

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Андреев Данил Олегович

КУРСОВАЯ РАБОТА

**«Применение времяпролетной масс-спектрометрии для  
исследования кинетики разложения лесных горючих материалов»**

Практикум по электричеству и магнетизму, 2 курс, группа №19307

**Научный руководитель:**

д. ф.- м. н. А. А. Палецкий

Оценка научного руководителя

\_\_\_\_\_

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Преподаватель практикума:**

к. ф.- м. н. В. Б. Рева

Оценка преподавателя практикума

\_\_\_\_\_

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Куратор практикума:**

к. т. н. В. Т. Астрелин

Итоговая оценка

\_\_\_\_\_

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

# Применение времяпролетной масс-спектрометрии для исследования кинетики разложения лесных горючих материалов

**Андреев Данил Олегович**

Физический факультет. Электромагнитный практикум. Курсовая работа.

Группа № 19307, 3 семестр, 2020 год.

Научный руководитель:

д. ф.- м. н. **А. А. Палецкий**

## **Аннотация**

В данной работе была изучена кинетика термического разложения лесного горючего материала при использовании времяпролетного масс-спектрометра и метода ДМСТА. На основании полученных данных, был получен масс-спектр продуктов разложения сухой игловидной лесной хвои, а также построен график логарифма константы скорости химической реакции в зависимости от обратной температуры. По этим графикам были найдены кинетические параметры разложения хвои, а именно: энергия активации  $E_a$  и частотный фактор реакции  $k_0$ .

Ключевые слова: масс-спектрометрия, масс-спектр, времяпролетный масс-спектрометр, ионный источник, ДМСТА.

<b>Оглавление</b>	
<b>1 Введение</b> .....	<b>4</b>
<b>2 Теоретическая часть</b> .....	<b>4</b>
2.1 Времяпролётный масс-спектрометр.....	4
2.2 Ионный источник .....	7
<b>3 Экспериментальная часть</b> .....	<b>8</b>
3.1 Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс .....	8
3.2 Определение неизвестной массы с использованием времени пролёта двух частиц .....	11
3.3 Динамический масс-спектрометрический термический анализ .....	12
3.3.1. Метод определения кинетических параметров реакции термического разложения вещества .....	13
<b>4 Обработка данных и результаты</b> .....	<b>14</b>
<b>5 Заключение</b> .....	<b>16</b>
<b>6 Список литературы</b> .....	<b>17</b>

## 1. Введение

Масс-спектрометрия – метод исследования вещества, позволяющий определять его состав (химический, изотопный). Основой метода служит ионизация пробы исследуемого вещества, после чего каждую частицу, компоненту этой пробы можно будет охарактеризовать отношением её массы к заряду  $\frac{m_i}{q_i}$ . Измерение интенсивности ионного тока от каждой ионизированной частицы позволяет производить подсчет доли каждого из компонентов исходного вещества, т.е. получать *масс-спектр*.

Масс-спектр – зависимость интенсивности ионного тока от отношения массы к заряду. Анализ масс-спектра позволяет идентифицировать различные соединения, а также может быть использован для изучения химических процессов в газовой фазе, включая определение кинетических параметров процесса, например, константу скорости реакции термического разложения исследуемого вещества. Зная параметры кинетики горения, можно прогнозировать процесс термического разложения, т.е. выход горючих компонентов во фронт пламени при распространении пожара.

В данном эксперименте исследуемым образцом является сухая игловидная хвоя сосны. Кинетика термического разложения лесных горючих материалов может быть использована для построения модели горения и оценки скорости распространения лесных пожаров.

## 2. Теоретическая часть

### 2.1. Времяпролетный масс-спектрометр

Основным оборудованием в масс-спектрометрии являются *масс-спектрометры*. Масс-спектрометр (или масс-анализатор) – вакуумный прибор, позволяющий получать масс-спектр, по характеру движения ионов в электрическом и магнитном полях.

В данной работе был использован времяпролетный масс-спектрометр (МСХ-4) с молекулярно-пучковой системой ввода пробы в анализатор. Он состоит из ионного источника, трубы дрейфа и вторичного электронного умножителя (ВЭУ-6).

Принцип действия времяпролетного масс-спектрометра основан на том, что при движении ионизированных молекул газа с близкой к нулевой начальной скоростью в трубе дрейфа под действием электрического поля происходит их разделение на пучки близких по отношению массы к заряду ионов (Рис. 1).



Рис. 1. Общая схема времяпролетного масс-спектрометра.

Для первичного понимания принципа действия времяпролетного масс-спектрометра можно рассмотреть следующую задачу. Частица массы  $m$  и заряда  $q$ , попадает в пространство трубы дрейфа, в котором на неё действует однородное электрическое поле  $\vec{E}_0$ . При этом начальную скорость частицы можно считать равной нулю  $\vec{v}_0 = 0$ . Длина трубы равна  $L$ . Нужно найти время  $T$  (время пролета в трубе дрейфа) в зависимости от массы и от заряда частицы (Рис. 2.)

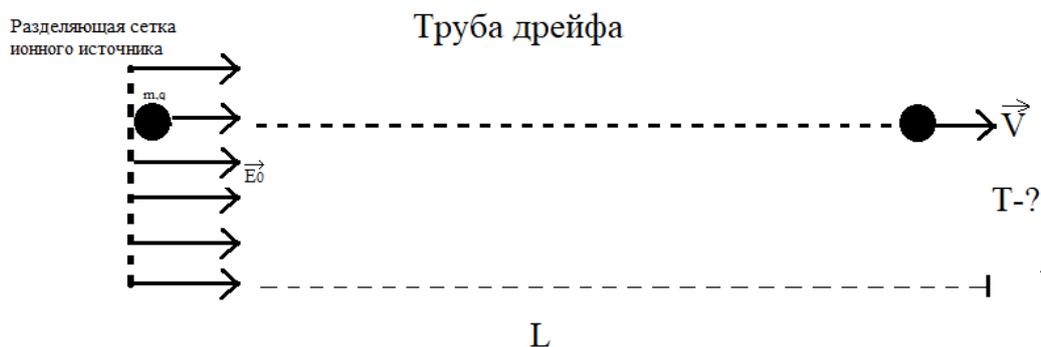


Рис.2. Движение заряженной частицы в трубе дрейфа.

Двигаясь в однородном поле  $\vec{E}_0$  частица приобретает кинетическую энергию. Тогда можно записать систему уравнений (1) :

$$\begin{cases} qE_0L = \frac{mv^2}{2} \\ T = \frac{L}{v} \end{cases} \quad (1)$$

Из системы уравнений (1) можно найти время пролета в трубе дрейфа  $T$ :

$$T = \sqrt{\frac{mL}{2qE_0}} \quad (2)$$

Если полагать, что заряды у частиц одинаковы, т.е.  $q_i = q_j$ , то можно узнать, как время пролета в трубе дрейфа  $T_i$  каждой частицы зависит от их масс:

$$\frac{T_i}{T_j} = \sqrt{\frac{m_i}{m_j}} \quad (3)$$

Таким образом, по одной известной массе и двум известным временам пролета в трубе дрейфа можно определить неизвестную массу.

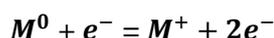
## 2.2. Ионный источник

Ионный источник - устройство для получения направленных потоков (пучков) ионов. В масс-спектрометрах именно это устройство отвечает за ионизацию молекул. В данном эксперименте органические вещества (продукты горения хвои) бомбардируется потоком электронов с энергией  $\sim 100$  эВ. Такой тип ионизации называется электронным ударом (ЭУ).



Рис.3. Ионный источник, используемый в данной работе.

Для получения электронов используется прямонакальный катод. Напряжение катод-ионизатор может изменяться от 20 до 300 вольт. С помощью фокусирующего, отражающего и управляющего электродов формируется плоский направленный электронный пучок. Сформированный электронный пучок пересекает поток газа, вследствие чего происходит столкновение электронов с нейтральными молекулами газа и в зависимости от энергии электронов молекулы ионизируются. Электроны вызывают ионизацию анализируемых молекул с образованием катионов:



Ионизованные молекулы задерживаются, а нейтральные молекулы пролетают дальше.

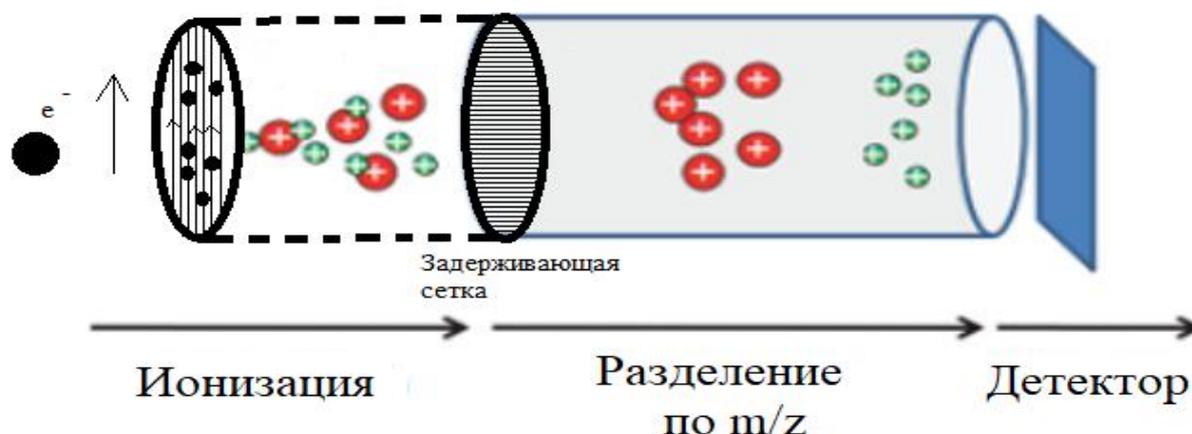


Рис.4. Схема процессов, происходящих во времяпролетном масс-спектрометре.

После ионизации, с помощью подачи импульса напряжения на электрод ионного источника, ионы выталкиваются в пространство (трубы дрейфа), где частицы разделяются по  $\frac{m}{q}$  (рис.4). Легкие частицы прилетают быстрее, тяжелые позднее и в виде отдельных пучков поступают на детектор, на выходе которого регистрируются импульсы тока (масс-спектр). Сбор данных, поступающих с выхода масс-спектрометра, производится с помощью аппаратуры на базе модулей КАМАК. Система сбора данных регистрирует интенсивность отдельных пиков путем накопления и последующего усреднения.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1 Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс

Эксперименты по изучению термического разложения хвои сосны при высоком темпе нагрева проводились на автоматизированном масс-спектрометрическом комплексе (АМСК) с зондовой молекулярно-пучковой системой отбора пробы на базе времяпролетного масс-спектрометра МСХ 4 (г. Сумы). Схема АМСК представлена на рис.5.

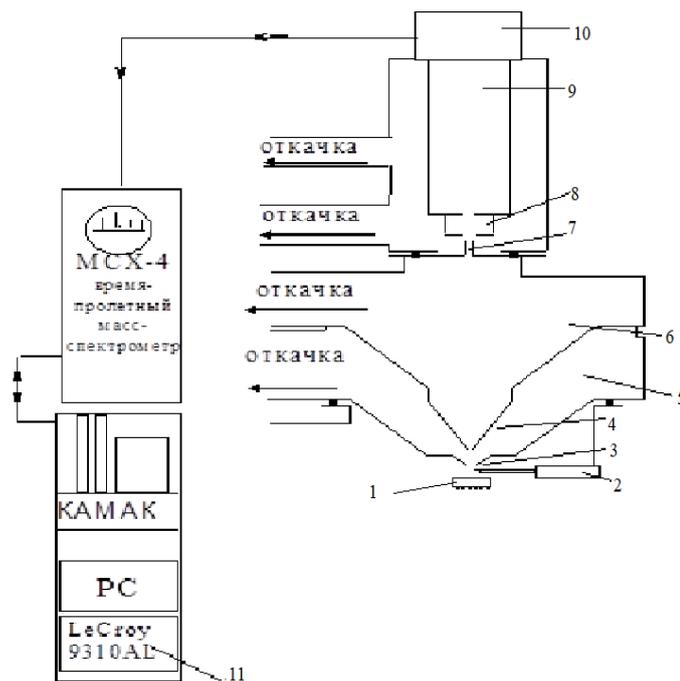


Рис. 5. Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс с молекулярно-пучковым зондовым пробоотбором для исследования структуры пламени. 1) кювета с образцом; 2) термопара; 3) зонд; 4) скиммер; 5) камера зонд-скиммер; 6) камера скиммер-коллиматор; 7) коллиматор; 8) ионный источник; 9) труба дрейфа; 10) детектор ионов; 11) цифровой запоминающий осциллограф.

Принцип работы комплекса заключается в следующем. В кювете (1) термически разлагается исследуемый образец, после чего продукты горения при помощи зонда (3) доставляются в ионный источник (8).



Рис. 6. Изображение кюветы и зонда.

Зонд представляет собой усеченный конус с диаметром отверстия 70-80 мкм и с внутренним углом раствора  $40^{\circ}$ . Сверхзвуковая струя, образующаяся при расширении газа во внутреннем конусе зонда, попадает в камеру зонд - скиммер (5), откачиваемую диффузионным вакуумным насосом БН-3 со скоростью 500 л/с до давления  $\sim 10^{-4}$  торр. На расстоянии 20 мм от кончика зонда располагается скиммер (4). Скиммер вырезает из струи центральную невозмущенную часть, пропуская её в вакуумную камеру скиммер - коллиматор (6), откачиваемую диффузионным насосом Н-05 со скоростью 500 л/с до давления  $2 \cdot 10^{-5}$  торр. Скиммер представляет собой конус, изготовленный из нержавеющей стали, с внутренним углом при вершине  $30^{\circ}$  и внешним углом  $40^{\circ}$ . Диаметр отверстия скиммера составляет 1,2 мм, а толщина кромки  $\sim 20$  мкм. Молекулярный пучок, выходящий из скиммера, проходит через коллиматор (7) в камеру ионного источника. Диаметр отверстия коллиматора 10 мм. Расстояние между отверстиями скиммер-коллиматор 310 мм, между коллиматор-сетка ионного источника 50 мм. Камера ионного источника откачивается турбомолекулярным насосом ВМН-500 производительностью 500 л/с до давления  $2 \cdot 10^{-6}$  торр. Ионизация проводится электронным ударом. Рассеянный газ из трубы дрейфа (9) масс-спектрометра откачивается турбомолекулярным насосом ТМН-500 производительностью 500 л/с. Образовавшиеся ионы, пройдя трубу дрейфа, регистрируются детектором (вторичный электронный умножитель ВЭУ-2). Сбор данных производится с помощью модулей КАМАК, управляемых программой, написанной на языке Паскаль.

### **3.2 Определение неизвестной массы с использованием времени пролёта двух частиц.**

Даже при рабочем давлении (около  $10^{-6}$  торр) в установке остаются трудно откачиваемые вещества. Их называют остаточными газами, в установках с вакуумными насосами, которые в своей работе используют вакуумное масло, фоновый (остаточный) газ соответствует парам масла. А значит, можно получить масс-спектр — зависимость отношения массы к заряду ( $m/z$ ) от времени (t), находящихся внутри установки газов. Таким образом, имея один известный массовый пик, можно рассчитать время пролёта частицы с данной массой с помощью осциллографа. Тогда можно рассчитать массу любого другого пика: для этого необходимо лишь определить время пролёта частицы с интересующей нас массой по осциллографу

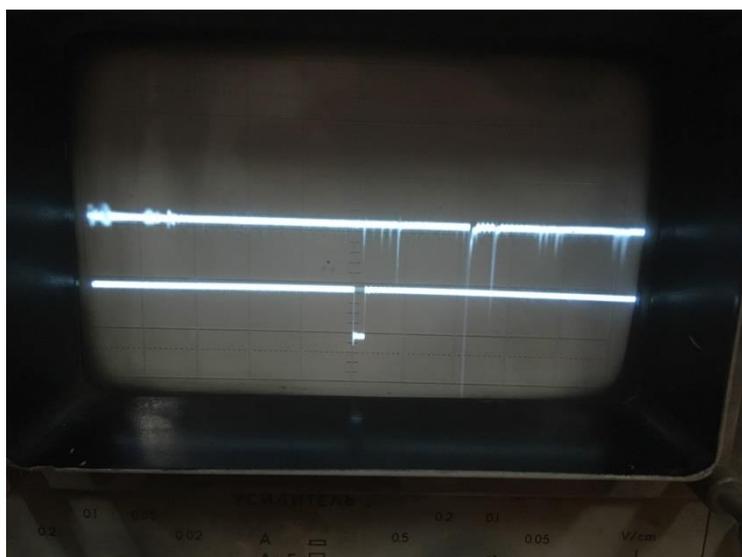


Рис. 7. Масс-спектр воздуха и остаточных газов

Например, на масс-спектре представленном на рис.7. есть известная нам масса ( $m_1 = 14$  а.е.м.) и время её пролёта ( $t_1 = 10,4 \mu\text{s}$ ), тогда, по осциллографу определим время пролёта интересующего нас массового пика ( $t_2 = 15,2 \mu\text{s}$ ) и по формуле (3) найдём массу –  $m_2 = 28$  а. е. м.

### 3.3 Динамический масс-спектрометрический термический анализ (ДМСТА)

Изучение кинетики процесса термического разложения лесной хвои проводилось методом *динамического масс-спектрометрического термического анализа* (ДМСТА).

Основной принцип метода ДМСТА заключается в том, что регистрируемые с её помощью интенсивности пиков  $I_i$  в масс-спектре пробы прямо пропорциональны скоростям образования соответствующих продуктов разложения  $W_i$ :

$$W_i = W_{Ar} \frac{I_i}{I_{Ar}} \frac{1}{K_i}, \quad (4)$$

где  $K_i$ - калибровочный коэффициент;  $I_{Ar}$ ,  $W_{Ar}$ - интенсивность массового пика аргона и объемная скорость потока аргона.

Одновременное измерение зависимости температуры образца  $T(t)$  и интенсивностей пиков масс  $I_i(t)$  продуктов разложения от времени позволяет исследовать кинетику разложения. Скорость образования продукта разложения в предположении реакции первого порядка имеет вид:

$$W = \frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad (5)$$

где  $k$ - константа скорости реакции ( $k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$  (1/с)),  $\alpha$  – доля образования соответствующего продукта, которая определялась как

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t I_i dt}{\int_0^\infty I_i dt}, \quad (6)$$

Обработка экспериментальных зависимостей интенсивности пиков масс, соответствующих  $i$ -му продукту позволяет определить энергию активации ( $E_a$ ) и частотный фактор ( $k_0$ ) константы скорости реакции, по которой образуется продукт.

$$\begin{cases} k = \frac{d\alpha/dt}{(1 - \alpha)^n} \Rightarrow \ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} \\ k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \end{cases} \quad (7)$$

### 3.3.1 Метод определения кинетических параметров реакции термического разложения вещества.

Определение энергии активации и частотного фактора константы скорости реакции термического разложения проводилось путем обработки результатов, полученных методом ДМСТА, по интересующему нас массовому пику, в предположении 1-го порядка реакции  $n=1$ . На рис. 8 приведены типичные зависимости интенсивности массового пика и температуры  $T(t)$  при исследовании термического разложения вещества.

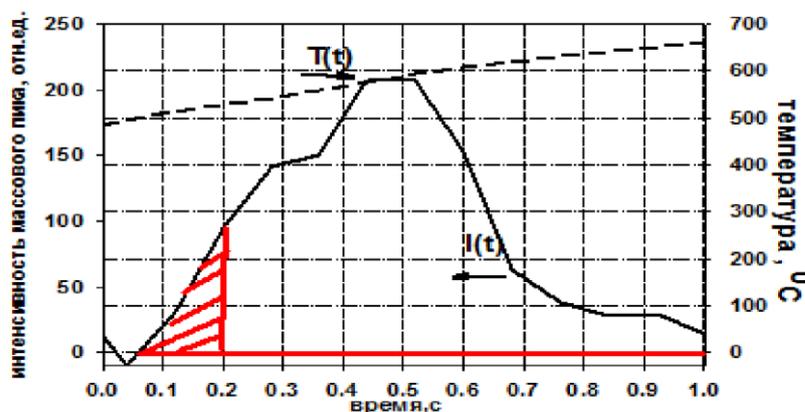


Рис. 8. Пример метода вычисления доли образовавшихся продуктов

Путем обработки экспериментальных зависимостей интенсивностей пиков масс  $i$ -ого продукта с использованием формул (3)-(6) можно определить значения  $\alpha$  и  $d\alpha/dt$  и вычислить значения  $k$  для различных значений температуры.

#### 4.Обработка данных и результаты

После термического разложения хвоинки в аргоне, который являлся газом носителем, была получена зависимость интенсивностей пиков от времени (рис.9.) для следующих масс:  $m_1=20$  а. е. м. ,  $m_2=31$  а.е.м.

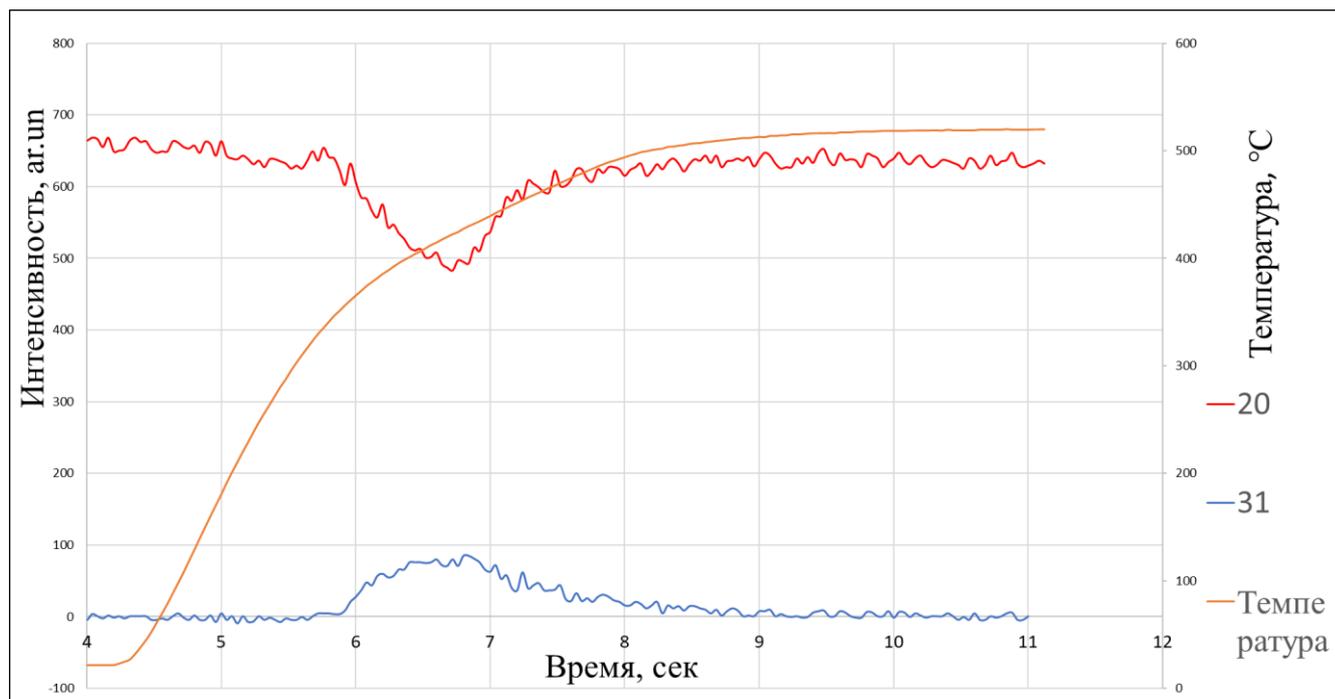


Рис.9. Зависимость интенсивностей пиков масс 31 и 20 при термическом разложении хвои сосны и температуры от времени.

Рассчитаем кинетические параметры для  $m_2=31$  а.е.м. Долю образующихся продуктов ( $\alpha$ ), соответствующую заштрихованной области (рис.10), определим по формуле (6) для  $I_{31}$ . Ниже приведен график зависимости  $\alpha$  от времени (рис.11).

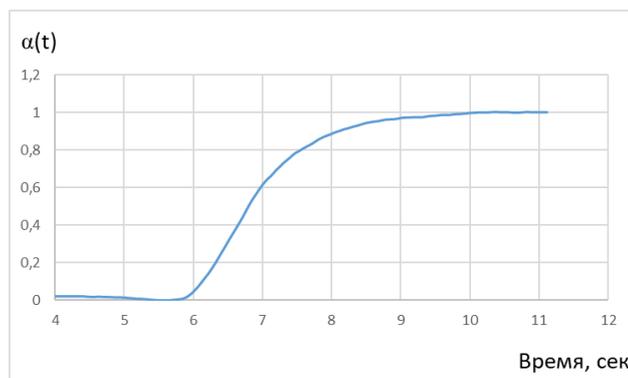


Рис.11. Зависимость  $\alpha$  от времени.

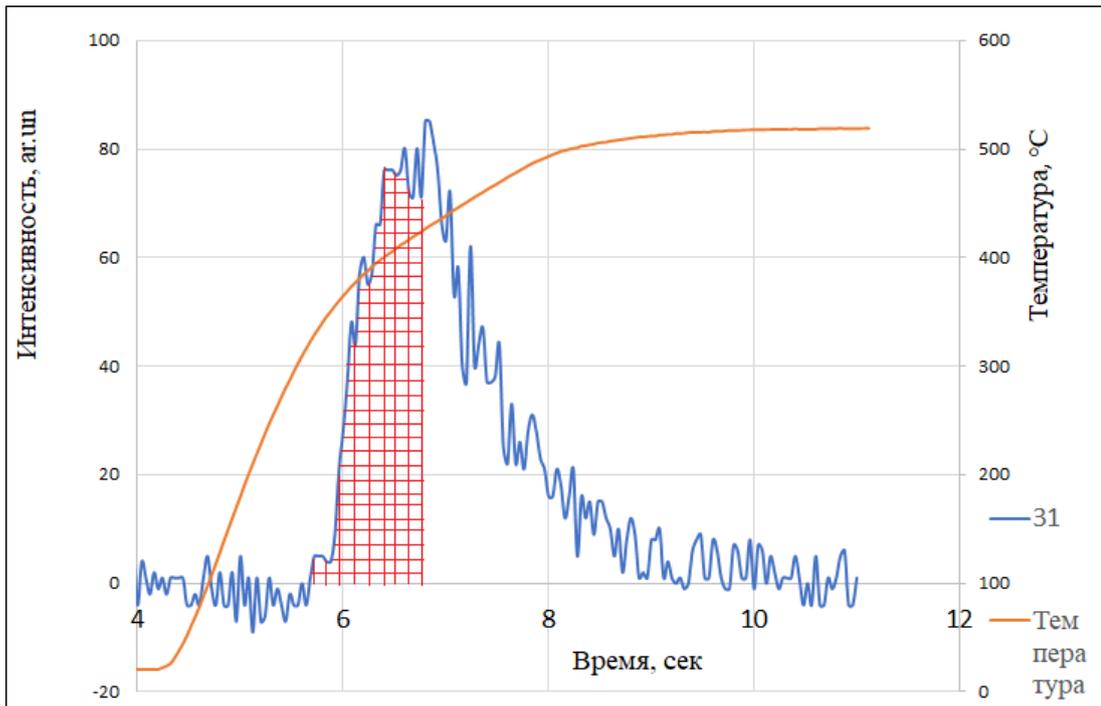


Рис.10. Зависимость интенсивности пиков массы 31 а.е.м.

Значения  $da/dt$  определяются как  $\Delta a/\Delta t$ , при малых изменениях величин. Теперь выражая из формулы (5) абсолютное значение константы скорости, подставляем ее в выражение для константы скорости  $k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$  и логарифмируем. Тем самым получаем линейную зависимость  $\ln(k) = a - b/T$ , в которой  $b$  (угол наклона прямой) есть отношение  $(E_a)/R$ , и  $a$  есть  $\ln(k_0)$ .

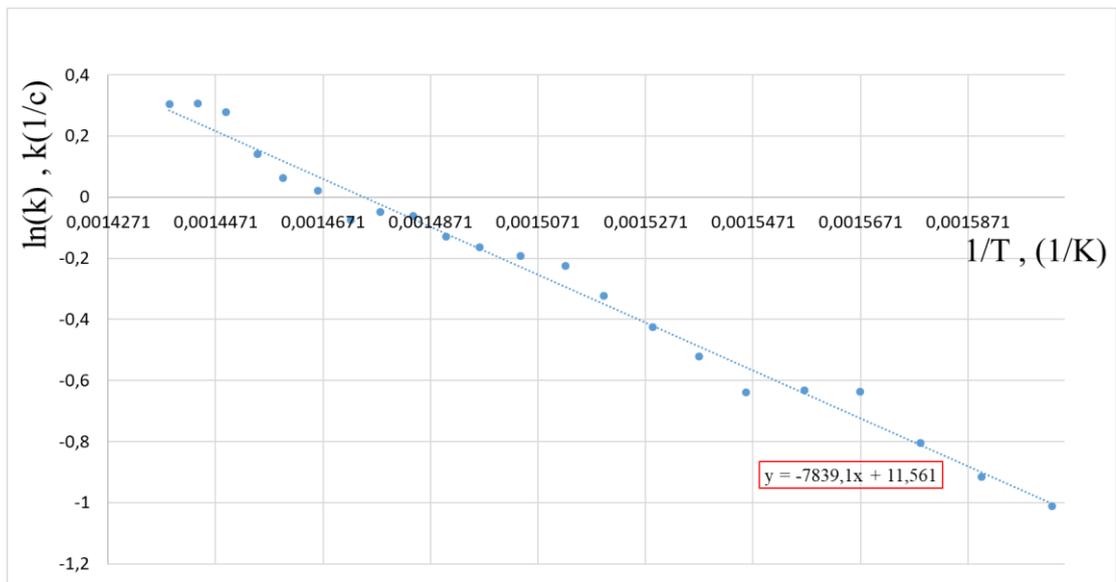


Рис.12. Зависимость логарифма константы скорости k от 1/T, T(K).

Тогда  $b = 7839,1 \Rightarrow E_a \approx 65,2$  кДж/моль.

$$A \ln(k_0) = 11,561$$

## 5. Заключение

В ходе работы, была получена зависимость интенсивности пиков массы компонента исследуемого вещества и при использовании метода времяпролетной масс-спектрометрии, а также метода динамического масс-спектрометрического анализа, были найдены кинетические параметры термического разложения лесной хвои: энергия активации  $E_a$  и логарифм частотного фактора  $\ln(k_0)$ . Работа проводилась на автоматизированном масс-спектрометрическом комплексе (АМСК) с зондовой молекулярно-пучковой системой отбора пробы на базе времяпролетного масс-спектрометра МСХ 4. Сухие хвойные иголки заполняют почти все леса России и не только, поэтому знание кинетики термического разложения лесного горючего позволит прогнозировать появление и развитие пожара.

## 6. Литература

1. O. P. Korobeinichev, L. V. Kuibida, A. A. Paletsky and A. A. Chernov. Study of Solid Propellant Flame Structure by Mass-Spectrometric Sampling // Combust. Sci. Tech. 1996. Vols. 113-114. pp. 557-571
2. Oleg P. Korobeinichev, Alexander A. Paletsky, Munko B. Gonchikzhapov, Inna K. Shundrina, Haixiang Chen, Naian Liu. Combustion chemistry and decomposition kinetics of forest fuels // Procedia Engineering 62 ( 2013 ) pp. 182 – 193
3. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705813012368>
4. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Масс-спектрометрия>
5. <https://theoryandpractice.ru/posts/13074-mass-spectrometry>
6. <https://www.sciencedirect.com/topics/biochemistry-genetics-and-molecular-biology/ion-source>