

03;04;12

Экспериментальное определение зависимости коэффициентов подвижности ионов в газе от напряженности электрического поля

© И.А. Буряков

Конструкторско-технологический институт геофизического и экологического приборостроения СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: majak@uiggm.nsc.ru

(Поступило в Редакцию 12 февраля 2002 г.)

Описан метод определения зависимости коэффициентов подвижности ионов в газе от величины напряженности электрического поля. Для ионов 2,4,6-тринитротолуола, 2,4-динитротолуола, 1,3,5-тринитробензола, 1,3-динитробензола и диметилметилфосфоната исследованы эти зависимости в воздухе при использовании переменного периодического несимметричного по полярности электрического поля специальной формы. Дана оценка погрешности измерения зависимости коэффициентов подвижности от напряженности поля предложенным методом и проведено сравнение точности этого метода с данными, получаемыми на традиционных дрейфовых трубках.

Введение

Данные о зависимости коэффициентов подвижности (K) ионов в газе от напряженности электрического поля (E) с учетом плотности числа молекул газа (N) имеют как теоретическое, так и прикладное значение. Во-первых, экспериментальные зависимости $K(E/N)$ могут дать информацию о потенциале взаимодействия иона с молекулой, позволить оценить среднюю энергию ионов как функцию параметра E/N , а при дальнейшем развитии теории движения ионов помогут определить сечения упругих, неупругих и реакционных столкновений частиц [1,2]. Во-вторых, данные о зависимости $K(E/N)$ необходимы для аналитических приложений при использовании спектрометров приращения ионной подвижности [3].

Традиционно экспериментальные исследования зависимостей $K(E/N)$ проводятся с помощью дрейфовых трубок, измеряющих скорость дрейфа ионов $V = KE$ с погрешностью измерения коэффициента K в диапазоне 1–5% [4,5]. Такой точности недостаточно при исследовании ионов, подвижность которых с изменением E/N варьируется в пределах нескольких процентов. Как правило, это тяжелые ионы, образуемые органическими молекулами, или комплексные ионы [6].

Недавно был предложен другой метод исследования зависимостей $K(E/N)$ [7,8], использующий переменное периодическое несимметричное по полярности электрическое поле, в результате действия которого измеряемая скорость дрейфа пропорциональна приращению коэффициента подвижности $\alpha(E/N)$. В условиях умеренно сильной напряженности электрического поля и при учете изотропии пространственного распределения частиц газа зависимость $K(E/N)$ можно представить в виде ряда, включающего только четные степени пара-

метра E/N [1],

$$K(E/N) = K_0(1 + \alpha(E/N)) \\ = K_0 \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_{2n} \left(\frac{E}{N} \right)^{2n} \right), \quad (1)$$

где $K_0, \text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ — коэффициент подвижности в „слабом“ поле, когда энергия ионов близка к тепловой энергии газа ($E/N < 6 \text{Td}$; „таунсенд“, $1 \text{Td} = 10^{-17} \text{V} \cdot \text{cm}^2$), α_{2n} — коэффициенты при степенях разложения.

В [7,8] определялись коэффициенты α_{2n} для положительных ионов третичных алкиламинов, а в [9] — для ионов Cl^{-1} . Особенностью этих работ являлось то, что объектом изучения были ионы, которые имеют сильную зависимость $\alpha(E/N)$ и могут успешно исследоваться с помощью традиционных дрейфовых трубок.

Цель данной работы — исследовать ионы, обладающие слабой зависимостью $\alpha(E/N)$, в частности, определить зависимости $\alpha(E/N)$ в воздухе для отрицательных ионов органических веществ 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ), 2,4-динитротолуола (ДНТ), 1,3,5-тринитробензола (ТНБ), 1,3-динитробензола (ДНБ) и положительных ионов диметилметилфосфоната (ДММФ), найти коэффициенты α_{2n} для ионов исследуемых веществ и оценить погрешности при определении зависимостей $\alpha(E)$.

Методика определения зависимости $\alpha(E/N)$

Под действием переменного периодического несимметричного по полярности электрического поля $E_d(t) = E_d \times f(t)$ (E_d — амплитуда поля, $f(t)$ —

форма поля), удовлетворяющего условиям

$$\int_t^{t+T} f(t) dt = 0, \quad \frac{1}{T} \int_t^{t+T} f^{2n+1}(t) dt \equiv \langle f^{2n+1} \rangle \neq 0, \quad (2)$$

($n \geq 1$ — целое число), ионы определенного типа, находящиеся в газе, совершая быстрые колебания с периодом T , дрейфуют вдоль силовых линий поля с характерной средней скоростью V , пропорциональной $\alpha(E/N)$ [10]. Этот дрейф можно компенсировать постоянным электрическим полем E_c , тогда $V = 0$. Подставляя (1) в уравнение

$$V = K(E_d(t) - E_c) = 0 \quad (3)$$

и используя приближение

$$(E_d - E_c)^n \approx E_d^n - nE_d^{n-1}E_c \quad \text{при} \quad |E_d| \gg |E_c|, \quad (4)$$

находим выражение для компенсирующего поля [11]

$$E_c \approx \left(E_d \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_{2n} \left(\frac{E_d}{N} \right)^{2n} \langle f^{2n+1} \rangle \right) / \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \alpha_{2n} \left(\frac{E_d}{N} \right)^{2n} \langle f^{2n} \rangle \right). \quad (5)$$

Из (5) следует, что E_c определяется коэффициентами α_{2n} и зависит от параметров разделяющего поля $\langle f^{2n} \rangle$, $\langle f^{2n+1} \rangle$, E_d . Вычисляя значения $\langle f^{2n} \rangle$, $\langle f^{2n+1} \rangle$ и экспериментально определяя зависимости напряжения компенсации от амплитуды несимметричного по полярности напряжения $U_c(U_d)$, можно вычислить зависимости $E_c(E_d)$ и при решении обратной задачи уравнения (5), найти коэффициенты α_{2n} .

Экспериментальная часть

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Механическая часть установки, разработанная Mine Safety Appliances Company [12], содержит прогреваемую камеру ионизации I (β -источник ^{63}Ni , $t_i = 150^\circ\text{C}$), дрейфовую камеру 2, образованную между двумя коаксиальными цилиндрическими электродами с радиусами $r_1 = 1.4$ и $r_2 = 1.8$ см, продуваемую потоком газа-носителя (очищенный сухой воздух, концентрация паров воды < 50 ppm, скорость потока $Q_g = 30$ см³/с, температура $t_g = 21 \pm 1^\circ\text{C}$, $N = (2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{19}$ см⁻³), вытягивающий электрод 3 (± 200 В), обеспечивающий транспортировку ионов из камеры ионизации в дрейфовую камеру, источник компенсирующего напряжения 4, генератор переменного периодического несимметричного по полярности напряжения 5, подключенный к коаксиальным электродам, электрометрический усилитель 6 (амплитуда шума $1 \cdot 10^{-14}$ А) и коллектор 7.

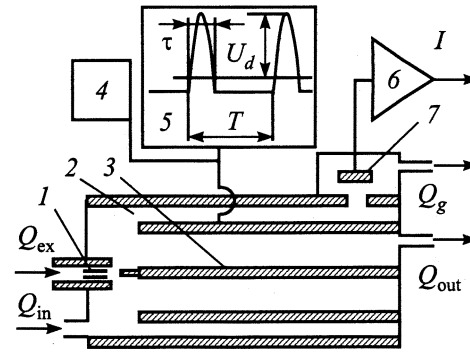


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки. Q_{ex} — поток паровоздушной смеси, Q_{in} — входной поток чистого газа, Q_g — поток газа-носителя, Q_{out} — сброс газа.

Параметры генератора (разработан в КТИ ГЭП): форма напряжения $f(t)$ (рис. 1)

$$f(t) = (\sin[\pi \cdot (t - mT)/\tau] - 2\tau/\pi T) / (1 - 2\tau/\pi T) \quad \text{при} \quad mT \leq t \leq (mT + \tau);$$

$$f(t) = -(2\tau/\pi T) / (1 - 2\tau/\pi T) \quad \text{при} \quad (mT + \tau) \leq t \leq (m+1)T \quad (6)$$

($m \geq 0$ — целое число); диапазон изменения амплитуды напряжения $U_d = \pm 600 - 2900$ В; период $T = 7.1$ мкс; длительность импульса $\tau = 2.7$ мкс. Пределы допускаемых значений погрешности измерения компенсирующего напряжения $\delta U_c = \pm 5\%$ и амплитуды переменного несимметричного по полярности напряжения $\delta U_d = \pm 7\%$.

Паровоздушные смеси нитросоединений получали при пропускании очищенного воздуха (объемная скорость $Q_{ex} = 1.2$ см³/с) через кварцевую трубку ($\varnothing 0.3$ см, длина 20 см), внутренние стенки которой покрывали исследуемым веществом (квалификация веществ — химически чистые). Смесь ДММФ получали, пропуская очищенный воздух через кювету, в которую была помещена диффузионная трубка, содержащая ДММФ 97%, cat. Aldrich, № D16910. Далее смесь подавали в камеру ионизации.

Типы исследуемых ионов

Физико-химические свойства, типы ион-молекулярных реакций и ионов, образующихся при β -ионизации в воздухе при атмосферном давлении для исследуемых в данной работе веществ, хорошо изучены. В частности, метильная группа молекул ДНТ и ТНТ, благодаря наличию нитрогрупп, проявляет кислотные свойства, а отрицательные ионы-реактанты $(\text{H}_2\text{O})_k\text{O}_2^-$ ($k \geq 0$ — целое число) действуют как основания Бронстеда. Поэтому образование отрицательных ионов этих веществ $(M-H)^-$, где M — молекула вещества, H — атом водорода, происходит в ион-молекулярных реакциях отрыва протона [13,14]. Молекулы ДНБ и ТНБ обладают

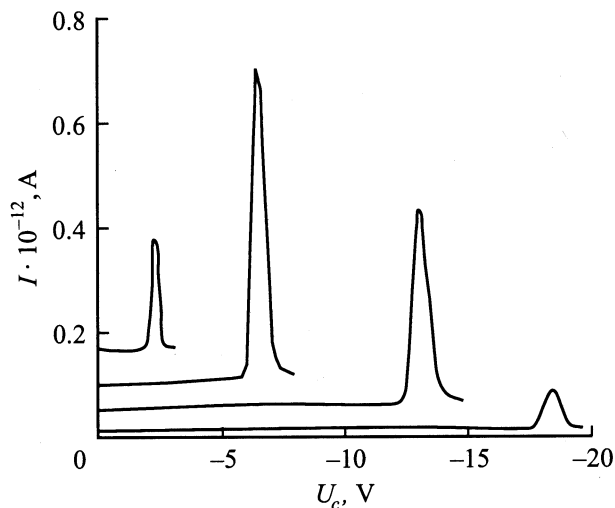


Рис. 2. Спектры ионов $(M + H)^+$ ДММФ, регистрируемые при значениях амплитуды разделяющего напряжения U_d , равных (сверху вниз): 1070, 1620, 2140, 2560 В.

высоким сродством к электрону, и основным типом ионов этих веществ является M^- , образование которых происходит в реакциях передачи электрона [15,16]. Благодаря высокому сродству к протону, образование положительных ионов ДММФ, $(M + H)^+$ происходит в реакциях передачи протона [17].

Зависимость напряжения компенсации U_c от амплитуды несимметричного по полярности напряжения U_d

Для получения экспериментальной зависимости $U_c(U_d)$ сначала регистрируют спектры, представляющие собой зависимости ионного тока (I) от напряжения компенсации U_c , при определенных значениях U_d . Пример таких спектров для ионов $(M + H)^+$ ДММФ при разных значениях U_d приведен на рис. 2. Максимум тока исследуемого типа ионов наблюдается при выполнении соотношения (5). По спектру фиксируется U_c максимума пика при данном U_d . В приведенном примере для ионов $(M + H)^+$ ДММФ с увеличением амплитуды разделяющего напряжения U_d абсолютное значение компенсирующего напряжения $|U_c|$ возрастает. Положительное значение U_d и отрицательное значение напряжения U_c для положительных ионов свидетельствует о том, что $\alpha(E/N)$ имеет положительный знак и коэффициент подвижности с ростом напряжения U_d возрастает. Для отрицательных ионов при $U_d < 0$ и $U_c > 0$ $\alpha(E/N) > 0$.

В табл. 1 приведены экспериментальные значения U_c для ионов исследуемых веществ, полученные при разных величинах U_d .

Расчет коэффициентов α_{2n} и восстановление зависимостей $\alpha(E)$

Значения коэффициентов $\langle f^{2n} \rangle$, $\langle f^{2n+1} \rangle$ для генератора (6) при $\tau/T = 0.38$ определялись численным расчетом и приведены в табл. 2. Коэффициенты α_2 , α_4 , α_6 , α_8 , представленные в табл. 3, вычисляли, решая обратную задачу уравнения (5) и используя экспериментальные данные (табл. 1), выраженные в единицах напряженности с помощью уравнения $U = E \cdot (r_2 - r_1)$, и коэффициенты $\langle f^{2n} \rangle$, $\langle f^{2n+1} \rangle$ (табл. 2). Расчет значений α_{2n} проводили с помощью полиномиальной аппроксимации, используя метод наименьших квадратов (полиномиальная регрессия). Так как коэффициент α_2 определяет начальный наклон зависимости подвижности ионов K как функции от параметра $(E/N)^2$ [1], его вычисляли, используя интервал значений $10.6 \leq E/N \leq 21.4$ Td. При нахождении коэффициента α_4 использовали найденное значение α_2 , а интервал ограничивали величиной

Таблица 1. Экспериментальные значения U_c в зависимости от величины U_d

U_d, V	$E/N, Td$	$U_c, V, ДНБ$	$U_c, V, ДНТ$	$U_c, V, ТНБ$	$U_c, V, ТНТ$	U_d, V	$E/N, Td$	$U_c, V, ДММФ$
-530	10.6	0.12	0.1	-	-	530	10.6	-0.2
-680	13.6	0.3	0.3	0.14	0.12	680	13.6	-0.5
-830	16.6	0.6	0.6	0.34	0.3	850	17	-1
-1020	20.4	1.2	1.1	0.7	0.64	1070	21.4	-2.1
-1160	23.2	1.8	1.7	1.2	0.9	1350	27	-3.9
-1350	27	2.8	2.7	1.9	1.5	1620	32.4	-6.4
-1570	31.4	4.4	4.2	3	2.4	1900	38	-9.5
-1730	34.6	5.7	5.5	3.9	3.1	2140	42.8	-13
-1900	38	7.3	6.9	5	3.9	2320	46.4	-15.8
-2060	41.2	9	8.5	6.1	4.7	2560	51.2	-19.7
-2200	44	10.8	9.7	7.3	5.5	2840	56.8	-24.5
-2330	46.6	12.3	11.3	8.4	6.2			
-2500	50	14.6	13.1	9.6	7.6			
-2670	53.4	16.9	15.4	11.4	-			

Таблица 2. Коэффициенты $\langle f^{2n} \rangle$, $\langle f^{2n+1} \rangle$ для генератора (6)

Генератор	$\langle f^2 \rangle$	$\langle f^3 \rangle$	$\langle f^4 \rangle$	$\langle f^5 \rangle$	$\langle f^6 \rangle$	$\langle f^7 \rangle$	$\langle f^8 \rangle$	$\langle f^9 \rangle$
$\tau/T = 0.38$	0.229	0.119	0.130	0.110	0.104	0.096	0.090	0.085

Таблица 3. Значения коэффициентов α_{2n} для ионов исследуемых веществ

Вещество	$\alpha_2, \cdot 10^{-5}, Td^{-2}$	$\alpha_4, \cdot 10^{-9}, Td^{-4}$	$\alpha_6, \cdot 10^{-12}, Td^{-6}$	$\alpha_8, \cdot 10^{-16}, Td^{-8}$	σ_E, V
ДНБ	2.39	0.47	-1.24	1.36	0.11
ДНТ	2.17	3.05	-3.51	6.47	0.11
ТНБ	1.48	1.53	-0.96	0.06	0.07
ТНТ	1.18	1.61	-1.65	2.79	0.13
ДММФ	3.55	-3.11	-0.84	1.83	0.08

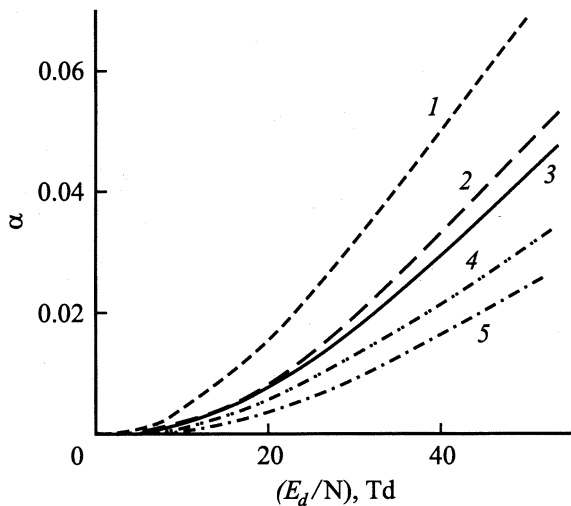


Рис. 3. Зависимости приращения коэффициентов подвижности ионов от параметра E_d/N . 1 — ДММФ, 2 — ДНБ, 3 — ДНТ, 4 — ТНБ, 5 — ТНТ.

$E/N \leq 32.4$ Td. Коэффициенты α_6 , α_8 определяли, используя ранее найденные коэффициенты α_2 , α_4 и экспериментальные данные всего диапазона изменений E/N . Такое разбиение позволило минимизировать среднеквадратические отклонения (σ_E) экспериментальных точек от теоретических кривых $U_c(U_d)$, восстановленных по коэффициентам α_{2n} . Численные значения σ_E даны в последней колонке таблицы 3.

На рис. 3 представлены зависимости $\alpha(E/N)$, вычисленные с помощью уравнения (1) по коэффициентам из табл. 3. Из рисунка видно, что в исследованном диапазоне значений параметра E/N с увеличением этого параметра $\alpha(E)$ возрастает, причем скорость роста убывает в ряду ДММФ > ДНБ > ДНТ > ТНБ > ТНТ.

Погрешности при определении зависимости $\alpha(E)$

На рис. 4 нанесены значения расчетных коэффициентов α , всех исследуемых типов ионов, в зависимости от экспериментальных соотношений E_c/E_d (или U_c/U_d), непрерывной прямой линией показана линия регрессии. Общее количество измерений равно $R = 64$. Как видно из рисунка, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию с наклоном $S = 8.354 = 1/0.1197$. Согласно (5) и табл. 2, можно положить $S \approx 1/\langle f^3 \rangle$, поэтому уравнение (5) для исследуемых ионов в диапазоне значений $E/N = 10-50$ Td можно представить в виде

$$\alpha = \frac{S \times E_c}{E_d} \approx \frac{U_c}{\langle f^3 \rangle \times U_d}. \quad (7)$$

Из (7) следует, что полная погрешность приращения коэффициента подвижности (σ_α) определяется относительными погрешностями измерения напряжений U_c , U_d

и среднеквадратическим отклонением экспериментальных точек от линии регрессии $\sigma_S = \pm 0.00074$. Для приведения абсолютной погрешности линейной аппроксимации к относительному виду необходимо σ_S разделить на α , тогда полную погрешность σ_α можно вычислить из уравнения

$$\sigma_\alpha = \sqrt{\left(\frac{\sigma_S}{\alpha} \cdot 100\%\right)^2 + \delta U_d^2 + \delta U_c^2}, \quad (8)$$

т. е. погрешность определения приращения σ_α зависит от его абсолютного значения α . Например, относительные погрешности при определении приращения $\alpha = 0.005$ и 0.01 соответственно равны

$$\sigma_{\alpha=0.005} = \sqrt{\left(\frac{0.074}{0.005}\right)^2 + 7^2 + 5^2} \approx 17\%,$$

$$\sigma_{\alpha=0.01} = \sqrt{\left(\frac{0.074}{0.01}\right)^2 + 7^2 + 5^2} \approx 11\%.$$

Как было отмечено выше, погрешность измерения коэффициента подвижности K с помощью традиционных дрейфовых трубок в лучшем случае равна 1%, что в абсолютных значениях $\sigma_{K=2} \approx \pm 0.01 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Например, для ионов ДММФ MH^+ $K_0 = 1.95 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ [17], предположим, что приращение равно $\alpha = (K - K_0)/K_0 = (1.97 - 1.95)/1.95 \approx 0.01$, тогда погрешность измерения такого приращения с помощью дрейфовой трубки составит $\pm 50\%$, что в пять раз хуже, чем при измерении с помощью переменного периодического несимметричного по полярности электрического поля.

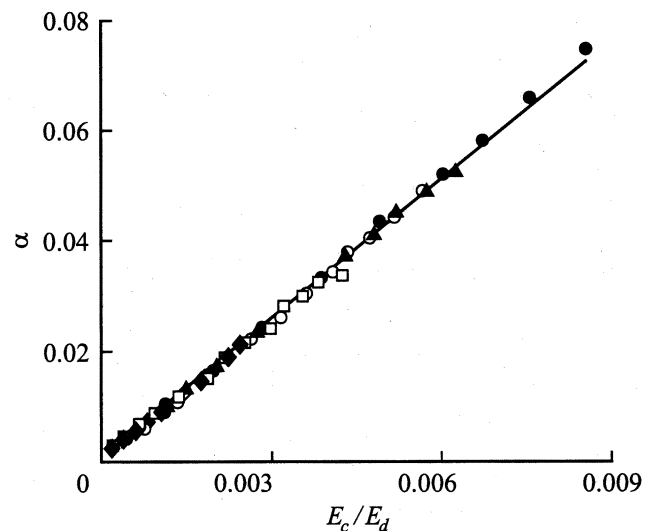


Рис. 4. Значения расчетных коэффициентов α в зависимости от экспериментальных соотношений E_c/E_d (или U_c/U_d). ● — ДММФ, ▲ — ДНБ, ○ — ДНТ, □ — ТНБ, ◆ — ТНТ и линия регрессии $\alpha = (K - K_0)/K_0 = 8.354 \times E_c/E_d$ со среднеквадратическим отклонением $\sigma_S = 0.00074$.

Заключение

В работе показано, что для определения приращения коэффициентов подвижности ионов, имеющих слабую зависимость от напряженности электрического поля, можно использовать переменное периодическое несимметричное по полярности электрическое поле, при этом точность в несколько раз выше, чем при использовании традиционных дрейфовых трубок.

Список литературы

- [1] *Mason E.A., McDaniel E.W.* // Transport Properties of Ions in Gas. New York: John Wiley & Sons, 1988. 560 p.
- [2] *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* // Сб. науч. ст. Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. Вып. 1. М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 170–200.
- [3] *Буряков И.А., Крылов Е.В., Макасы А.Л.* и др. // ЖАХ. 1993. Т. 48. Вып. 1. С. 156–165.
- [4] *Мак-Даниэль И., Мэзон Э.* Подвижность и диффузия ионов в газах / Пер. под ред. Б.М. Смирнова. М.: Мир, 1976. 424 с.
- [5] *Bohringer H., Fahey D.W., Lindinger W.* et al. // Int. J. of Mass Spec. and Ion Proc. 1987. Vol. 81. N 1. P. 45–65.
- [6] *Смирнов Б.М.* Комплексные ионы. М.: Наука, 1983. 151 с.
- [7] *Buryakov I.A., Krylov E.V., Nazarov E.G.* et al. // Int. J. of Mass Spec. and Ion Processes. 1993. Vol. 128. P. 143–148.
- [8] *Буряков И.А., Крылов Е.В., Макасы А.Л.* и др. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 2. С. 60–65.
- [9] *Viehland L.A., Guevremont R., Purves R.W.* et al. // Int. J. of Mass Spect. 2000. Vol. 197. P. 123–130.
- [10] *Горшков М.П.* А.С. СССР. № 966583. Int.C1. G 01 N 27/62. 1982.
- [11] *Buryakov I.A.* // Int. J. of IMS. 2001. Vol. 4. N 2. P. 112–116.
- [12] *Carnahan B.L., Tarasov A.S.* U.S. Patent. N 5,420,424. 1995.
- [13] *Spangler G.E., Carrico J.P., Campbell D.N.* // J. of Testing and Evaluation, JTEVA. 1985. Vol. 13. N 3. P. 234–240.
- [14] *Daum K.A., Atkinson D.A., Ewing R.G.* // Int. J. for IMS. 2001. Vol. 4. N 2. P. 179–180.
- [15] *Kebarle P.* // Int. J. of Mass Spec. 2000. Vol. 200. P. 313–330.
- [16] *Daum K.A., Atkinson D.A., Ewing R.G.* et al. // Talanta. 2001. Vol. 54. P. 299–306.
- [17] *Ketkar S.N., Dulak J.G., Fite W.L.* // Anal. Chem. 1991. Vol. 63. P. 924–925.