

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

Физический факультет

Кафедра общей физики

Пушкин Иван Александрович

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Масс-спектрометрическое исследование окисления муравьиной
кислоты**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №19302

Научный руководитель:

Осипова К.Н., Шмаков А.Г.

Оценка научного руководителя

отл / Отл / Шмаков
« 07 » декабря 2020 г.

Преподаватель практикума

А.В.Никишин

Оценка преподавателя практикума

« _____ » _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. В.Т. Астрелин

Итоговая оценка

« _____ » _____ 20__ г.

Новосибирск 2020

Аннотация

Данная курсовая работа посвящена исследованию процессов окисления муравьиной кислоты с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Данный метод основан на движении заряженных ионов в электрическом поле.

В курсовой работе будет рассмотрен принцип действия квадрупольного масс-спектрометра и его устройство. С его помощью будут определены продукты окисления муравьиной кислоты при различных температурах. Анализ полученных данных будет представлен в курсовой работе.

Оглавление

<u>1. Введение</u>	4
<u>2. Задачи</u>	4
<u>3. Краткая теория работы масс-спектрометра</u>	4
<u>3.1. Ионный источник</u>	4
<u>3.2. Система транспорта ионов</u>	5
<u>3.3. Масс-анализатор</u>	5
<u>3.4. Движение ионов в поле квадрупольного анализатора</u>	5
<u>3.5. Стабильность решений уравнения Матъе</u>	8
<u>3.6. Детектор</u>	9
<u>4. Экспериментальная установка</u>	9
<u>5. Процедура обработки данных</u>	11
<u>6. Результаты</u>	12
<u>7. Выводы</u>	14
<u>8. Список литературы</u>	15

1. Введение

Масс-спектрометрия — это метод качественного и количественного анализа вещества, основанный на движении заряженных частиц в электрическом поле. Масс-спектрометрия имеет важное значение в химии, медицине, науке и промышленности. В частности, в данной работе спектрометрия используется для количественного анализа химического состава продуктов окисления муравьиной кислоты.

2. Задачи

1. Изучить устройство и принцип работы квадрупольного масс-спектрометра.
2. Исследовать продукты окисления муравьиной кислоты в диапазоне температур от 670 до 1110 К.

3. Краткая теория работы масс-спектрометра

На рис.1. представлена типичная блок-схема масс-спектрометра, а также основные стадии масс-спектрометрического анализа.

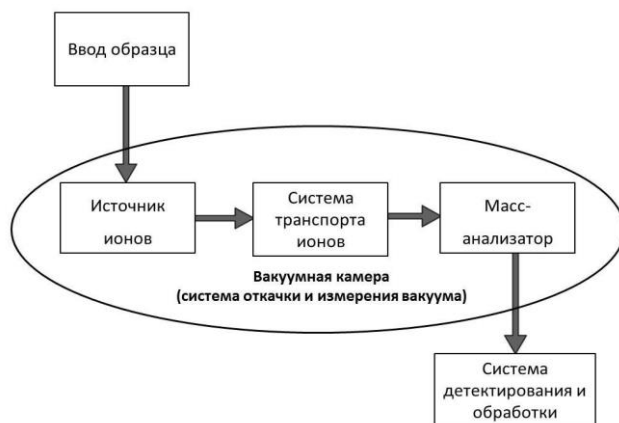


Рисунок.1. Блок-схема масс-спектрометра

Поступивший в масс-спектрометр газ состоит из нейтральных частиц. Для проведения масс-спектрометрического анализа необходимо перевести газ в состояние ионизированного.

3.1. Ионный источник

В данной установке используется метод ионизации электронным ударом, в ходе которого ускоренный в электрическом поле поток электронов взаимодействует с нейтральными молекулами анализируемой смеси газов, при этом кинетическая энергия электронов составляет 70 эВ.

3.2. Система транспорта ионов

Образовавшиеся положительные ионы ускоряются при помощи электрического поля и происходит их фокусировка в пучок. При этом нейтральные молекулы удаляются в процессе откачки системы вакуумным насосом.

3.3. Масс-анализатор

В работе используется квадрупольный масс-анализатор. Главный элемент данного масс-анализатора – линейный квадруполь, представляющий четыре параллельно расположенных стержня, к которым прикладывается переменное напряжение. При прохождении переменного электрического поля некоторые ионы совершают ограниченные колебания, тогда как амплитуда колебаний другой части ионов неограниченно растет, вследствие чего эти ионы покидают рабочую область. Таким образом, квадруполь в масс-анализаторе позволяет пропускать только определенные ионы с заданным соотношением масса/заряд.

3.4. Движение ионов в поле квадрупольного анализатора

Рассмотрим движение ионов в квадрупольном поле. Потенциал квадрупольного поля имеет вид

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{r_0^2} (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2) \quad (1)$$

где Φ – приложенный электрический потенциал, λ, σ, γ – коэффициенты при координатах, r_0^2 – постоянная величина, определяемая конструкцией устройства. Приложенный потенциал представляет собой комбинацию переменного- $V \cos \omega t$ и постоянного- U потенциалов. То есть:

$$\Phi_0 = U - \cos \omega t \quad (2)$$

Схема приложения напряжения к стержням квадрупольного масс-анализатора представлена на рис.1.

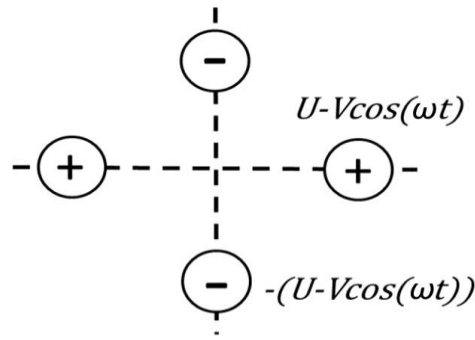


Рисунок.1. Стержни квадрупольного масс -спектрометра

Уравнение (2) удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0 \quad (3)$$

Подставив (1) в (3), получим:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{\Phi_0}{r_0} (2\lambda + 2\sigma + 2\gamma) \quad (4)$$

Откуда:

$$\lambda + \sigma + \gamma = 0, \Phi_0 = 0 \quad (5)$$

Запишем уравнение движения заряженной частицы в потенциале квадруполья.

Рассмотрим одномерный случай на примере x -компоненты:

$$F_x = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -e \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (6)$$

Подставив (2) в (1) получим:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{2\lambda x}{r_0^2} (U - V \cos \omega t) \quad (7)$$

Подставим (7) в (6):

$$F_x = m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{2e\lambda x}{r_0^2} (U - V \cos \omega t) \quad (8)$$

Соответствующее уравнение движения принимает вид:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + = -\frac{2e\lambda x}{mr_0^2} (U - V \cos \omega t) = 0 \quad (9.1)$$

Аналогично выпишем уравнения движения по координатам y и z :

$$m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + = - \frac{2e\sigma y}{mr_0^2} (U - V \cos \omega t) = 0 \quad (9.2)$$

$$m \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + = - \frac{2e\gamma z}{mr_0^2} (U - V \cos \omega t) = 0 \quad (9.3)$$

Уравнения такого вида (9.1-9.3) называются уравнением Матъе. Такие уравнения не имеют аналитического решения, однако, можно провести анализ стабильности движения ионов в квадрупольном поле.

Введем безразмерный параметр:

$$\xi = \frac{\omega t}{2} \quad (10)$$

Также введем оператор

$$\frac{d}{dt} = \frac{d\xi}{d\xi} \frac{d}{d\xi} = \frac{\omega}{2} \frac{d}{d\xi}, \quad \frac{d^2}{dt^2} = \frac{d\xi}{d\xi} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d}{dt} \right) = \frac{\omega^2}{4} \frac{d^2}{d\xi^2} \quad (11)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} = \frac{d\xi}{d\xi} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d}{dt} \right) = \frac{\omega^2}{4} \frac{d^2}{d\xi^2}$$

Подставим оператор в уравнение (8) и получим:

$$m \frac{\omega^2}{4} \frac{d^2 x}{d\xi^2} = - \frac{2\lambda e x U}{r_0^2} + \frac{2\lambda e x V \cos 2\xi}{r_0^2} \quad (12)$$

Вводим параметры:

$$a_x = \frac{8\lambda e U}{mr_0^2 \Omega^2}, \quad q_x = \frac{4\lambda e V}{mr_0^2 \Omega^2} \quad (13)$$

Подставим их выражения в уравнение (12)

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a_x - 2q_x \cos 2\xi)x = 0 \quad (14)$$

Уравнение (14) – каноническая запись уравнения Матъе, для направления x. Заменяя x на другую переменную мы получим уравнения для движения по другой оси. Тогда данное уравнение можно переписать в следующем виде:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (15)$$

Где u - одно из возможных направлений движения (x, y, z), а параметры a_u и q_u – параметры стабильности.

3.5. Стабильность решений уравнения Маттье

Как было сказано выше, уравнение Маттье не имеет аналитического решения, но можно определить условия, при которых ион остается в рабочей зоне (стабилен), и когда он покидает устройство (нестабилен). Стабильность определяется параметрами a_u и q_u . Таким образом диаграмма стабильности решений строится в координатах a_u и q_u и представляет собой криволинейный треугольник. На рис. 2 представлена диаграмма стабильных решений в координатах a_u и q_u .

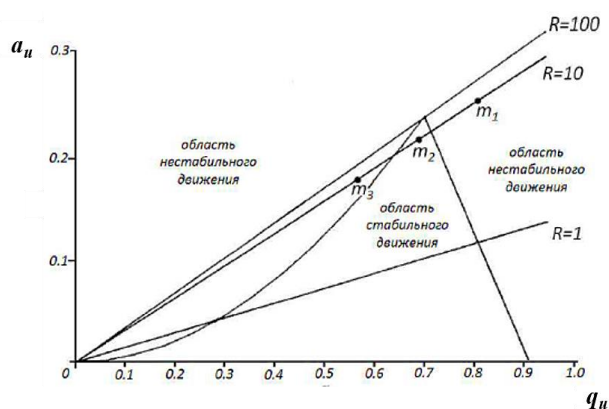


Рисунок 2. Диаграмма стабильности решений в координатах a_u и q_u

Таким образом, зная выражения для параметров a_u и q_u можно подобрать напряжения и частоту на квадруполе, чтобы параметры попали в зону стабильности и ионы с целевым отношением m/z остались в рабочей области устройства. При постоянном отношении параметров a_u и q_u можно построить прямые, которые проходят через начало координат. Примеры таких прямых представлены на рис.2. Участок прямой, попадающий в область стабильного движения, соответствует ионам, которые двигаются по устойчивой траектории. Разрешающая способность (R) и ионный ток в приборе имеют прямую связь с тем, каким образом линия сканирования проходит через область устойчивости. Может реализовываться две ситуации: прямая касается вершины треугольника и внутри области стабильного движения заключен некоторый отрезок прямой. Первый случай соответствует только одной массе, что соответствует высокой разрешающей способности прибора, а ионный ток равен нулю. Второй же случай соответствует нескольким массам, и тогда разрешающая способность прибора

оказывается довольно низкой, а ионный ток высоким. Чем большая часть прямой заключена в пределах треугольника стабильности, тем ниже разрешающая способность прибора.

3.6. Детектор

Для регистрации ионов использовался диодный вторично-электронный умножитель. Ион, попадает на первый диод, выбивает из него электроны. Электроны попадают на следующий диод и выбивают из него еще большее количество электронов. Так происходит регистрация ионного тока и, соответственно, ионов [1].

4. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на рис.3.

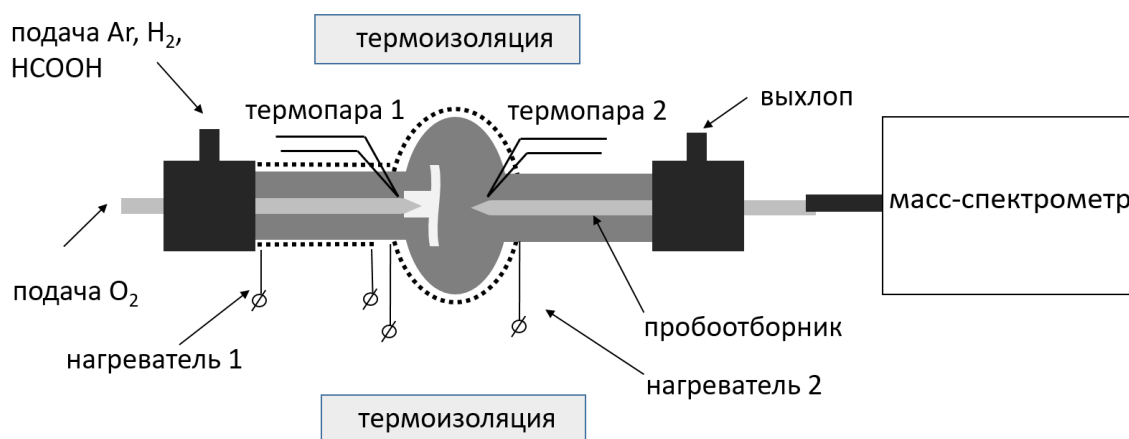


Рисунок.3. Схема экспериментальной установки

Для изучения окисления муравьиной кислоты использовался реактор струйного перемешивания, внешний вид которого представлен на рис.4

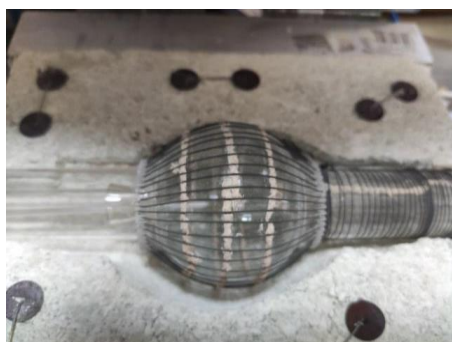


Рисунок 4. Реактор струйного перемешивания

Реактор представляет собой сферу из кварцевого стекла, в объеме которой происходит окисление топлива. Изучаемая газообразная смесь поступает в

реактор через инжекционный крест, расположенный в центре сферы и состоящий из четырех сопел, которые приводят к образованиям струй. Такая конструкция позволяет добиться равномерного перемешивания газа внутри сферической части реактора[2]. В реактор подаются муравьиная кислота, кислород, водород и аргон в качестве инертной среды. Реактор нагревается с помощью двухсекционного электрического нагревателя. Управление температурой реактора осуществляется с помощью пропорционально-интегрально-дифференцирующих (ПИД) регуляторов. К регуляторам температуры подключены термодатчики, спаянные которых размещены внутри реактора, что обеспечивает обратную связь для стабилизации задаваемой температуры. В реакторе под действием высокой температуры происходит окисление муравьиной кислоты, после чего из реактора отбирается газообразная проба. Отбор газообразной пробы из объема реактора осуществлялся при помощи микрозонда, представляющим собой кварцевую трубочку с коническим сужением с отверстием 0.1 мм, соединенного с вакуумной системой масс-спектрометра. После отбора пробы газ-образец поступал в вакуумную камеру квадрупольного масс-спектрометра для дальнейшего анализа. В данной работе для анализа использовался квадрупольный масс-спектрометр Hiden HPR-60. В результате измерений получается зависимость масс-спектров от температуры, которая в дальнейшем записывалась в файл Excel. Для пересчета интенсивностей сигналов, соответствующих измеряемым массам, в мольную долю, использовались формулы, приведенные ниже. В рамках данной работы были детектированы следующие вещества: H_2 , H_2O , CO , O_2 , CO_2 , $HCOOH$. На рис.5. представлен внешний вид экспериментальной установки.

Состав изучаемой стехиометрической смеси приведен в таблице.1.

Вещество	H_2	O_2	Ar	$HCOOH$
Мольная доля	0.00125	0.00313	0.99062	0.005

Таблица.1. Состав изучаемой смеси

Измерений каждой точки проводилось три раза, а далее вычислялась средняя величина. Это определяет статическую ошибку измерений. Систематическая ошибка связана с точностью задания потоков реагентов. Итоговая погрешность определения мольной доли соединений составляет: $\pm 10\%$ для O_2 , $HCOOH$, CO_2 ; $\pm 15\%$ для H_2O , H_2 ; $\pm 20\%$ для CO . Ошибка задания величины температуры составляет $\pm 5K$.

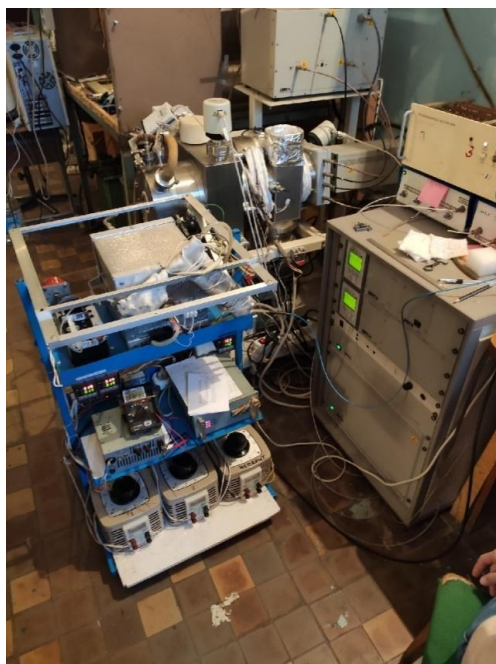


Рисунок 5. Внешний вид экспериментальной установки

5. Процедура обработки данных

После измерения данные записываются в файл, формата Excel. Получив набор масс-спектров для измеренных веществ в зависимости от температуры реактора нужно сделать следующее:

1. Для каждого вещества выделить полезный сигнал
2. Далее проводится процедура нормировки на интенсивность аргона при данной температуре. Это делается для учета изменения чувствительности масс-спектрометра с изменением температуры
3. Так как ионизация в нашей установке происходит посредством электронного удара при энергии электронов = 70эВ , необходимо учесть вклад фрагментных ионов кислоты в другие пики. Муравьиная кислота (пик материнской массы 46) вследствие фрагментации дает вклад в 28 и 44 пики. Что

бы вычесть вклад кислоты в эти пики нужно вычесть из интенсивности пика интенсивность пика 46 умноженную на коэффициент, получаемый в ходе калибровки.

4. Далее нужно пересчитать полученную интенсивность для каждого вещества в мольные доли

5. Интенсивность i -го соединения связана с его мольной долей следующей формулой:

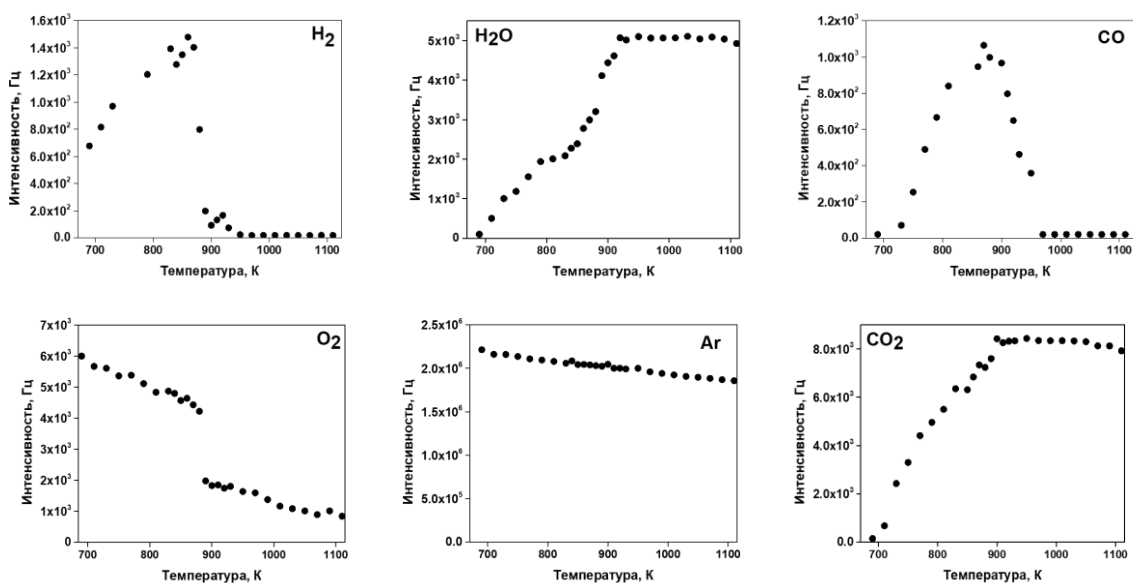
$$\frac{I}{I_{Ar}} = \frac{S}{S_{Ar}} * \frac{X}{X_{Ar}} \quad (16)$$

где I_i – интенсивность пика i -го соединений, X_i – мольная доля соединения i , I_{Ar} – интенсивность пика аргона, X_{Ar} – мольная доля аргона, S/S_{Ar} – калибровочный коэффициент [3].

6. Для H_2 , O_2 и $HCOOH$ S/S_{Ar} определяется исходя из начального состава смеси, для H_2O , CO , CO_2 берется значение, полученное в ходе калибровки.

6. Результаты

На рис.6. представлена зависимость интенсивности пиков соединений, зарегистрированных для изучаемой смеси от температуры реактора.



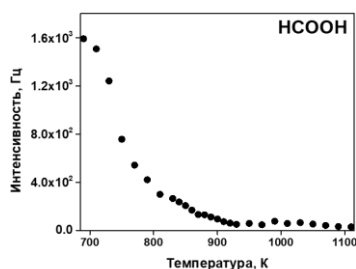
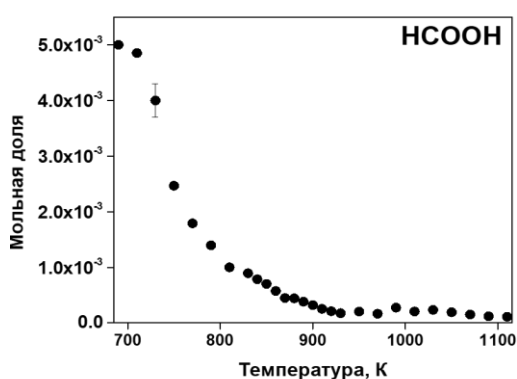
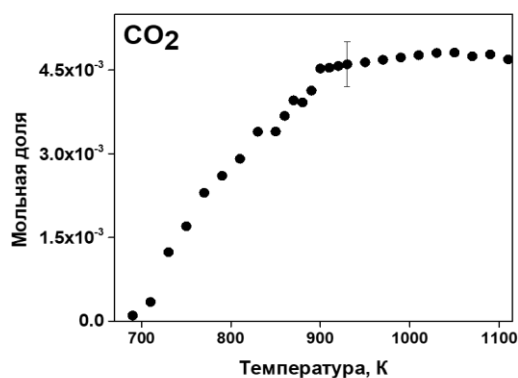
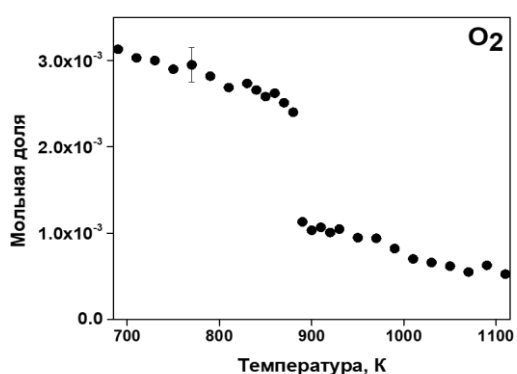
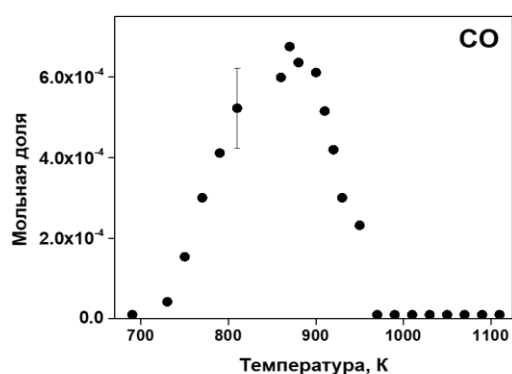
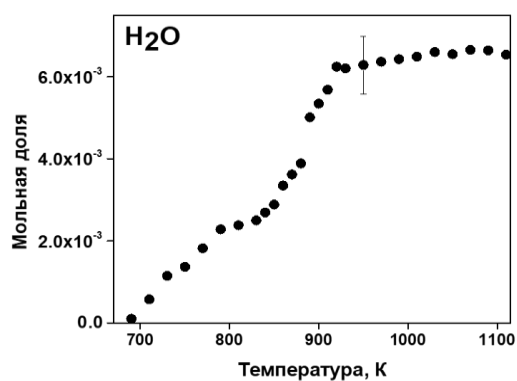
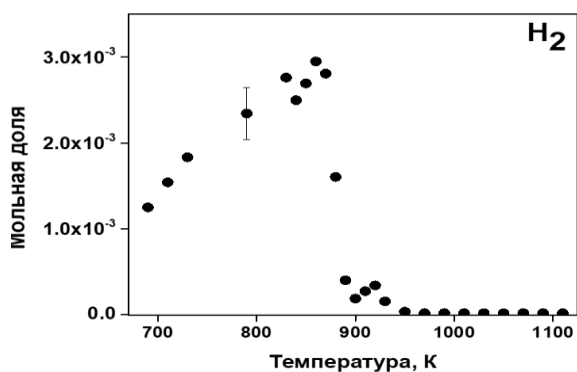


Рисунок.6. Зависимость интенсивности пиков соединений от температуры реактора

Для получения зависимости мольных долей соединений от температуры необходимо провести процедуру обработки данных, описание которой было проведено ранее. Графики зависимости мольной доли соединений от температуры представлены на рис.7.

Как можно видеть из приведенных данных, процесс окисления кислоты начинается при $\sim 710\text{K}$ и заканчивается при $\sim 900\text{K}$. На это указывает также выход профилей H_2O и CO_2 на постоянное значение. Приблизительно при той же температуре, достигает своего максимума доля CO . Что же касается O_2 , то по сравнению с кислотой наблюдается более резкое падение его концентрации при температуре $\sim 900\text{K}$ по сравнению с кислотой, профиль которой имеет более плавный вид. Также нужно отметить, что несмотря на то, что изучаемая смесь имеет стехиометрический состав, кислород остается в зоне конечных продуктов. Что же касается профиля мольной доли водорода, то по графику видно, что как раз при температуре $\sim 900\text{K}$ профиль водорода имеет максимум, а после мольная доля уменьшается. Наличие пика связано с тем, что водород является одним из продуктов окисления муравьиной кислоты.



Полученные в работе данные по окислению муравьиной кислоты в реакторе струйного перемешивания очень важны для разработки численных моделей её окисления.

7. Выводы

- 1) В ходе работы было изучено устройство и принцип работы квадрупольного масс-спектрометра.
- 2) Были получены и обработаны экспериментальные данные по окислению муравьиной кислоты в реакторе струйного перемешивания.

3) Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что при данных параметрах топливной смеси, полное окисление кислоты наблюдается при температуре около 900К, при этом водород является одним из продуктов окисления кислоты.

8. Список литературы

1. Попов И.А., Кукаев Е.Н., Куксин А.Ю; Газовый анализ с использованием квадрупольного масс-спектрометра: Лабораторная работа по курсу: Физические методы исследования. М.: МФТИ, 2012, 36с.
2. F. Battin-Leclerc, J.M. Simmie, E. Blurock, Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models, Springer, 2013, 658с.
3. A. M. Dmitriev, K. N. Osipova, D. A. Knyazkov, I. E. Gerasimov, A. G. Shmakov and O. P. Korobeinichev, Comparative Analysis of the Chemical Structure of Ethyl Butanoate and Methyl Pentanoate Flames // Combustion, Explosion, and Shock Waves 54(2), 2018, P. 125–135