

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**РАКЕТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА АТМОСФЕРЫ
НА БОЛЬШИХ ВЫСОТАХ****Б. А. Муртов****1. ВВЕДЕНИЕ**

Среди разнообразных исследований верхних слоев атмосферы определению их газового состава отводится особое место. Не случайно поэтому, помимо настойчивых «прямых» исследований (насчитывающих уже более сотни лет) и определения состава, привлекается и ряд «косвенных» методов, основанных, например, на изучении свечения ночного неба, полярных сияний, озоносферы и т. п. В практике исследований эти наблюдения занимают значительное место в соответствии с важностью проблемы состава верхних слоев, которая, помимо своего самостоятельного значения, играет первостепенную роль для решения целого ряда других, на первый взгляд не связанных с ней проблем верхней атмосферы.

Обратимся к некоторым примерам.

1. Проблема измерения давления в настоящее время не может быть аккуратно разрешена без знания состава атмосферы, так как показания манометров, употребляемых на ракетах, в сильной степени зависят от рода окружающего их газа.

2. Проблема расчета температуры на больших высотах также не может быть удовлетворительно решена при неизвестном газовом составе тех слоев, где она определяется. Обычно, из-за невозможности прямых измерений температуры, ее рассчитывают по барометрической формуле, которая однозначно связывает температуру с давлением. Исходными материалами являются данные по давлению, которые определяются не совсем точно. Кроме того, в саму барометрическую формулу снова входит величина молекулярного (атомарного) веса окружающего газа, которая остается неизвестной.

3. Проблема ионосферы все еще полна белых пятен. К этим пятнам относятся и наши знания о ее составе, т. е. о природе ионизованных частиц. Знания эти чрезвычайно существенны, так как смогут оказать реальную помощь в решении целого ряда задач, связанных как с вопросами возникновения и существования ионосферы, так и с вопросами определения некоторых электрических параметров ее.

4. Проблема нахождения уровня гравитационного разделения газов, т. е. уровня, ниже которого атмосфера остается перемешанной, а выше происходит закономерное перераспределение газового состава с высотой (относительное увеличение доли легких газов с высотой), имеет первостепенное значение для решения целого ряда крупнейших теоретических вопросов, касающихся воздушного океана в целом. Она может быть исчерпывающе решена при исследовании состава воздуха на различных высотах. Решение этой задачи сделает, например, возможным построение

общей модели атмосферы Земли, о которой сейчас мы имеем довольно смутные представления.

5. Проблема диссипации атмосферы в мировое пространство (проблема гелия, например) также решается знанием газового состава в верхних слоях.

6. Проблему корпускулярного излучения Солнца можно будет значительно прояснить, если мы будем располагать надежными знаниями газового состава атмосферы в зоне полярных сияний.

7. Наряду с указанными проблемами теоретического характера, знание состава верхних слоев представляет и чисто практический интерес. Так, с точки зрения передвижения летательных аппаратов (искусственные спутники, ракеты и т. п.), летящих с большой скоростью и достаточно продолжительное время в разреженных слоях, становится далеко не безразличным вопрос о том, в каком газе происходит это движение: в тяжелом или легком.

8. Для летательных аппаратов непосредственную опасность могут представлять некоторые области атмосферы с химически активными молекулами. Хорошо известно, например, что кислород на высотах около 100 км под влиянием ультрафиолетового излучения Солнца диссоциирован на атомы. При рекомбинации этих атомов на какой-либо поверхности (ракета, спутник) выделяющееся большое количество тепла может при определенных условиях привести к нежелательным последствиям.

Хотя многообразие перечисленных проблем и не является исчерпывающим, оно вполне достаточно для того, чтобы сделать очевидным необходимость детального и всестороннего исследования состава атмосферы на больших высотах.

Однако, несмотря на важность проблемы состава верхней атмосферы, у исследователей до сих пор еще отсутствуют надежные сведения в этой области. Теоретические расчеты резко расходятся с полученными экспериментальными данными. Так, например, расчеты Мориса¹, Эппштейна², Митра и Ракшита³ для уровня гравитационного разделения дают высоты более 100 км, в то время как эксперименты, правда, немногочисленные (Панет⁴), указывают на то, что уровень располагается много ниже.

Поэтому необходимо получить дополнительный надежный экспериментальный материал, который дал бы возможность разобраться в данном вопросе не только с качественной, но и с количественной стороны.

2. ПРЯМЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Прямые исследования состава земной атмосферы начаты уже очень давно (начало XIX в.), и почти столь же давно ведутся исследования состава земной атмосферы на разных высотах. Толчком к проведению исследований состава атмосферы на разных высотах послужило установление Дальтоном в 1802 г. закона парциальных давлений. Следствием этого закона должен был явиться тот факт, что в гравитационном поле Земли процентное содержание легких газов в атмосфере должно расти с высотой, благодаря чему состав атмосферы на различных высотах должен быть различен. Нахождению так называемого уровня гравитационного разделения газов в атмосфере и были посвящены исследования последних полутора столетий. Первоначально эти исследования предпринимались с целью проверки закона Дальтона, а затем приобрели самостоятельный глубокий геофизический смысл.

Методика исследования состава воздуха больших высот, которая за 150 лет прошла большой путь своего совершенствования, заключалась

в том, что при помощи различных подъемных средств (воздушные шары, шары-зонды, стратостаты) в высокие слои атмосферы поднимались специальные баллоны, которые брали пробу воздуха. Затем производился анализ этих проб. Максимальная высота подъема, достигнутая при этих исследованиях, составляла 25—29 км (Регенер, 1936). Однако при всех таких подъемах граница гравитационного разделения обнаружена не была, т. е. состав атмосферы на всех доступных высотах оказывался одним и тем же. Это указывало на полное перемешивание атмосферы до высоты 25—30 км, и для нахождения уровня разделения нужны были дальнейшие подъемы в более высокие слои атмосферы. Но существующие методы подъема уже почти полностью исчерпали свои возможности: быстрое падение плотности воздуха с высотой ограничивало исследования подобного рода. Для решения же поставленной задачи — нахождения уровня гравитационного разделения — необходимо было проникнуть на высоты порядка 80—100 км и более *). Возможность проведения работ на столь больших высотах открылась только в 1946 г., когда в воздух поднялась первая научно-исследовательская ракета.

В последнее время для определения состава воздуха больших высот, кроме «классического» метода взятия проб, начинает применяться метод анализа воздуха непосредственно в полете. Для этого используют радиочастотный масс-спектрометр типа Беннетта ^{5,6}. Решающим преимуществом такого метода следует считать возможность определения химически активных, малоустойчивых составных частей верхней атмосферы (O, OH, NO, N и т. п.), возникающих под действием короткого ультрафиолетового излучения **). Эти составляющие, отсутствующие в нижних слоях атмосферы, не могут быть обнаружены в баллоне с пробой, так как вследствие процессов рекомбинации и диссоциации они быстро перестают существовать в закрытом сосуде.

В настоящее время метод радиочастотного масс-спектрометра еще мало освоен, и зарубежные данные одного-двух полетов такого прибора являются далеко не безупречными. Настоящая статья ставит своей целью познакомить читателей с работами советских исследователей, проводимыми «классическим» методом взятия проб воздуха в баллоны, с последующим анализом полученного воздуха в наземной лаборатории. Именно этому и посвящается все дальнейшее изложение.

3. ТРУДНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА И СПЕЦИФИКА РАКЕТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

При ранних исследованиях состава воздуха, когда при помощи воздушных шаров пробы брались с относительно небольших высот и, следовательно, содержали относительно большое количество газа, вопросы анализа этих проб и вопросы техники захвата не вызывали особых затруднений. Дело коренным образом изменилось, когда пробы стали получать с громадных высот при помощи ракет. В этих новых экспериментах сразу выявился целый ряд трудностей, которые поставили экспериментатора в очень тяжелое положение. Во-первых, с повышением высоты исследования количество газа, приносимого в баллонах, стало стремительно падать в соответствии с падением плотности окружающей среды ***). Пробы, полученные с высоты 18 км, принесли в литровых баллонах лишь 50 см³

*) Теоретические расчеты указывали на эту высоту.

**) О применении радиочастотного масс-спектрометра для определения ионного состава ионосферы см. статью Миртова Б. А., Истомина В. Г. «Исследование ионного состава ионизированных слоев атмосферы», помещенную в настоящем сборнике.

***) Так, от поверхности Земли до высоты 100 км плотность уменьшается на 6—7 порядков!

газа, пробы с высоты порядка 30 км — 9 см³, с высоты 60 км — 0,2 см³, а с высоты порядка 100 км — всего лишь 2—3 мм³ газа *). Во-вторых, в отличие от ранних экспериментов, пробы воздуха приходится брать на ракете, скорость которой может в несколько раз превышать скорость звука. В связи с этим следует заметить, что та небольшая часть внутренней полости ракеты, которая отводится для размещения научно-исследовательской аппаратуры, вообще говоря, представляет собой довольно своеобразную и весьма малоудобную для эксперимента «лабораторию». Эта «лаборатория» предъявляет к приборам, помещенным в ней, такие требования, как, например, малоинерционность; большая виброустойчивость в то время, когда на ракете работает двигатель; большая точность по времени действия всех автоматических механизмов. Кроме того, не следует забывать, что взятие пробы происходит во время свободного полета ракеты, т. е. во время, когда ракета с выключенным двигателем летит по инерции в гравитационном поле Земли. В этом случае всем механизмам приходится работать в условиях «невесомости», что ставит перед исследователями дополнительные трудности.

Совершенно естественно, что упомянутые условия заставили существенным образом пересмотреть как технику самого захвата, так и технику анализа получаемой пробы. На первый план выдвинулись вопросы «гажения» и герметичности используемой аппаратуры, сорбции и десорбции газа стенками баллонов, используемых для взятия проб воздуха, вопросы «гажения» самого тела ракеты. Этот последний вопрос чрезвычайно важен для эксперимента по взятию проб воздуха. Действительно, попав в разреженные слои атмосферы, ракета начинает выделять из себя массу «паразитных» газов: воздух, которым она была наполнена перед пуском, продукты сгорания топлива, пары неизрасходованного горючего и т. п. Благодаря большому перепаду давлений снаружи ракеты и внутри нее, все эти газы стремятся вырваться наружу, а так как свободные пробеги молекул на этих высотах еще недостаточно велики **), то «паразитный» газ не успевает рассеиваться, окружает ракету своеобразным разреженным «облаком» и, если не принять соответствующих мер предосторожности, может погубить весь эксперимент.

При ракетных исследованиях состава воздуха на первый план выдвинулись также вопросы микроанализа и ультрамикроанализа газовых смесей, так как порции газа, подвергающиеся анализу, не превосходят нескольких кубических миллиметров.

Специфика ракетных исследований состава воздуха больших высот особенно четко расчленила весь эксперимент на три части: а) получение пробы, б) хранение пробы, в) анализ пробы. Каждая из этих частей приобрела вполне самостоятельное значение.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОБЫ

В отличие от аналогичных зарубежных работ, где взятие проб воздуха производится непосредственно на самой ракете, в наших работах для этих целей используется специальный контейнер — автомат, который в определенной точке траектории отделяется от ракеты, а затем опускается при помощи парашюта. Благодаря этому мы получаем возможность вести измерения и брать пробы воздуха вдали от ракеты, в относительно невозмущенной атмосфере, что, конечно, является значитель-

*) Объем газа приведен к нормальным условиям ($P = 750$ мм рт. ст., $T = 15^\circ \text{C}$).

**) На высоте 100 км свободные пробеги молекул — порядка 10 см.

ным преимуществом перед зарубежной методикой. В частности, при нашей методике обеспечивается выход баллонов, берущих пробу, из газового «облака», окружающего ракету.

Контейнер. Сама конструкция контейнера (рис. 1) выполнена так, чтобы по возможности снизить газовыделение из внутренних объемов его. Наибольшую опасность в этом случае представляют всякого рода «карманы», в которых приземный воздух может заноситься в верхние слои и там, медленно просачиваясь через щели и малые отверстия, будет загрязнять окружающее пространство. Во избежание этого контейнер разделен на две части: надежно герметизированную, где размещаются источники питания и программно-командные механизмы, и часть, свободно омываемую окружающим воздухом, где размещаются баллоны для взятия проб воздуха. Для снижения гажения в ажурном отсеке, где помещаются баллоны, кроме металла, стекла и фарфора, допускается лишь очень незначительное применение вакуумной резины в виде тонких резиновых прокладок между металлом и стеклом баллонов. Перед полетом весь контейнер тщательно промывается, для того чтобы свести к минимуму загрязняющее влияние самого прибора на окружающую среду.

Баллоны. Для взятия проб воздуха нами используются стеклянные баллоны двух объемов: 400 см^3 и 3000 см^3 , снабженные специальными затворами (рис. 2а).

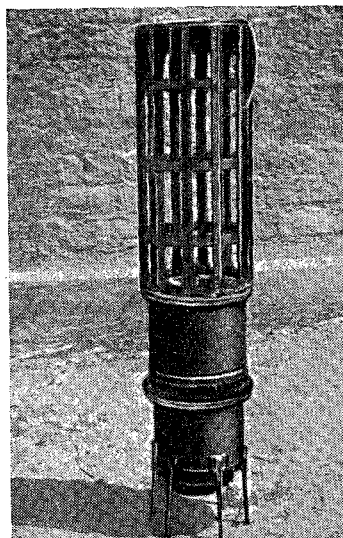


Рис. 1. Контейнер-автомат, при помощи которого производится исследование состава воздуха на больших высотах. В верхней, ажурной части, помещаются четыре баллона для взятия проб; внизу находится герметизированный отсек с блоками управления и питания.

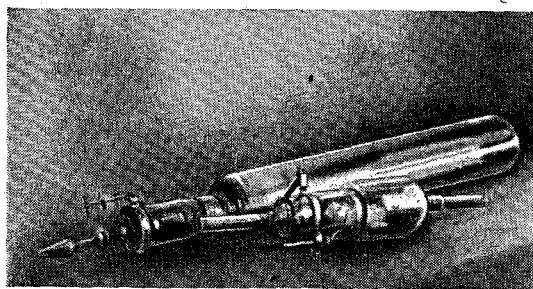


Рис. 2а. Общий вид баллонов, употребляемых для взятия проб воздуха: большой баллон емкостью 3000 см^3 ; малый баллон емкостью 400 см^3 .

Стеклянные баллоны выбраны из соображений наибольшей вакуумной добротности в отношении обезгаживания, а также для наилучшего хранения таких газов, как кислород, азот и аргон *). Во время предвари-

*) В зарубежных работах⁷ используют металлические баллоны. Это вызвано тем, что анализируются только инертные газы: аргон, неон и гелий. Этот последний плохо хранится в стекле. Кроме того, спасение стеклянных баллонов представляет значительные трудности.

тельной подготовки баллоны проходят специальную вакуумную обработку, которая заключается в том, что промытый спиртом баллон тщательно откачивают на высоковакуумной установке до давлений порядка 10^{-6} мм рт. ст. с одновременным прогревом стекла до $300-400^{\circ}\text{C}$. Бла-

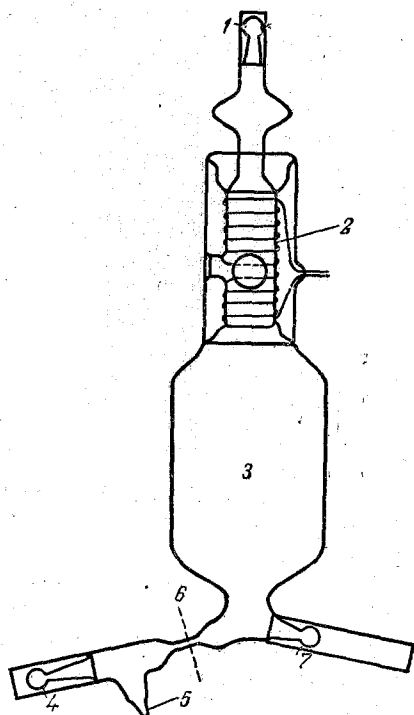


Рис. 26. Схематическое изображение стеклянного баллона, служащего для взятия проб воздуха. Первичная откачка баллона 3 производится через отросток 5. Для вторичной (контрольной) откачки баллон вплавляется в установку при помощи «чертика» 4. В месте 6 производится отпайка после контрольной откачки. «Чертики» 1 и 7 служат для впайки баллона в установку для производства анализа полученной пробы; 2—электропечь крана.

годаря этой операции с внутренней поверхности баллона удаляется влага, всегда находящаяся на поверхности стекла, а также различные окклюдированные газы, которые могли бы впоследствии исказить результаты анализа пробы.

Подготовленный баллон обычно не сразу посылается в полет; он может пролежать значительное время (месяцы), прежде чем будет использован. Поэтому перед самым пуском баллон необходимо снова откачать, так как из-за десорбции газа стеклом в баллон за время хранения может выделяться некоторое количество «паразитного» газа *). Такая повторная откачка производится перед самым экспериментом (за 1—2 суток), и только после этого баллон может посылаться в полет. Принятая методика подготовки баллона позволяет производить предварительную проверку герметичности баллона (затвора) непосредственно перед самым экспериментом: если в баллоне при контрольном вскрытии, о котором говорилось выше, оказывается повышенное давление (10^{-4} мм рт. ст. или более), то баллон бракуется и не допускается к использованию.

З а т в о р. Наиболее ответственной частью баллона является затвор, который должен в строго определенный момент времени открыть баллон и затем надежно герметизировать открывшийся вход.

Учитывая, что порция газа, попавшая в баллон, измеряется кубиче-

скими миллиметрами, а то и сотыми долями его, затвор должен отвечать ряду жестких требований:

1. До и после взятия пробы затвор должен обладать полной герметичностью. Естественно, что малейшая течь из-за малости самой пробы сведет «на нет» весь эксперимент.

2. Сам затвор и все процессы, происходящие при его работе, не должны выделять «паразитных» газов, которые так же, как и течь, могут свести «на нет» результаты анализа. Кроме того, смазка (если таковая имеется) не должна вступать в химические реакции с газами пробы.

*) Для такой повторной (контрольной) откачки на баллоне сделан запасной «чертик», через который откачанный баллон может быть припаян к установке и вскрыт без того, чтобы внутрь попал воздух (рис. 26).

3. Затвор должен обладать большим проходным отверстием и короткой входной трубкой. В противном случае, в тех областях атмосферы, где свободные пробеги молекул становятся больше размеров входных отверстий (кнудсеновский режим), может начаться вынужденное разделение газов по их атомным весам: легкие газы будут проникать в баллон быстрее, чем тяжелые. Этот эффект может вызвать ложное представление о разделении газов в свободной атмосфере.

4. Затвор должен работать автоматически, быть по возможности простым и негромоздким и не забирать на себя большую мощность от питающих батарей. Употребление стеклянных баллонов подразумевало, естественно, использование стеклянных затворов, так как металлические заглушки могли аннулировать все преимущества стекла *). Создание такого затвора оказалось делом достаточно сложным. Для решения этой задачи было испробовано много физико-технических принципов; вот некоторые из них:

1. Обычный вакуумный кран с вакуумной смазкой.

2. Переплавка входной стеклянной трубки (со сплющиванием) при помощи электропечи.

3. Переплавка электропечью трубки с пришлифованной пробкой.

4. Затвор на хлористом серебре.

5. Затвор на оптическом контакте.

6. Кран на ницееине (с расплавлением).

7. Ртутный затвор.

8. Вакуумный кран на церезине (с входной трубкой).

9. Вакуумный кран на церезине (без входной трубки).

Перечисленные затворы, за исключением последних трех, не дали положительных результатов. Все затворы, связанные с переплавкой стекла, пришлось оставить, так как при расплаве стекла из него выделяется много «паразитных» газов (CO_2 , O_2 , CO и др.). Эти газы портят пробу. То же можно сказать о хлористом серебре, ницееине и обычной вакуумной смазке. Последняя вообще не годится для долгого хранения баллона со смазанным краном. Принципиально пригодными оказались затвор с ртутным уплотнением, а также затвор с церезином. Надежность получаемых проб воздуха в значительной мере зависит от качества затвора, а так как большинство результатов получено с помощью последнего из упомянутых затворов, то представляется необходимым хотя бы бегло остановиться на описании его конструкции.

Затвор представляет собой обычный вакуумный кран с проходным отверстием порядка 1 см^2 и с повышенным качеством шлифовки. В качестве смазки для крана употребляется церезин. Церезин (горный воск — смесь твердых высокополимерных углеводородов парафинового ряда: $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$) в холодном состоянии представляет собой твердое тело, плавящееся, в зависимости от отгонки, при $60-100^\circ \text{C}$. Нашими работами было выяснено, что отогнанный в вакууме церезин как в твердом, так и в расплавленном состоянии не выделяет «паразитных» газов в таких количествах, которые могли бы повлиять на результат анализа пробы. Вместе с тем он, благодаря своей химической инертности, не вступает в заметную реакцию с основными компонентами пробы (O_2 , Ag , N_2).

Чрезвычайно ценны и механические свойства церезина: в твердом состоянии он обладает большой механической прочностью; в жидком —

*) В американских работах, как мы уже указывали, применяются металлические баллоны с металлическими входными трубками. Эти трубки сначала вскрываются специальными ножами, а затем наглухо заплющиваются, герметизируя вход в баллон. В результате применения металла в баллонах часто не обнаруживается кислорода ⁸.

весьма малым коэффициентом вязкости. Благодаря этому пробка крана вращается очень легко на расплавленном церезине и встает «намертво», как только церезин остынет. Если пробка хорошо шлифована, остывший церезин создает безупречное вакуумное уплотнение.

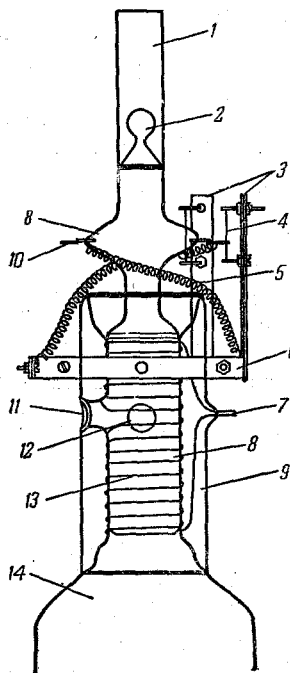


Рис. 3. Кран для стеклянного баллона. 1 — трубка с «чертиком» 2, служащая для впаивания баллона в установку для анализа; 3 — «пережиги стопора»; 4 — проволока «стопора», сгорающая при подаче на нее напряжения; 5 — спиральные пружины, поворачивающие пробку; 6 — металлический хомут для крепления пружин и «стопоров»; 7 — молибденовые выводы электропечи 13, намотанной на муфту крана 8; 9 — стеклянная рубашка, окружающая печь; 11 — проход сквозь рубашку к пробке крана; 10 — входное отверстие крана; 14 — баллон.

Конструкция самого крана достаточно проста. Она изображена на рис. 3. Кран поворачивается двумя спиральными пружинами. На муфте крана (8) смонтирована спираль из никрома (13) — печь, которая стеклянной рубашкой (9) изолирована от окружающего пространства. Кроме этого, затвор снабжен «стопором», который удерживает кран в нужном положении, а затем освобождает его *). Перед пуском затвор находится во «взведенном» состоянии, т. е. пробка закрывает входное отверстие и прочно сидит на холодном церезине, пружины натянуты. При работе затвора печь расплавляет церезин и освобождает пробку, которая, поворачиваясь на четверть оборота, открывает входное отверстие и в таком положении задерживается стопором на 10 секунд. За это время окружающий воздух входит в откачанный баллон и давление в баллоне уравнивается с окружающим. Затем стопор, держащий пробку, сжигается, и пробка, поворачиваясь дальше, снова закрывает входное отверстие крана, а остывший церезин надежно ее герметизирует.

Включение и выключение разогревающей печи, а также спусковых механизмов затвора производится специальным распределительным механизмом в строго определенное время. Благодаря этому всегда бывает известна высота взятия пробы **).

5. ХРАНЕНИЕ ПРОБЫ

При производстве наших экспериментов по исследованию состава воздуха между моментом взятия пробы и ее анализом проходит в среднем 2—5 дней. Хотя этот срок относительно и невелик ***), однако благодаря малости количества получаемого газа появляются опасения искажения первоначального состава пробы. Так как давление в баллоне с пробой изме-

ряется десятитысячными долями миллиметра ртутного столба, то свободные пробеги молекул становятся соизмеримыми с размерами сосуда и подавляющее большинство газовых молекул претерпевает постоянные соударения со стенками баллона. В этих условиях явления

*) «Стопор» представляет собой короткую проволочку, которая задерживает пробку крана при ее вращении. Переплавляя проволочку электрическим током в нужное время, можно освободить пробку крана для дальнейшего поворота.

**) Высота взятия пробы также фиксируется при помощи сигнальной лампочки, расположенной в приборном (герметизированном) отсеке контейнера. Момент вспыхивания фиксируется фотоаппаратом.

***) В американских работах это время колеблется от 1,5 до 18 месяцев⁹.

сорбции выражены наиболее ярко и могут повлечь за собой заметное изменение газового состава пробы. Вместе с тем облегчены здесь и явления десорбции «паразитного» газа стенками баллона, благодаря чему полученная проба также может изменить свой первоначальный состав.

Как хорошо известно, сорбционные явления обуславливаются поверхностью, окружающей газ. Поэтому, если мы стремимся сохранить пробу в ее первоначальном составе, необходимо максимально сократить поверхность, с которой газ соприкасается. Это можно осуществить, если сразу же после получения пробы перевести ее из баллона в узкий капилляр и сжать там, скажем, до атмосферного давления. В этом случае,

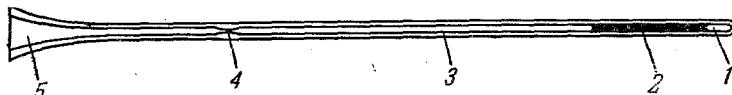


Рис. 4. Капилляр для хранения пробы. 1 — проба газа, сжатая столбиком ртути 2; 3 — канал капилляра; 4 — сужение, около которого останавливается столбик ртути 2 при откачке капилляра (при этом капилляр может находиться в вертикальном положении); 5 — место припайки капилляра к установке.

как легко видеть, вредная поверхность стекла, соприкасающаяся с газом пробы, может быть уменьшена более чем в 10 000 раз*). В этом случае проба воздуха будет находиться в значительно более выгодных условиях, чем в баллоне. Благодаря неизмеримо меньшей поверхности стекла и большому давлению в капилляре все явления десорбции будут также значительно уменьшены. На рис. 4 показана проба воздуха, заключенная в узкий капилляр и сжатая до атмосферного давления ртутной «пробкой». Проведенные нами эксперименты показали, что в течение 2—3 лет проба, находящаяся в подобном капилляре с диаметром 0,4 мм, не меняет своего состава (исключением является гелий, диффундирующий сквозь стекло).

6. АНАЛИЗ

Существует много способов анализа газовых смесей, но все они становятся совершенно непригодными, когда приходится иметь дело с такими малыми количествами газа, которые получаются в пробах с больших высот. Поэтому для высотных исследований состава воздуха (80 км и выше) необходимо было создать новую технику микроанализа газа, могущую оперировать с долями кубического миллиметра газовой смеси**).

В настоящее время за рубежом для указанных целей используют физико-химический метод анализа, который состоит в том, что, с одной стороны, путем химических реакций удаляют одни из компонент, с другой — оставшиеся компоненты (азот, инертные газы) разделяют путем фракционной сорбции на охлажденном жидком воздухе углем. О количестве того или иного газа судят по остаточному давлению в установке, которое тщательно измеряется до и после каждой операции. Этот метод анализа, предложенный еще Ленгмюром в 1912 г.¹⁰, разработан для целей исследования состава воздуха Панетом и Глюкауфом¹¹ в 1946 г. Вследствие большой точности измерений (десятичные доли процента от измеряемой величины) этот метод применим при наличии нескольких

*) Газ, заполняющий при давлении 10^{-3} мм рт. ст. объем 500 см³, займет при атмосферном давлении объем 0,5 мм³.

**) Для увеличения количества газа, получаемого в пробах, не поможет увеличение объема баллонов, так как, чтобы получить ощутимый прирост газа, необходимо было бы увеличить этот объем на 1—2 порядка (с 3 до 30 или 300 литров), что совершенно нереально.

кубических миллиметров газа и, следовательно, обеспечивает исследование высот порядка 80—85 км. Вместе с тем он вряд ли будет пригоден для анализа пробы воздуха с больших высот. Мы в своих работах пошли по иному пути, использовав для анализа малых порций газов спектральный метод. Метод количественного спектрального анализа газовых смесей, разрабатываемый в Советском Союзе С. Э. Фришем¹², на первой стадии позволял анализировать 2—3 мм³ воздуха (при нормальных условиях).

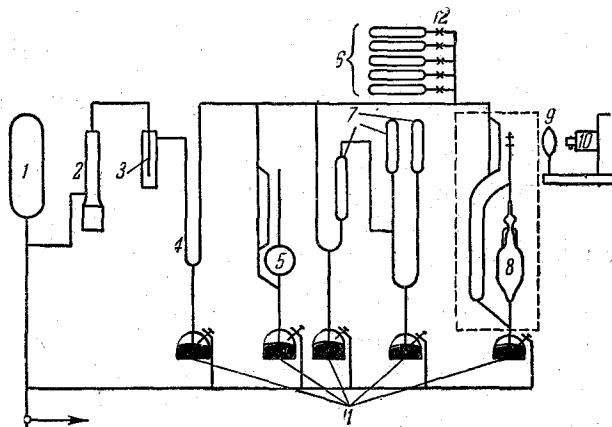


Рис. 5. Вакуумная установка для спектрального микроанализа газов. 1 — форвакуумный баллон; 2 — ртутный насос Ленгмюра; 3 — ловушка с жидким азотом; 4 — U-образный затвор; 5 — манометр Мак-Леода; 6 — вилка с различными газами и эталонными смесями; 7 — газовый смеситель для приготовления смесей; 8 — баллон с пробой, впаянный в установку (см. рис. 3); 9 — линза, 10 — спектрограф; 11 — укороченные подъемники ртути, соединенные с форвакуумом; 12 — ртутные затворы для пуска газа в установку.

После некоторого усовершенствования методики появилась возможность анализировать десятые и даже сотые доли кубического миллиметра газовой смеси, что должно позволить анализировать пробы с высот порядка 130—140 км. Метод спектрального анализа газов дает в среднем относительную ошибку в измерении количества того или иного газа в смеси порядка 5—6%. Именно с такой точностью и можно, например, при помощи этого метода решать одну из центральных проблем верхней атмосферы — проблему гравитационного разделения газов.

Для решения этой задачи необходимо знать (на исследуемых высотах) количественное соотношение масс хотя бы двух газов: легкого и тяжелого. В наших экспериментах спектральный анализ воздуха позволяет анализировать полученную пробу на три газа: кислород, азот и аргон. Наиболее резко эффект разделения должен сказываться на паре азот—аргон, так как разница молекулярных весов здесь наибольшая. Поэтому основное внимание и посвящается результатам анализа именно этой пары *). Что касается кислорода, то малая разность молекулярных весов кислород—азот не дает на высотах 80—100 км заметного гравитационного разделения этих газов. Кроме того, из-за большой химической активности кислорода результаты количественного анализа в пробах не всегда могут отвечать истинным значениям его в свободной атмосфере.

*) Зарубежные исследователи анализируют соотношения азот — гелий, азот — неон, азот — аргон, однако это удастся им только до высот 80—85 км.

Установка для анализа. Мы используем для анализа проб воздуха обычную стеклянную вакуумную установку, показанную на рис. 5. Установка содержит металлическую ртуть, поэтому для получения вакуума порядка 10^{-6} мм рт. ст. применяются ловушки с жидким азотом.

Высокие требования к чистоте эксперимента не позволяют использовать краны со смазкой в высоковакуумной части установки. Необходимые перекрытия осуществляются ртутными V-образными затворами.

Там, где надо производить пуск малых порций газа в установку (баллоны с различными газами), стоят специальные ртутные затворы¹³, изображенные на рис. 6.

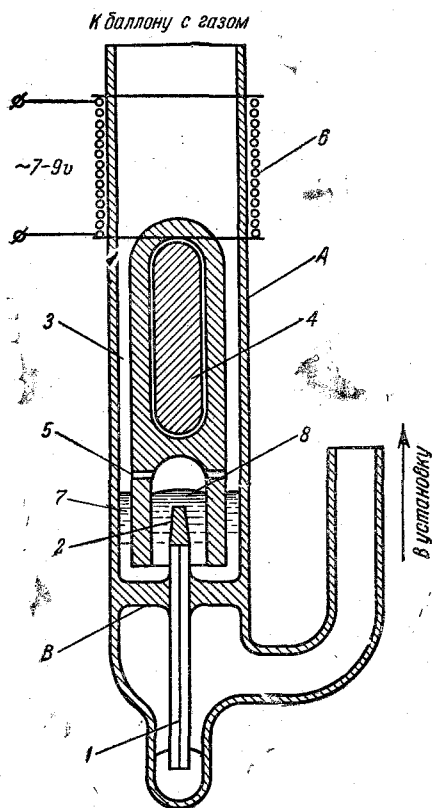


Рис. 6. Ртутный затвор для пуска газа в установку. 3 — капилляр; 4 — кусочек фарфора, впаянный в капилляр; 5 — стеклянный стаканчик с впаянным железным сердечником; 6; 8 — отверстие для прохода газа; 7 — ртуть, закрывающая вход в капилляр; 1 — стеклянная трубка; 2 — стеклянная перегородка. Затвор пропускает газ только в том случае, когда фарфор капилляра 4 выступает из ртути (при поднятом стаканчике 5).

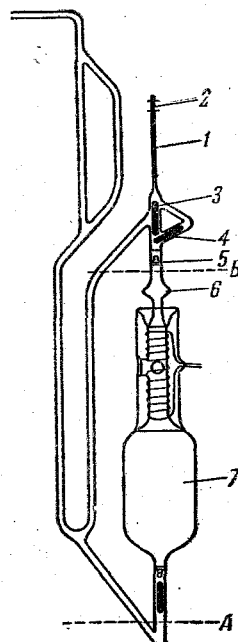


Рис. 7. Часть вакуумной установки, непосредственно участвующая в анализе пробы. 1 — капилляр-анализатор, представленный на рис. 5; 2 — внешние электроды генератора высокой частоты. Между ними внутри капилляра возбуждается разряд; 3 и 4 — боек и предохранитель для разбивания верхнего «чертика»; 5; 6 — пробка баллона; 7 — сам баллон; А — уровень первоначального поднятия ртути перед разбиванием нижнего «чертика»; В — уровень поднятия ртути перед разбиванием верхнего «чертика».

Центральной частью установки является капилляр-анализатор и сам баллон, в котором находится проба; эта часть установки выделена на рис. 5 пунктиром и более детально представлена на рис. 7.

Основная трудность анализа, как мы уже упоминали, состоит в том, что приходится анализировать ничтожные количества газа. Газ, заклю-

ченный в баллоне, нельзя впускать в многоканальную установку, где он будет сорбироваться на большой поверхности свежеебезгаженного стекла. Поэтому система соединительных трубок, показанная на рис. 7, построена так, чтобы было возможно газ из баллона при помощи ртути перевести непосредственно в капилляр-анализатор, минуя все вспомогательные каналы. Для этого баллон впаивается в установку с неразбитыми «чертиками», и в таком положении производится откачка. Затем ртуть поднимают до уровня *A* и разбивают нижний «чертик» баллона. Ртуть заполняет баллон, поджимая пробу газа к верхнему «чертику», который разбивают тогда, когда ртуть поднимается до уровня *B*. Дальнейшее поджатие вводит весь газ в капилляр-анализатор. При достижении в капилляре-анализаторе необходимого давления (примерно 7—12 мм рт. ст.) к капилляру от высоковольтного генератора подается высокочастотное напряжение, и газ, заключенный в капилляре, начинает светиться. При помощи спектрографа снимается спектр этого свечения, и по спектру производится анализ смеси.

Спектральный анализ. Для повышения чистоты эксперимента мы, по совету С. Э. Фриша, воспользовались «безэлектродным» разрядом в газе. В этом случае электроды*), на которые подается высокочастотное напряжение, находятся снаружи капилляра и поэтому не соприкасаются с газами пробы. Этим способом устраняются все крупные недостатки, присущие методу анализа с внутренними электродами, при котором газ вступает в реакцию с металлическими поверхностями. Однако трудности общего порядка остаются; остается, в частности, трудность получения хорошей повторяемости результатов.

При использовании высокочастотного разряда в газе результат спектрального анализа зависит от целого ряда причин. Эти причины можно в основном подразделить на три группы:

A. Факторы, обуславливающие электронную температуру в разряде: напряжение на электродах генератора высокой частоты, давление газа внутри капилляра-анализатора, геометрия электродов, величина разрядного промежутка, диаметр капилляра и т. д.

Б. Факторы, обуславливающие свойства внутренней поверхности капилляра: сорт стекла капилляра, «предыстория» капилляра, количество анализируемой смеси, время свечения разряда и т. д.

В. Факторы, обуславливающие стабильность хода фотографического и фотометрического процессов: пластинки, время экспозиции, проявление, фотометрирование и т. д. Влияние на результат анализа последней группы факторов хорошо известно — это влияние тождественно при всех аналогичных фотографических работах. Влияние же первых двух групп выяснено еще далеко не достаточно. В результате проведенных исследований по микроанализу газовых смесей нам удалось добиться хорошей повторяемости результатов (относительная ошибка 3—5%) только в случае строгого соблюдения постоянства как в величинах указанных параметров, так и в последовательности проводимых операций**). Особенно жестко необходимо соблюдать эти условия при анализах очень малых порций газовых смесей (менее 1 мм³ при нормальных условиях).

*) Электроды представляют собой две тонкие металлические пластины, неподвижно укрепленные на расстоянии 1 см друг от друга. Плоскость пластин устанавливается перпендикулярно оси капилляра. В центре пластин сделаны отверстия, куда пропускается конец капилляра-анализатора; стекло капилляра не соприкасается с электродами.

**) Освещение этих вопросов выходит за рамки настоящей статьи и будет произведено в другом месте. Частично эти вопросы затрагиваются в книге О. П. Бочковой и Е. Я. Шредер «Спектральный анализ газовых смесей».

Методика самого анализа общеизвестна — это методика трех эталонов, широко применяемая, например, для спектрального анализа сплавов. Суть ее заключается в том, что на фотопластинку снимается спектр исследуемой газовой смеси, а также спектры трех эталонных смесей (смесей известных концентраций). После этого пластинка фотометрируется и по данным фотометрирования строится градуировочный график, пример которого приведен на рис. 8: по оси ординат откладывается отношение интенсивности линий двух исследуемых составных частей, по оси абсцисс — логарифм концентрации.

В наших работах для фотометрирования используются следующие линии: $OI=7772 \text{ \AA}$; $NI=7469 \text{ \AA}$; $Ar=7504 \text{ \AA}$. В качестве линии сравнения употребляется указанная линия азота. Много затруднений при спектральном анализе газов вносят многокомпонентные смеси. Работами Ленинградского университета (С. Э. Фриш¹⁴, О. П. Бочкова¹⁵ и др.), а также нашими работами этот вопрос успешно решается и в случае воздуха (O_2+N_2+Ar) позволяет производить количественный анализ микропорций газа с необходимой точностью: для кислорода и азота мы получаем относительную ошибку в 5—6%, для аргона — 3%.

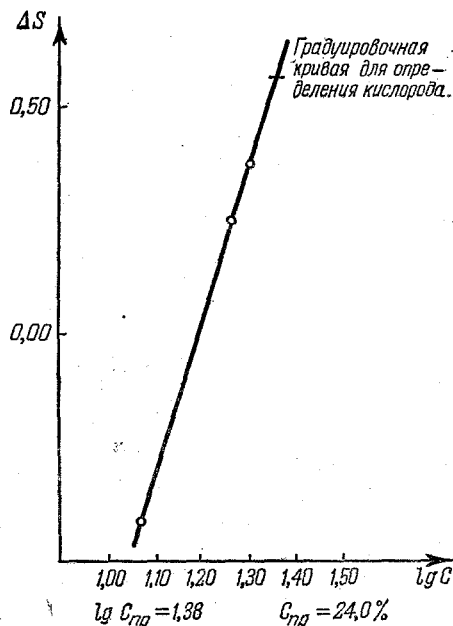


Рис. 8. По оси абсцисс отложен логарифм концентрации ($\lg C$); по оси ординат — относительная разность почернений (ΔS) соответствующих линий.

7. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В период с 1951 по 1956 г. нами было проведено много работ по определению состава воздуха больших высот. Пробы добывались и анализировались теми методами, которые мы описали выше. Не все эксперименты бывали удачны, и поэтому в приводимой ниже таблице I даются результаты лишь тех анализов, которые не вызывают сомнений в чистоте эксперимента.

Таблица I

Сводные данные о составе воздуха на больших высотах

$H, \text{ км}$	Давление внутри баллона, мм рт. ст.	В % по объему			$H, \text{ км}$	Давление внутри баллона, мм рт. ст.	В % по объему		
		O_2	N_2	Ar			O_2	N_2	Ar
65	$1,7 \cdot 10^{-1}$	19,0	80	0,91	82—85	$4 \cdot 10^{-3}$	24,5	74	0,77
75—80	$2,0 \cdot 10^{-2}$	21,0	78	0,93	82—85	$3,7 \cdot 10^{-3}$	20,5	78	0,79
75—80	$2,5 \cdot 10^{-2}$	21,0	78	0,93	82—85	$4,4 \cdot 10^{-3}$	19,0	80	0,91
80	$1,1 \cdot 10^{-2}$	21,5	78	слабо	85	$3,7 \cdot 10^{-3}$	21,0	78	0,86
80	$1,0 \cdot 10^{-2}$	19,0	80	0,86	85	$3,2 \cdot 10^{-3}$	21,0	78	0,90
80	$1,5 \cdot 10^{-2}$	22,0	77	0,87	85	$3,4 \cdot 10^{-3}$	21,0	78	0,88
80	$8,0 \cdot 10^{-3}$	23,0	76	0,90	95	$1,2 \cdot 10^{-3}$	21,5	77	0,76

Из таблицы I можно сделать следующие выводы:

1. Вплоть до высот 95 км заметного разделения между кислородом и азотом не наступает.

2. Количество наиболее тяжелого газа, аргона, на высотах 85—95 км меньше, чем у поверхности Земли.

Однако уменьшение аргона с высотой еще сравнительно невелико, и делать окончательные выводы о наличии диффузного разделения на высотах порядка 100 км преждевременно, хотя и достаточно соблазнительно. Окончательное решение должно быть получено при работах на еще больших высотах. Для сравнения мы в таблице II приводим результаты зарубежных исследований состава воздуха на больших высотах, проведенных также методом взятия проб с последующим анализом их, но не спектральным, а физико-химическим методом.

Таблица II
Последние зарубежные данные по составу воздуха
на больших высотах

№ пробы	H, км	He	Ne	Ar	O ₂ , %
B-13	55,6—58,2	0,988	1,005	1,001	10,5
B-15	58,2—60,3	1,035	1,008	0,996	0,2
C-11-B	57,0—64,3	1,133	1,040	0,962	15,3
B-6	64,3—67,0	1,44	1,08	0,929	1,8
C-5	64,3—71,0	1,57	1,23	0,90	0
B-8	67,0—69,6	2,02	1,18	0,86	6,8
B-9	69,6—71,8	2,41	1,20	0,85	0,7
C-1	84,4—89,0	2,95	1,39	0,82	0
C-3	89,0—93,2	—	—	0,82	0

Кислород дается в процентах от общего количества газа в пробе. Для гелия, аргона и неона в таблице приведены значения, получаемые следующим образом: рассматривается отношение количества исследуемого газа (гелий, аргон, неон) к количеству азота. Для приземного воздуха это отношение принимается равным единице, а для пробы, в случае наличия диффузного разделения, это отношение будет отлично от единицы. Можно показать, что числа, полученные для аргона Панетом, очень хорошо согласуются с числами, полученными в наших работах.

8. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставляя все данные, которые имеются на сегодня по анализу химического состава верхней атмосферы, мы получаем довольно пеструю картину. Результаты анализа проб, взятых в баллоны у нас и за рубежом, хотя и сходятся между собой, однако вступают в противоречие с теоретическими работами ^{1, 2, 3}. Результаты, полученные при помощи масс-спектрометра, расходятся с результатами анализа проб. Кроме того, в последнее время подвергалась большим сомнениям сама сущность методики взятия проб. Все это заставляет, естественно, очень осторожно подходить к получаемым результатам и создает некоторую неуверенность в выводах. Поэтому следует, насколько это возможно, разобраться в имеющемся материале по существу.

Сразу же следует заметить, что исследования состава атмосферы при помощи масс-спектрометра, которые не показали перераспределения азота и аргона вплоть до высот 137 км, не следует пока принимать всерьез:

весь эксперимент полон неясностей. Так, например, на высотах 100 км, где кислород в своей подавляющей массе заведомо находится в диссоциированном состоянии, кислород был обнаружен в основном в молекулярном виде. Вряд ли можно утверждать на этом основании, что диссоциация кислорода на этих высотах почти отсутствует. Совершенно так же на основании проведенного эксперимента вряд ли можно утверждать и об отсутствии гравитационного разделения газов вплоть до высот 137 км. Необходимо принять во внимание еще и тот факт, что ошибка измерения у радиочастотного масс-спектрометра достаточно велика (25—30%), и поэтому следы уже начавшегося гравитационного разделения свободно могли ускользнуть от наблюдения. Что касается возражений, выдвинутых Мартином¹⁶ относительно ошибок самой методики взятия проб, то, на наш взгляд, они недостаточно обоснованы.

Суть этих возражений сводится к тому, что гравитационное разделение, обнаруженное Панетом и приведенное нами в таблице II, трактуется Мартином как результат искажений состава, получающихся в результате измерений на ракете. В частности, указывается, что наличие длинной входной трубки у баллона (25 см) может привести к вынужденному разделению газов, входящих в баллон при кнудсеновском режиме. Указывается также, что большие скорости ракеты (в несколько раз превышающие скорость звука во время взятия проб), вызывающие несоответствие между внутренним давлением в баллоне и наружным давлением, обостряют возможность вынужденного разделения, создавая режим неустановившегося потока.

Соответствующие расчеты, проведенные Мартином и учитывающие специфику эксперимента (емкость баллона, диаметр входного отверстия, длина входной трубки, скорость движения ракеты в момент взятия пробы и т. п.), как будто подтверждают его предположение о вынужденном разделении газов в момент взятия пробы. Однако нашими экспериментами предположения Мартина не подтверждаются. Действительно, вся специфика эксперимента у нас совершенно отлична от специфики американских работ. Во-первых, наши баллоны малой емкости почти не имеют входных трубок (длина проходного отверстия в кране не превышает 1 см). Во-вторых, скорости, при которых брались пробы, не превышают 30—50 м/сек (вершина траектории)*). Поэтому давления внутри баллона и вне его хорошо согласуются между собой, что говорит о равновесном процессе установления давления в баллоне. В-третьих, наши измерения, производимые на легко продуваемом, небольшом контейнере, по аэродинамическим условиям существенно отличаются от американских работ на самой ракете.

Таким образом, соображения Мартина, высказанные им по отношению к американским работам, вряд ли приложимы к описанию физических процессов, протекающих при взятии проб воздуха в наших экспериментах, а результаты наших работ, как уже говорилось, находятся в хорошем соответствии с работами Панета. Кажется весьма маловероятным, чтобы результаты анализа у нас и за границей совпали случайно. Вероятность такого совпадения становится еще меньшей, если принять во внимание, что указанные эксперименты разнятся не только по методу взятия проб, но и по методу самого газового анализа. Скорей всего следует предположить, что экспериментальные данные, полученные как у нас, так и за рубежом, являются достаточно объективными. Остаются

*) В этом лишний раз сказывается преимущество контейнера перед ракетой: при производстве эксперимента на ракете для «сдувания» облака вредных газов исследователю неизбежно приходится работать на больших скоростях. Для «негазического» контейнера это условие отпадает.

пока не разрешенными разногласия между экспериментальными данными и теоретическими соображениями относительно высоты уровня разделения газов. В связи с этим следует заметить, что довод о якобы неустойчивой атмосфере в слое от 50 до 80 км высоты (слой с отрицательным температурным градиентом) является малосостоятельным. Как заметил в свое время С. Чепмен, вся атмосфера (исключая приземной слой) является образованием весьма устойчивым. Для образования неустойчивости в атмосфере еще недостаточен факт наличия отрицательного градиента температуры; необходимо, чтобы этот градиент был меньше адиабатического, т. е. меньше — 6°C на километр. В упомянутом слое наблюдается градиент всего лишь — 3°C на километр, что совершенно недостаточно для создания неустойчивости в этом районе. Окончательная проверка теоретических работ будет сделана при получении проб с больших высот.

Итак, подводя итог всем работам в области прямых исследований химического состава атмосферы на высотах порядка 100 км, следует признать, что до настоящего времени этот вопрос все еще остается открытым. Единственно, что можно утверждать с достаточной достоверностью (с точностью до 1%), это то, что атмосферу до высоты 100 км следует считать кислородно-азотной атмосферой.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. B. Maris, *Terr. Mag. and Atm. Electr.* **33**, 233 (1928); **34**, 45 (1929).
2. P. S. Epstein, *Ger. Beitr. z. Geophys.* **35**, 153 (1932).
3. S. K. Mitra, H. Rakshit, *Ind. J. Phys.* **12**, 47 (1938).
4. F. A. Paneth, *J. of Chem. Soc.*, 3651 (1952).
5. W. H. Bennett, *J. App. Phys.* **2**, № 2 (1950).
6. J. W. Townsend, *Rev. Scient. Instr.* **23**, № 10 (1952).
7. F. A. Paneth и др., *Nature* **168**, 358 (1951).
8. P. Reasbeck, B. S. Wiborg, в сборнике «Rocket exploration of the upper atmosphere», 1954.
9. F. A. Paneth и др., *J. Atmos. Terr. phys.* **1**, 49 (1950).
10. J. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.* **34**, 1310 (1912).
11. Glückauf, *Proc. Roy. Soc.* **185**, 98 (1946).
12. С. Э. Фриш, *Изв. АН СССР, сер. физич.* **13**, № 4, 465 (1949).
13. Б. А. Миртов, А. А. Байков, *Зав. лаб.* **7**, 871 (1955).
14. С. Э. Фриш, *Вестник ЛГУ, сер. м-ф-х*, № 6 (1950); № 8 (1954).
15. О. П. Бочкова, Е. Я. Шрейдер, *Спектральный анализ газовых смесей*, Москва, 1955.
16. G. R. Martin, *The Composition of the Atmosphere above 60 km* — статья в сборнике «Rocket exploration of the upper Atmosphere», Boyd. Seaton, 1954, стр. 161.