

Б. С. Оспанов

О МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПЛАМЕНИ

Исследованы причины количественных искажений результатов измерений ионного состава методом молекулярно-пучкового отбора пробы.

Для исследования распределения и номенклатуры заряженных частиц в пламени используется единственно пригодный сегодня метод молекулярно-пучкового отбора пробы с дальнейшим масс-спектрометрическим анализом. Обоснованно полагается при этом, что наибольшее искажение ионного состава пробы происходит в канале отверстия пробоотборника. Этот вопрос обсуждался в ряде работ [1, 2]. Однако из рассмотрения выпадают искажения результатов измерения относительной концентрации ионов. Между тем они могут вызвать значительные отклонения получаемой масс-спектрометрическим методом картины распределения ионов по объему пламени от реальной. Кроме того, известно, что существуют трудности в регистрации масс-спектрометрами отрицательных ионов в пламени [3]. Не разрешено противоречие между результатами масс-спектрометрических и электронзондовых измерений относительной доли отрицательных ионов в общем количестве отрицательных зарядов в пламени: первые показывают эту величину находящейся в пределах 10—20 %, вторые — до 98 % [3].

Эти посылки, а также дополнительно полученные автором некоторые экспериментальные факты побудили поставить целью данной работы исследование причин количественных искажений результатов при регистрации зарядов в пламени методом молекулярно-пучкового отбора пробы.

Аппаратура и методика проведения эксперимента

Пламя зондировалось методом отбора пробы по схеме рис. 1. Использовался узел ввода пробы молекулярно-пучкового масс-спектрометра. Проба всасывалась через отверстие диаметром 50 мкм при вершине конусного пробоотборника 2, проходила через отверстие диаметром 1,5 мм скиммера 3 и фокусировалась с помощью цилиндрического электрода 4 на собирающий коллектор 7. Для исключения влияния динаatronного эффекта коллектор изготовлен в виде цилиндра Фарадея из нержавеющей стали. Для этой же цели перед коллектором устанавливалась экранная сетка 6. На пути движения ионного пучка перед собирающим коллектором установлены отклоняющие пластины 5 для увода в сторону более легких электронов. Таким образом предполагалось определить отдельно ионный (обусловленный отрицательными ионами) и электронный токи. В качестве регистрирующего прибора 8 использовался цифровой электромтр В7-30, работавший в режиме измерения тока.

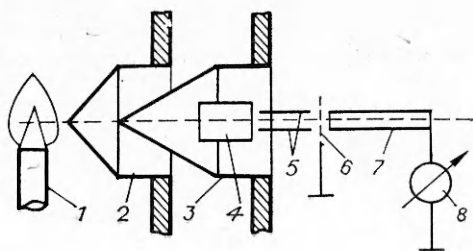


Рис. 1. Схема исследования пламени методом молекулярно-пучкового отбора пробы.

Исследовалось пламя предварительно перемешанной смеси пропан — бутан — воздух с коэффициентом избытка окислителя 0,8, горящее при атмосферном давлении. Пламя зондировалось в плоскости на высоте 5 мм от среза горелки 1.

Результаты и обсуждение

Картина распределения зарядов в пламени представлена на рис. 2. Она во многом совпадает с результатами работы [4], где исследовались распределения положительных и отрицательных ионов в пламени. В окрестностях фронта положительные ионы распределены по ожидаемой закономерности: основная зона химионизации — фронт горения, по обе стороны от него — экспоненциальный спад, обусловленный рекомбинацией. Второй локальный максимум в области догорания трудно объяснить существованием еще одной зоны химионизации (как видно, довольно мощной), так как здесь температура уже снизилась до 400 К и меньше, а при энергиях, соответствующих такой температуре, вряд ли возможна ионизация.

Бросается в глаза отсутствие баланса между положительными и отрицательными зарядами и практически полное отсутствие отрицательных зарядов на продолжительном интервале в области догорания. Попытка отделить друг от друга токи, обусловленные отрицательными ионами и электронами, успеха не имела, т. е. измеряемая концентрация свободных электронов в «горбах» распределения отрицательных зарядов оказалась ниже разрешающей способности регистрирующей аппаратуры.

Попытаемся объяснить сначала дисбаланс регистрируемых зарядов. В рассуждениях пойдем методом от противного.

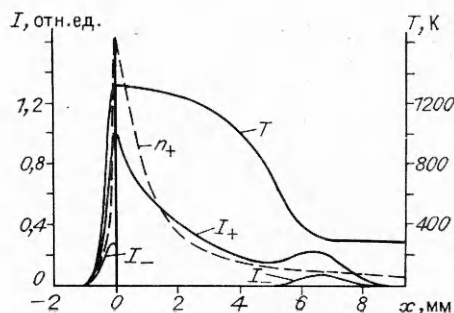
1. Отрицательные заряды менее эффективно рекомбинируют на поверхности собирающего коллектора, чем положительные ионы (потери регистрации). Для проверки этой версии материал коллектора заменялся со стали на платину. Тогда, поскольку работа выхода электрона для платины составляет 5,32 эВ, энергии передачи электрона от коллектора положительному иону и от отрицательного иона коллектору приближались друг к другу. Токи зарядов в результате этой замены практически не изменились, поэтому рассмотренная версия не подходит для объяснения дисбаланса.

2. Отрицательные заряды по каким-либо причинам, если основными их носителями являются электроны, хуже фокусируются и теряются на отверстиях скиммера (транспортные потери). Эта версия опровергается следующим экспериментом: в качестве собирающего коллектора использовался первый по ходу движения пробы электрод — скиммер, т. е. проба анализировалась сразу же отверстием пробоотборника без транспортирования ее через ионную оптику, при этом картина распределения зарядов качественно не изменилась.

3. Условие сохранения баланса потоков положительных и отрицательных зарядов на поверхности пробоотборника не оставляет места причинам, по которым какие-либо заряды не могли бы приближаться к

Рис. 2. Результаты зондирования пламени.

I_+ и I_- — регистрируемые токи положительных и отрицательных зарядов; n_+ — восстановленный реальный профиль распределения положительных ионов. Координате $x = 0$ соответствует положение фронта горения, слева — область прогрева горючей смеси, справа — область догорания.



окрестностям отверстия и соответственно не увлекаться газодинамическим потоком в него.

Таким образом, местом потерь отрицательных зарядов остается канал отверстия пробоотборника. Гибель на стенках канала пробоотборника высокоподвижных электронов легко объяснима, однако нельзя считать, что в области догорания весь отрицательный заряд представлен только ими. Ни один из известных методов исследования зарядов в пламени, кроме масс-спектрометрического, не подтверждает этого, напротив, указывается относительно малая концентрация электронов в пламени [5]. Нельзя принять и предположение о том, что в процессе отбора пробы идет полный распад отрицательных ионов на нейтралы и свободные электроны, поскольку расчеты показывают, что за время пребывания пробы в канале ($\tau \approx 300$ нс) претерпеть такое изменение успевает не более 50 % отрицательных ионов.

Потери ионов, например положительных, в канале можно оценить экспериментально. Для этого измерялся ток насыщения положительных ионов на скиммер. Максимально достигнутый ток $I = 0,35 \cdot 10^{-9}$ А, экспериментально определенный расход через отверстие пробоотборника при нормальных условиях $Q_0 = 0,2$ см³/с. Тогда количество заряда, входящего в отверстие при концентрации ионов $n_0 = 10^{11}$ см⁻³ в пламени, должно обеспечить ток

$$I = Q_0 n_0 e = (0,2 \cdot 10^{11}) (1,6 \cdot 10^{-19}) = 0,13 \cdot 10^{-8} \text{ А,}$$

т. е. на порядок, больший регистрируемого. Рекомбинация зарядов не играет существенной роли в снижении величины тока, так как при коэффициенте рекомбинации $\alpha_p = 10^{-6}$ см³/с уменьшение концентрации за время τ составит

$$\Delta n = \left(1 - \frac{1}{1 + \alpha_p n_0 \tau}\right) 100 = \left(1 - \frac{1}{1 + (10^{-6} \cdot 10^{11})(0,3 \cdot 10^{-6})}\right) 100 = 2,9 \text{ \%}.$$

Если ход кривой распределения положительных ионов можно попытаться объяснить зависимостью плотности газа от температуры, то для объяснения поведения отрицательных зарядов и отсутствия электрического баланса этого недостаточно. Очевидно, поскольку отрицательные и положительные ионы отличаются друг от друга только знаком заряда, «странности» полученных распределений должны быть обусловлены электрическими эффектами. Металлический зонд (пробоотборник), помещенный в слабоионизованную плазму, какой в известной степени является пламя, приобретает плавающий потенциал, определяемый концентрацией и температурой электронов. Этот потенциал обуславливает существование у поверхности пробоотборника дебаевского слоя, в котором распределено электрическое поле, оказывающее запирающее действие на увлекаемые газодинамическим потоком отрицательные заряды.

Представляется справедливым, что изменение каким-либо образом величины плавающего потенциала пробоотборника повлечет за собой изменение регистрируемых токов зарядов, причем изменение токов зарядов разного знака в противоположных направлениях. Это нашло свое подтверждение в экспериментах с пламенем, в котором азот, присутствующий в поступающей через горелку горючей смеси, заменялся на аргон. Молекула азота — малоактивный реагент в реакциях хемиионизации, но благодаря большому количеству внутренних степеней свободы может играть роль эффективно действующего третьего тела в реакциях трехчастичного прилипания электрона [6], а эта реакция наиболее характерна для условий пламени. Кроме того, такие соединения азота, как NO, NO₂, CN, NH₂, сами являются молекулами, достаточно эффективно захватывающими электроны. В таком случае, устранив (путем замены азота на аргон) из процесса горения реакции связывания свободных электронов или хотя бы несколько уменьшив скорости протекания таких реакций (учитывается малость концентрации электронов в атмосферном

пламени), можно повысить величину плавающего потенциала пробоотборника.

Этот вывод подтверждается электрорзондовыми измерениями. На рис. 3 приведены зависимости максимального тока зарядов от степени замещения азота аргоном. Из-за того, что температура во фронте горения «аргонового» пламени несколько выше, чем «азотсодержащего» (или иначе — из-за простого уменьшения плотности среды), следовало бы ожидать снижение токов всех зарядов. Кроме того, исследования электрорзондовыми методами показывают небольшое уменьшение концентрации положительных ионов при замещении азота в пламени аргоном. Однако ток регистрируемых положительных ионов во фронте слабо растет, а ток отрицательных зарядов значительно уменьшается (в 2,5 раза). Этот эффект может быть объяснен тем, что электрическое поле пробоотборника и рост температуры в первом случае частично компенсируют влияние друг друга, причем некомпенсированная часть при этом остается за полем, а во втором — усиливают действие друг друга. Действие электрического поля заключается в том, что оно рождает дрейфовую скорость положительных и отрицательных зарядов соответственно по или против газодинамического потока в отверстие, изменяет таким образом время пребывания зарядов в канале и, следовательно, вероятность гибели их на стенках канала.

Оценим влияние приведенных выше факторов. Поскольку режим течения газа в канале столкновительный, при расчете потока зарядов на стенки канала отверстия пробоотборника в условии ламинарного течения ($Re \approx 700$) следует воспользоваться диффузионной моделью. Для определения коэффициентов диффузии, а также подвижности ионов необходимо знать распределение плотности (давления) газа по длине канала и в окрестностях его входного сечения. Строгое решение этой гидродинамической задачи связано с большими трудностями, так как режим течения близок к переходному (от вязкостного к молекулярному). Решим ее упрощенно.

При кризисном течении скорость газа в выходном сечении канала равна звуковой, а во входном — некоторой величине, определяемой только геометрией канала и коэффициентом трения, но не зависит от перепада давлений. Коэффициент скорости газа во входном сечении канала определится из уравнения, представляющего собой модификацию уравнения Бернулли [10]:

$$\frac{1}{a_1^2} - \frac{1}{a_2^2} - \ln \frac{a_2^2}{a_1^2} = \frac{2\gamma}{\gamma+1} \zeta \frac{l}{d},$$

где a — коэффициент скорости (здесь и далее индексы 1 и 2 соответствуют параметрам газового потока во входном и выходном сечениях канала); γ — показатель адиабаты; ζ — коэффициент трения; l — длина канала; d — его диаметр. Из условия выполнения закона сохранения массы можно найти концентрацию газа во входном сечении канала и соответственно давление. Теперь определим средний коэффициент диффузии для газа в канале

$$D = \frac{1}{3} \frac{2\lambda'}{p_1 + p_2} \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

и подвижность ионов во входном сечении канала:

$$\mu = \frac{760}{p_1} \frac{T_1}{273} \mu_0,$$

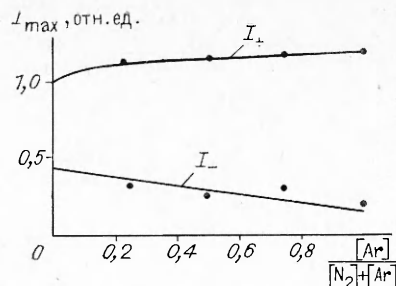


Рис. 3. Зависимость тока зарядов из фронта горения от степени замещения в пламени азота аргоном.

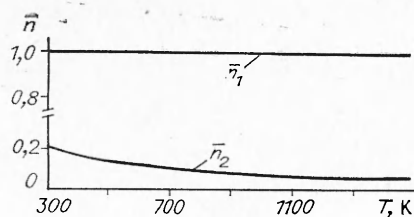


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации положительных ионов в выходном сечении канала пробоотборника \bar{n}_2 при заданной концентрации на входе в канал \bar{n}_1 .

λ' — величина, численно равная средней длине свободного пробега молекулы при $p = 1$ Торр. Напряженность поля во входном сечении канала находится из выражения

$$E = -V_f/R_d \cdot \exp(-x/R_d),$$

где V_f — величина плавающего потенциала; R_d — радиус Дебая. Скорость дрейфа ионов $\bar{V}_d = E\mu$ для условий зондирования области догорания пламени оказывается сравнимой со скоростью массового газодинамического потока в отверстие пробоотборника (100–200 м/с). Это и объясняет кажущееся отсутствие отрицательных ионов в области догорания (см. рис. 2).

Рассмотрим с учетом сказанного собственно потери ионов в канале пробоотборника. Полагаем, что ионы гибнут (рекомбинируют) в однократных актах столкновения со стенкой канала. Тогда доля погибших ионов определяется диффузионным потоком ионов на стенки канала. Пусть в канал входит поток, содержащий ионы с начальной концентрацией n_0 . Изменение концентрации ионов за счет диффузии их к стенкам канала и гибели описывается уравнением

$$D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right) = \frac{\partial n}{\partial t}$$

с начальным и граничным условиями

$$n(r, 0) = n_0, \quad n(d/2, t) = 0.$$

Решение выглядит следующим образом:

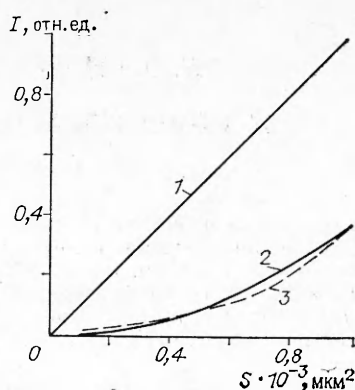
$$\frac{n(r, t)}{n_0} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2I_0(\mu_i^{(0)}\rho)}{\mu_i^{(0)} I_1(\mu_i^{(0)})} \exp[-(\mu_i^{(0)})^2 \Theta],$$

$$\rho = 2r/d, \quad \Theta = 4Dt/d^2,$$

$I_i(\mu_i^{(0)})$ — значения функций Бесселя; $\mu_i^{(0)}$ — последовательные корни уравнения $I_0(\mu)$. Задавая различную температуру газа и меняя коэффициент диффузии, получаем из решения уравнения функцию распределения концентрации ионов через время t , т. е. картину на выходе из канала пробоотборника. Зависимость доли прошедших канал ионов от температуры зондируемой среды представлена на рис. 4. Теперь становится понятной регистрация второго локального максимума распределения ионов в области догорания (см. рис. 2): он обязан своим появлением резкому снижению температуры в радиальном направлении на данной высоте пламени. Решением обратной задачи построена кривая n_+ предполагаемого реального распределения положительных ионов в пламени, которая качественно совпадает с данными электродондовых измерений.

Принимая во внимание описанное выше, можно объяснить многие факты в исследованиях пламен масс-спектрометрическими методами. Например, в работе [8] приводится экспериментально определенная зависимость тока некоторых регистрируемых положительных ионов от площади отверстия пробоотборника. На рис. 5 кривая 3 соответствует току иона с массой 37 а. е. м. В случае отсутствия потерь ионов эта зависимость должна быть линейной (линия 1). Поведение расчетной кривой 2 регистрируемого тока и экспериментальной 3 аналогично. Сильное

Рис. 5. Зависимость тока положительных ионов от площади сечения отверстия пробоотборника.



расхождение возможно при уменьшении площади отверстия до значений, когда режим течения газа в канале будет приближаться к молекулярному.

В [8] приведенные профили распределения суммарной концентрации положительных ионов имеют максимумы несколько выше по потоку от фронта горения. Это может объясняться резким снижением температуры в направлении к области прогрева от фронта, а также тем, что здесь концентрируются тяжелые полициклические ионы [9].

В [5] на основании того, что специально введенные в пламя отрицательные ионы йода регистрировались масс-спектрометром в ожидаемых концентрациях, отвергается влияние запирающего электрического поля. В данном случае это влияние действительно несущественно из-за большой массы ионов йода (127 а. е. м.).

С ростом давления зондируемой среды в результате уменьшения толщины дебаевского слоя напряженность поля во входном сечении отверстия пробоотборника возрастает, что должно усиливать описанный эффект. Известно [3], что отрицательные ионы хуже регистрируются в атмосферных пламенах, а для положительных при этом характерно возрастание доли легких регистрируемых ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goodings J. M., Bohme D. K., Sugden T. M. Positive ion probe of metilene — oxygen combustion // 16th Symp. (Int.) on Combust. The Combust. Inst.— Pittsburgh, 1977.— P. 891—902.
2. Khewstubb P. F., Sugden T. M. Mass-spectrometric studies of ionisation in flames. 1. The spectrometer and its application to ionisation in hydrogen flames // Proc. Roy. Soc. Ser. A.— 1960.— 255, N 1283.— P. 520—537.
3. Calcote H. F., Kurzius S. C., Miller W. J. Negative and secondary ion formation in low-pressure flames // Aero-Chem. Research Lab. Inc., Princeton, N. J., Tenth Symp. (Int.) on Combust. The Combust. Inst., 1965.— P. 605—619.
4. Tanner S. D., Goodings J. M., Bohme D. K. Hydrocarbon ions in fuel-rich $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{O}_2$ flames as probe for the initiation of soot: an experimental approach // Canad. J. Chem.— 1981.— 59.— P. 1760—1770.
5. Calcote H. F. Ion and electron profiles in flames // 9th Int. Symp. on Combust.— N. Y.: Acad. Press, 1963.— P. 622—637.
6. Александров Н. Л. Трехчастичное прилипание электрона к молекуле // УФН.— 1988.— 154, вып. 2.— С. 177—207.
7. Абрамович Г. Н. Прикладная газовая динамика.— М.: Наука, 1969.
8. Фиалков А. Б. Изучение ионообразования в разреженных пламенах углеводов: Дис. канд. физ.-мат. наук.— Караганда, 1984.— 224 с.
9. Ларионова И. А. Исследование химионизации в пламенах органических веществ, горящих при пониженном давлении: Дис. канд. физ.-мат. наук.— Караганда, 1990.— 176 с.

г. Караганда

Поступила в редакцию 31/1 1991