

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».**

Физический факультет

Кафедра общей физики

Сон Алиса Юрьевна

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Измерение состава продуктов горения в пламени этилена методом
молекулярно-пучковой масс-спектрометрии**

Практикум электричества и магнетизма, 2 курс, группа № 18304

Научный руководитель:

д. ф.-м. н. Д. А. Князьков
Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума:

к. ф.-м. н. В. В. Максимов
Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. В. Т. Астрелин
Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск, 2019 г.

Аннотация

Целью работы являлось изучение принципа работы квадрупольного масс-спектрометра, знакомство с методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, а также его применение для измерения состава продуктов горения. В данной работе этим методом была исследована структура пламени этилена, стабилизированного на плоской горелке при давлении 3 атм. На основе полученных данных об интенсивности сигналов пиков масс были определены зависимости мольных долей реагентов (C_2H_4 , O_2) и основных продуктов горения (H_2O , CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_2) от высоты над горелкой.

Ключевые слова: молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, квадрупольный масс-спектрометр, пламя этилена, горение.

Оглавление

1. Введение	4
2. Теоретическая часть.....	5
2.1. Общие сведения о масс-спектрометрии	5
2.2 Определение горения и структура пламени.....	10
2.3 Применение молекулярно-пучковой масс-спектрометрии в химии горения	11
3. Экспериментальная часть	12
4. Результаты измерений	14
5. Методика расчётов.....	17
6. Заключение	21
Литература.....	22

1. Введение

Масс-спектрометрия (МС) – это метод исследования вещества посредством его ионизации, последующим разделением по величинам отношения массы к заряду и регистрацией образовавшихся ионов.

Начиная с 1912 года, когда Дж. Дж. Томсон создал первый масс-спектрограф, и по сегодняшний день, масс-спектрометрия продолжает развиваться как одно из направлений современной науки, но также широко применяется в прикладных областях таких, как биохимия, фармацевтика, криминалистика, контроль окружающей среды, пищевая промышленность и во многих других. Такой широкий спектр приложений обусловлен точностью современных масс-спектрометров, высокой скоростью и гибкостью анализа, а главное, фундаментальным характером получаемой информации: данный метод позволяет измерить характеристики молекулы или веществ, т. е. химический состав и структуру. В отличие от других аналитических физико-химических методов, таких как рентгеноструктурный, оптический и т. д., МС позволяет работать непосредственно с исследуемым веществом.

Масс-спектрометрия играет важную роль в исследовании состава продуктов горения в пламенах различных углеводородов. Такие исследования представляют существенный интерес в связи с необходимостью фундаментальных знаний о горении углеводородов, так как их сжигание является основным источником энергии в мире. На основе полученных измерений становится возможным создавать детальные модели реакций горения, которые применяются для проектирования современных устройств (газотурбинных установок, двигателей внутреннего сгорания и т.д.). Этилен является основным промежуточным продуктом горения тяжелых углеводородов, природного газа, поэтому знание химии его горения, особенно в условиях повышенных давлений, представляет как фундаментальный, так и практический интерес.

Таким образом, целью данной работы является качественный и количественный анализ состава продуктов горения пламени этилена при давлении 3 атм.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- 1). Ознакомиться с общими принципами работы и применения масс-спектрометров;
- 2). Изучить устройство и принцип работы квадрупольного масс-спектрометра;
- 3). Ознакомиться с принципом работы молекулярно-пучковой системы отбора пробы;
- 4). Провести эксперимент по измерению интенсивностей массовых пиков реагентов и основных продуктов горения этилена в пламени, стабилизированном на плоской горелке при давлении 3 атм, на разных расстояниях h от горелки;
- 5). Проанализировать полученные данные, вывести графики интенсивностей сигналов от h ;
- 6). Рассчитать калибровочные коэффициенты на основе уравнений материального баланса и метода отношений сечений ионизации и построить профили мольной доли измеренных соединений.

2. Теоретическая часть

2.1. Общие сведения о масс-спектрометрии

Как было указано выше, методом МС измеряется компонентный состав веществ. Эта процедура проводится в несколько этапов.

1. Система подготовки и ввод пробы.

Ввод образца зависит от его летучести:

- 1). Прямой способ используется для труднолетучих проб: образец вводят непосредственно в ионизатор через систему шлюзовых камер.

2). Непрямой способ подразумевает ввод пробы в газообразном состоянии: жидкие и твердые вещества испаряют в вакуумной камере, и образовавшиеся пары поступают в анализатор.

3). Также анализируемое вещество может быть введено в масс-спектрометр из другого прибора, например, газового или жидкостного хроматографа. [1]

2. Ионизация вещества и формирование ионного пучка.

Для того чтобы получить отношение массы к заряду m/z , необходимо ионизировать молекулы образца. Ионизация происходит в специальном устройстве – ионном источнике. Выбор метода ионизации зависит от агрегатного состояния вещества, полярности соединений, термической лабильности, энергии химической связи и многих других факторов. Ниже представлены основные современные способы ионизации :

- электронная ионизация (EI)
- химическая ионизация (CI)
- ионизация в электрическом поле (FI)
- десорбция в электрическом поле (FD)
- ионизация распылением в электрическом поле (ESI)
- ионизация лазерной десорбцией при содействии матрицы (MALDI)
- бомбардировка быстрыми атомами (FAB)
- масс-спектрометрия вторичных ионов с ионизацией в жидкой фазе (LSIMS) и т. д. [1]

Так как в настоящей работе используется метод электронной ионизации, рассмотрим его более детально (Рис.1).

Для ионизации молекул вещества (М) используется поток электронов с энергией, превышающей энергию

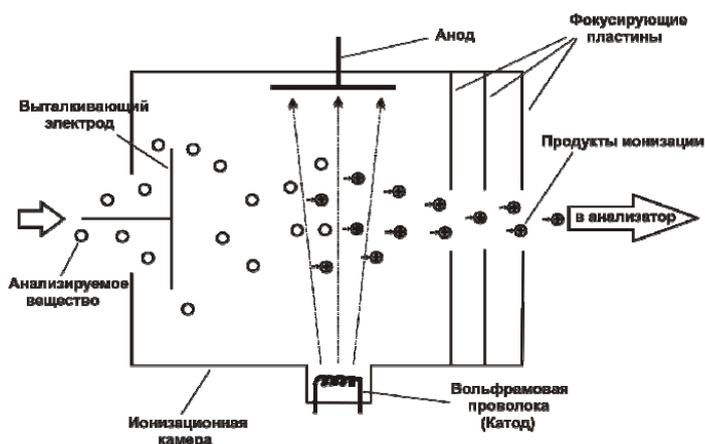
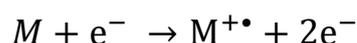


Рис. 1. Схема ионного источника с электронным ударом

ионизации исследуемого образца. Источником электронов является катод, который в результате нагрева излучает поток частиц. Затем они разгоняются в электрическом поле, перпендикулярном к потоку молекул исследуемого вещества, и, пролетая вблизи, возбуждают их электронную оболочку, тем самым вызывая ионизацию и фрагментацию молекул. Эту реакцию можно представить следующим уравнением:



В результате образуется катион-радикал $M^{+\bullet}$. Эффективность ионизации в первую очередь зависит от энергии ионизирующих электронов. При низком значении энергии, близкой к потенциалу ионизации, фрагментация молекул снизится, однако это также способствует уменьшению количества производимых ионов и, соответственно, чувствительности прибора [2].

3. Разделение ионного пучка.

После ионизации пучок поступает в масс-анализатор, где все ионы разделяются по соотношению m/z , где m и z – масса и заряд иона соответственно. Для этого используются различные типы масс-анализаторов[1]:

- магнитный анализатор
- электрический анализатор
- квадрупольный анализатор
- времяпролетный анализатор
- ионная ловушка

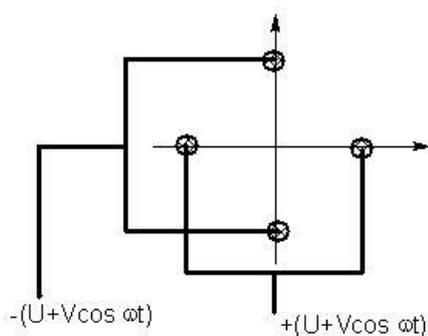


Рис. 2. Электросхема квадрупольного анализатора

Так как в этой работе эксперимент проводился с использованием квадрупольного анализатора, рассмотрим его принцип работы более детально. Квадруполь состоит из четырех параллельно и симметрично расположенных электродов круглого сечения. К электродам попарно в противоположной полярности подается определенная комбинация

постоянного и высокочастотного переменного напряжения: $U_0 = U +$

$V \cos(\omega t)$, где U – напряжение постоянного тока, V – напряжение переменного тока (Рис. 2).

Движение заряженных частиц в квадрупольном поле в вакууме описывается уравнением Матьё:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + [a_u - 2q_u \cos(2(\xi - \xi_0))]u = 0$$

где u – координата по оси x или y (в случае размещения оси z параллельно электродам);

$$a_x = -a_y = \frac{4eU}{m\omega^2 r_0^2};$$

$$q_x = -q_y = \frac{2eV}{m\omega^2 r_0^2};$$

$$\xi = \frac{\omega t}{2},$$

где ω – угловая частота приложенного поля, ξ_0 – начальная фаза поля в тот момент, когда ион впервые попадает в него, r_0 – радиус электрода.

Уравнение Матьё имеет решения, среди которых есть математически устойчивые (u конечно при $\xi \rightarrow \infty$) и неустойчивые, зависящие только от значений параметров a и q и не зависящие от начальных условий ($u_0, \frac{du_0}{d\xi}$).

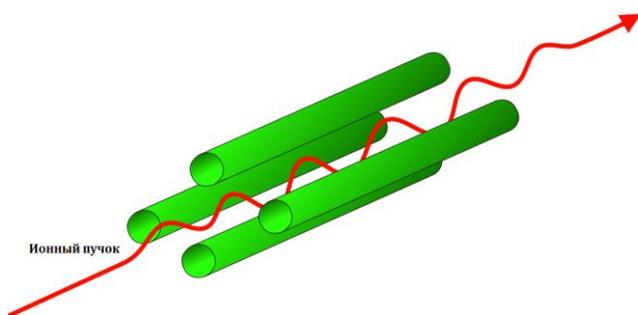


Рис. 4. Траектория ионного пучка через квадруполь

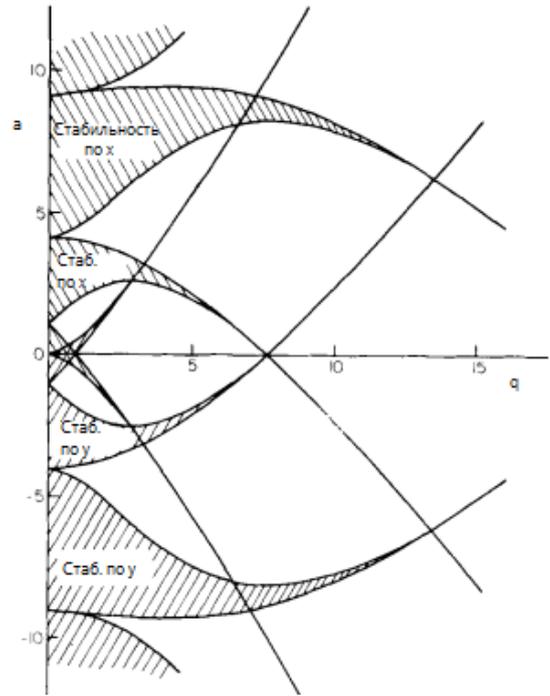


Рис. 3. Диаграмма наложения областей стабильности по x и y из уравнения Матьё

Чтобы ион пролетел через масс-анализатор, не столкнувшись с электродами, необходимо найти такие условия, чтобы траектории по осям x и y были стабильными. Тогда задача сводится к нахождению значений a и q . Таким образом, решение можно

представить в виде пересечения областей стабильности для x и y , при заданных

параметрах a и q (Рис. 3) [3]. Стабильная траектория ионного пучка изображена на Рис. 4.

4. Детектирование ионов.

Регистрация ионов производится специальным устройством – детектором. В настоящее время используются следующие виды:

- вторично-электронный умножитель
 - цилиндр Фарадея
 - фотопластинки
 - сцинтилляционный счетчик
 - конверсионные диоды
- и т. д. [4]

В настоящей работе используется вторично-электронный умножитель (ВЭУ), поэтому рассмотрим его более подробно. Принцип работы основан на явлении вторичной электронной эмиссии: при бомбардировке поверхности твердого тела

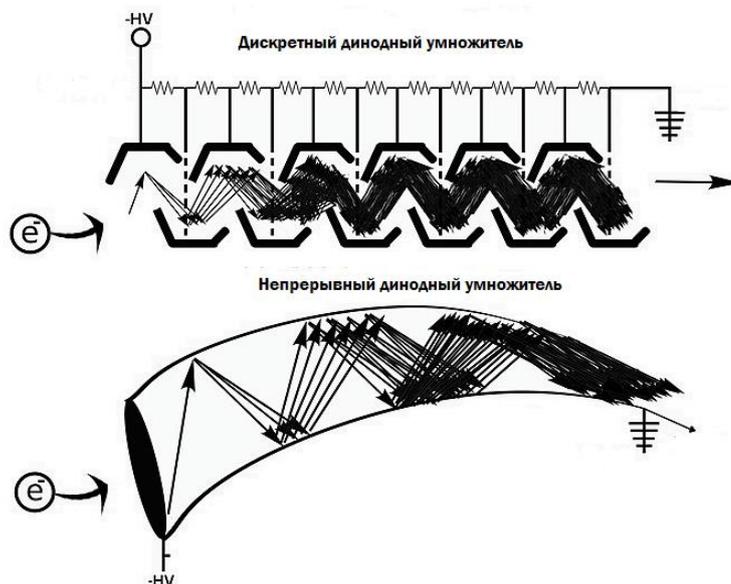


Рис. 5. Схема умножителей с дискретной и непрерывной диодными системами

пучком первичных электронов его поверхность испускает вторичные электроны. Все электронные умножители делятся на два вида – с дискретной и непрерывной диодными системами. Схемы устройств представлены на Рис. 5. [5].

Затем сигнал от детектора поступает в ЭВМ (компьютер), где проводится анализ данных.

2.2 Определение горения и структура пламени

Горение – сложный физико-химический процесс превращения исходных веществ в продукты сгорания в ходе экзотермических реакций, сопровождающийся интенсивным выделением тепла. Существует несколько режимов горения, различающихся агрегатным состоянием реагентов, однородностью горючей среды, скоростью распространения и другими факторами.

Важным определением в теории горения является пламя – видимая раскаленная газообразная среда, образующаяся при горении, в которой происходят физико-химические превращения составных частиц среды. Как и в случае с режимами горения, существуют разные типы пламен, но мы рассмотрим только ламинарные пламена предварительно перемешанной смеси. В таких пламенах горючее и окислитель смешиваются до начала горения и поток ламинарен. Структуру ламинарного пламени определяют в основном процессы переноса тепла и вещества (зона прогрева), химическое превращение сосредоточено в более узкой зоне (зоне реакции или фронт пламени), примыкающей к горячим продуктам сгорания (Рис. 6).

В однофазной газовой среде механизм распространения волны горения связан с молекулярными процессами переноса. За счет градиента температуры тепло из зоны реакции кондуктивным переносом передается в область реагентов благодаря чему происходит инициирование новых объемов перемешанной газовой смеси (кинетический режим горения). На рисунке 7 изображена зависимость температуры пламени от координаты.



Рис. 6. Структура плоского ламинарного пламени

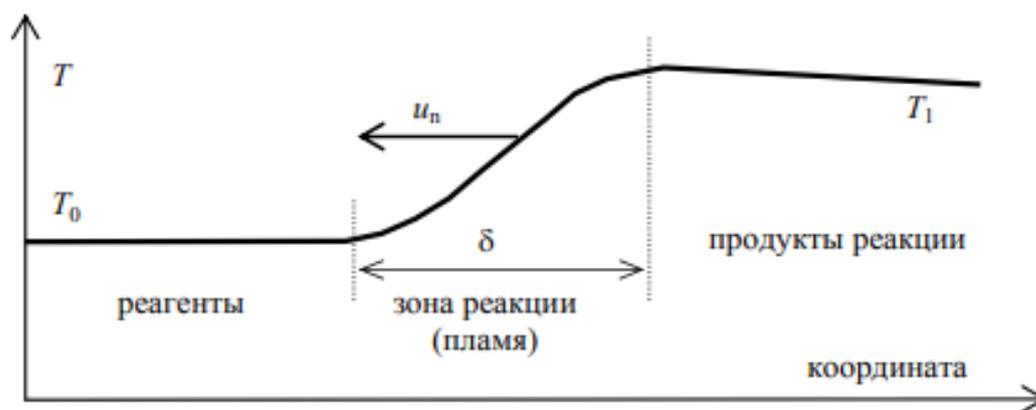


Рис. 7. Схема распределения температуры в волне горения

Основной характеристикой горючей среды является нормальная скорость пламени u_n . Это минимальная скорость распространения пламени плоской формы в данной среде. Также она характеризует объемную скорость горения в единицу времени на единице поверхности пламени. Известно, что нормальная скорость u_n определяется скоростью реакции W , которая существенно зависит от температуры (при увеличении температуры возрастает из-за большей энергии активации). Таким образом, можно поставить задачу не только об определении продуктов горения, но и нахождении зависимости изменения концентрации реагентов и продуктов реакции от температуры пламени. [6]

2.3 Применение молекулярно-пучковой масс-спектрометрии в химии горения

Важным приложением масс-спектрометрии стали исследования химической кинетики и горения. Для определения состава продуктов горения в пламени образец вводится через отверстие конического пробоотборника. Сформированный молекулярный пучок далее через скиммер, который вырезает центральную часть пучка, и коллиматор в ионный источник масс-спектрометра без искажений состава.

Установка для отбора методом молекулярных пучков состоит из трех основных компонентов: источник горения, система отбора молекулярного пучка и оборудования для регистрации и анализа молекулярного пучка (Рис. 8). Как видно из схемы,

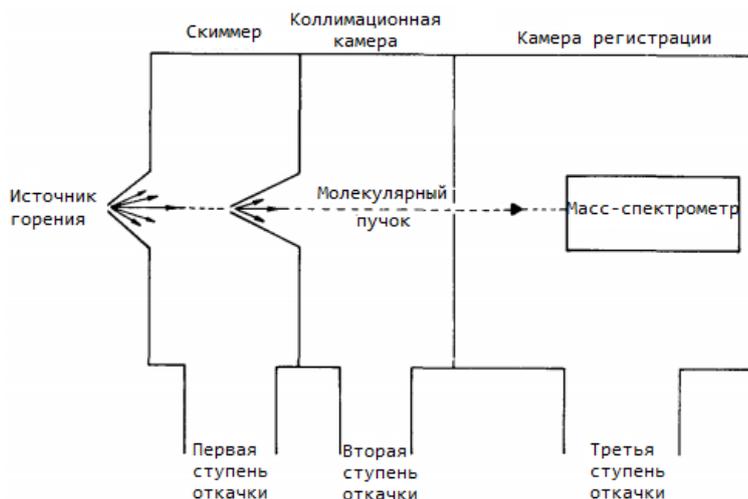


Рис. 8. Схема молекулярно-пучкового масс-спектрометра

система отбора состоит из зонда конической формы с отверстием и трех камер откачки. Таким образом, за счет уменьшения давления в каждой последующей камере пучок направляется в масс-спектрометр. По мере расширения газа через отверстия его температура резко падает, а также уменьшается число межмолекулярных столкновений, что препятствует химическим реакциям внутри пучка. [7]

3. Экспериментальная часть

При проведении эксперимента использовалась установка, состоящая из двух частей: молекулярно-пучковой масс-спектрометрической (МПМС) системы (Рис. 9) и камеры высокого давления с горелкой (Рис. 10).

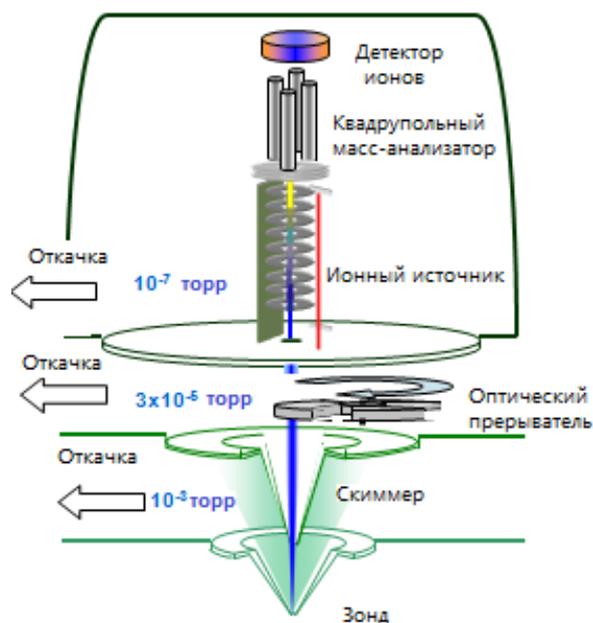


Рис. 9. Схема молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки

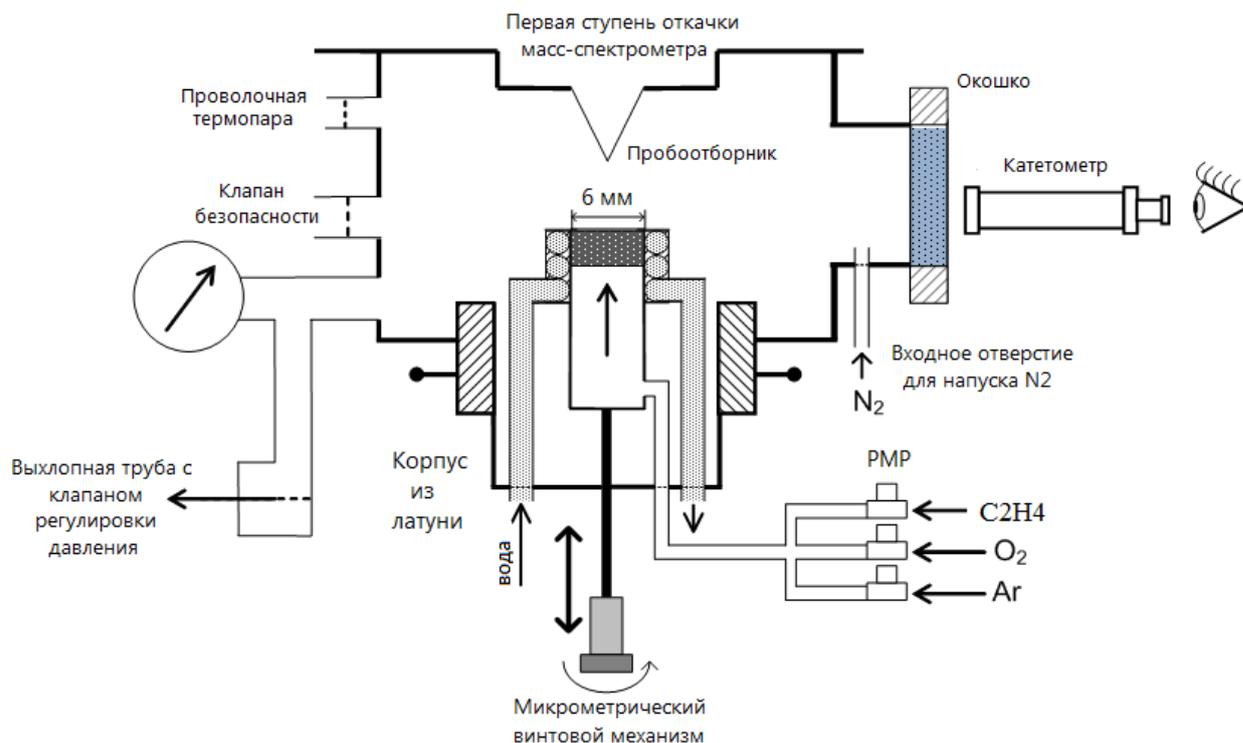


Рис. 10. Камера высокого давления

В плоскопламенную горелку подавалась газовая смесь, состоящая из этилена, кислорода и аргона, объёмный расход Q которых контролировался регуляторами массового расхода (Таблица 1). Диаметр матрицы горелки составлял 6 мм.

Таблица 1. Объёмный расход этилена, кислорода и аргона.

$Q(\text{C}_2\text{H}_4)$, мл/с	$Q(\text{O}_2)$, мл/с	$Q(\text{Ar})$, мл/с
1	2,25	13,2

Был выбран данный тип горелки, так как пламя, создаваемое ею, можно считать одномерным. Концентрации веществ и температур в таком пламени изменяются только вдоль оси, направленной перпендикулярно поверхности горелки. Внутри камеры поддерживалось давление $p = 3 \text{ атм}$, которое обеспечивалось напуском азота. Камера была закреплена на фланце первой ступени откачки МПМС-установки. С помощью микрометрического винтового механизма регулировалось расстояние от горелки до зонда.

Отбор пробы осуществлялся кварцевым зондом. Чтобы вычистить вклад сигнала, источником которого являются остаточные газы в вакуумной системе, применялась модуляция молекулярного пучка. Модулятор представлял собой диск с прорезями, который вращаясь периодически перекрывал пучок. Проводилось три цикла измерений суммарного и фонового сигнала, затем разница этих сигналов усреднялась – эти вычисления проводились ЭВМ. Молекулы пробы ионизировались электронным ударом. Энергии электронов для ионизации молекул реагентов и продуктов реакции и их собственные энергии ионизации указаны в Таблице 2. В качестве детектора использовался вторично-электронный умножитель ВЭУ-6.

Таблица 2. Энергии ионизирующих электронов и энергии ионизации.

	CH_4	OH	H_2O	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_4 + CO	O_2	CO_2
$\frac{m}{z}, \frac{a.e.m.}{q_e}$	16	17	18	26	28	28	32	44
$E, \text{эВ}$	14,35	16,65	15,4	12,3	12,3	14,35	14,35	15,4
$E_{ion}, \text{эВ}$	12,6	13	12,6	11,4	10,5	14	12,1	13,8

4. Результаты измерений

В результате эксперимента были получены интенсивности сигналов для $\frac{m}{z}$ соответствующих соединениям, перечисленным в Таблице 2, на разных расстояниях от горелки h . Полученные данные представлены в Таблице 3. Отрицательные по значению сигналы связаны с высокой погрешностью измерения, когда мольная доля измеряемого соединения очень низка ($\sim 10^{-5}$ и ниже).

Таблица 3. Интенсивность сигналов для каждого $\frac{m}{z}$ при разных расстояниях от горелки h

$\frac{m/z,}{a.e.m.}$ q_e	16 (CH_4)	17 (OH)	18 (H_2O)	26 (C_2H_2)	28 (C_2H_4)	28 (C_2H_4 + CO)	32 (O_2)	40 (Ar)	44 (CO_2)
$h,$ МКМ									
0,05	34	12	9376	106	8572	33403	14708	122647	1239
0,1	57	-5	6427	128	7494	29593	13230	129437	2268
0,15	79	12	10345	193	5940	22878	10933	135209	4286
0,2	81	30	14504	303	3176	13229	7040	134717	8068
0,25	29	414	21039	40	41	2317	845	140359	18041
0,3	19	444	22950	2	-22	2320	367	146882	20914
0,35	10	367	24625	1	54	2326	331	149500	21644
0,4	-8	278	23338	2	-42	1926	93	150084	22503
0,45	-10	337	24395	-2	7	1889	187	145247	22101
0,5	8	377	22952	-4	-10	1644	43	145632	22100
0,6	-6	313	22075	14	-18	1755	146	143588	22209
0,8	22	284	18682	24	121	1382	239	143776	23087
0,9	-28	288	20826	-19	47	1398	195	137869	22586
1	-6	237	21355	-18	-120	1323	-47	142130	23053
1,2	-16	192	19535	42	-83	1607	-89	143059	23200
1,5	6	164	16535	9	37	1496	64	136640	22882
2	11	135	17567	5	9	1190	27	135932	22845
2,5	-11	18	14220	0	-102	1243	70	137078	22068
3	11	48	15875	-23	55	1182	-180	131731	22214

Из полученных данных был построен график зависимости интенсивностей сигналов I от расстояния до горелки. Для наглядности графики для интенсивностей массовых пиков, соответствующих H_2O , C_2H_4 , O_2 , CO_2 , CO и CH_4 , C_2H_2 , OH приведены на Рис. 11 и Рис. 12 соответственно. Кривые были сглажены по трем точкам.

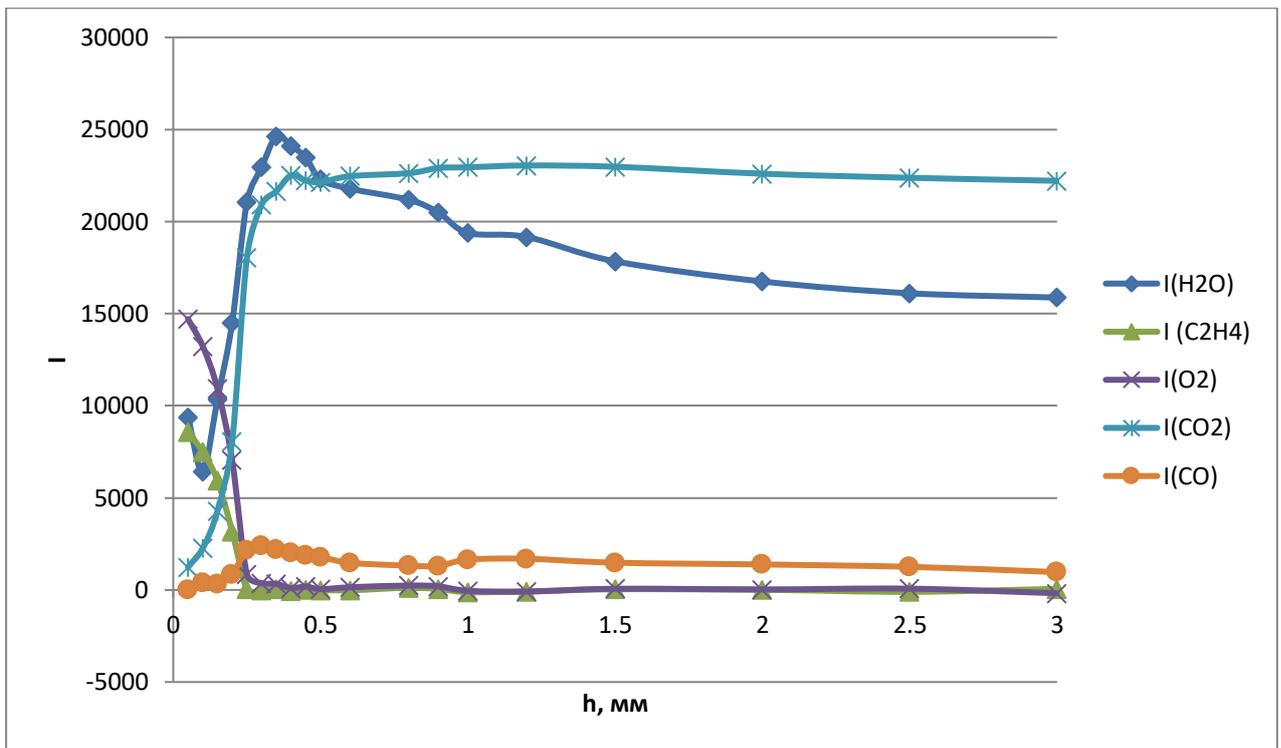


Рис. 11. Интенсивность сигналов пиков масс H_2O , C_2H_4 , O_2 , CO_2 , CO в зависимости от расстояния до горелки

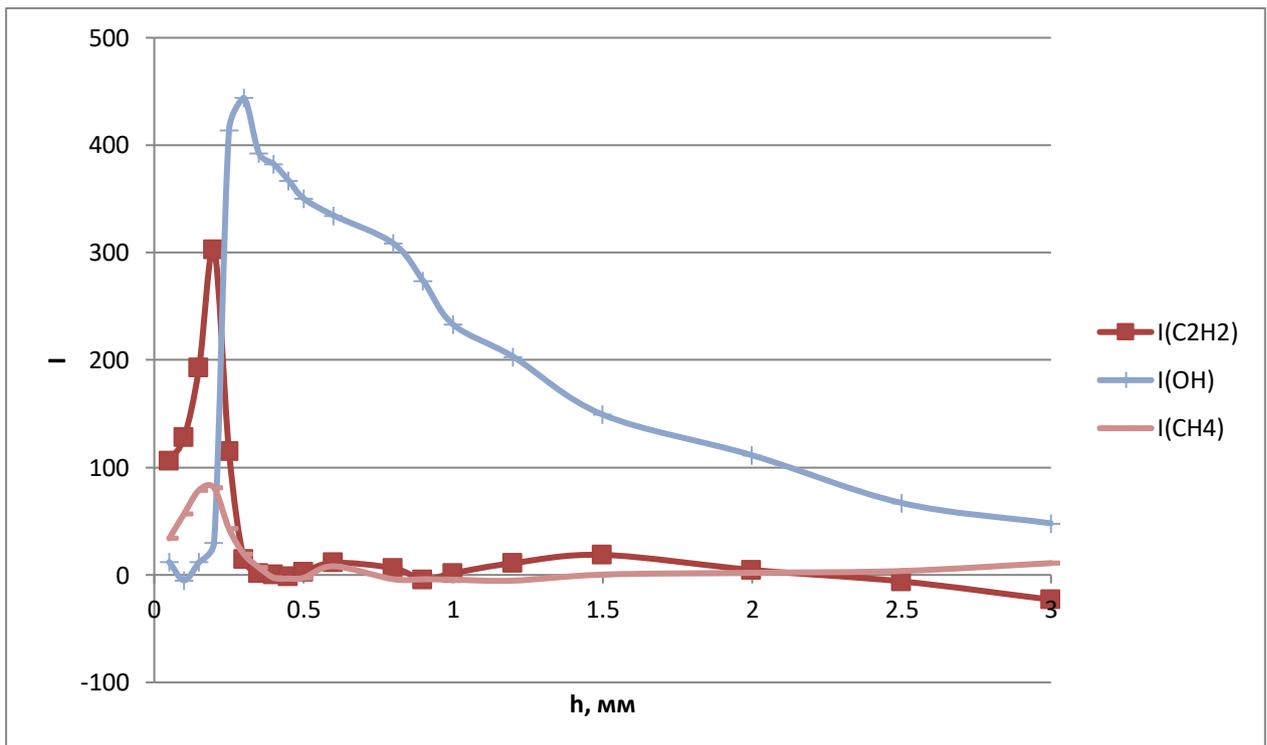


Рис. 12. Интенсивность сигналов пиков масс CH_4 , C_2H_2 , OH в зависимости от расстояния до горелки

5. Методика расчётов

1. Мольные доли реагентов.

Для построения зависимости $x_j(h)$, где x_j - мольная доля j -го реагента, использовались следующие формулы:

$$x_j(h) = \frac{I_j(h)}{I_j(h_0)} \cdot x_j(h_0)$$

где i_j - интенсивность сигнала на некотором расстоянии от горелки, h_0 - начальная высота, $x_j(h_0)$ - концентрация на начальной высоте. $x_j(h_0)$ можно найти из начальных условий, как исходную мольную долю:

$$x_j(h_0) = \frac{Q_j}{\sum Q_i}$$

где Q_j - объёмный расход j -го реагента, $\sum Q_i$ - суммарный объёмный расход газовой смеси.

2. Мольные доли основных продуктов горения.

Мольные доли основных продуктов реакции находились следующими способами:

1) CO_2, CO - методом материального баланса по углероду C (в силу закона сохранения вещества).

$$2 \cdot x_{C_2H_4}(h_0) = x_{CO}(h_{max}) + x_{CO_2}(h_{max})$$

где h_{max} - максимальная высота, на которой проводились измерения (конечная зона пламени).

Так как в уравнении два неизвестных, можно воспользоваться следующим приближением (метод отношений сечений ионизации):

$$I_j = S_j x_j$$

$$S_j \sim \sigma_j(E_j)$$

$$\frac{x_i(h_{max})}{x_j(h_{max})} = \frac{I_i}{I_j} \cdot \frac{\sigma_j(E_j)}{\sigma_i(E_i)}$$

где $\sigma_j(E_j)$ – сечение ионизации для j-го вещества при энергии ионизирующих электронов E_j , S_j – калибровочный коэффициент. Тогда:

$$x_{CO}(h_{\max}) = \frac{2 \cdot x_{C_2H_4}(h_0)}{1 + \frac{I_{CO_2}(h_{\max})}{I_{CO}(h_{\max})} \cdot \frac{\sigma_{CO}}{\sigma_{CO_2}}}$$

$$x_{CO_2}(h_{\max}) = \frac{2 \cdot x_{C_2H_4}(h_0)}{1 + \frac{I_{CO}(h_{\max})}{I_{CO_2}(h_{\max})} \cdot \frac{\sigma_{CO_2}}{\sigma_{CO}}}$$

Для нахождения зависимости мольной доли от высоты над горелкой $x_{CO}(h)$ и $x_{CO_2}(h)$:

$$x_{CO_2}(h) = \frac{I_{CO_2}(h)}{I_{CO_2}(h_{\max})} \cdot x_{CO_2}(h_{\max})$$

$$x_{CO}(h) = \frac{I_{CO}(h)}{I_{CO}(h_{\max})} \cdot x_{CO}(h_{\max})$$

Так как $\frac{m}{z}$ для монооксида углерода CO и этилена C_2H_4 равны ($=28$ а. е. м.), а энергии ионизации у них различны ($E_{CO} > E_{C_2H_4}$), то при большей величине энергии интенсивность сигнала складывается из ионов обоих веществ, поэтому для нахождения $I_{CO}(h)$ применялась следующая формула:

$$I_{CO}(h) = I_{CO+C_2H_4}(h) - I_{C_2H_4}(h) \cdot \frac{I_{CO+C_2H_4}(h_0)}{I_{C_2H_4}(h_0)}$$

Аналогично вычислялись мольные доли $x_{H_2O}(h)$ и $x_{H_2O}(h_{\max})$, баланс составлялся по атомам кислорода O :

$$2 \cdot x_{O_2} = x_{CO} + 2 \cdot x_{CO_2} + x_{H_2O}$$

$$x_{H_2O}(h_{\max}) = \frac{2 \cdot x_{O_2}(h_0)}{1 + \frac{I_{CO}(h_{\max})}{I_{H_2O}(h_{\max})} \cdot \frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_{CO}} + 2 \cdot \frac{I_{CO_2}(h_{\max})}{I_{H_2O}(h_{\max})} \cdot \frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_{CO_2}}}$$

2) Зависимость мольных долей C_2H_2 , OH и CH_4 от расстояния до горелки рассчитывались тоже методом отношений сечений ионизации.

Мольная доля $x_{C_2H_2}(h)$ определялась этим методом относительно C_2H_4 . Из следующих соотношений:

$$\frac{S_{C_2H_2}}{S_{C_2H_4}} = \frac{\sigma_{C_2H_2}(E_{C_2H_2})}{\sigma_{C_2H_4}(E_{C_2H_4})}$$

$$S_{C_2H_4} = \frac{I_{C_2H_4}(h)}{x_{C_2H_4}(h)}$$

$$S_{C_2H_2} = \frac{I_{C_2H_2}(h)}{x_{C_2H_2}(h)}$$

можно выразить $x_{C_2H_2}(h)$:

$$x_{C_2H_2}(h) = x_{C_2H_4}(h) \cdot \frac{I_{C_2H_2}(h)}{I_{C_2H_4}(h)} \cdot \frac{\sigma_{C_2H_4}(E_{C_2H_4})}{\sigma_{C_2H_2}(E_{C_2H_2})}$$

Калибровочные коэффициенты для метана x_{CH_4} и гидроксильного радикала $x_{OH}(h)$ определялись методом отношения сечений ионизации относительно H_2O . По аналогии с $x_{C_2H_2}(h)$ формулы будут выглядеть следующим образом:

$$x_{OH}(h) = x_{H_2O}(h) \cdot \frac{I_{OH}(h)}{I_{H_2O}(h)} \cdot \frac{\sigma_{H_2O}(E_{H_2O})}{\sigma_{OH}(E_{OH})}$$

$$x_{CH_4}(h) = x_{H_2O}(h) \cdot \frac{I_{CH_4}(h)}{I_{H_2O}(h)} \cdot \frac{\sigma_{H_2O}(E_{H_2O})}{\sigma_{CH_4}(E_{CH_4})}$$

Примечание: значения сечений ионизации σ_i были взяты из справочника.

3) Погрешность измерений

Погрешность определения мольной доли складывалась из погрешности измерения интенсивности пиков и погрешности определения калибровочных коэффициентов. Для мольных долей реагентов и продуктов горения, мольные доли которых определялись через уравнения материального баланса, погрешность равна ~15%. Для мольных долей продуктов горения, калиброванных по отношению сечений ионизации, погрешность принималась равной ~50%.

6. Результаты

На рисунках 13-15 представлены профили мольной доли реагентов, основных продуктов горения и таких промежуточных соединений, как ацетилен, OH , метан. Видно, что ширина зоны пламени составляет около 0,25 мм, а максимумы концентраций метана и ацетилена достигаются на расстоянии ~0.2 мм от горелки.

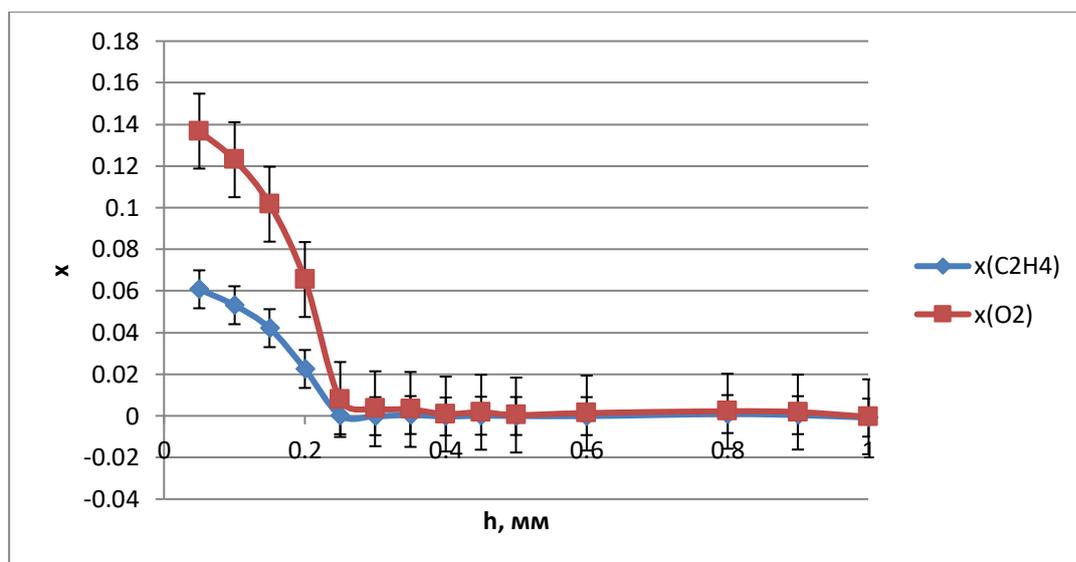


Рис. 13. Мольные доли реагентов в зависимости от высоты над горелкой.

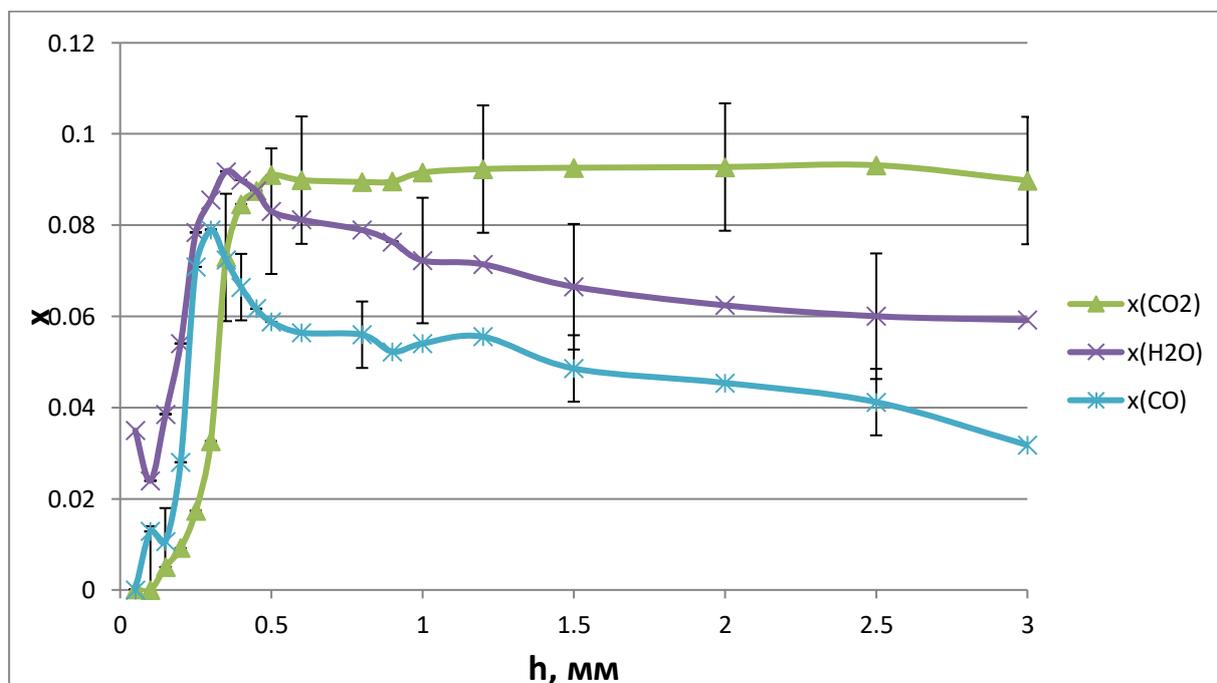


Рис. 14. Мольные доли H_2O , CO_2 , CO от высоты над горелкой с погрешностью

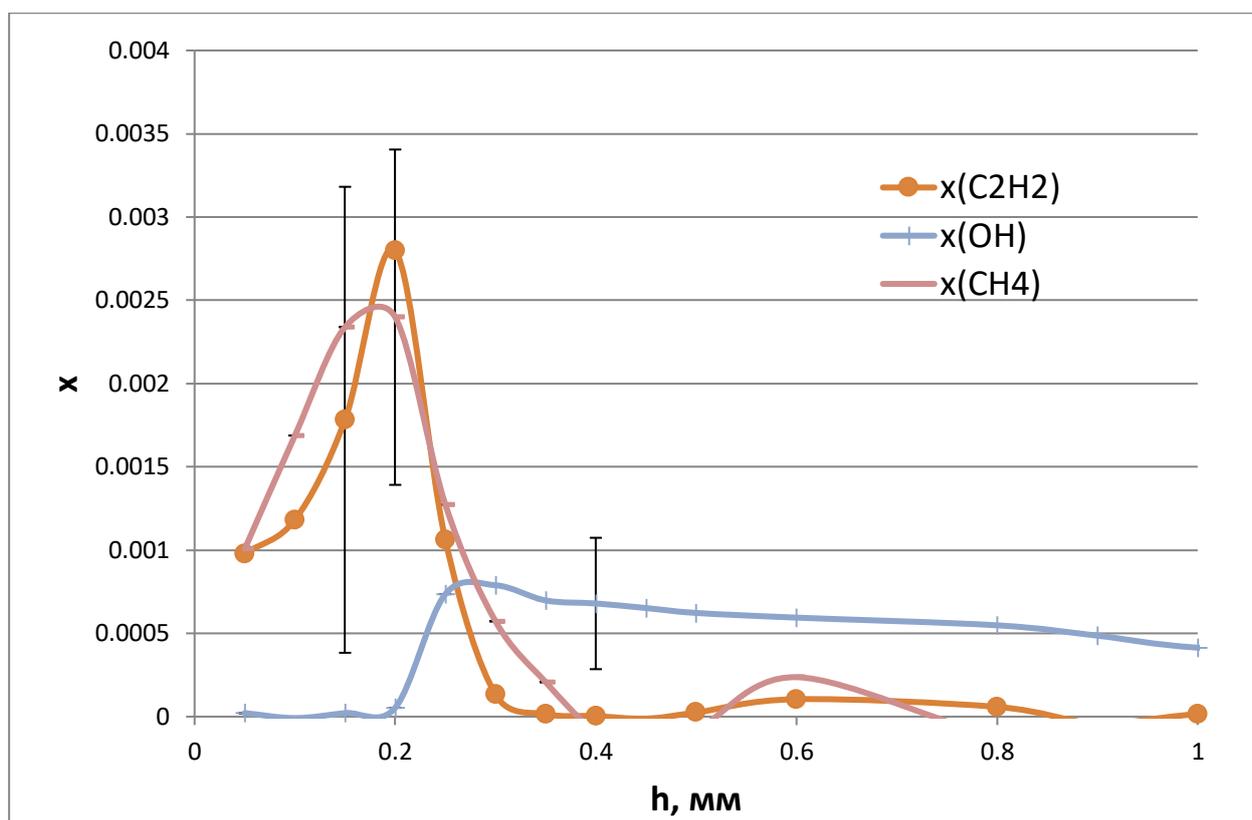


Рис. 15. Мольные доли CH_4 , C_2H_2 , OH от высоты над горелкой с погрешностью

7. Заключение

В ходе выполнения работы я ознакомилась с методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и изучила его применение в измерении состава продуктов горения в пламени этилена. Были определены продукты горения и получены их мольные доли в зависимости от расстояния до горелки. Мольные доли рассчитывались через уравнения материального баланса и методом отношения сечений ионизации.

Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии показал свою эффективность в измерении состава продуктов горения, хотя в общем случае это зависит от конкретных параметров масс-спектрометра, метода отбора пробы, способа ионизации и т. д.

Литература

1. Ильиных, Е. С. Масс-спектрометрия в органической химии: учеб. пособие / Е. С. Ильиных, Д. Г. Ким. – издательский центр ЮУрГУ, 2016. – 63с.
2. Watson J. T., Sparkman O. D. Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications, and Strategies for Data Interpretation; Fourth Edition// John Wiley & Sons, Ltd, 2007 – Chapter 6, 134 p.
3. Dawson P. H. Ion Optical Properties of Quadrupole Mass Filters // Advances in Electronics and Electron Physics, 1980 – Vol. 53, pp. 153-208.
4. Medhe S. Mass Spectrometry: Detectors Review. Chemical and Biomolecular Engineering // Science PG, 2018 – Vol. 3, No. 4, pp. 51-58.
5. Wikipedia [Электронный ресурс]: Electron multiplier/The Free Encyclopedia. Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_multiplier
6. Шарыпов О. В. Введение в физику горения: учеб пособие/ НГУ, Новосибирск, 2010 – 99с.
7. Biordi J. C. Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames // Progress in Energy and Combustion Science – Vol. 3, pp. 151-173.