

Л.А. Обвинцева, Э.Е. Гутман, Д.П. Губанова

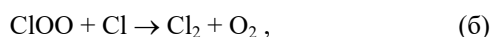
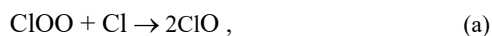
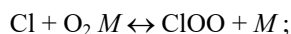
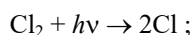
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ХЛОРА И ЕГО КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследовано взаимодействие ОСЮ с оксидом индия (In_2O_3) в области температур $260 \div 360$ °С и взаимодействие атомов хлора с оксидом цинка (ZnO). Выявлены закономерности изменения электропроводности In_2O_3 при адсорбции ОСЮ в области концентрации ОСЮ $0,03 \div 1$ ppm и электропроводности ZnO при адсорбции атомов хлора. Изучена кинетика изменения электропроводности In_2O_3 и ZnO . Показана возможность применения метода полупроводниковых сенсоров (ППС) для детектирования атомарного, молекулярного хлора и ClO_x в атмосфере и изучения фотохимических и гетерогенных процессов с их участием.

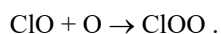
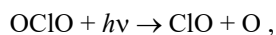
Введение

Известно, что одной из причин разрушения озонового слоя является воздействие на него хлорсодержащих соединений, которое резко интенсифицируется при образовании стратосферных облаков. Это связано с протеканием на их поверхности гетерогенных химических реакций. Продукты таких реакций – молекулы Cl_2 , ClO_2 , HOCl при УФ-облучении Солнца диссоциируют, высвобождая Cl и ClO , которые активно взаимодействуют с озоном. Из этих соединений значительный интерес представляет диоксид хлора, существующий в двух изомерных формах: в виде симметричного стабильного радикала ОСЮ и в виде нестабильного супероксидного радикала ClOO , являющихся активными участниками атмосферного хлорного цикла [1–7].

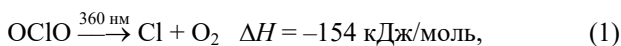
Супероксидный радикал ClOO образуется как промежуточный продукт фотолиза молекулярного хлора в присутствии кислорода [2]:



а также при изомеризации ОСЮ под действием УФ-облучения в изолированной инертной матрице [3]:



Изомер ОСЮ достаточно хорошо изучен, благодаря его широкому применению в качестве отбеливающего и дезинфицирующего средства в целлюлозно-бумажной промышленности и для водоочистки [8, 9]. При УФ-облучении в вакууме и воздушной среде ОСЮ разлагается по двум каналам [5]:



причем вероятность первой реакции составляет 85%, а второй – 15% [5].

Для детектирования ОСЮ разработаны различные аналитические методы: спектрометрические, электрохимические, иодометрические, колориметрические и др., позволяющие измерять малые концентрации ОСЮ в жидкости [8, 9], но эти методы мало пригодны для измерений в атмосфере. В лабораторных условиях для изучения фотохимических процессов, протекающих с участием хлора и его кислородных соединений, используют УФ-, ИК- и КР-спектроскопию, электронную и фотоионную масс-спектрометрию, резонансную флуоресценцию [2, 3, 6, 7, 10]. В атмосфере для определения концентрации ОСЮ применили спектроскопию поглощения в видимой и УФ-областях [1, 11, 13], а для определения концентрации ClO – резонансную флуоресценцию [12]. Указанные методы селективны и чувствительны, но сложность и высокая стоимость такого оборудования затрудняют их регулярное использование. Поэтому необходимы простые и дешевые методы для мониторинга атмосферных примесей.

Представляется перспективным применение метода полупроводниковых сенсоров (ППС) для детектирования и изучения физико-химических свойств различных следовых газовых компонентов: молекул, короткоживущих атомов и радикалов [14]. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с электрохимическими, оптическими и другими методами, т.к. полупроводниковые сенсоры обладают высокой чувствительностью, быстродействием, характеризуются удобными малогабаритными размерами и дешевизной. Кроме того, они являются достаточно химически стойкими, термически и механически прочными. Сложность вызывает разработка селективного сен-

сора, однако существуют способы решения этой проблемы: выбор температурного интервала детектирования, легирование поверхности сенсора, применение различных фильтров, использование многокомпонентных сенсоров, создание неронных сетей, предварительная активация молекулы в газовой фазе путем теплового, каталитического, УФ-воздействия, приводящая к возбуждению или распаду молекулы на более активные компоненты [14, 15].

Принцип действия метода ППС основан на изменении электрофизических характеристик полупроводников при контактировании с компонентами окружающей среды. Существуют три разновидности метода: равновесный, кинетический и непрерывный [14]. В первом случае сенсор помещается в анализируемую среду и измеряется стационарное значение его электропроводности. Во втором случае сенсор располагается в воздушном потоке, в который подается импульс анализируемого газа, и измеряется начальная скорость изменения электропроводности. При использовании непрерывного метода сенсор постоянно находится в анализируемой газовой среде, и по изменениям величины электропроводности полупроводника судят об изменении концентрации газа в среде. При этом предварительно должны быть заданы некоторые калибровочные параметры (константа адсорбции, десорбции, равновесия), а измеряют текущее значение электропроводности и скорость ее изменения.

Метод ППС удобен для использования как в лабораторных условиях, так и для непрерывного анализа *in situ* в атмосферных условиях. Полупроводниковые датчики серийно выпускаются промышленностью ряда стран для детектирования газов CO , CH_4 , H_2S , NO_x [16]. Кроме того, метод нашел широкое применение в экспериментальных исследованиях физико-химических процессов, таких как рекомбинация атомов (H, O, N) и радикалов (NH_2 , NH), пиролиз газов (O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2 , ацетона, CO_2 и др.) на горячих нитях, фотолиз в газовой фазе (этилена, ацетона, NH_3 , O_2 , N_2 , CO_2) с последующим анализом химических продуктов фотолиза, фотолиз адсорбированных слоев, фотолиз AgCl , эмиссия активных частиц (атомов водорода, кислорода, серебра, алкильных радикалов) с поверхности твердых тел и др. [14–18].

Однако отметим, что литературные данные по кинетике и механизму взаимодействия хлора с полупроводниковыми оксидами металлов немногочисленны [17–20], а сведения об исследовании механизма адсорбции ClO_2 на поверхности твердого тела практически отсутствуют. В работах [19–21] показано, что полупроводниковый сенсор на основе In_2O_3 с добавками других оксидов металлов обладает высокой чувствительностью к хлору. Известна лишь одна работа о применении такого сенсора для измерения концентрации Cl_2O в водных растворах [22].

В данной статье показана возможность применения метода ППС для детектирования атомов хлора, OClO и ClO_x в вакууме и в воздухе.

Экспериментальная часть

Сенсор представляет собой поликорковую подложку (рис. 1), на которой с одной стороны находится платиновый нагреватель (1), а с другой – чувствительный слой (2). В качестве чувствительного слоя сенсора использовали оксид индия In_2O_3 с добавками Fe_2O_3 и оксид цинка ZnO .

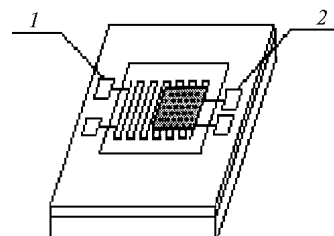


Рис. 1. Внешний вид сенсора

OClO получали при взаимодействии раствора NaClO_2 со слабым раствором HCl или газообразным хлором. Полученный газ идентифицировали в УФ- и ИК-спектрах. Концентрацию OClO контролировали фотоколориметрическим методом. Эксперименты проводили в проточно-инжекционной установке в области концентраций OClO $0,03 \pm 1$ ppm в воздухе.

Атомы хлора в отсутствие молекул хлора в газовой фазе получали фотолизом пленок AgCl с помощью лампы ДРШ [18]. Опыты проводили в вакуумной камере, совмещенной с масс-спектрометром.

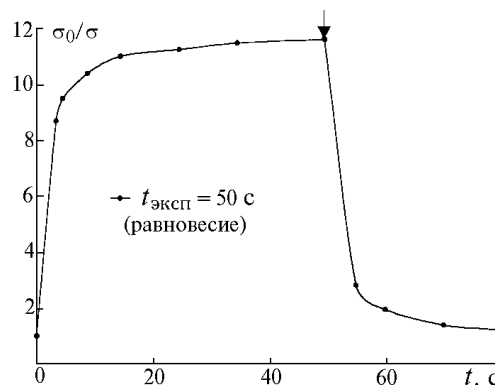


Рис. 2. Кинетическая кривая изменения электропроводности сенсора при адсорбции диоксида хлора при оптимальной температуре работы сенсора. $[\text{OClO}] = 270$ ppb

Обсуждение результатов

Адсорбция диоксида хлора приводит к уменьшению электропроводности полупроводникового оксида In_2O_3 , легированного Fe_2O_3 . На рис. 2 приведена кинетическая кривая величины изменения электропроводности сенсора при адсорбции OClO в относительных единицах, где σ_0 и σ – начальное и текущее значения электропроводности. Как видно из рисунка, при оптимальных температурах полупроводника ($260 \div 350^\circ\text{C}$) сенсор обладает достаточно хорошими

динамическими характеристиками: временами отклика (менее 1 с), выхода на равновесие (15 с), релаксации (20 с), сопоставимыми с аналогичными параметрами, приведенными для озонового сенсора подобного состава [21]. Установлена пропорциональность между концентрацией ОСЮ в газовой фазе и электрофизическим откликом сенсора в кинетическом и равновесном режимах его работы: линейная – для начальной скорости изменения электропроводности сенсора и степенная – для равновесного значения электропроводности сенсора (рис. 3), описываемые соответственно уравнениями:

$$\frac{d\sigma}{dt} = k [\text{ClO}_2], \quad (2)$$

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = K [\text{ClO}_2]^x, \quad (3)$$

где k – постоянная адсорбции; K – постоянная равновесия; x – показатель степени, зависящий от природы газа и состава полупроводника.

В наших экспериментах $x = 0,83$, что совпадает с данными работы [22] для сенсора аналогичного состава, калиброванного по концентрации ОСЮ в воде. Предельная концентрация ОСЮ, которая может быть измерена сенсором, получена экстраполяцией уравнения (3) к значению сигнала сенсора на уровне 20% (см. рис. 3) и составляет ≈ 20 ppb ($5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$).

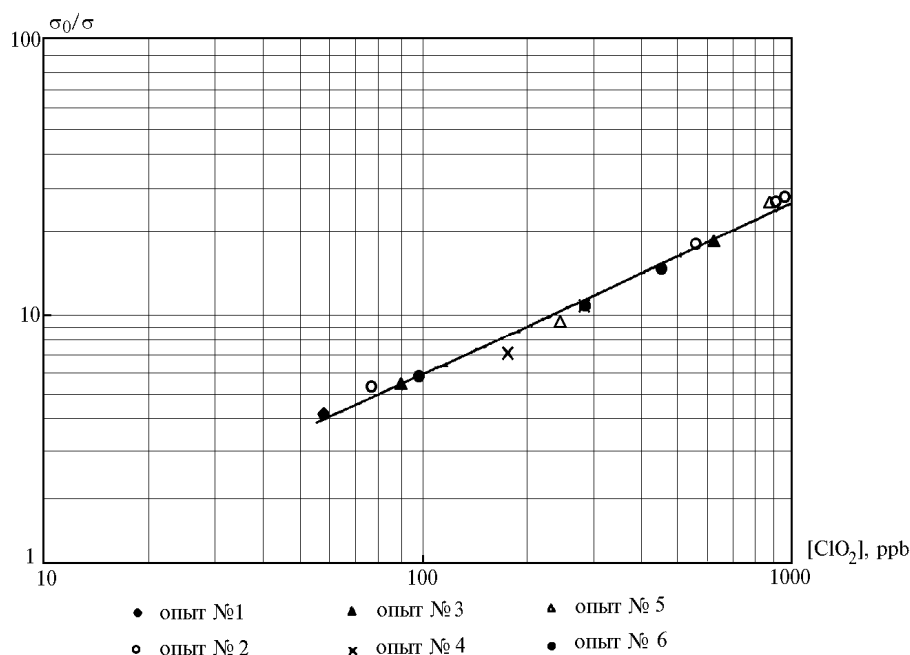


Рис. 3. Зависимость стационарного значения изменения электропроводности сенсора от концентрации диоксида хлора при температуре сенсора 300 °С

Чувствительность сенсора была повышена путем УФ-облучения анализируемого газового потока перед его поступлением на сенсор, находящийся в темновом режиме. При этом на фоне изменения электропроводности сенсора, обусловленного адсорбцией ОСЮ, наблюдали дополнительный значительный сигнал изменения электропроводности сенсора акцепторно-донорного характера (рис. 4), свидетельствующий о протекании конкурирующих процессов на его поверхности. Акцепторный сигнал, по-видимому, связан с дополнительной хемосорбцией активных частиц – продуктов фотолиза ОСЮ (схема 1) или продуктов вторичных реакций. Донорный сигнал может быть объяснен взаимодействием частиц газовой фазы с адсорбированным слоем подобно тому, как это было рассмотрено в случае адсорбции Cl-атомов на полупроводниковых оксидах

металлов в присутствии молекул хлора [17], либо передачей возбуждения, например колебательного, от адсорбирующихся частиц в твердое тело. В пользу последнего предположения свидетельствует, например, образование ClO по реакции (1) в колебательно-возбужденных состояниях [5]. Вопрос о природе и энергетическом состоянии частиц, адсорбирующихся на поверхности сенсора при фотолизе воздушной среды, содержащей ОСЮ, а также механизм их взаимодействия с поверхностью сенсора должны быть предметом дальнейших исследований. Однако сам факт увеличения акцепторного сигнала сенсора в 35 раз (см. рис. 4) позволит понизить предельную детектируемую концентрацию ОСЮ в воздухе до 330 ppt ($8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$), что сопоставимо со значением концентрации ОСЮ в Антарктиде – $5 \cdot 10^{10 \pm 1} \text{ см}^{-3}$ [1].

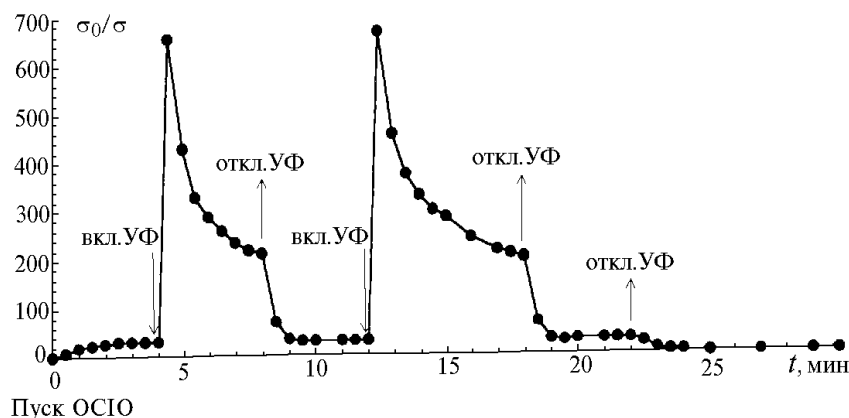


Рис. 4. Кинетика изменения электропроводности сенсора при адсорбции и фотолизе ОСЛО. $[OClO] = 730$ ppb. Температура сенсора 300 °C

Значительно меньшие концентрации атомов хлора были детектированы в вакуумных условиях при фотолизе AgCl в отсутствие молекул хлора в газовой фазе [18]. Эмиссия Cl-атомов с поверхности AgCl при его экспозиции в УФ-свете была подтверждена сопоставлением масс-спектров молекулярного хлора с масс-спектром, полученным при фотолизе AgCl, а также сопоставлением сигналов комбинированного сенсора – тонкой пленки и рыхлой таблетки ZnO, работающего на принципе различного поведения атомов и молекул в порах адсорбентов. Отсутствие сигнала таблетки, так же как 70-й массы, и, напротив, наличие сигнала пленки и появления 35-й массы при фотолизе AgCl свидетельствовали о присутствии в газовой фазе атомов хлора. Интенсивность потока Cl-атомов, эмиттируемых AgCl, оценивали на основании фотометрических измерений мощности падающего (10^{15} квант/с) и прошедшего ($9 \cdot 10^{14} \div 9,9 \cdot 10^{14}$ квант/с) через AgCl УФ-света, принимая величину рассеянного света поликристаллическими образцами AgCl на порядок выше, чем поглощенного [18, 23].

Образец AgCl поглощает $10^{12} \div 10^{13}$ квант/с в зависимости от толщины пленки и степени дехлорирования AgCl, что в пределах одного порядка совпадает с величиной поглощенного света, рассчитанной по закону Ламберта–Бера для пленок AgCl толщиной $10^{-5} \div 10^{-4}$ см. Для основных линий лампы ДРШ-250 в полосе поглощения AgCl $\lambda = 360$ нм (100%) и $\lambda = 313$ нм (65%) коэффициент поглощения AgCl принимали равным 10^4 см $^{-1}$ и $2 \cdot 10^3$ см $^{-1}$ соответственно [23]. Интенсивность потока атомов хлора с поверхности пленки AgCl составляет $5 \cdot 10^{11} \div 5 \cdot 10^{12}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$, если принять величину квантового выхода 0,5 [23]. Доля атомов хлора, попадающих на ZnO, рассчитанная из геометрии установки, равна $3 \cdot 10^{-3}$, следовательно, интенсивность потока атомов хлора, составляет $10^9 \div 10^{10}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$.

На рис. 5 сопоставлены величины изменения относительной электропроводности $\Delta\sigma/\sigma_0$ пленки

ZnO при хемосорбции атомов (прямая 1) и молекул (кривые 2, 3), где $\Delta\sigma$ – изменение электропроводности пленки в процессе адсорбции. Из рис. 5 следует, что сигналы изменения электропроводности ZnO $\Delta\sigma/\sigma_0$, обусловленные адсорбцией молекул и атомов хлора, это величины одного порядка в условиях, когда концентрация атомов хлора вблизи пленки ZnO на шесть порядков меньше, чем концентрация молекул хлора. Такой результат свидетельствует о значительно большем (на несколько порядков величины) значении коэффициентов прилипания и ионизации атомов хлора по сравнению с соответствующими коэффициентами для молекул хлора.

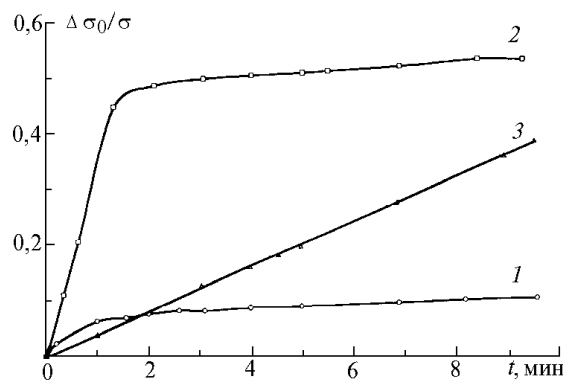


Рис. 5. Изменения относительной электропроводности пленки ZnO, обусловленные хемосорбцией молекул (1, 2) и атомов (3) хлора при 25 °C: 1 – $[Cl_2]_v = 1 \cdot 10^{10}$ см $^{-3}$; 2 – $[Cl_2]_v = 1 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$; 3 – $[Cl_2]_v = 10^5 \div 10^6$ см $^{-3}$

Заключение

Полупроводниковые сенсоры могут быть использованы для детектирования молекулярного и атомарного хлора, хлороксидных радикалов. Представляется перспективным применение полупровод-

никового метода для изучения фотохимических и гетерогенных процессов, протекающих с участием хлора и его кислородных соединений, а также для мониторинга хлорсодержащих примесей в атмосфере.

1. *Brown L.A., Vaida V. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1996. P. 3121–3125.
2. *Mauldin R.L., Burkholder I.B., and Ravishancara A.V.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 2582–2588.
3. *Holger S.P. Muller, and Willner H.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 10589–10598.
4. *Francisco J.S., Sander S.P.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 99. N 4. P. 2897–2901.
5. *Bishenden E., and Donaldson D.J.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 101. P. 9565–9572. 1993. V. 99. N 4. P. 3129–3132.
6. *Flesch R., Ruhl E. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 837–844.
7. *Graham J.D., Roberts J.T. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 3115–3120.
8. *Gordon G., Cooper W.J., Rice R.G., Pacey G.E.* // *Jornal AWWA. Research and Technology.* 1988. Sert. P. 94.
9. *Fischer R.P., Marks M.D., Jett S.W.* // *Tappi Journal.* 1987. April. P. 97–102.
10. *Zhang J.X., and Aker P.M.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 765–767.
11. *Solomon S., Mount G.H. et al.* // *Science.* 1988. V. 242. P. 550–555.
12. *Bruwn W.H. et al.* // *Science.* 1988. V. 242. P. 558–562.
13. *Sanders R.W., Solomon S., et al.* // *Geophys. Res.* 1993. V. 98. N D4. P. 7219–7228.
14. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* / И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. М.: Наука, 1991. 327 с.
15. *Sensors. A Comprehensive Survey. V. 2. Chemical and Biochemical Sensors* / Edited by W. Gopel, J. Hesse, J.N. Zemel. Weinheim (FRG). 1991. 716 p.
16. *Али Ж.* Датчики измерительных систем: В 2-х книгах. Кн. 2. М.: Мир, 1992. 424 с.
17. *Обвинцева Л.А., Гутман Э.Е., Бакиш Ю.М., Мясников И.А., Гельбштейн А.И.* // *Ж. физ. хим.* 1988. Т. LXII. N 3. С. 668.
18. *Обвинцева Л.А., Гутман Э.Е., Бакиш Ю.М., Гельбштейн А.И.* // *Ж. физ. хим.* 1988. Т. LXII. N 1. С. 105–111.
19. *Gutman E.E.* // *Sensors and Actuators.* 1995. B. 23. P. 209–214.
20. *Ганин В.В., Винокуров А.А.* // *Ж. физ. хим.* 1988. Т. 39. N 8. С. 1391–1393.
21. *Takada T., T. Seiyama(ed).* // *Chemical Sensor Technology. V. 2.* Koadansa, Tokyo / Elsevier. Amsterdam. 1989. P. 59–70.
22. *Aoki T., Oguro H.* // *Bunseki Kagaku.* 1990. V. 30. P. 631–635.
23. *Джеймс Т.Х.* Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980.

Государственный научный центр РФ
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
Москва

Поступила в редакцию
25 апреля 1997 г.

L.A. Obvintzeva, E.E. Gutman, D.P. Gubanova. Semiconductor Method Application for Investigation of Photochemical Reactions with Chlorin and its Oxigen Compounds.

The interaction OClO with In₂O₃ within the temperature interval 260 ÷ 360°C as well as the interaction of Cl atoms with ZnO have been investigated. The characteristic features of changing of In₂O₃ conductivity under OClO adsorption within the OClO concentration interval 0.03 ÷ 1 ppm as well as ZnO conductivity under Cl atoms adsorption have been established. Kinetics of variation of conductivity of In₂O₃ and ZnO has been studied. The possibilities of using of chemical sensors based on semiconductor metal oxidized for measurement of the concentrations of Cl-containing components of the atmosphere are shown.