

УДК 533.9.07
EDN: DUUZZQ

PACS: 52.50.Dg



Способ определения окислительной эффективности источника нетермальной аргоновой плазмы для обработки поверхности

Д. В. Басырова, В. А. Харламов, С. А. Горбатов, П. Н. Цыгвинцев,
В. Н. Тихонов, А. В. Тихонов, И. А. Иванов

Предложен способ измерения окислительного воздействия продуктов нетермальной плазмы на обрабатываемую поверхность, основанный на использовании дозиметра Фрикке. Обработку поверхности проводили с помощью источника нетермальной аргоновой СВЧ плазмы атмосферного давления. Генератор плазмы разработан в НИЦ «Курчатовский институт» – ВНИИРАЭ (Обнинск). Наиболее выраженный окислительный эффект нетермальной плазмы на обрабатываемую поверхность наблюдался в центре, непосредственно под струей плазмы, составляя пятно воздействия диаметром 11–14 см или 4–5 диаметров плазменного разряда. Получена молярная концентрация трехвалентного железа в центре диска $7,4 \times 10^{-5}$ моль/л, которая снижалась по экспоненциальному закону при увеличении горизонтального расстояния от центра. Полученная в эксперименте функция распределения степени окисления по поверхности позволяет прогнозировать конкретное действие используемого плазмотрона в разных точках обрабатываемого плоского образца.

Ключевые слова: нетермальная аргоновая плазма атмосферного давления, СВЧ, ферро-сульфатный дозиметр (дозиметр Фрикке), окислительный эффект.

DOI: 10.51368/1996-0948-2024-2-38-42

Введение

В дозиметрии ионизирующего излучения широкое распространение нашла ферро-

сульфатная дозиметрическая система (дозиметр Фрикке). При воздействии ионизирующего излучения происходит ионизация и возбуждение молекул воды (радиолиз). Дозиметр Фрикке основан на окислении железа (II) продуктами радиолиза воды в кислом водном растворе с последующим измерением концентрации образовавшихся железа (III) на спектрофотометре (пик поглощения при длине волны 304 нм). Концентрация окисленной формы железа пропорциональна поглощенной дозе в широком диапазоне (от 0,05 до 2000 Гр) [1, 2]. Дозиметрия осуществляется для получения гарантий того, что в каждом акте облучения образца была достигнута строго определенная поглощенная доза [3].

Действие нетермальной плазмы на вещество может проявляться в виде различных эффектов. Установлено, что под воздействием нетермальной плазмы в водной среде, а также в пробе дозиметра Фрикке наблюдаются

Басырова Дарья Владимировна, н.с.
Харламов Владимир Александрович, с.н.с., к.б.н.
E-mail: kharlamof@gmail.com
Горбатов Сергей Андреевич, н.с., аспирант.
Цыгвинцев Павел Николаевич, в.н.с., к.б.н.
Тихонов Виктор Николаевич, н.с.
Тихонов Александр Викторович, м.н.с.
Иванов Игорь Анатольевич, н.с.
НИЦ «Курчатовский институт» – ВНИИРАЭ.
Россия, 249032, г. Обнинск, Калужская обл., Киевское шоссе, 1, корп. 1.

Статья поступила в редакцию 23.01.2024

После доработки 15.02.2024

Принята к публикации 28.02.2024

Шифр научной специальности: 1.3.2

© Басырова Д. В., Харламов В. А., Горбатов С. А.,
Цыгвинцев П. Н., Тихонов В. Н., Тихонов А. В.,
Иванов И. А., 2024

окислители, определяемые по переходу железа из двухвалентного в трехвалентное [4–7]. В отличие от ионизирующего излучения, аргоновая плазма обеспечивает поток химически активных частиц, которые являются смесью ионов и электронов, а также образующимися под их действием на обрабатываемом субстрате свободными радикалами [8]. Световое излучение, возникающее при образовании аргоновой плазмы, в основном выражено в видимом диапазоне [9] и может нагревать объект воздействия лишь на незначительном расстоянии. Температура потока после образования плазмы также быстро снижается, что обусловлено очень незначительным количеством ионизированных продуктов в общем объеме газа. И основным действием нетермальной аргоновой плазмы на вещество остается окислительное. Это позволяет использовать дозиметр Фрикке для количественной диагностики продуктов нетермальной плазмы, распределяющихся по обрабатываемой плоскости.

Цель данной работы – определить окислительную эффективность источника аргоновой нетермальной плазмы для обработки поверхности.

Материалы и методы

Раствор дозиметра Фрикке (ферросульфатный дозиметр) приготовлен по методике [9]. Приготовленный раствор объемом по 5 мл разлили в цилиндрические емкости (диаметром 27 и высотой 13 мм) и закрепили на диске диаметром 255 мм. Цилиндрические емкости (ячейки) покрывали всю площадь диска. Источник нетермальной аргоновой плазмы располагали по центру обрабатываемой поверхности на расстоянии 5 см (длительность обработки 10 мин., скорость потока аргона – 5 л/мин.) (рис. 1). Диаметр плазменного разряда составлял 2,8 см. Температура потока аргона под источником на расстоянии 5 см составляла около 30 °С.

В эксперименте использовали электродный СВЧ-плазмотрон коаксиальной конфигурации. Основу его составляет отрезок жесткой коаксиальной линии резонансной длины с питанием от прямоугольного волновода. Центральный проводник коаксиала проходит

сквозь волновод посередине его широких стенок перпендикулярно к ним. Один из концов коаксиала замкнут накоротко, второй конец коаксиала разомкнут. По оси центрального проводника с разомкнутого конца выполнены восемь радиальных пропилов резонансной длины, в результате образован восьмигранный разрядник с восемью областями ионизации в кольцевом зазоре с наружным диаметром 28 мм и внутренним 23 мм. Подача рабочего газа в зону разряда осуществляется непосредственно в зазор между внутренним и внешним проводником коаксиала. Источник нетермальной плазмы разработан в НИЦ «Курчатовский институт» – ВНИИРАЭ (Обнинск) [10, 11].



Рис. 1. Обработка нетермальной плазмой поверхности раствора

Оптическую плотность дозиметра Фрикке измеряли при длине волны 304 нм (на спектрофотометре СФ-2000, ЗАО ОКБ Спектр, Санкт Петербург, Россия). Контрольным раствором для измерения служила необработанная проба. Концентрацию трехвалентного железа рассчитывали по методике [1]. Эксперимент выполнен в трех повторностях, в каждом случае для оценки степени окислительного действия продуктов плазмы использовали свежеприготовленный раствор. Обработку экспериментальных данных проводили в программном пакете Statistica 10.

Результаты и обсуждение

Окислительный эффект наблюдали при переходе ионов железа из Fe^{2+} в Fe^{3+} , концентрацию которых впоследствии измеряли спектрофотометрическим путем с использованием закона Бугера-Ламберта-Бера. Определяли, насколько равномерно происходит распределение частиц нетермальной плазмы по исследуемому образцу, а также оценивали интенсивность воздействия частиц нетермальной плазмы на исследуемый образец и визуализировали изменение окислительного эффекта по поверхности образца.

Картирование – это визуальный инструмент, который позволяет построить карту-схему распределения молярной концентрации ионов железа (III) по поверхности образца (рис. 2).

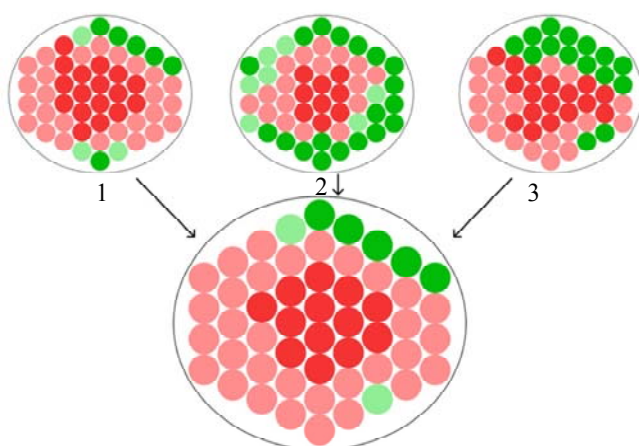


Рис. 2. Схема распределения молярной концентрации ионов железа (III) по поверхности раствора. Примечание: цветом обозначены различные концентрации ионов железа (III) отличающиеся между собой на порядок, темно-красный цвет – 10^{-5} , розовый – 10^{-6} , салатовый – 10^{-7} , зеленый – отсутствие ионов железа (III). На нижней части рисунка приведен усредненный результат по трем повторностям

Результаты исследования показывают, что наиболее выраженный окислительный эффект нетермальной плазмы на обрабатываемую поверхность наблюдался в центре, непосредственно под струей плазмы, составляя пятно воздействия диаметром 11–14 см или 4–5 диаметров плазменного разряда. Молярная концентрация трехвалентного железа в центре диска составляла $7,4 \times 10^{-5}$ моль/л и снижалась по экспоненциальному закону при увеличении горизонтального расстояния от центра (рис. 3).

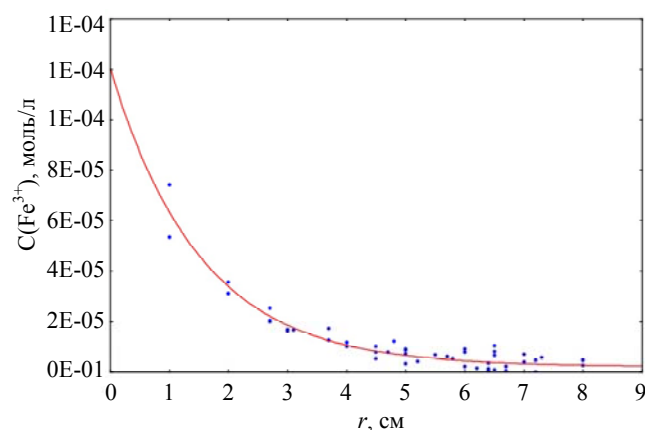


Рис. 3. Усредненная молярная концентрация ($C(Fe^{3+})$) ионов железа (III) в растворе дозиметра Фрикке на разном расстоянии (r) от центра облучения по горизонтали после воздействия нетермальной плазмой

Методом наименьших квадратов была рассчитана функция снижения с использованием Statistica 10 при уровне значимости 95 %. Модель и полученные коэффициенты представлены ниже:

$$Y = (a + (b - a) \cdot \exp(-c \cdot X)) / 1000000 \quad (1)$$

где Y – молярная концентрация ионов Fe (III); X – расстояние от центра, см; a , b , c – коэффициенты функции.

Таблица

Коэффициенты формулы (1), полученные методом максимального правдоподобия

Коэффициенты функции	Оценка	Стандартная ошибка	t -знач.	p -уров.	Нижний доверительный интервал	Верхний доверительный интервал
a	2,1	0,9	2,30	0,026	0,27	3,99
b	120,4	8,8	13,67	0	102,69	138,07
c	0,66	0,05	12,91	0	0,56	0,76

В итоговом виде уравнение принимает вид:

$$Y = (2 + 118 \cdot \exp(-0,66 \cdot X)) / 1000000. \quad (2)$$

Заключение

Термин картирование дозы приведен в ГОСТе ISO 14470-2014, он означает измерение распределения дозы и ее вариальности в материале, облученном при заданных условиях. В данном ГОСТе приведены требования, которые необходимо учитывать для гамма-излучателей, электронно-лучевых и рентгеновских излучателей. Для оценки степени воздействия плазмы, понятие дозы, как энергии, поглощенной веществом, не совсем применимо. Мы предлагаем, как дозовую характеристику плазмы, использовать степень окисления вещества после действия её продуктов. Стандартные методы, позволяющие оценить степень воздействия нетермальной плазмы, отсутствуют, поэтому данная методика является уникальной и новой.

Количество окисленных продуктов в составе обрабатываемого вещества под действием нетермальной плазмы пропорционально количеству поглощенных ионизированных продуктов плазмы. Поэтому выход ионов (моль/л) трехвалентного железа пропорционален степени ионизации плазмы в месте ее контакта с веществом и длительности воздействия.

Предложенный способ позволяет измерить окислительное воздействие продуктов нетермальной плазмы на обрабатываемую поверхность. Полученная функция распределения степени окисления по поверхности позволяет прогнозировать конкретное воздействие

используемого плазмотрона в разных точках облучаемого плоского образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пикаев А. К. Дозиметрия в радиационной химии. – М.: Наука, 1975.
2. Потетня В. И., Корякина Е. В., Трошина М. В., Корякин С. Н. / Известия Высших Учебных Заведений. Ядерная Энергетика. 2021. № 2. С. 106–118. <https://doi.org/10.26583/npe.2021.2.10>
3. Павлов А. Н., Чиж Т. В., Снегирев А. С., Санжарова Н. И., Черняев А. П., Борщезовская П. Ю., Ипатова В. С., Дорн Ю. А. / Радиационная гигиена. 2020. Т. 13. № 4. С. 40–50. <https://doi.org/10.21514/1998-426X-2020-13-4-40-50>
4. Пискарев И. М., Астафьева К. А., Иванова И. П. / Современ. технол. мед. 2018. № 2. С. 90–100. <https://doi.org/10.17691/stm2018.10.2.10>
5. Massima Mouele E. S., Fatoba O. O., Babajide O., Badmus K. O., Petrik L. F. / Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. Vol. 25. № 10. P. 9265–9282. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1392-9>
6. Иванова И. П., Пискарев И. М. / Ученые записки физического факультета Московского университета. 2019. № 3. С. 1930401–1930401.
7. Пискарев И. М. / Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 1. С. 71–75. <https://doi.org/10.1134/S0023119319010169>
8. Bruggeman P. J., Kushner M. J., Locke B. R., Gardeniens J. G., Graham W. G., Graves D. B., Zvereva G. / Plasma sources science and technology. 2016. Vol. 25. № 5. P. 053002. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>
9. Kharlamov V. A., Polyakova I. V., Gorbatov S. A., Medzhidov I. M., Petrukhina D. I., Basyrova D. V., Glushchenko N. V., Ivanov I. A., Tikhonov V. N., Tikhonov A. V. / Instruments and Experimental Techniques. 2022. Vol. 65. № 6. P. 995–999. <https://doi.org/10.1134/S0020441222060057>
10. Tikhonov V., Gorbatov S., Ivanov I., Tikhonov A. / 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). – Tomsk, 2020. P. 596. <https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9242089>
11. Горбатов С. А., Иванов И. А., Тихонов А. В., Тихонов В. Н., Шестериков А. Ю. / Приборы и техника эксперимента. 2021. № 1. С. 155–156. <https://doi.org/10.31857/S0032816221010110>

Method for determining the oxidising efficiency of a non-thermal argon plasma source for surface treatment

D. V. Basyrova, V. A. Kharlamov, S. A. Gorbatov, P. N. Tsygvintsev, V. N. Tikhonov,
A. V. Tikhonov and I. A. Ivanov

Russian Institute of Radiology and Agroecology of National Research Centre «Kurchatov Institute»
Bd. 1, 1 Kievskoe shosse, Obninsk, Kaluga region, 249032, Russia
E-mail: kharlamof@gmail.com

Received 23.01.2024; revised 15.02.2024; accepted 28.02.2024

A method of measuring the oxidative effect of non-thermal plasma products on the treated surface based on the use of a Fricke dosimeter is proposed. Surface treatment was carried out using a source of non-thermal argon microwave plasma of atmospheric pressure. The plasma generator was developed at NRC «Kurchatov Institute» – RIRAE (Obninsk). The most pronounced oxidative effect of non-thermal plasma on the treated surface was observed in the centre, directly under the plasma jet, constituting an impact spot with a diameter of 11–14 cm or 4–5 diameters of the plasma discharge. The molar concentration of trivalent iron in the centre of the disc was 7.4×10^{-5} mol/L and decreased exponentially with increasing horizontal distance from the centre. The surface oxidation degree distribution function obtained in the experiment allows predicting the specific action of the used plasmatron at different points of the treated flat sample.

Keywords: non-thermal atmospheric pressure argon plasma, microwaves, ferrous sulfate dosimeter (Fricke dose meter), oxidative effect.

REFERENCES

1. Pikayev A. K., Dozimetriya v radiatsionnoy khimii, Moscow, Nauka, 1975 [in Russian].
2. Potetnya V. I., Koryakina E. V., Troshina M. V. and Koryakin S. N., Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Yadernaya Energetika, № 2, 106–118 (2021). <https://doi.org/10.26583/npe.2021.2.10> [in Russian].
3. Pavlov A. N., Chizh T. V., Snegirev A. S., Sanzharova N. I., Chernyayev A. P., Borshchegovskaya P. Yu., Ipatova V. S. and Dorn Yu. A., Radiatsionnaya gigiyena. **13** (4), 40–50 (2020). <https://doi.org/10.21514/1998-426X-2020-13-4-40-50> [in Russian].
4. Piskarev I. M., Astaf'yeva K. A. and Ivanova I. P., Sovrem. tekhnol. med., № 2, 90–100 (2018). <https://doi.org/10.17691/stm2018.10.2.10> [in Russian].
5. Massima Mouele E. S., Fatoba O. O., Babajide O., Badmus K. O. and Petrik L. F., Environ. Sci. Pollut. Res. **25** (10), 9265–9282 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1392-9>
6. Ivanova I. P. and Piskarev I. M., Uchenyye zapiski fizicheskogo fakul'teta Moskovskogo universiteta, № 3, 1930401–1930401 (2019) [in Russian].
7. Piskarev I. M., Khimiya vysokikh energiy **53** (1), 71–75 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0023119319010169> [in Russian].
8. Bruggeman P. J., Kushner M. J., Locke B. R., Gardeniers J. G., Graham W. G., Graves D. B. and Zvereva G., Plasma sources science and technology **25** (5), 053002 (2016). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>
9. Kharlamov V. A., Polyakova I. V., Gorbatov S. A., Medzhidov I. M., Petrukhina D. I., Basyrova D. V., Glushchenko N. V., Ivanov I. A., Tikhonov V. N. and Tikhonov A. V., Instruments and Experimental Techniques **65** (6), 995–999 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0020441222060057>
10. Tikhonov V., Gorbatov S., Ivanov I. and Tikhonov A. 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). Tomsk, 2020, pp. 596. <https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9242089>
11. Gorbatov S. A., Ivanov I. A., Tikhonov A. V., Tikhonov V. N. and Shesterikov A. Yu., Pribory i tekhnika eksperimenta, № 1, 155–156 (2021). <https://doi.org/10.31857/S0032816221010110> [in Russian].