить временной интервал в пределах, когда согласно реакции (2) интенсивность изменения окраски барботированного раствора пропорциональна количеству растворенного в растворе озона и высвобожденного йода. На этом этапе возможно моделирование данных реакций линейной зависимостью, для этого по экспериментальным точкам строится уравнение линейной регрессии

$$d = kt + c. \quad (4)$$

Здесь d – оптическая плотность, k – скорость протекания реакции; t – время протекания реакции; c – константа начальных условий. В нашем случае k является качественной величиной, характеризующей скорость высвобождения йода в растворе (размерность 1/мин), что является маркером количества образовавшегося озона. Поэтому сравнение величин k_1 (эксиллампа 1) и k_2 (эксиллампа 2) позволит оценить, во сколько раз уровень озонирования воздуха эксиллампой 1 больше, чем при использовании эксиллампы 2 (рис. 5).

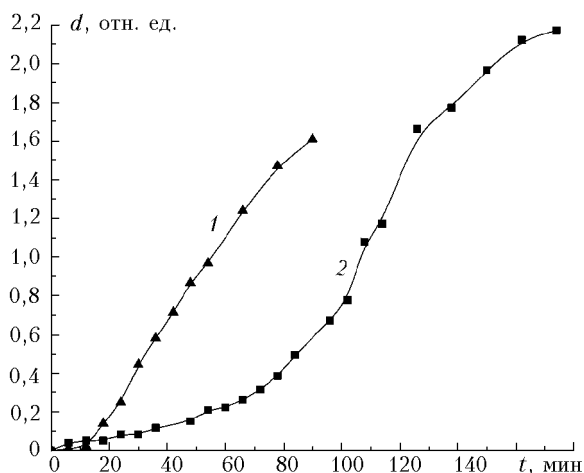


Рис. 5. Изменение оптической плотности растворов, озонированных эксиллампами 1 (кривая 1) и 2 (2) соответственно

На представленных зависимостях оптической плотности d выберем участки кривых, на которых величина d изменяется линейно. Такому участку для обеих эксилламп соответствует временной интервал t от 18 до 48 мин. Для выбранных точек зависимости d строится линейная регрессия и рассчитываются коэффициенты k_1 и k_2 уравнения (4). В нашем случае $k_1 = 1,92 \cdot 10^{-2}$ (1/мин) и $k_2 = 3,2 \cdot 10^{-3}$ (1/мин), $R_1 = 0,99$ и $R_2 = 0,98$ (коэффициенты корреляции линейной регрессии), отношение $k_1/k_2 = 6$.

Полученное отношение скоростей образования озона k_1/k_2 показывает, что при использовании эксиллампы 1 скорость продуцирования озона в 6 раз больше, чем при использовании эксиллампы с модифицированной диоксидом гафния поверхностью.

Заключение

Экспериментально показано, что модификация кварцевой поверхности ХеСl-эксиллампы барьерного разряда диоксидом гафния HfO_2 приводит к снижению уровня озонирования по сравнению с такой же эксиллампой, поверхность которой не подвергалась обработке. При этом энергетические и спек-

тральные характеристики обеих эксилламп были одинаковы. Качественная оценка скорости образования озона показала, что в случае использования эксиллампы 2 концентрация озона сократилось в 6 раз по сравнению с эксиллампой 1.

Отметим, что преимуществом предложенного подхода являются технологическая простота выполнения и возможность применения к колбам ультрафиолетового источника любой геометрии. Вероятно, что предложенный нами способ модификации кварцевой поверхности диоксидом гафния может полностью исключить формирование озона на границе «кварц–воздух». Данный фактор зависит от качества нанесения пленки диоксида гафния на поверхность излучателя, что требует дополнительных исследований.

Мы полагаем, что кроме диоксида гафния в качестве безозонового покрытия для УФ-источников возможно использование диоксида циркония ZrO_2 . Цирконий, являясь металлом d -подгруппы, по своим химическим свойствам очень близок к гафнию и также обладает относительно широкой прозрачностью (начиная с $\lambda > 229$ нм) [11] в ультрафиолетовой области.

1. *Справочная книга по светотехнике* / Под ред. Ю.Б. Айзенберга. М.: Энергоатомиздат, 1983. 472 с.
2. Ломаев М.И., Панченко А.Н., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. Источники спонтанного ультрафиолетового излучения: физика процессов и экспериментальная техника. Эксиллампы. Томск: Изд-во ТГУ, 1999. 107 с.
3. А.с. SU №907637. Н 01 J 61/34. 1980.
4. А.с. SU №1765857. Н 01 J 61/34. 1992.
5. Oppenlander T., Sosnin E. // IUVA News. 2005. V. 7. N 4. P. 14–18.
6. *Проект компании Heraeus «Quartz Glass for Ultra High Pressure and high intensity discharge lamps»*. HQS-LM-DS-05/05.
7. Kogelschatz U. Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications // Plasma Chem. and Plasma Process. 2003. V. 23. N 1. P. 1–46.
8. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. 176 с.
9. Иванов В.В., Попов Н.А., Прошина О.В., Рахимова Т.В., Рулев Г.Б., Саенко В.Б. Исследование процессов образования и гибели озона при фотолизе кислорода в камере ВУФ-озонатора // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 1. С. 65–71.
10. Чернов Е.Б., Борило Л.П., Козик В.В., Турецкова О.П., Шульпеков А.М. Изучение химических процессов в пленкообразующих этанольных растворах солей циркония, кобальта и свойства тонких пленок, полученных на их основе // Ж. прикл. химии. 2004. Т. 77. Вып. 2. С. 188–192.
11. *Физико-химические свойства окислов*. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
12. Кольтгоф И.М., Стенгер В.А. Объемный анализ. М.: Госхимиздат, 1952. Т. 2. С. 337–427.

S.M. Avdeev, E.A. Sosnin, E.B. Chernov, V.F. Tarasenko. XeCl exciplex lamp with reduced level of ozonization.

For the first time it is shown, that updating of a UV light source quartz surface with arbitrary geometry by hafnium dioxide HfO_2 reduces of a formation rate of ozone at boundary «quartz/wall». By the example of barrier discharge XeCl-excimer lamp with the modified bulb wall a sixfold decrease of ozone concentration is demonstrated.