

УДК 504.064

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОННОЗАХВАТНОГО
ДЕТЕКТОРА ДЛЯ МОНИТОРИНГА ЗАГРЯЗНЕНИЙ
АТМОСФЕРЫ ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИП.В. Зубков¹, В.П. Иванов²,
В.А. Рябов¹, Р.С. Хафизов¹¹ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПО ЗЕМЛЕУСТРОЙСТВУ,² НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»

В работе предложена математическая модель электронно-захватного детектора на основе рентгеновской лампы. В результате расчетов выбран оптимальный режим работы детектора. Экспериментально показана высокая чувствительность детектора при регистрации хлорсодержащих органических соединений.

Ключевые слова: хроматографический детектор, вольт-амперная характеристика, экологический анализ, эффективность детектирования загрязнений.

Электроннозахватные детекторы (ЭЗД) эффективны при контроле загрязнений и экологического мониторинга окружающей среды на присутствие в окружающей атмосфере пестицидов, гербицидов, аминов и других токсичных соединений, в том числе хлорсодержащих.

Электроннозахватный детектор используется в переносных малогабаритных и лабораторных газовых хроматографах для анализа галогеносодержащих химических соединений. Процесс детектирования основан на захвате молекулами пробы медленных электронов, энергия которых близка к тепловой. Электроны образуются в результате ионизации молекул газа-носителя (обычно N₂) β-частицами, испускаемыми изотопом ⁶³Ni, который традиционно используется в ЭЗД. Существуют два подхода при теоретическом описании процессов в таком детекторе: рекомбинационная и полевая теория [1].

В [2] описаны результаты предварительного экспериментального исследования детектора на основе малогабаритной рентгеновской лампы в качестве ис-

MATHEMATICAL MODEL OF ELECTRON
CAPTURE DETECTOR FOR MONITORING
ATMOSPHERE POLLUTION BY
CHLORINE-ORGANIC COMPOUNDSP.V. ZUBKOV, V.P. IVANOV,
V.A. RYABOV, R.S. HAFIZOV

The summary. A mathematical model of electron capture detector based on the X-ray tube is presented in the article. An optimal operation of the detector is selected as result of calculations. The high sensitivity of the detector is demonstrated experimentally in an analysis of chlorine-organic compounds.

KEYWORDS: chromatographic detector, voltage-current characteristic, ecological analysis, the efficiency of pollution detection.

точника низкоэнергетичных электронов и показана перспективность такого детектора. Прямой перенос теоретических результатов из [1] не может использоваться для детектора с рентгеновской лампой, поскольку в детекторе с ⁶³Ni поглощение β-частиц, а, следовательно, и образование вторичных медленных электронов происходит в узкой области вблизи изотопного источника. При работе с рентгеновской лампой область ионизации и образования вторичных электронов занимает весь объем детектора.

В настоящей работе предложена математическая модель ЭЗД на основе рентгеновской лампы и представлены результаты расчетов основных характеристик детектора. На рис. 1 изображена схема ЭЗД. Поток ионизирующих фотонов с энергией 1,5 кэВ (K_α – линия алюминия) поступает в ячейку детектора через выходное окно (1) рентгеновской лампы. Под действием ускоряющего напряжения U электроны и отрицательные ионы движутся к аноду (2), и их ток измеряется. Численное моделирование ячейки ЭЗД проводилось с целью определения режима работы

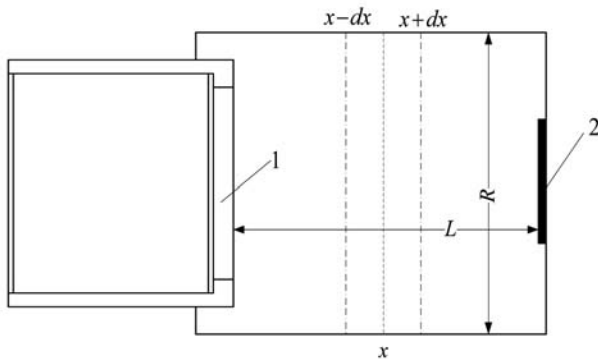


Рис. 1.
Схема ЭЗД

детектора, обеспечивающего максимальную чувствительность. Рассматривался стационарный случай в предположении равномерного распределения молекул пробы по объему ячейки и постоянства по длине ячейки количества образуемых в процессе фотоионизации положительных ионов и электронов. Последнее предположение основано на данных из [3] по поглощению γ -излучения и экстраполяции этих данных для энергий ~ 2 кэВ. Оценки показывают, что для газа-носителя (N_2) произведение $\mu \cdot \rho \approx 0,1$ см⁻¹, где μ – массовый коэффициент поглощения азота, ρ – плотность. Поэтому поглощение фотонов для типичного значения длины ячейки, равной 10 мм, незначительно. Движение заряженных частиц в поле рассматривалось только вдоль ячейки (координата x). В поперечном направлении учитывался диффузионный поток частиц на стенки ячейки. Массовый баланс частиц различного сорта в слое $(x, x+dx)$ записывается в виде следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{dn_+}{dx} - \frac{n_+ \lambda_+ \bar{v}_+}{3RE(x)b_+} - \frac{(\beta_{ei} n_+ n_e + \beta_{ii} n_+ n_+)}{E(x)b_+} = -\frac{\sigma N n_+}{E(x)b_+}, n_+(L) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{dn_e}{dx} + \frac{n_e \lambda_e \bar{v}_e}{3RE(x)b_e} + \frac{(\beta_{ei} n_+ n_e + \alpha n_e n_n)}{E(x)b_e} = \frac{\sigma N n_+}{E(x)b_e}, n_e(0) = 0, \quad (2)$$

$$\frac{dn_-}{dx} + \frac{n_- \lambda_- \bar{v}_-}{3RE(x)b_-} + \frac{\beta_{ii} n_+ n_-}{E(x)b_-} = \frac{\alpha n_e n_n}{E(x)b_-}, n_-(0) = 0, \quad (3)$$

$$E(x) = \frac{U}{L} - \frac{e}{\epsilon_0} \int_0^x n_+(x) dx = E_0 - \frac{e}{\epsilon_0} \int_0^x n_+(x) dx. \quad (4)$$

В этих уравнениях n_+, n_e, n_-, n_n, n – плотности заряженных частиц и нейтральных молекул (пробы и газа-носителя); b_+, b_e, b_- – подвижности ионов и электронов; $\lambda_+, \lambda_e, \lambda_-$ – соответствующие длины свободного пробега заряженных частиц; $\bar{v}_+, \bar{v}_e, \bar{v}_-$ – их средние скорости теплового движения; β_{ei}, β_{ii} – коэффициенты рекомбинации; α – коэффициент прилипания электронов; σ – сечение фотоионизации; N – плотность

потока фотонов; R, L – геометрические параметры детектора (рис. 1); $E(x)$ – напряженность электрического поля; ϵ_0 – электрическая постоянная.

Решение самосогласованной задачи (1÷3) состояло из следующих этапов. Вначале задавалось нулевое приближение для напряженности $E(x) = E_0$. Найденное решение системы (1÷3) для n_+ использовалось при вычислении по формуле (4) последующего приближения $E_1(x)$. Итерационный процесс заканчивался при выполнении условия:

$$\frac{\int_0^L |E_{k+1}(x) - E_k(x)| dx}{\int_0^L E_k(x) dx} \leq 0.01. \quad (5)$$

Второй член в уравнениях (1÷3) учитывает диффузию заряженных частиц к стенкам ячейки ЭЗД. Система (1÷3) решалась численно в рамках программы Mathcad 14 с использованием встроенной функции Odesolve, предназначенной для решения систем дифференциальных уравнений первого порядка. Как показали расчеты, вклад диффузии незначителен, и поэтому в дальнейших расчетах диффузия не учитывалась.

В процессе расчетов определялась зависимость тока ячейки от ускоряющего напряжения $I(U)$. Эту зависимость можно трактовать как вольтамперную характеристику (ВАХ) ячейки ЭЗД. На рис. 2 представлен график этой зависимости для двух значений плотности пробы молекул CCl_4 $n_n = 10^{17}$ и $2 \cdot 10^{17}$ м⁻³. Из рисунка видно, что при значениях напряжения $U \geq 30$ В наблюдается насыщение тока ячейки и уменьшение разности токов для указанных выше величин плотностей пробы. Следовательно, чувствительность детектора уменьшается. Для корректного определения рабочего режима, обеспечивающего максимальную чувствительность ЭЗД, наряду с вычислением ВАХ следует рассматривать дифференциальное сопротивление ячейки, которое определяется как $\frac{dU}{dI}$.

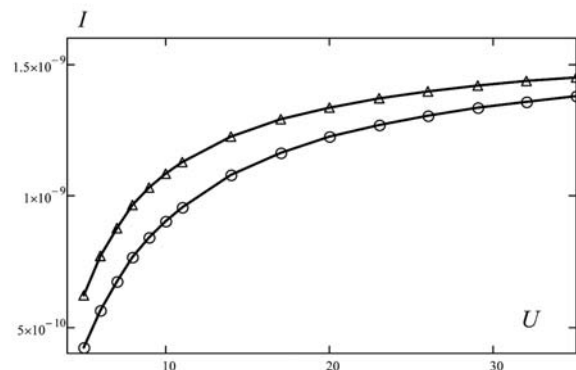


Рис. 2.
Вольтамперная характеристика ячейки ЭЗД

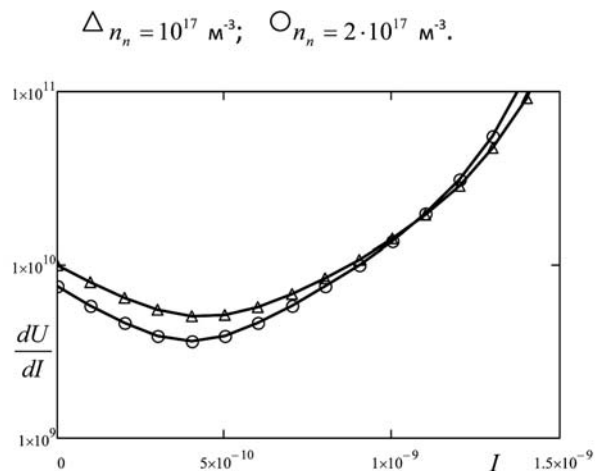


Рис. 3.
Дифференциальное сопротивление ячейки ЭЗД

На рис. 3 представлен график этой зависимости для рабочего диапазона тока ячейки. Минимальная величина дифференциального сопротивления соответствует максимальной чувствительности детектора. Как следует из графика, максимум чувствительности достигается на линейном участке ВАХ при значении напряжения смещения $U \approx 5 \text{ В}$.

Экспериментально определялась чувствительность опытного образца ЭЗД. Режим работы лампы: ток накала – 5 А; ток эмиссии – 100 мкА; ускоряющее напряжение – 4÷5 кВ; фоновый ток лампы (без пробы) – 10^{-9} А. Эмиссия лампы стабилизировалась. Чувствительность хроматографа с опытным образцом детектора обеспечивала измерение концентраций ниже соответствующих значений ПДК [4] для веществ в составе калибровочной смеси.

На рис. 4 представлена хроматограмма, снятая для пробы, содержащей тетрахлолметан, трихлорэтилен, перхлорэтилен и бромдихлорметан.

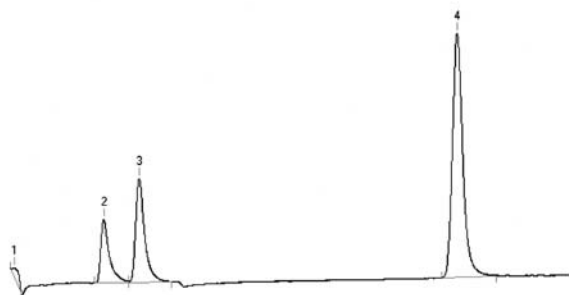


Рис. 4.
Хроматограмма калибровочной смеси: 1 – тетрахлолметан; 2 – трихлорэтилен; 3 – перхлорэтилен; 4 – бромдихлорметан

П.В. ЗУБКОВ, В.П. ИВАНОВ,
В.А. РЯБОВ, Р.С. ХАФИЗОВ
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ЭЛЕКТРОННОЗАХВАТНОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ
МОНИТОРИНГА ЗАГРЯЗНЕНИЙ АТМОСФЕРЫ
ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

ЛИТЕРАТУРА

1. Ротин В. Радиоионизационное детектирование в газовой хроматографии. М.; Атомиздат, 1974, 192 с.
2. Гюльбадамов А.А., Евстифеев А.А., Кащеев В.В. Хроматографический электроннозахватный детектор на основе нерадиоактивного источника излучения. Заводская лаборатория № 9. 2009. С. 25–28.
3. Физические величины: Справочник/ А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.; Энергоатомиздат. 1991.
4. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест: Гигиенические нормативы. ГН 2.1.6.1338-03. М: «СТК Аякс», 2003. 84 с.

Зубков Павел Валерьевич,
доцент кафедры высшей математики и физики Государственного университета по землеустройству

☎ 105064, г. Москва, ул. Казакова, д. 15,
тел.: +7(499) 261-73-39, e-mail: ZubkovPV@mpei.ru

Иванов Владимир Петрович,
доцент кафедры высшей математики и физики Государственного университета по землеустройству

☎ 105064, г. Москва, ул. Казакова, д. 15,
тел.: +7(499) 261-73-39

Рябов Вячеслав Александрович,
доцент кафедры высшей математики и физики Государственного университета по землеустройству

☎ 105064, г. Москва, ул. Казакова, д. 15
тел.: +7(499) 261-73-39

Хафизов Раиф Салихович,
доцент кафедры высшей математики и физики Государственного университета по землеустройству

☎ 105064, г. Москва, ул. Казакова, д. 15
тел.: +7(499) 261-73-39