

火箭自增压微量气体组分质谱测量

王苏, 李帅辉, 范秉诚, 何宇中, 崔季平

(中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室, 北京市北四环西路 15 号, 100190)

摘要: 采样质谱分析方法对采用煤油补燃加热的火箭自生增压气化液氧中的微量杂质组分进行了定量测量。为了减小仪器本底对微量组分测定的干扰, 采用了液氮冷却凝结微量组分, 并抽排大部分氧气以提高被测组分浓度, 对浓缩的样品气再进行质谱测定, 提高了测量结果的可靠性。

关键词: 自生增压, 液氧, 质谱

0 引言

使用液氧煤油为推进剂的火箭高压补燃循环发动机, 系统自带氧蒸发器可为氧贮箱增压提供介质, 增压介质来源于经蒸发器气化和加热后的气化液氧。由于采用煤油补燃加热, 气化液氧中含有微量杂质组分, 主要为 CO₂ 和 H₂O, 其含量对自生增压系统正常工作是重要的参数^[1,2]。本文采用质谱方法对气化液氧中微量的杂质含量进行测量。

1 质谱测量系统

根据 CO₂ 和 H₂O 的性质, 采用质谱分析方法进行气化液氧中微量杂质组分的测量^[3]。质谱分析法是将样品转化为运动的带电气态离子碎片, 在磁场中按质量与电荷比(m/z)的大小分离并记录的一种分析方法, 原理见图 1。质谱方法可以在对样品气体的一次扫描中, 同时对多种组分进行测量。

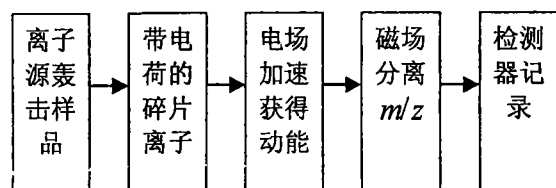


图 1 质谱仪分析过程示意图

图 2 是本次质谱测量系统示意图。样品采样罐与质谱进样室连接, 进样室和质谱室之间通过一个针孔节流阀相连。质谱室连接有四级杆质谱仪探头(美国 AMETEK 公司), 通过控制箱与 PC 机相连。质谱室还连接有分子真空泵, 维持测量时质谱室真

空度 ($\leq 2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$)。质谱仪中所有部分均要处于高度真空的条件下, 其作用是减少离子碰撞损失。

样品气进样前, 进样室和质谱室同时抽至极限

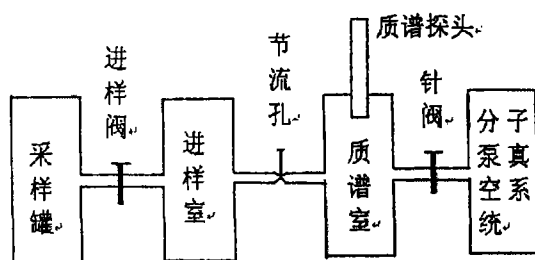


图 2 质谱测量系统示意图

真空度 ($1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$)。关闭节流孔后打开进样阀, 使采样罐中样品气进入质谱进样室压力达到 50Torr。关闭进样阀, 打开节流孔, 压力稳定后启动质谱仪进行扫描测量。连接质谱室的分子泵一直处于工作状态, 打开针孔节流阀后, 通过针孔的气流迅速达到临界流量, 气流速度为当地声速。因为临界流量很小, 对进样室的压力影响很小, 可以认为是恒定临界流量。当临界流量和分子泵的抽率达到平衡时, 质谱室变的压力稳定, 此时启动质谱仪扫描得到样品质谱图。为了防止室温下 H₂O 在容器壁凝结, 在质谱测量中采样罐和进样室通过加热系统恒温在 150°C。

在样品气采样过程中, 为了排除采样罐中原来存留气体的影响, 最优方式是预先将采样罐抽真空。但由于采样现场条件的限制, 采用了置换法采样, 即通过采入的样品气置换掉采样罐中原来留存的气体。

2 H₂O 在采样罐壁的吸附

H₂O 是强极性分子, 室温时在金属表面容易吸附, 特别是在 H₂O 分压较高时。为了衡量本次质谱测量条件下 H₂O 吸附的程度, 在采样罐抽真空后 (达到极限真空度), 向采样罐中注入一定量的 H₂O, 测量达到平衡后的压力值, 通过与完全气化的理论计算值比较来确定 H₂O 的吸附程度。在温度 T 、容积 V 的采样罐中, 注入体积 L 的室温蒸馏水, 完全气化后的理论压力为

$$P_{th} = \frac{\rho LRT}{MV} = 461.6 \times 10^{-3} \frac{LT}{V} \text{ (Pa)}$$

其中 ρ 、 M 为 H₂O 室温的密度和分子量, R 为气体常数。

在采样罐恒温在 150℃ 时, 抽真空后分别注入 100、50、20、10 μL H₂O, 测量蒸气压力和理论值的比较如表 1 所示。

表 1 采样罐恒温 150℃ 时 H₂O 吸附程度

注入量 μL	100	50	20	10
理论值 kPa	9.76	4.88	1.95	0.975
测量值 kPa	2.87	2.88	1.99	1.01

表中数据表明, 在本次测量条件下注入 50 μL 以上的 H₂O, 将达到饱和吸附, 在 20 μL 以下吸附不明显。

3 质谱定量测量

质谱方法是按照质荷比进行组分辨析, 能够在一次测量中对可能的组分进行全扫描, 同时给出各组分的质谱峰高。质谱峰高与质谱仪的工作条件、样品测量气氛等有关。为了能够通过质谱峰进行定量分析, 采用在相同测量条件下用已知被测组分浓度的标准气体标定质谱峰高, 得到不同被测组分浓

度与质谱峰高之间的标准曲线。这样得到的标准曲线包含了影响质谱峰高的各种因素。对未知样品测量时, 由得到的质谱峰高在标准曲线上读出对应的组分浓度。

CO₂ 标准气的制作: 首先将恒温在 150℃ 的采样罐抽至极限真空, 然后将一定压力的高纯 CO₂ (纯度 99.995%, 北京氮普北分气体有限公司) 充入采样罐中, 用薄膜压力表读取压力值 (薄膜压力表对测量组分和温度没有选择性)。再将高纯 O₂ (纯度 99.995%, 北京氮普北分气体有限公司) 充入采样罐中, 读取压力值, 混合 20 分钟送入质谱仪测量。改变 CO₂ 分压制作不同浓度的 CO₂ 标准气。

H₂O 标准气的制作: 将采样罐抽至极限真空后, 用微量注射器注入一定量的蒸馏水, 平衡后用薄膜压力表读取压力值, 再将高纯 O₂ (纯度 99.995%) 充入采样罐中, 读取压力值, 混合 20 分钟送入质谱仪测量。改变注入 H₂O 的体积, 制作不同浓度的 H₂O 标准气。

将配制的 CO₂ 和 H₂O 的标准气送入质谱仪测量后, 分别获得的 CO₂ 和 H₂O 的主质谱峰高 (CO₂ 的质荷比 m/e 为 44, H₂O 的质荷比 m/e 为 18) 与其浓度之间的依赖关系, 见图 3 和 4。图中显示, 在测量的浓度范围内, 质谱峰高与浓度之间呈现很好的线形关系。

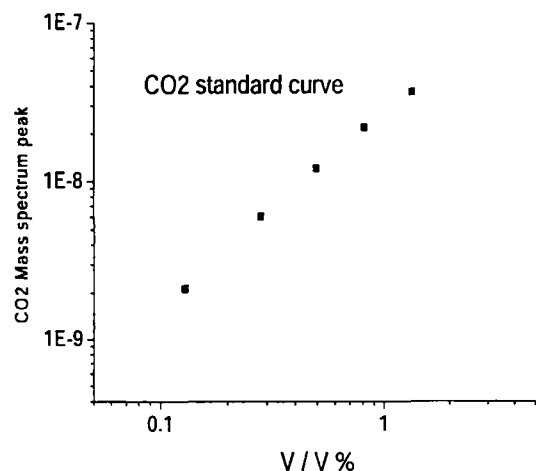


图 3 标准曲线

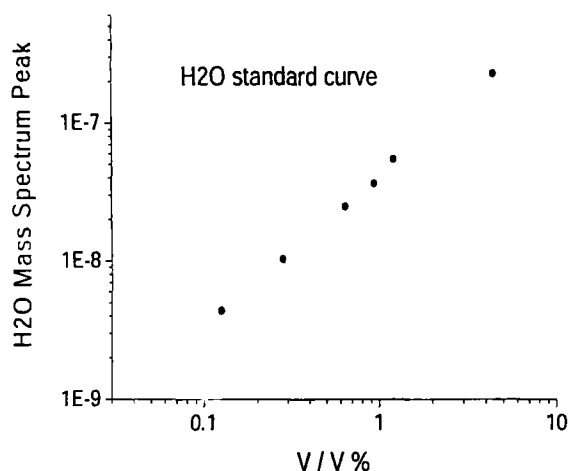


图4 H2O标准曲线

质谱测量结果表明, 采样罐加热与室温不加热时, CO_2 数据相差不大, 说明 CO_2 在罐壁吸附很小。相反, H_2O 在室温和 150°C 的数据相差较大, 说明室温时 H_2O 在采样罐金属壁表面有明显的吸附。质谱扫描还同时给出了液氧中其它杂质(如 N_2) 的含量。

4 液氮冷却提高 CO_2 和 H_2O 浓度的质谱测量

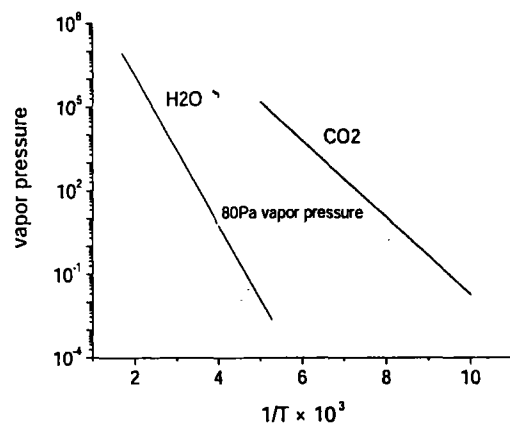
由于质谱测定是在较高真空度的条件下进行, 而质谱进样室少量漏气、极限真空下残留的空气, 对微量的空气中原有组分 (CO_2 、 H_2O) 的测量会产生干扰(即仪器本底值的影响)。为了减小仪器本底值的影响, 拟提高样品气中被测组分的含量。采用液氮冷却样品气使被测组分 CO_2 和 H_2O 凝结, 用真空泵抽出约 90% 的 O_2 气, 提高样品气中 CO_2 、 H_2O 含量约 1 个量级, 加热升温气化后再进行质谱测量。

在圆柱型的质谱进样室中部增加了一个圆柱冷却套, 用以充入液氮对进样室样品气进行冷却。首先质谱进样室在室温条件下抽真空, 然后充入采样罐(恒温在 150°C) 中的样品气至 P_1 (此压力需要准确读取)。然后在冷却套中加入液氮, 由于温度降低进样室压力开始下降, 由薄膜和机械压力表同时监控压力的下降(防止超低温对薄膜压力表工作的影响), 降至约一定值时压力基本不变, 说

明已接近 O_2 液化温度, 此时 H_2O 和 CO_2 已完全凝结。用真空泵抽出多余 O_2 后, 停止加入液氮, 开始加热进样室至 150°C , 压力恢复至 P_2 (准确读取此压力值), 由 P_1 和 P_2 值定出浓缩倍数。由真空泵抽排进样室气体至压力 50 Torr, 打开节流阀进行质谱测量, 质谱测量结果再除以浓缩倍数得到样品气原来的实际浓度。

N_2 沸点 -196°C 、 O_2 沸点 -183°C 、 CO_2 升华点 -78°C 、 H_2O 沸点 100°C 。如果 CO_2 和 H_2O 的含量在 0.1% 量级, 在进样室样品气压力 80 kPa 时, CO_2 和 H_2O 分压为 80 Pa。从 CO_2 和 H_2O 的蒸气压曲线上可知(图 5), 此时 H_2O 和 CO_2 的凝结温度分别为 6°C 和 -137°C , 在接近 O_2 液化温度时 CO_2 和 H_2O 能够完全凝结。

由于液氮冷却测量法提高了微量组分浓度约一个量级, 仪器本底的干扰减小, 测量结果准确性提高。

图5 H_2O 、 CO_2 蒸气压曲线

参考文献:

- [1] 谢雪梅, 陈国邦, 李琦芬, 孔博, 包锐, 汤珂, 黄永华, 刘飞, 贾正中, 顾仁. 液氧贮箱自生增压输液模拟试验, 推进技术, 2005年03期
- [2] 张化照, 田玉蓉, 张福忠. 某型火箭氧箱自生增压可行性理论分析与试验研究, 导弹与航天运载技术, 2004(5): 39-42
- [3] 闫卫锋, 王苏, 马伟, 李帅辉, 范秉诚, 何宇中, 崔季平. 酚醛树脂高温热解的激波管实验研究, 力学学报, 2009, 41(4): 463-468