

УДК 662.612+543.51

ОТБОР ПРОБ В ПЛАМЕНИ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

А. Н. Хейхерст

Кембриджский университет, факультет химической технологии и биотехнологии, CB2 3RA Кембридж
Великобритания, anh1000@cam.ac.uk

Рассмотрены наиболее существенные случаи искажения состава газа при отборе пробы для масс-спектрометрического анализа: пламя охлаждается, подходя к входному отверстию относительно холодного торца пробоотборника, происходит это в пограничных слоях до того, как проба достигает в горле входного отверстия местной скорости звука; проба охлаждается благодаря тому, что ее скорость становится равной скорости звука; при сверхзвуковом расширении в первой вакуумной камере происходит резкое падение температуры и плотности. Показано, что возмущения во внешнем пограничном слое существенно уменьшаются при использовании более широкого входного отверстия. Однако увеличение диаметра входного отверстия пробоотборника приводит к большей продолжительности сверхзвукового расширения и тем самым к росту вероятности возмущения при отборе пробы внутри зоны расширения. Эти эффекты были продемонстрированы экспериментально при изучении поведения ионов в различных пламенах, в которых охлаждение в пограничном слое достигало 400 К, а общее охлаждение — по меньшей мере, 700 К. Рассмотрено влияние охлаждения пламени при пониженном давлении и изменения в нем отношения удельных теплоемкостей газа на состав пробы. Для компенсации искажения можно ввести поправки, экстраполируя измерения до условий либо бесконечно большого, либо бесконечно малого диаметра отверстия пробоотборника в зависимости от того, возмущается ли образец в пограничном слое или же при сверхзвуковом расширении. Найдена константа скорости одной из реакций, протекающих в процессе сверхзвукового расширения: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{M}$.

Ключевые слова: отбор проб из пламени, масс-спектрометрия, ионы в пламенах, искажение состава пробы и температуры, звуковой зонд.

ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометры отличаются исключительной чувствительностью, они могут обнаруживать единичные молекулы или радикалы. Для их работы необходимы достаточно низкие давления, для того чтобы средняя длина свободного пробега превышала любой внутренний характерный размер спектрометра. Например, средняя длина свободного пробега молекул в воздухе при температуре $T = 300$ К и давлении $p = 10^{-8}$ бар приблизительно равна 7 м. Таким образом, чтобы провести масс-спектрометрический анализ компонентов пламени при $p = 1$ бар, давление нужно уменьшить до 10^{-8} бар и более. Такое громадное понижение достигается за 2–3 стадии откачивания пробы насосом. Нейтральные компоненты пламени должны подвергнуться ионизации

до того, как будут введены в анализатор масс-спектрометра. Обычно это делается так: пучок электронов направляется на молекулярный пучок веществ из пламени, так что молекула или радикал M ионизуются в реакции $\text{M} + e^- \rightarrow \text{M}^+ + 2e^-$. После этого при помощи электрических полей легко направить положительные ионы M^+ либо в магнитный, либо в радиочастотный (квадрупольный) анализатор спектрометра и сфокусировать их. В экспериментах, описываемых в данной статье, рассматривались ионы в пламени, т. е. не требовалось производить ионы. Независимо от того, изучаются ионы или нейтральные вещества, газы в пламени должны расширяться до давления, по меньшей мере, 10^{-8} бар. Обычно это происходит в результате адиабатического расширения газов пламени, после того как они проходят через отверстие малого диаметра и попадают в конусообразно расширяющийся канал, при этом внутри вакуумной камеры образуется молекулярный пучок. Расширение газов сопро-

© Hayhurst A. N., 2012.

Department of Chemical Engineering and Biotechnology, University of Cambridge, Cambridge, CB2 3RA, England.

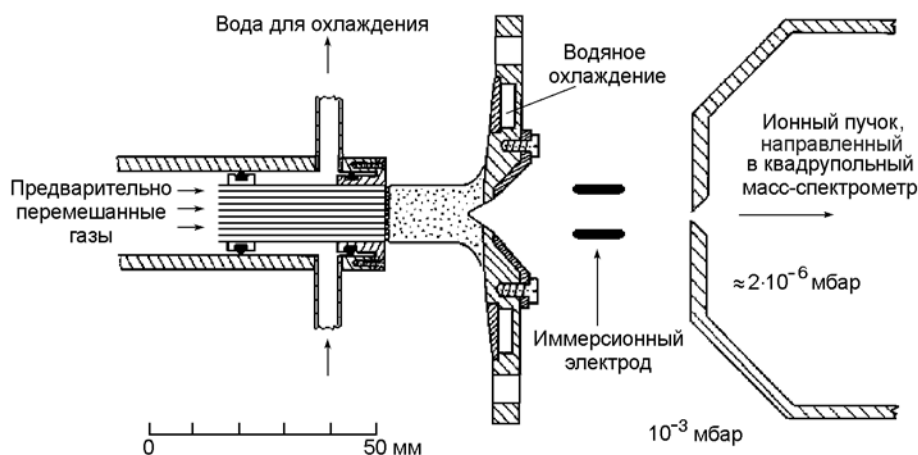


Рис. 1. Установка для реализации плоского пламени при атмосферном давлении над пластиной пробоотборника с водяным охлаждением и металлическим соплом:

ионы выбранного знака фокусируются и направляются во вторую вакуумную камеру с квадрупольным масс-спектрометром, подробнее см. [9, 11]

вождается охлаждением образца. Химическое равновесие в пламени при $p = 1$ атм устанавливается за время, меньшее ≈ 5 мкс. Только реакции, близкие к равновесным, достаточно быстро реагируют на такое быстрое падение температуры, искажая тем самым состав пробы. Детали будут рассмотрены ниже.

Масс-спектрометрия молекулярных пучков из пламени рассматривалась в работах [1, 2]. Превосходное обсуждение некоторых сложностей отбора проб из пламени для масс-спектрометрии дано в [3]. Обзоры проблем отбора проб из пламени для исследования ионов представлены в работах [4, 5]. В данной статье показано, что трудности, возникающие при изучении как ионов, так и нейтральных веществ в пламени с помощью масс-спектрометра, на качественном уровне в значительной степени тождественны.

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 приведена схема типичной установки [6–9] для получения плоского пламени при атмосферном давлении над пластиной для отбора проб, охлаждаемой водой. Полный конус пробоотборника формируется методом гальванопластики из хрома (точка плавления 1860°C) для богатого пламени и из никеля (точка плавления 1455°C) для богатого либо бедного пламени. В работе [10] богатые смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ (или N_2) пропускались по 150 трубочкам шприцев для под-

кожных инъекций, выполненных из нержавеющей стали (внутренний диаметр 0.6 мм, наружный — 0.8 мм) и скрепленных эпоксидной смолой в плотную обойму. В табл. 1 представлены составы изученных горизонтальных пламен и их температуры на расстояниях 3 и 20 мм от верха зоны реакции, которая находилась на $1.0 \div 1.5$ мм выше плоской поверхности горелки. Горячие газы из разных участков зоны реакции смешивались в струю цилиндрической формы (диаметром ≈ 14 мм), где, за исключением краев, наблюдался ламинарный поток на протяжении, по меньшей мере, 25 мм. Скорость горящего газа варьировалась от ≈ 30 м/с в самом горячем участке пламени до ≈ 10 м/с в самом холодном.

Пламя находилось над охлаждаемой вертикальной пластиной пробоотборника (см. рис. 1). Внутренний угол конуса пробоотборника 60° , толщина его стенок ≈ 0.08 мм. Важно отметить, что для отбора проб имелось очень много пластин с диаметром входного отверстия в диапазоне $0.05 \div 0.22$ мм. Вначале отверстие имело острые кромки, так что толщина стенки зонда практически равнялась нулю, но при продолжительном использовании происходило некоторое округление краев. Сопла пробоотборника и поддерживающие их пластины имели заземление, но электрический потенциал горелки мог варьироваться. В данной работе горелка была заземлена. В зависимости от толщины стенок температура на конце конуса пробоотборника составляла ≈ 1400 К (темпера-

Таблица 1
Характеристики изучаемых пламен

Номер пламени	Молярная доля в несгоревшем газе				T, К, на расстоянии		Молярная доля H ₂ O
	H ₂	O ₂	N ₂	Ar	3 мм	20 мм	
1	2.74	1.0	2.95	—	2 250	2 400	0.176
1a	2.74		—	4.69	2 220	2 400	0.134
2	3.18		4.07	—	1 923	2 080	0.275
2a	3.18		—	6.49	1 904	2 080	0.206
3	3.09		4.74	—	1 874	1 980	0.255
3a	3.09		—	7.53	1 841	1 980	0.188
4	3.12		5.77	—	1 798	1 820	0.224
4a	3.12		—	9.17	1 767	1 820	0.151

тура красного каления) при температуре пламени 2 400 К. Небольшая доля газа с оси пламени (расход газа $0.1 \div 2.0$ мл/с при стандартной температуре и обычном давлении в зависимости от типа пламени и диаметра отверстия) проходила через входное отверстие и расширялась в сверхзвуковой струе в первой вакуумной камере, откачанной до давления $\approx 10^{-3}$ мбар. Очень высокое отношение давлений $\approx 10^6$ на входе и выходе сопла означало, что скорость в самой узкой части зонда (горле) звуковая для данных условий. Внутри конуса поток является сверхзвуковым [11] до тех пор, пока через $\approx 0.1 \div 1.5$ мкс (когда газ уже пройдет расстояние, равное примерно 6 диаметрам отверстия сопла) поток сплошной среды не превратится в бесстолкновительный. Таким образом, число Кнудсена (отношение средней длины свободного пробега молекул к характерному диаметру трубки) возрастает от $10^{-2} \div 10^{-3}$ в горле до значения выше 3 на выходе из хромированного сопла.

В первой вакуумной камере (см. рис. 1) на электрод (его размер и форма подобны обручальному кольцу) подавалось напряжение около -15 В для изучения положительных ионов. Следовательно, любые отрицательные ионы и свободные электроны из пламени задерживались. Многие положительные ионы и некоторые нейтральные частицы поступали во вторую камеру, на стенки которой подавалось напряжение -300 В. Такая схема означала, что кольцо действовало как фокусирующая линза, с тем чтобы обеспечить небольшой поток поло-

жительных ионов во вторую камеру, откачиваемую до давления $\approx 2 \cdot 10^{-6}$ мбар. Затем пучок положительных ионов сдвигался и направлялся на квадрупольный масс-спектрометр, при этом измерялось относительное содержание каждого иона [6–9]. Отрицательные ионы можно было изучать, изменяя знаки ускоряющих потенциалов; при помощи доступных методик калибровки можно измерить абсолютную концентрацию ионов [8, 12]. Важно отметить, что пластину для пробоотбора можно легко заменить другой с иным диаметром входного отверстия. Для этого во второй камере поддерживался вакуум с помощью клапана [6, 7], перекрывающего вход в нее, а в первую камеру подавался воздух под давлением 1 атм. В работе [13] для смены отверстий пробоотборника использовалась другая схема.

В пламя добавлялись следовые количества металлов путем распыления водного раствора соли в газе, подаваемом на горелку [12]. Обычно в результате распыления 0.1 М раствора NaCl общая молярная доля всех веществ, содержащих Na, составляла в пламени $\approx 10^{-6}$. Основным положительным ионом был Na⁺, при этом присутствовало некоторое количество Na⁺·H₂O и следы более высоких гидратов. За образование ионов Na⁺ отвечает термическая ионизация атомов Na [14], но некоторые из них образуются в реакции с ионом пламени: H₃O⁺: H₃O⁺ + Na → Na⁺·H₂O + H [15]. Даже в этом случае отношение измеренных концентраций (см. ниже) [Na⁺·H₂O]/[Na⁺] может достигать значения 0.05 [10], что больше, чем ожидаемое при $T > 1800$ К (см. табл. 1) и молярных долях H₂O, указанных в табл. 1. Мы полагаем, что гидраты ионов образуются во время чрезмерного охлаждения газов пламени во время отбора проб.

ОТБОР ПРОБ

На рис. 2 показаны два конуса-пробоотборника (обратите внимание на малую длину канала входа) и упрощенная схема линий тока газа около этих сопел. Линии тока на рис. 2 получены в предположении, что вплоть до горла сопла поток является потенциальным [16]. Это оправданно, поскольку у горла число Рейнольдса составляет ≈ 200 для отверстия диаметром 0.2 мм [9], так что влиянием вязкости можно пренебречь. Среди линий тока всегда имеется разделительная линия, которая отделяет газ, поступающий в первую вакуумную

камеру (т. е. пробу), от газа, который туда не поступает. У горла поток газа неизбежно запирается, так что на входе в горло число Маха равно единице. Если предположить, что поток является адиабатическим, то давление p , плотность ρ и температура T пробы газа (по предположению, идеального) соотносятся со своими начальными значениями p_{bg} , ρ_{bg} и T_{bg} в сгоревшем газе пламени согласно формулам [11]

$$\frac{p}{p_{bg}} = \left(\frac{\rho}{\rho_{bg}} \right)^\gamma = \left(\frac{T}{T_{bg}} \right)^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad (1)$$

$$T_{bg}/T = 1 + (\gamma - 1)M^2/2, \quad (2)$$

где M — число Маха, т. е. отношение скорости газа к местной скорости звука, задаваемой выражением $(\gamma R_u T/M_w)^{1/2}$. Здесь γ — отношение удельных теплоемкостей газа со средней молекулярной массой M_w , R_u — универсальная газовая постоянная. Соотношения (1) и (2) применимы, в частности, и к сверхзвуковому потоку внутри канала расширения конуса пробоотборника. У горла сопла $M = 1$, поэтому температура там

$$T_{throat} = 2T_{bg}/(1 + \gamma). \quad (3)$$

Это означает, что проба испытывает газодинамическое охлаждение

$$T_{bg} - T_{throat} = T_{bg}(\gamma - 1)/(\gamma + 1), \quad (4)$$

вызванное исключительно ускорением пробы до числа $M = 1$. Этим же ускорением обусловлено уменьшение отношения $[H_2O]_{throat}/[H_2O]_{bg}$. Изменение обеих величин приведено в табл. 2.

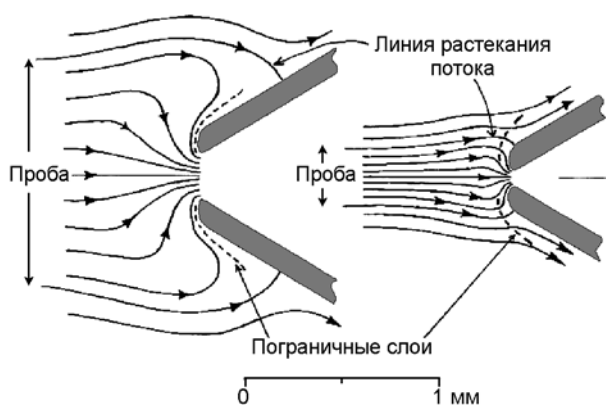


Рис. 2. Линии тока при отборе пробы через большое (слева) и малое (справа) входное отверстие

Таблица 2
Газодинамическое охлаждение
изучаемых пламен (см. табл. 1)

Номер пламени	$T_{bg} - T_{throat}$, К		$\frac{[H_2O]_{throat}}{[H_2O]_{bg}}$
	3 мм	20 мм	
1	97	104	0.58
1a	290	314	0.55
2	174	190	0.56
2a	282	309	0.54
3	211	223	0.56
3a	306	329	0.53
4	213	216	0.55
4a	314	324	0.52

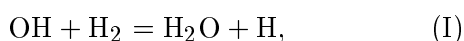
Конечно, проба охлаждается и из-за переноса тепла к более холодному торцу сопла по сравнению с набегающим потоком газа. Как видно из табл. 2, даже если не принимать во внимание эти дополнительные потери тепла, концентрации уменьшаются почти наполовину при движении пробы к горлу. Охлаждение увеличивается, если разбавителем в пламени вместо азота является аргон, имеющий более высокое значение γ . Тем не менее эти неизбежные охлаждения находятся в диапазоне от 100 К минимум до 300 К.

Линии тока на рис. 2 показывают, что на оси симметрии газ просто ускоряется до $M = 1$ в горле. Однако газ пробы, первоначально не находящийся на оси, сначала удаляется от оси, а затем возвращается в приосевую область, при этом некоторое количество газа движется очень близко к металлическому конусу. Это означает, что газ, проходящий через горло, разное время находится в пламени, разброс времен ≈ 20 мкс [16]. Это придает неопределенность «возрасту» пробы. Кроме того, на стороне высокого давления сопла пробоотборника имеются пограничные слои, покрывающие его поверхность. Они в определенной степени «засасываются» в первую вакуумную камеру. Этот эффект заметнее проявляется при большем отверстии входа, причем в этом случае пограничный слой тоньше и, следовательно, близость холодной металлической поверхности оказывает воздействие на меньшую часть пробы. На рис. 2 показаны приближенные положения пограничных слоев, ил-

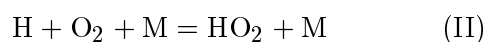
люстрирующие, что охлаждение образца в пограничном слое (т. е. в добавление к газодинамическому охлаждению) сильнее при меньшем входном отверстии. Видно, что большая часть пробы, входящей в малое отверстие, испытывает воздействие пограничного слоя, так что потери тепла в сопле пробоотборника больше при меньшем диаметре отверстия [17]. Конечно, большее отверстие пробоотборника ведет к тому, что последующее сверхзвуковое расширение длится намного дольше, вплоть до прекращения столкновений внутри хромированного сопла. Это означает, что охлаждение пробы во внешнем пограничном слое и охлаждение при расширении в условиях, близких к адиабатическим, противоположным образом зависят от диаметра отверстия.

Рассчитать представленные на рис. 2 линии тока и влияние пограничного слоя сложно. Это касается и расчета охлаждения в пограничных слоях. Тем не менее такие попытки были предприняты [17, 18]. Результаты [17] подтвердили, что охлаждение во внешнем пограничном слое сильнее при меньшем входном отверстии. При малом диаметре отверстия (0.085 мм) полученная в [17] оценка среднего времени пребывания во внешнем пограничном слое (≈ 0.4 мкс) соответствовала измерениям [9]. При большем отверстии пробоотборника время пребывания короче, и наоборот.

Тот факт, что времена пребывания в сверхзвуковом расширении и во внешнем пограничном слое одного порядка, ведет к явному выводу: химическая реакция в пламени с константой времени менее 1 мкс находится в равновесии в сгоревшем газе и, в принципе, является достаточно быстрой для того, чтобы состояние газа в период охлаждения сдвинулось либо во время прохождения через пограничный слой, если входное отверстие мало, либо во время сверхзвукового расширения, если отверстие велико. При падении температуры равновесие сдвигается в экзотермическом направлении с последующим изменением состава пробы. С другой стороны, любое химическое равновесие с константой времени, превышающей 5 мкс, вероятно, не является равновесием в пламени и будет слишком медленным, чтобы реагировать на быстро уменьшающуюся температуру во время молекулярно-пучкового отбора проб (см. рис. 1, 2). Пример, который рассматривался ранее [19], — это равновесие:



при этом экзотермический тепловой эффект равен ≈ 63 кДж/моль. Это означает, что его константа равновесия увеличивается в 3.5 раза при охлаждении пробы пламени от 2000 до 1500 К. Конечно, при более высоком экзотермическом эффекте сдвиг был бы больше. Таким образом, равновесие, подобное (I), продолжает приспосабливаться к температурам, понижающимся при отборе пробы, но этот процесс останавливается, когда постоянная времени становится больше, чем время, остающееся до момента прекращения столкновения молекул. Что касается реакции (I), ее постоянная времени [19] при $T = 2000$ К и $p = 1$ атм равна ≈ 0.13 мкс, так что при отборе пробы из такого пламени при $p = 1$ атм реакция (I) будет несколько сдвигаться с образованием атомов Н за счет радикалов ОН. Что же происходит с пламенем, горящим при $p < 1$ атм? Уменьшение давления, к примеру, до 0.04 атм не воздействует на внешнее поле течения [16] между горелкой и соплом пробоотборника, поскольку эффектами вязкости можно пренебречь. Однако в отсутствие всасывания толщина пограничного слоя обратно пропорциональна корню квадратному из величины давления, поэтому можно ожидать увеличения времени пребывания до ≈ 1 мкс, имея в виду, что только часть пробы проходит через пограничный слой. Конечно, время пребывания при сверхзвуковом расширении до прекращения столкновений значительно сокращается, когда пламя горит при более низком давлении. Следовательно, в пламени при $T = 2000$ К и $p = 0.04$ атм постоянная времени (I) составляет $0.13 \cdot 25 \approx 3.3$ мкс, что значительно больше, чем новое время пребывания в пограничном слое и при сверхзвуковом расширении. Таким образом, при отборе проб не следует ожидать в реакции (I) возмущения пламени при $T = 2000$ К и $p = 0.04$ атм. Беспокойство могут вызывать только экзотермические реакции с достаточно низкими энергиями активации и большим эффектом экзотермичности. Пример такого рода — реакция



с большой постоянной времени [20], которая изменяется с давлением. В богатом кислородом пламени при $T = 2000$ К и $p = 0.04$ атм постоянная времени идущей в прямом направлении в реакции (II) менее 1 мкс. Это достаточно низкое значение для того, чтобы реакция (II)

сдвинулась в сторону образования аномально большого количества радикалов HO_2 , даже при сверхзвуковом расширении из пламени, горящего при давлении, например, 0,04 атм.

Имеются и другие проблемы отбора пробы из пламени в вакуумную камеру. Например, фоновое давление в первой камере (см. рис. 1) линейно изменяется в зависимости от площади отверстия зонда [21] и обычно составляет $0,17 \text{ Н/м}^2$ для сопла диаметром 0,14 мм. Это значение достаточно большое, и в результате происходит некоторое ослабление (за счет рассеяния) ионного пучка за время, когда он пересекает первую камеру. Поскольку различные вещества имеют различное поперечное сечение рассеяния [21], были внесены соответствующие поправки (см. ниже). Другая характерная черта (особенно это касается пламени $\text{H}_2 + \text{O}_2$) состоит в том, что торец сопла пробоотборника намного горячее при отборе пробы из зоны реакции, чем при отборе в сгоревшем газе. Как показали визуальные наблюдения, превышение может составлять $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Это означает, что охлаждение в пограничном слое будет минимальным при отборе пробы вблизи зоны реакции. Эти эффекты можно отнести на счет радикалов пламени, H , OH и O , которые рекомбинируют на конусе пробоотборника, тем самым, естественно, вызывая возмущение состава пламени при отборе пробы. Еще одна проблема при отборе пробы состоит в полях течения, изображенных на рис. 2: похоже, что эффект «всасывания» пламени требует сдвига точки отбора пробы немного вверх по течению [3, 22, 23]. Это является причиной трудностей, возникающих при сопоставлении результатов вычислений и измерений профилей концентрации по всему пламени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Заряженные частицы в пламенах $\text{H}_2 + \text{O}_2$ (см. табл. 1) представляли собой ионы H_3O^+ , его гидраты и свободные электроны, молярные доли которых не превосходили 10^{-8} . При добавлении в следовых количествах щелочного металла, например, Na (путем распыления водного раствора NaCl) обнаружены положительные ионы Na^+ , а также его гидраты [10]. Были измерены концентрации ионов $[\text{Na}^+]$ и $[\text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}]$ по всему пламени, при этом наибольший интерес представляло отношение $R = [\text{Na}^+]/[\text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}]$, значения которого были

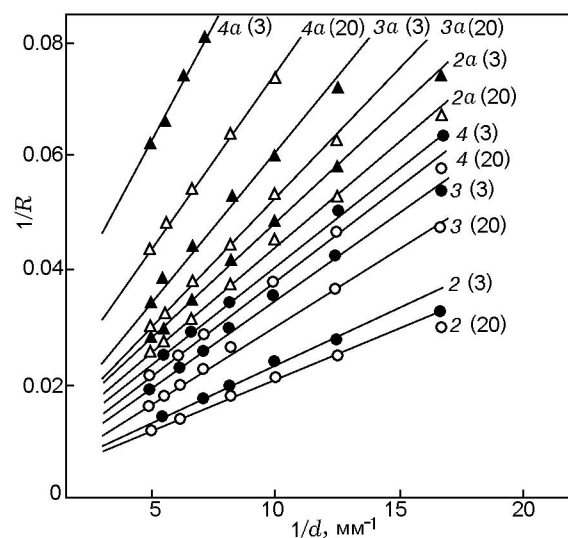


Рис. 3. Зависимости отношения $1/R$ от обратной величины диаметра сопла пробоотборника:

обозначения пламен соответствуют табл. 1; в скобках для каждого пламени указаны расстояния (3 или 20 мм) вниз по потоку от зоны реакции в каждом пламени; использовались хромированные сопла пробоотборника [10]

скорректированы путем учета различного рассеяния этих ионов в первой вакуумной камере [21]. Результаты измерения отношения $1/R = [\text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}]/[\text{Na}^+]$ на расстоянии 3 и 20 мм вниз по потоку от зоны реакции каждого пламени приведены на рис. 3. Использовались пробоотборники с разными диаметрами входного отверстия. Ясно, что данные эксперимента могут быть описаны прямыми линиями, кроме, возможно, измерений, выполненных при самых малых диаметрах отверстия пробоотборников в более горячих пламенах. Значения отношения $[\text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}]/[\text{Na}^+]$, измеренные на расстоянии 3 мм ниже зоны реакции, всегда выше, чем на расстоянии 20 мм. Вероятно, это является отражением того, что температура на расстоянии 3 мм от зоны реакции ниже, чем на расстоянии 20 мм (см. табл. 1). Поскольку, согласно рис. 3, большее количество гидратов обнаруживается при малых отверстиях пробоотборника, вполне вероятно, что во внешнем пограничном слое образуются некоторые моногидраты, но это несущественно при сверхзвуковом расширении. В этом случае можно ожидать, что возмущение при отборе проб будет наименьшим при самом большом отверстии пробоотборника. Линейные части рис. 3 соответствующим образом были экстраполированы до

бесконечно большого размера отверстия пробоотборника, когда отсутствуют эффекты пограничного слоя и на пробы влияют только давление, плотность и температура при ускорении до числа $M=1$ у горла сопла пробоотборника. В этом случае предполагается, что ионные отношения, полученные путем вышеописанной экстраполяции, относятся к ситуации, когда температура равна $2T_{bg}/(1+\gamma)$ при отборе пробы из пламени с температурой T_{bg} .

Чтобы проверить гипотезу о равновесии в реакции $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, которое «замораживается» у горла конуса пробоотборника, была рассчитана ее константа равновесия $K = (1/R)[\text{H}_2\text{O}]_{throat}$ по значениям $1/R$, экстраполированным на рис. 3, и значениям $[\text{H}_2\text{O}]_{throat}$, выведенным из данных в табл. 2. Полученные константы представлены в логарифмическом масштабе на рис. 4 для нескольких положительных ионов. Видно, что доминирует ион CaOH^+ [10]. В рис. 4 включены некоторые результаты, полученные при использовании пробоотборников с соплами, изготовленными из никеля, но они не обозначены отдельно на рисунке. Данные для каждого иона на рис. 4 описываются прямыми линиями, наклон линии определяется энтальпией ΔH^0 для иона моногидрата, а точка пересечения с осью абсцисс — молярной энтропией ΔS^0 . Значения этих величин приведены в табл. 3 при средней температуре 1600 К вместе с данными [6, 24] (скоррек-

тированными до абсолютного нуля). На рис. 4 нанесены также результаты работ [25, 26], в которых ΔH^0 и ΔS^0 соответствуют температуре 298 К. Значения из настоящей работы и работ [25, 26] получены из анализа измерений в рамках второго закона термодинамики при нескольких температурах, значения в работах [6, 24] — из анализа одного измерения K в рамках третьего закона термодинамики при конкретной температуре.

Погрешность значений ΔH^0 из данного исследования равна ± 18 кДж·моль⁻¹. Следует помнить, что в табл. 3 представлены значения ΔH^0 , ΔS^0 при температурах, отличающихся в разных работах. Таким образом, сравнивая данную работу с исследованием [25, 26], мы можем использовать $\Delta H_{1600}^0 - \Delta H_{298}^0 \approx -10$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta S_{1600}^0 - \Delta S_{298}^0 \approx -5$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Это значит, что ΔS^0 , измеренные в данной работе, имеют правильный порядок величин. Значения ΔS^0 при определенной температуре не должны сильно варьировать от одного иона к другому; здесь мы имеем погрешность ± 10 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, но все значения расположены между 90 и 100 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Таким образом, вышеупомянутое основное предположение о том, что моногидратация различных положительных ионов «замораживается» при равновесии в горле и не происходит далее в сверхзвуковом расширении, подтверждается.

Этот вывод означает, что константа времени для реакции гидратации иона I^+

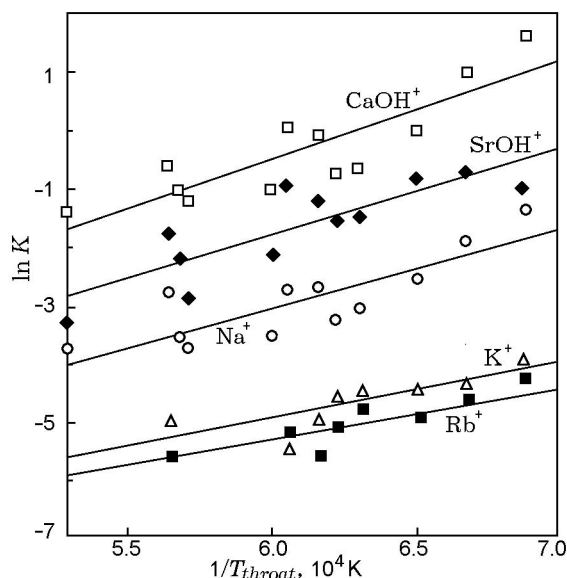
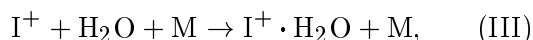


Рис. 4. Зависимость $\ln K$ от $1/T_{throat}$ для проверки уравнения Вант Гоффа

Таблица 3
Значения ΔH^0 и ΔS^0
для моногидратации положительного иона I^+
по реакции $\text{I}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{I}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ион	$-\Delta H^0$, кДж·моль ⁻¹				$-\Delta S^0$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	
	данная работа	[6]	[24]	[25, 26]	данная работа	[25, 26]
Na ⁺	111	117	119	100	92	92
K ⁺	81	73	73	71	89	83
Rb ⁺	67	—	59	67	84	88
CaOH ⁺	144	—	—	—	90	—
SrOH ⁺	125	—	—	—	90	—
NO ⁺	95	—	—	77	100	96



где M — любая молекула, равна ≈ 0.2 мкс в пламени. Следовательно, $1/\{k \times 0.2 \times (3.7 \cdot 10^{18})^2\} \approx 2 \cdot 10^{-7}$ с или $k \approx 7 \cdot 10^{-31}$ молекула $^{-2} \cdot \text{мл}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 2000$ К. Здесь k — константа скорости тримолекулярной реакции гидратации положительного иона, 0.2 — молярная доля H_2O , а общая концентрация молекул в пламени при $p = 1$ атм и $T = 2000$ К составляет $3.7 \cdot 10^{18}$ молекула/мл. Такое значение k , определенное для температуры 1600 К, вполне приемлемо, так как имеет правильный порядок величины. Причина того, что тримолекулярная реакция гидратации положительного иона маловероятна при сверхзвуковом расширении, состоит в том, что скорость его образования зависит от квадрата общей концентрации частиц, которая, конечно, быстро падает внутри канала расширения.

Величины ΔH^0 и ΔS^0 (см. табл. 3) позволяют найти связь между константой равновесия (как показано на рис. 4) и температурой. Это означает, что ионные соотношения R , как показано на рис. 3 для Na^+ и в реальных ситуациях отбора проб, могут быть использованы для оценки температуры в горле сопла пробоотборника с отверстием диаметром d . Предположим, что при отборе пробы в определенном пламени температура газа, поступающего в сопло пробоотборника диаметром d , равна T_d . Если через T_∞ обозначить температуру при отборе пробы в той же точке того же пламени для отверстия бесконечно большого диаметра, то уравнение Вант Гоффа дает соотношение

$$\ln \frac{K(T_\infty)}{K(T)} = -\frac{\Delta H^0}{R_u} \left(\frac{1}{T_\infty} - \frac{1}{T} \right).$$

Отношение константы равновесия при температурах T_∞ и T_d известно из соотношения

$$\frac{K(T_\infty)}{K(T_d)} = \frac{R(T_d)}{R(T_\infty)} \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}})_d}{(p_{\text{H}_2\text{O}})_\infty}.$$

Здесь $(p_{\text{H}_2\text{O}})_d$ и $(p_{\text{H}_2\text{O}})_\infty$ — парциальное давление H_2O в горле сопла соответственно конечного и бесконечно большого диаметров. Соотношение этих парциальных давлений характеризуется значением T_d , которое можно получить, зная ионные отношения $R(T_d)$ и $R(T_\infty)$ и решив вышеприведенные уравнения.

На рис. 5 показана зависимость среднего охлаждения пробы в пограничном слое $T_\infty - T_d$

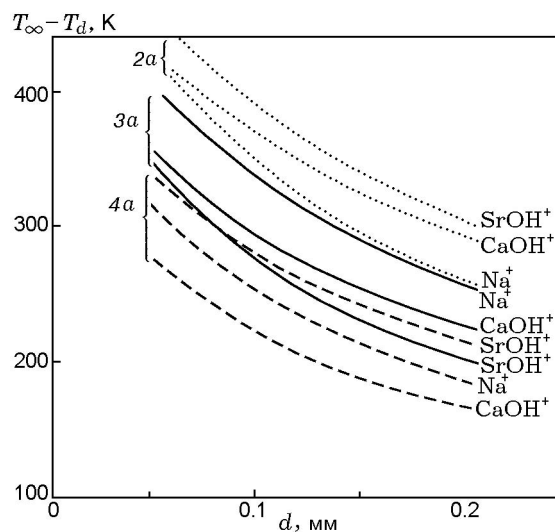


Рис. 5. Зависимости $T_\infty - T_d$ от диаметра сопла пробоотборника, показывающие среднее охлаждение пробы только в пограничном слое (без учета газодинамического охлаждения):

данные соответствуют расстоянию 20 мм вниз по потоку от зоны реакции исследованных пламен; аргон применялся как разбавитель, использовались хромированные сопла пробоотборников [10]

от диаметра сопла пробоотборника для трех пламен, в каждом из которых аргон применялся как разбавитель. Необходимо подчеркнуть, что приведенные на рисунке охлаждения не включают в себя газодинамическое охлаждение, о котором говорилось выше, поэтому реальное охлаждение — это сумма того и другого, следовательно, оно может достигать более чем до 700 К для меньшего отверстия пробоотборника и более горячего пламени. На рис. 5 экспериментальные точки опущены, но они редко отклоняются от линий более чем на 40 К. Систематических различий в измеренной температуре $T_\infty - T_d$ от иона к иону не наблюдается. Это согласие подтверждает вышеприведенное предположение, что реакция моногидратации всех исследованных положительных ионов замораживается в горле сопла одного из пробоотборников. Таким образом, закономерно рассматривать средний график для каждого из трех пламен на рис. 5. Падение охлаждения в пограничном слое с увеличением диаметра входного отверстия пробоотборника происходит точно так, как и ожидалось [17]. Графики на рис. 5 показывают, что охлаждение в качественном отношении практически аналогично ранее рассчитанному [17].

Как видно из рис. 3, общее охлаждение в пламени, разбавленном аргоном, превосходит охлаждение пламени, в котором в качестве разбавителя используется азот. Для этих систем пробоотбора установлено, что толщина пограничного слоя пропорциональна квадратному корню из кинематической вязкости газа [16]. Однако кинематическая вязкость азота только на $\approx 7\%$ больше, чем у аргона, а его теплопроводность при комнатной температуре на 30% выше, чем у аргона. В условиях, когда азот и аргон взаимно заменялись, в скорости сгоревшего газа изменений не было; по-видимому, такие пламена, как 2 и 2а (см. табл. 1), охлаждаются одинаково в пограничном слое. Поэтому графики на рис. 5, показывающие охлаждение в пограничном слое, в целом применимы к соответствующим пламенам, разбавленным азотом. Однако, как видно из табл. 2, пламя, разбавленное аргоном, подвергается большему газодинамическому охлаждению, чем пламя, где газом-разбавителем является азот, из-за чувствительности уравнений (1)–(4) к γ .

Гидратация иона H_3O^+ в пламени более сложная, чем гидратация ионов из табл. 3. На рис. 6 приведены зависимости отношения величин $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_3\text{O}^+]$, измеренных вблизи зоны реакции в четырех пламенах, от диаметра отверстия хромированного сопла пробоотборника. Кривая 3, типичная для всякого пламени, разбавленного азотом, не имеет локального минимума, а, напротив, показывает постепенное падение с увеличением d . Эта ситуация подобна представленной на рис. 3, а также ситуациям для всякого иона из табл. 3, когда единственное возмущение при отборе пробы в пламени вызвано охлаждением во внешнем пограничном слое. Однако зависимости для пламен, разбавленных аргоном, характеризуются наличием минимума, поэтому возмущение сильнее при большем входном отверстии и, следовательно, доминирует возмущение при сверхзвуковом расширении. В таком случае измерения с помощью пробоотборников с большим отверстием должны экстраполироваться на полученные при бесконечно малом размере отверстия, чтобы иметь информацию об условиях в области горла сопла. Это свидетельствует о том, что значение $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_3\text{O}^+]$ для равновесного состояния в области горла сопла пробоотборника, когда отсутствуют возмущения, обусловленные пограничным слоем либо сверх-

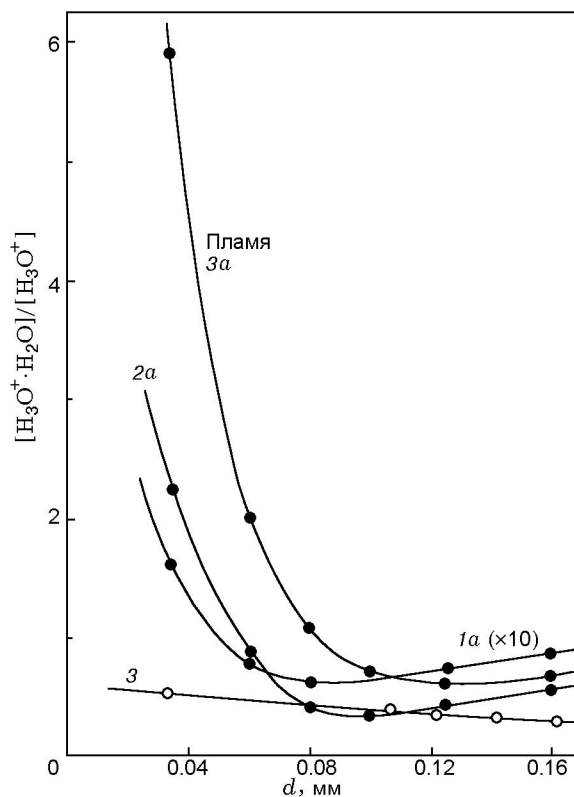


Рис. 6. Зависимость отношения концентраций $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_3\text{O}^+]$, измеренных в зоне реакции различных пламен, от диаметра отверстия хромированного сопла пробоотборника:

отношение для пламени 1а (см. табл. 1) увеличено в 10 раз для большей ясности [10]

звуковым расширением, находится ниже минимума для конкретного пламени на рис. 6. Конечно, гидратация при сверхзвуковом расширении заметна при разбавлении смеси аргоном, но не азотом, поскольку в этом случае значение отношения теплоемкостей γ больше. Интересно, что увеличение γ приводит к более медленному расширению внутри сопла пробоотборника, так что время пребывания там больше до того момента, когда столкновения прекратятся и поток станет молекулярным. Ион Li^+ ведет себя как H_3O^+ [10] в том, что минимумы на зависимостях на рис. 6 получены для пламен, разбавленных аргоном. Конечно, H_3O^+ и Li^+ имеют самые большие значения ΔH^0 [27, 28] для их моногидратации. Константа скорости реакции (III) больше для Li^+ и H_3O^+ , чем для других щелочных металлов, что позволяет этим двум ионам гидратировать при низких температурах и давлениях далеко в области сверхзвукового расширения. Такая ситуа-

ция контрастирует с ситуацией богатого топливом пламени $C_2H_2 + O_2$, не образующего сажу, где в качестве разбавителя используется CO_2 . В этом случае сгоревший газ имеет относительно низкое значение γ [27]. Возможность варьировать γ путем изменения газоразбавителя от Ar к N_2 и к CO_2 является важным обстоятельством.

Отметим, что такие измерения, как на рис. 6, интерпретировались путем сопоставления измеренных и вычисленных возмущений [11] в сверхзвуковом расширении; получено, что константа скорости для H_3O^+ , испытывающего гидратацию при сверхзвуковом расширении путем реакции (III), составляет $\approx 7 \cdot 10^{-28}$ молекула $^{-2} \cdot мл^2 \cdot с^{-1}$ при температуре 300 К и $\approx 1 \cdot 10^{-30}$ молекула $^{-2} \cdot мл^2 \cdot с^{-1}$ при температуре 2000 К [28]. Это немного больше константы, которая очень приблизительно оценивалась выше для моногидратации Na^+ . Такая же методика использовалась в [9] для измерения константы скорости реакции $H + X^- \rightarrow HX + e^-$, протекающей во время сверхзвукового расширения, где X — это Cl , Br или I . Эта реакция отвечает за то, что в соответствующих пробах количество обнаруживаемых ионов галлоидов меньше ожидаемого.

Ясно, что эти очень существенные возмущения при отборе проб не мешали термодинамическому исследованию таких ионных частиц в пламенах, как $Li^+ \cdot CO$ [27], $Li^+ \cdot (H_2O)_2$ [27] и $NH_4^+ \cdot H_2O$ [29], и измерению сродства протона для NH_3 [29], CO и CO_2 [28]. В каждом случае химическая реакция находилась в состоянии равновесия в пламени и подвергалась возмущению. Экстраполируя результаты наблюдения до бесконечно большого диаметра отверстия пробоотборника, можно учесть эффекты пограничного слоя и исключить их. В случае, когда проба испытывала возмущения только при сверхзвуковом расширении, экстраполяция результатов наблюдений до бесконечно малого диаметра входного отверстия дает информацию о ситуации, когда проба подвергается возмущению только за счет ускорения до числа $M = 1$ у горла сопла. Помимо этого, получено много кинетической информации для реакций, происходящих при сверхзвуковом расширении, т. е. в случае, когда входное отверстие относительно большое или велико значение γ .

Что касается общей проблемы отбора проб в пламени, очень важно проводить измерения,

используя пробоотборники с соплами разных диаметров. Если размер входного отверстия не влияет на измерение, возмущений при отборе проб не будет и, вероятнее всего, измерение пройдет при невозмущенной температуре пламени, примерно на расстоянии пяти диаметров отверстия [16] вверх по потоку от торца пробоотборника. Если измерение, например, соотношения концентраций зависит от размера отверстия в конусе пробоотборника, то можно будет определить, произошел ли сдвиг быстро экзотермического равновесия во время отбора пробы. Далее, можно установить, где происходит возмущение: во внешнем пограничном слое или в области сверхзвукового расширения. Такая информация позволяет экстраполировать измерения и получать результаты для пробоотборника с бесконечно малым либо бесконечно большим размером отверстия и тем самым делать поправки на возмущения при отборе проб. В этом случае скорректированные измерения будут относиться к условиям у горла сопла пробоотборника, где температура, давление и плотность существенно ниже, чем в пламени. Ясно, что проверкой того, подверглась ли проба возмущению, будут измерения с использованием пробоотборников с различными диаметрами входного отверстия.

ВЫВОДЫ

Существует много возможностей искажения состава газа в пробе, отбираемой из пламени и передаваемой в масс-спектрометр для анализа. В данной работе внимание в основном было сконцентрировано на возмущениях, вызываемых охлаждением пробы: (i) в пограничном слое на стороне высокого давления сопла пробоотборника, (ii) при ускорении до скорости звука у горла входного отверстия, (iii) во время сверхзвукового расширения при входе в первую вакуумную камеру спектрометра. Чтобы реагировать на эти падения температуры, экзотермическая реакция должна иметь постоянную времени, равную или меньшую 1 мкс для условий пламени, и находиться в пламени в состоянии равновесия. Показано, что охлаждение во внешнем пограничном слое сильнее при малом входном отверстии пробоотборника. Это контрастирует с охлаждением в сверхзвуковом расширении, которое сильнее выражено при большем отверстии пробоотборника. Охлаждение, сопровождающее ускорение пробы до числа Маха, равного единице у горла сопла

ла, происходит неизбежно и не зависит от диаметра входного отверстия. Чтобы проверить, было ли искажено измерение таким охлаждением, эксперимент следует проводить с разными диаметрами отверстия пробоотборника. Если смена диаметра не влияет на результаты, измерение можно считать истинным; в противном случае проба подверглась возмущению. Если возмущение больше выражено при малом входном отверстии пробоотборника, то экзотермическое химическое равновесие сместилось и исказило состав внутри теплового пограничного слоя на внешней поверхности сопла пробоотборника. Если возмущение сильнее проявилось при большем отверстии, проба подверглась возмущению химической реакцией, проходящей при сверхзвуковом расширении в первой вакуумной камере.

В статье представлены результаты измерения охлаждения в пограничных слоях пробы. В случаях (i) и (ii) охлаждение может достигать по меньшей мере 700 К, в случае (iii) — быть еще больше. Показано, что отношение удельных теплоемкостей пробы γ весьма важно для определения степени охлаждения. Оказалось, что можно варьировать значение γ , заменяя разбавитель пламени Ar на N_2 и CO_2 . Обсуждаются примеры получения термодинамических параметров быстрых реакций с использованием отбора проб в масс-спектрометр, несмотря на возмущения. Приведены некоторые примеры нахождения констант скоростей быстрых реакций, протекающих во время отбора пробы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Biordi J. C.** Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1977. — V. 3. — P. 151–173.
2. **Коробейничев О. П.** Использование масс-спектрометрии для изучения структуры пламен и процессов горения // *Успехи химии.* — 1980. — Т. 49. — С. 945–965.
3. **Smith O. I.** Probe sampling from combustion systems // *Flame Structure and Processes* / R. M. Fristrom (Ed.). — Oxford: Oxford Univ. Press, 1995. — P. 168–195.
4. **Fialkov A. B.** Investigations on ions in flames // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1997. — V. 23. — P. 399–528.
5. **Guo J. Z., Goodings J. M.** Diagnostic studies of flames by mass spectrometry // *Elemental and Isotope Ratio Mass Spectrometry: The Encyclopedia of Mass Spectrometry*, V. 5 / M. L. Gross, R. M. Caprioli (Eds). — Elsevier, 2010. — P. 279–290.
6. **Hayhurst A. N., Sugden T. M.** Mass spectrometry of flames // *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A.* — 1966. — V. 293. — P. 36–50.
7. **Hayhurst A. N., Mitchell F. R. G., Telford N. R.** A quadrupole mass filter designed for flame ionization studies // *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* — 1971. — V. 7. — P. 177–187.
8. **Hayhurst A. N., Telford N. R.** Mass spectrometric sampling of ions from atmospheric pressure flames. I: Characteristics and calibration of the sampling system // *Combust. Flame.* — 1977. — V. 28. — P. 67–80.
9. **Burdett N. A., Hayhurst A. N.** Kinetics of formation and removal of atomic halogen ions X^- by $HX + e^- \leftrightarrow H + X^-$ in atmospheric pressure flames for chlorine, bromine and iodine // *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A.* — 1977. — V. 355. — P. 377–405.
10. **Burdett N. A., Hayhurst A. N.** Hydration of gas-phase ions and the measurement of boundary-layer cooling during flame sampling into a mass spectrometer // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* — 1982. — V. 78. — P. 2997–3007.
11. **Hayhurst A. N., Telford N. R.** The occurrence of chemical reactions in supersonic expansions of a gas into a vacuum and its relation to mass spectrometric sampling // *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A.* — 1971. — V. 322. — P. 483–507.
12. **Guo J., Goodings J. M., Hayhurst A. N., Taylor S. G.** A simple method for measuring positive ion concentrations in flames and the calibration of a nebulizer/atomizer // *Combust. Flame.* — 2003. — V. 133. — P. 335–343.
13. **Goodings J. M., Hassanali C. S., Patterson P. M., Chow C. A.** A new flame-ion mass spectrometer: chemi-ionization of lanthanum observed in hydrogen-oxygen-argon flames // *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* — 1994. — V. 132. — P. 83–96.
14. **Ashton A. F., Hayhurst A. N.** Kinetics of collisional ionization of alkali metal atoms and recombination of electrons with alkali metal atoms and recombination of electrons with alkali metal ions in flames // *Combust. Flame.* — 1973. — V. 21. — P. 69–75.
15. **Butler C. J., Hayhurst A. N.** The kinetics of gas-phase ionisation of an alkali metal, A, by the electron and proton transfer reactions: $A + H_3O^+ \rightarrow A^+ \cdot H_2O + H$ and $AOH + H_3O^+ \rightarrow AOH_2^+ + H_2O$ in fuel-rich flames at 1800–2250 K // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* — 1998. — V. 94. — P. 2729–2734.
16. **Hayhurst A. N., Kittelson D. B., Telford N. R.** Mass spectrometric sampling of ions from atmospheric pressure flames. II: Aerodynamic disturbance of a flame by the sampling system // *Combust. Flame.* — 1977. — V. 28. — P. 123–135.

17. **Hayhurst A. N., Kittelson D. B.** Mass spectrometric sampling of ions from atmospheric pressure flames. III: Boundary layer and other cooling of the sample // *Ibid.* — P. 137–143.
18. **Сковородко П. А., Терещенко А. Г., Коробейничев О. П., Князьков Д. А., Шмаков А. Г.** Исследование возмущений, вносимых в пламя пробоотборным зондом. I. Возмущения газодинамической структуры течения // *Хим. физика.* — 2006. — Т. 25. — С. 23–32.
19. **Axford S. D. T., Hayhurst A. N.** The sampling of ions from an atmospheric pressure flame into a vacuum chamber // *Bull. Soc. Chim. Belg.* — 1990. — V. 99. — P. 451–459.
20. **Troe J.** Detailed modeling of the temperature and pressure dependence of the reaction $\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2(+\text{M})$ // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28. — P. 1463–1469.
21. **Burdett N. A., Hayhurst A. N.** Mass spectrometric sampling of ions from atmospheric pressure flames — IV: Scattering processes in molecular beams from supersonic expansions // *Combust. Flame.* — 1979. — V. 34. — P. 119–134.
22. **Yi A. C., Knuth E. L.** Probe-induced concentration distortions in molecular-beam mass-spectrometric sampling // *Combust. Flame.* — 1986. — V. 63. — P. 369–379.
23. **Сковородко П. А., Терещенко А. Г., Коробейничев О. П., Князьков Д. А., Шмаков А. Г.** Исследование возмущений, вносимых в пламя пробоотборным зондом. II. Возмущения распределения концентраций компонентов // *Хим. физика.* — 2006. — Т. 25. — С. 33–41.
24. **Hayhurst A. N.** Alkali-metal ions and their monohydrates in the gas phase // *The Alkali Metals.* — Special Publ. 22, The Chem. Soc., London. — 1967. — P. 139–146.
25. **Dzidic I., Kebarle P.** Hydration of the alkali ions in the gas phase. Enthalpies and entropies of reactions $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} = \text{M}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ // *J. Phys. Chem.* — 1970. — V. 74. — P. 1466–1474.
26. **Kebarle P.** Ion thermochemistry and solvation from gas phase ion equilibria // *Annu. Rev. Phys. Chem.* — 1977. — V. 28. — P. 445–476.
27. **Hayhurst A. N., Taylor S. G.** The stabilities of the gas-phase ions $\text{Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{Li}^+ \cdot \text{CO}$, as measured by mass spectrometric sampling of fuel-rich flames of $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2003. — V. 5. — P. 1610–1618.
28. **Hayhurst A. N., Taylor S. G.** The proton affinities of CO and CO_2 and the first hydration energy of gaseous H_3O^+ from mass spectrometric investigations of ions in rich flames of C_2H_2 // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2001. — V. 3. — P. 4359–4370.
29. **Hayhurst A. N., Taylor S. G.** The ions in fuel-rich hydrogen flames with added ammonia: measurements of the proton affinity of NH_3 and the enthalpy of monohydration of NH_4^+ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — V. 4. — P. 561–570.

Поступила в редакцию 1/Х 2011 г.