

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

Физический факультет

Кафедра общей физики

Байнаев Никита Владимирович

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Изучение химического состава пламени с помощью квадрупольного
масс-спектрометра**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №19304

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Д. А. Князьков

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

В. В. Максимов

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. В. Т. Астрелин

Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск 2020

Аннотация

Целью данной работы является изучение принципа работы квадрупольного масс-спектрометра, знакомство с методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и определение с его помощью химического состава продуктов горения в пламени метана.

Для достижения цели указанным методом были измерены интенсивности пиков масс реагентов и продуктов горения в пламени метана, на основе которых были получены мольные доли веществ (метана(CH_4), кислорода(O_2), водорода(H_2), воды(H_2O), монооксида углерода(CO), диоксида углерода(CO_2), этилена(C_2H_4) и ацетилена(C_2H_2)) на разных расстояниях от горелки.

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

.

Оглавление

Введение	4
Описание методики проведения эксперимента и установки	6
1. Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии	6
2. Метод электронной ионизации (электронного удара)	7
3. Принцип работы квадрупольного масс-спектрометра	7
Результаты эксперимента и методика обработки экспериментальных данных	10
Заключение	18
Список литературы	18

Введение

Существует огромное разнообразие соединений, которое требует надежных методов их исследования. Современное изучение состава, строения и свойств веществ предполагает использование ряда химических и физических методов, тесно связанных друг с другом.

При исследовании соединений широкое распространение получил метод масс-спектрометрии. Это физико-химический метод, основанный на ионизации молекул образца с последующим их разделением и регистрацией образующихся положительных и отрицательных ионов. С помощью масс-спектрометрии можно сделать выводы о составе, строении и структуре вещества.

Сейчас масс-спектрометрия является одним из наиболее информативных и востребованных методов исследования соединений и химического анализа сложных веществ и смесей. Основными ее преимуществами являются высокая чувствительность, пределы обнаружения, скорость и разнообразие применения. Масс-спектрометрия оперирует с простейшими характеристиками вещества: массой молекул и ее составляющих, а также отношением количеств этих составляющих. Именно поэтому данный метод является очень надежным. Кроме того, используя данные масс-спектра, можно установить размеры и структуру углеводородных заместителей, что достаточно проблематично сделать, используя другие методы.

Самым известным и используемым методом ионизации и разделения атомов является метод электронной ионизации (электронный удар). Он подходит для многих газообразных веществ, хорошо изучен и обладает высокой чувствительностью. Масс-спектрометрия электронной ионизации дает наиболее воспроизводимые масс-спектры соединений по сравнению с другими методами ионизации.

В связи со стремительным развитием науки и техники, производство не стоит на месте, что приводит к загрязнению окружающей среды. Исследование химических процессов, происходящих при горении, имеет

большое значение для разработки экологически безопасных энергетических устройств и двигателей внутреннего сгорания. Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МППМС) позволяет исследовать состав продуктов горения и таким образом обеспечивать необходимую экспериментальную базу для разработки моделей горения.

Цель этой работы – знакомство с методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, а также изучение состава продуктов горения в пламени метана с помощью данного метода.

Метан – самый простой предельный углеводород. Он представляет собой бесцветный газ без вкуса и запаха. При сгорании метана выделяется большое количество тепла, что делает его хорошим топливом. Также метан является основным компонентом природного газа. Этот газ горит без выделения вредных веществ, то есть является экологически чистым. Знание химического механизма горения этого соединения позволяет разрабатывать современные энергетические устройства.

Для достижения целей работы были поставлены следующие задачи:

1. Ознакомление с принципом работы квадрупольного масс-спектрометра.
2. Ознакомление с методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.
3. Измерение интенсивности пиков масс, соответствующих различным соединениям в пламени метана, с помощью метода молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.
4. Установление зависимости мольных долей реагентов, основных и промежуточных продуктов горения в пламени от высоты над горелкой.

Описание методики проведения эксперимента и установки

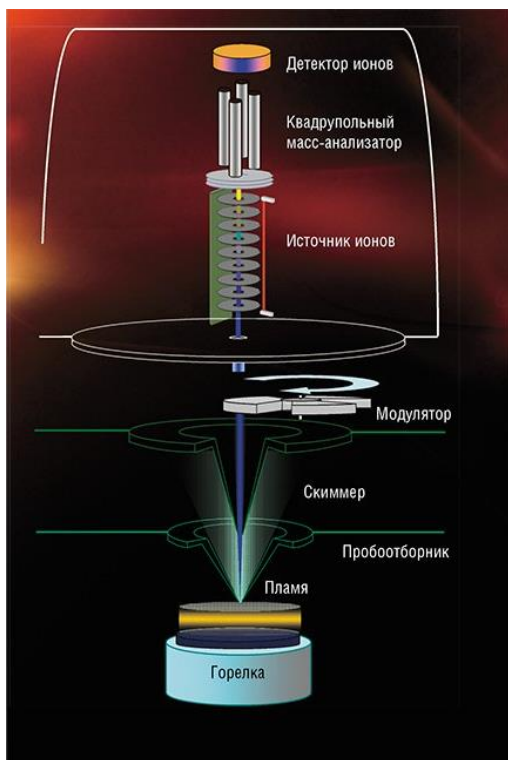


Рис.1. Схема МПМС- установки

1. Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии

Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии позволяет отбирать пробу из пламени, идентифицировать в ней соединения, включая активные частицы, измерять их концентрацию и пространственное распределение. Схема МПМС - установки представлена на рис. 1. Она представляет собой вакуумную систему с трехступенчатой откачкой. Основными составляющими установки являются пробоотборник, скиммер и масс-спектрометр. Пробоотборник позволяет

отбирать газовую пробу из пламени, стабилизированного на горелке. В качестве пробоотборника применяется тонкостенный кварцевый конус. Внутренний угол конуса 40° и диаметр отверстия при вершине 0.05 мм, толщина стенки вблизи кончика составляла 0.08 мм. При расширении газа в вакуум за пробоотборником формируется молекулярный пучок. В молекулярном пучке молекулы движутся бесстолкновительно, поэтому химическое взаимодействие между ними невозможно. Фактически происходит «замораживание» отобранной пробы, то есть состав пробы в молекулярном пучке соответствует составу газа до момента входа в пробоотборник. Скиммер вырезает наиболее невозмущенную центральную часть пучка, который далее направляется в область ионизации, где в результате бомбардировки электронами образуются положительно заряженные ионы. Полученные ионы затем разделяются с помощью масс - спектрометра.

2. Метод электронной ионизации (электронного удара)

При электронной ионизации молекулы газа бомбардируются пучком электронов, эмиттируемых нагретым до высокой температуры катодом. Между катодом и анодом задается разность потенциалов, которая ускоряет электроны. Электроны вызывают ионизацию молекул с образованием катионов.

Электронная ионизация происходит в вакууме, чтобы предотвратить массовую ионизацию молекул атмосферного газа, которые могут рекомбинировать с ионами исследуемого вещества и разрушить их.

Так как энергия электронов больше энергии химических связей, происходит фрагментация ионов. Так как химия фрагментации ионов при электронной бомбардировке хорошо изучена, то, зная массы фрагментов их интенсивности, можно определить первоначальную структуру вещества.

3. Принцип работы квадрупольного масс-спектрометра

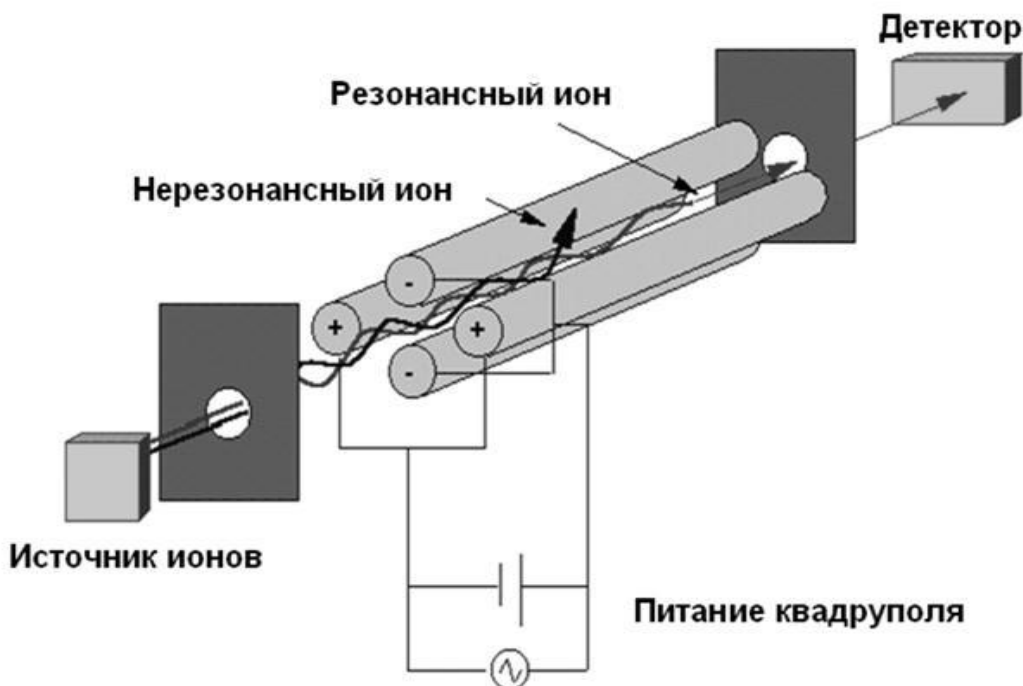


Рис. 2. Изображение принципа работы квадрупольного масс-спектрометра

На рисунке 2 схематически показано устройство квадрупольного масс-спектрометра. После ионизации в источнике ионов, исследуемый газ попадает через круглое отверстие в пространство между четырьмя металлическими стержнями, образующими квадруполь.

На квадруполь подается определенное постоянное и переменное напряжение. Он создает электрическое поле, которое вызывает боковое смещение. Движение иона в поле квадруполя описывается уравнением Матье, записанным в каноническом виде:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (1)$$

где

$$a_u = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2} \quad \text{и} \quad q_u = \frac{4eV}{mr_0^2\Omega^2} \quad (1a)$$

В уравнении (1) u представляет x , y или z координату, e - элементарный заряд, U - постоянное напряжение, подаваемое на квадруполь, $\xi = \frac{\Omega t}{2}$ – безразмерный параметр, V и Ω – амплитуда и частота переменного напряжения, подаваемого на квадруполь, которое задается как $V(t) = V\cos(\Omega t)$, r_0 = радиус окружности, вписанной между стержнями, m – масса иона.

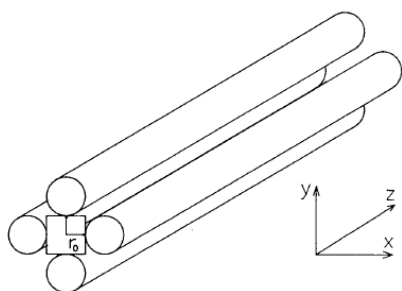


Рис. 3. Конструкция квадруполя из цилиндрических стержней

Параметры a_u и q_u называются параметрами стабильности движения ионов в квадрупольном поле. Уравнение Матье не имеет аналитического решения, но можно определить условия, при которых ион остается внутри устройства (стабильный или резонирующий) или покидает его пределы (нестабильный или не резонирующий). Стабильность решений уравнения (1) зависит от параметров a и q . Тогда, стабильные решения могут быть построены в координатах a_u и q_u . Такое графическое представление называется диаграммой стабильности.

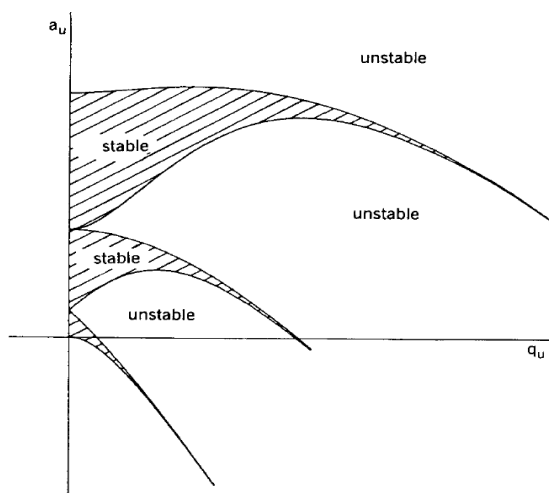


Рис.4. Графическое представление стабильных решений уравнения Матье (диаграмма стабильности)

При фиксированных значениях частоты и амплитуды переменного напряжения только ионы с определенным значением отношения массы к заряду имеют амплитуду колебаний в направлении,

перпендикулярном оси анализатора, не превышающую расстояния между стержнями. Такие ионы могут

беспрепятственно пройти через квадруполь. Таким образом, меняя параметры переменного напряжения, подаваемого на стержни, можно пропускать через квадрупольный анализатор ионы определенной массы. Так происходит разделение ионов образца по массам.

Преодолев анализатор, частица попадает на детектор ионов. Активная поверхность детектора, при попадании на неё иона, испускает электрон. Далее электрон попадает во вторичный электронный умножитель, который увеличивает каскад электронов, пока сигнал не станет измеримым. Умноженные сигналы регистрируются, подсчитывается их количество, которое пропорционально количеству ионов, попавших на детектор, и результат измерения выводится на экране компьютера.

4. Описание исследуемого пламени

Исследуемое пламя стабилизировалось на плоской горелке Бота-Сполдинга, представленной на рисунке 5, при атмосферном давлении. Горелка представляла собой латунный диск с отверстиями (диаметр отверстий 0,5 мм, расстояние между центрами 0,7 мм) диаметром 16 мм и толщиной 3 мм, закрепленный на латунном корпусе. Корпус горелки был наполнен стальными шариками диаметром 3 мм, что обеспечивало равномерную скорость потока смеси и ее подогрев по всей поверхности горелки. Также горелка была снабжена водной рубашкой. Температура пропускаемой через нее воды поддерживалась равной 95° с помощью термостата. Исследовалось пламя смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$, состав которой приведен в таблице 1. Скорость потока смеси поддерживалась равной 50 см³/с.

Вещество	Мольная доля
CH_4	0,083
O_2	0,1667
Ar	0,75

Таблица 1. Мольные доли компонентов смеси в начальный момент

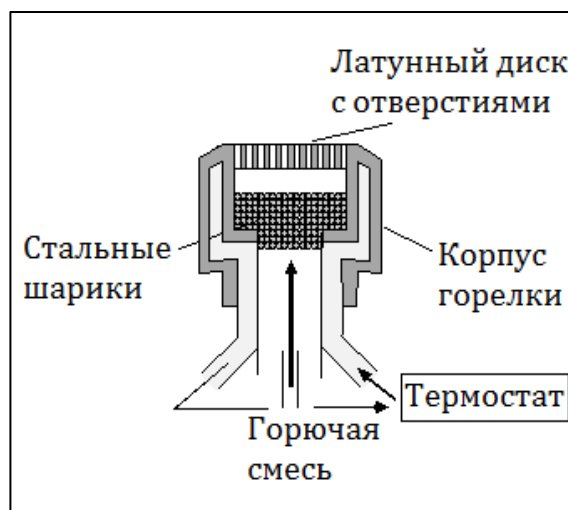


Рис. 5. Схема горелки Бота - Сполдинга

Результаты эксперимента и методика обработки экспериментальных данных

В ходе эксперимента с помощью метода молекулярно-пучковой масс-спектрометрии были получены значения интенсивностей пиков масс, соответствующих различным соединениям в пламени смеси $\text{Ar}+\text{O}_2+\text{CH}_4$ в зависимости от высоты над горелкой. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты эксперимента. h-высота над горелкой, I- интенсивность пиков масс

h, мм	H_2	CH_3	CH_4	H_2O	C_2H_2	C_2H_4	$\text{CO}+\text{C}_2\text{H}_4$	O_2	Ar	CO_2
	I, отн.ед.									
0,1	467	31	11209	2744	0	5	1059	24428	62595	66
0,2	309	10	10958	3267	10	10	791	24632	66277	205
0,3	249	9	10595	4489	11	29	1023	24090	67412	365
0,4	391	15	10001	6644	8	45	1208	23129	67383	751
0,5	574	15	9150	9511	3	64	2017	21335	66481	1101
0,6	862	20	7937	13741	9	75	2661	18932	64047	1762
0,7	929	38	6109	18989	19	128	4005	15645	61149	2805
0,8	950	106	3827	26575	33	169	5319	11405	58652	4734
0,9	838	93	1680	31798	26	136	5692	6881	60574	7338
1,0	594	69	468	33907	17	68	4810	3335	59049	9822
1,1	344	7	63	32303	2	3	3155	1511	56338	11571
1,2	74	13	68	31095	5	6	2480	1189	52309	12230
1,3	83	20	39	30894	3	4	2188	1116	50613	12165
1,4	71	15	23	30596	3	4	2300	983	49335	12200
1,5	149	10	11	30276	2	0	1840	1039	49003	12253
1,6	189	3	11	30637	3	6	1995	976	50747	12715
1,8	206	2	25	31199	4	9	1835	1014	52407	12762
2,1	179	5	25	31866	3	9	1972	921	52728	13014
2,5	182	6	30	31458	1	3	1622	921	52056	13000
3,2	146	8	23	31256	0	0	1723	824	51711	13253
4,3	105	7	21	31369	0	0	1487	737	51759	13476
6,0	28	9	8	32528	0	0	1102	682	52487	13903

В таблице 3 приведены значения отношения массы иона к заряду, энергии ионизирующих ионов и энергии ионизации реагентов и продуктов горения.

Таблица 3. Энергия ионизирующих электронов, энергия ионизации веществ и отношение массы ионов к заряду.

Вещество	H ₂	CH ₃	CH ₄	H ₂ O	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	O ₂	Ar	CO ₂
m/z, мкг/Кл	2	15	16	18	26	28	28	32	40	44
Энергия ионизирующих ионов, эВ	16,65	12,3	14,35	15,4	12,3	12,3; 15,4	15,4	14,35	16,2	15,4
Энергия ионизации, эВ	15,43	9,84	14,25	12,61	11,4	10,51	14,01	12,07	15,76	13,77

По полученным данным были построены зависимости интенсивностей пиков масс реагентов и продуктов горения от высоты над горелкой. Эти зависимости представлены на рисунках 6 и 7.

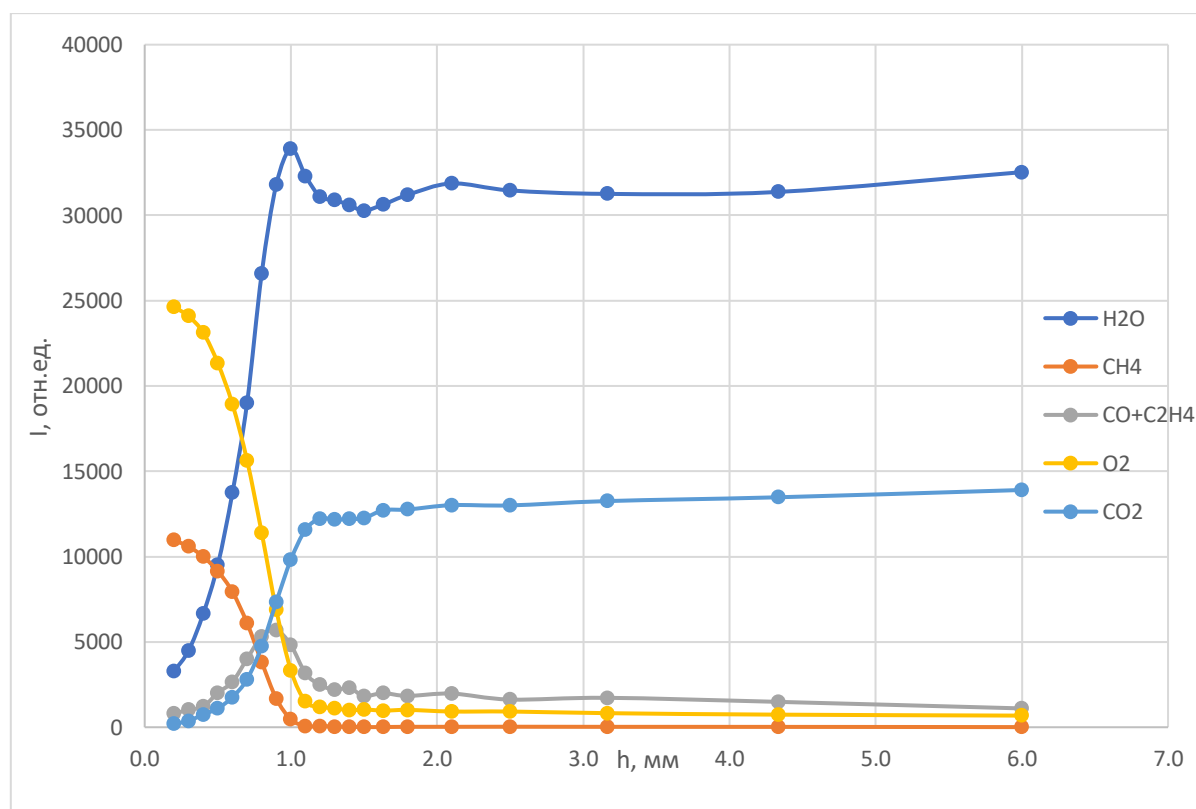


Рис. 6. Зависимость интенсивности пиков масс (I) от высоты над горелкой для основных компонент



Рис.7. Зависимость интенсивности пиков масс (I) от высоты над горелкой для промежуточных соединений

Чтобы найти молярные доли компонент, сначала интенсивности массовых пиков были нормированы на интенсивность массового пика, соответствующего аргону - основному компоненту смеси для того, чтобы избавиться от зависимости получаемых сигналов от температуры по зоне пламени.

$$i_j(h) = \frac{I_j(h)}{I_{Ar}(h)} \quad (1)$$

здесь I_j – интенсивность пика j -й компоненты, а i_j – интенсивность пика, нормированная на интенсивность пика аргона.

Молярные доли кислорода и метана на произвольной высоте h были вычислены, исходя из начальных молярных долей (у поверхности горелки):

$$X_{CH_4}(h) = \frac{i_{CH_4}(h)}{i_{CH_4}(0)} X_{CH_4}(0) ; X_{O_2}(h) = \frac{i_{O_2}(h)}{i_{O_2}(0)} X_{O_2}(0) \quad (2)$$

где $X_{CH_4}(0)$ и $X_{O_2}(0)$ – исходные мольные доли веществ, а $i_{CH_4}(0)$ и $i_{O_2}(0)$ – интенсивности сигналов у поверхности горелки.

Мольная доля воды в конечной зоне (т.е. при больших значениях h) определяется из баланса по водороду. Как видно из рис. 6, в конечной зоне основным продуктом горения, содержащим водород, является вода. В состав ее молекулы входят 2 атома водорода. В составе исходной смеси водород входит только в молекулы CH_4 . Количество атомов Н в метане равно 4. Тогда, составляя баланс по водороду, получим:

$$X_{H_2O}(H) = 2X_{CH_4}(0) \quad (3)$$

здесь H - высота над горелкой в зоне конечных продуктов горения. Зная мольную долю воды в конечной зоне, находится мольная доля на любой высоте h через отношение нормированных интенсивностей:

$$X_{H_2O}(h) = \frac{i_{H_2O}(h)}{i_{H_2O}(H)} X_{H_2O}(H) \quad (4)$$

Соотношение (4) верно и для любого вещества m , если на некоторой высоте H известна концентрация вещества:

$$X_m(h) = \frac{i_m(h)}{i_m(H)} X_m(H) \quad (4a)$$

Чтобы найти мольные доли CO_2 и CO , воспользуемся уравнением баланса по углероду:

$$X_{CH_4}(0) = X_{CO_2}(H) + X_{CO}(H) \quad (5)$$

Отношение мольных долей CO и CO_2 определяется с помощью метода отношения сечений ионизации. Сущность этого метода состоит в следующем. Интенсивность сигнала i -го вещества (I_i) связана с мольной долей этого вещества X_i следующим образом:

$$I_i = A\sigma(E)F(p, T)D(m)X_i \quad (6)$$

где $\sigma(E)$ - эффективное сечение ионизации, A - константа, $D(m)$ - коэффициент, характеризующий зависимость чувствительности МПМС-установки от массы детектируемых ионов, $F(p, T)$ – функция, которая устанавливает зависимость плотности молекулярного пучка от давления в пламени p и локальной температуры T . Эта функция зависит от геометрии и газодинамических характеристик установки и является одинаковой для всех веществ. Значения сечения ионизации для большинства соединений при заданной энергии ионизирующих электронов (см. таблицу 3) были взяты из базы данных NIST (National Institute of Standards and Technology, USA). Эти значения приведены в таблице 4.

Таблица 4. Значение сечения ионизации для некоторых веществ

H_2	CH_3	CH_4	H_2O	C_2H_2	C_2H_4	CO	C_2H_4	O_2	CO_2
Сечение ионизации(σ), \AA^2									
0,074	0,178	0,018	0,143	0,182	0,237	0,069	0,734	0,102	0,13

Исходя из формулы (6) и учитывая формулу (1), для любых веществ n и k справедливо соотношение:

$$\frac{i_n}{i_k} = \frac{X_n \sigma_n D(m_n)}{X_k \sigma_k D(m_k)} \quad (7)$$

Измерения показали, что в условиях данной работы $\frac{D(m_n)}{D(m_k)} \approx 1$ для всех веществ. Из равенства (7) находится отношение $X_{CO_2}(H)$ к $X_{CO}(H)$. Тогда, используя формул (4а) и (5), можно вычислить мольные доли диоксида и монооксида углерода в любой точке.

Как видно из таблицы 3, у CO и C_2H_4 одинаковое отношение массы к заряду, а энергия ионизации этилена ниже. Поэтому при энергии ионизирующих электронов 15,4 эВ вклад в пик 28 массы будут давать как монооксид углерода, так и этилен. Чтобы отделить сигнал CO от сигнала этилена, воспользуемся соотношением (7) для C_2H_4 при энергиях 12,3 эВ и 15,4 эВ (нормированная интенсивность сигнала этилена при энергии 12,3 эВ находится из соотношения (1)):

$$i_{C_2H_4}(h)[15, 4] = \frac{\sigma_{C_2H_4}[15,4]}{\sigma_{C_2H_4}[12,3]} i_{C_2H_4}(h)[12, 3] \quad (8)$$

где в квадратных скобках указана энергия ионизирующих электронов в электронвольтах. Тогда интенсивность сигнала 28 пика, соответствующего CO:

$$i_{CO}(h) = i_{общ}(h) - i_{C_2H_4}(h)[15, 4] \quad (9)$$

Мольные доли других веществ (C_2H_2 , H_2 , CH_3) можно получить из формул (1) и (7). Так как для их поиска следует использовать близкие по массе молекулы, то мольная доля C_2H_2 находится через C_2H_4 , CH_3 через CH_4 , H_2 через CH_3 . Рассчитанные значения мольных долей веществ приведены в таблице 5.

Таблица 5. Значения мольных долей веществ на разной высоте над горелкой

	H_2	CH_3	CH_4	H_2O	C_2H_2	C_2H_4	CO	O_2	CO_2
h, мм	X								
0,1	0,0039	0,0002	0,0830	0,0120	0,0000	0,0000	0,0084	0,1667	0,0003
0,2	0,0025	0,0001	0,0769	0,0134	0,0001	0,0000	0,0059	0,1590	0,0008
0,3	0,0020	0,0001	0,0729	0,0182	0,0001	0,0001	0,0070	0,1526	0,0014
0,4	0,0031	0,0001	0,0688	0,0271	0,0001	0,0001	0,0081	0,1465	0,0030
0,5	0,0046	0,0001	0,0638	0,0390	0,0000	0,0002	0,0137	0,1371	0,0044
0,6	0,0072	0,0002	0,0572	0,0598	0,0001	0,0002	0,0194	0,1258	0,0075
0,7	0,0081	0,0003	0,0458	0,0866	0,0002	0,0004	0,0301	0,1084	0,0125
0,8	0,0086	0,0009	0,0303	0,1236	0,0004	0,0005	0,0409	0,0832	0,0214
0,9	0,0073	0,0007	0,0134	0,1431	0,0003	0,0004	0,0437	0,0499	0,0318
1,0	0,0051	0,0005	0,0037	0,1574	0,0002	0,0002	0,0387	0,0239	0,0448
1,1	0,0030	0,0001	0,0005	0,1575	0,0000	0,0000	0,0272	0,0113	0,0556
1,2	0,0007	0,0001	0,0006	0,1625	0,0001	0,0000	0,0235	0,0097	0,0622
1,3	0,0009	0,0002	0,0004	0,1670	0,0000	0,0000	0,0215	0,0094	0,0639
1,4	0,0008	0,0001	0,0002	0,1697	0,0000	0,0000	0,0231	0,0085	0,0659
1,5	0,0016	0,0001	0,0001	0,1691	0,0000	0,0000	0,0189	0,0090	0,0665
1,6	0,0019	0,0000	0,0001	0,1652	0,0000	0,0000	0,0195	0,0082	0,0667
1,8	0,0021	0,0000	0,0002	0,1627	0,0001	0,0000	0,0172	0,0083	0,0647
2,1	0,0018	0,0000	0,0002	0,1652	0,0000	0,0000	0,0185	0,0075	0,0656
2,5	0,0019	0,0001	0,0003	0,1652	0,0000	0,0000	0,0155	0,0076	0,0664
3,2	0,0015	0,0001	0,0002	0,1652	0,0000	0,0000	0,0167	0,0068	0,0681
4,3	0,0011	0,0001	0,0002	0,1656	0,0000	0,0000	0,0144	0,0061	0,0692
6,0	0,0003	0,0001	0,0001	0,1694	0,0000	0,0000	0,0105	0,0055	0,0704

Эти данные представлены графически в виде зависимостей мольных долей компонент от высоты над горелкой.

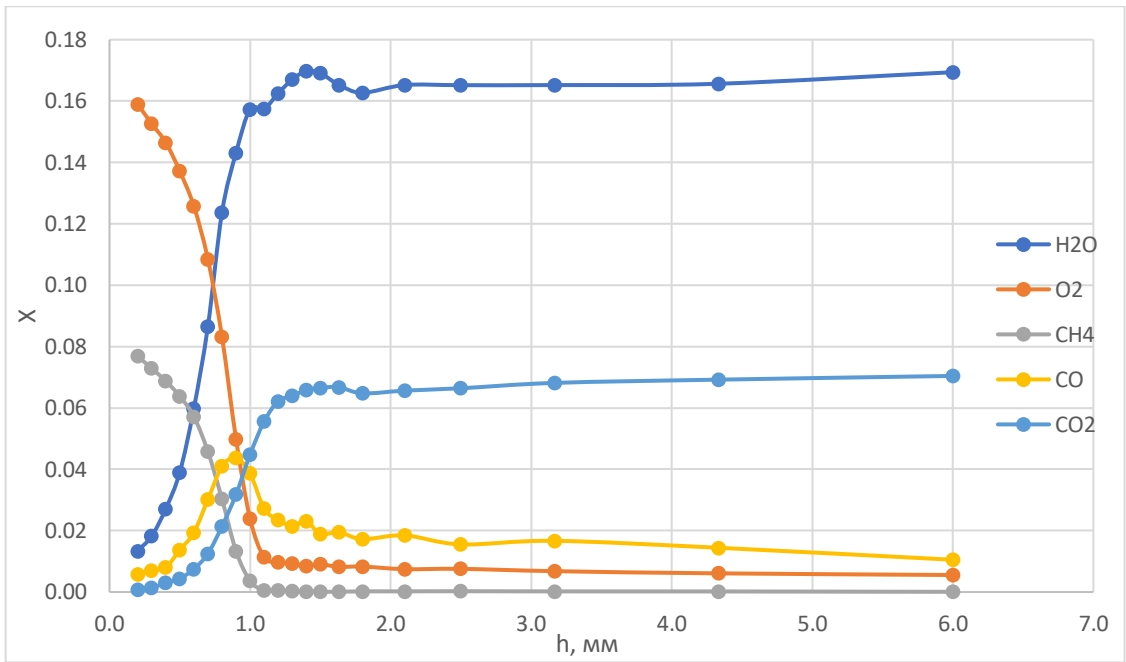


Рис. 8. Зависимость мольной доли (X) от высоты над горелкой для основных компонент

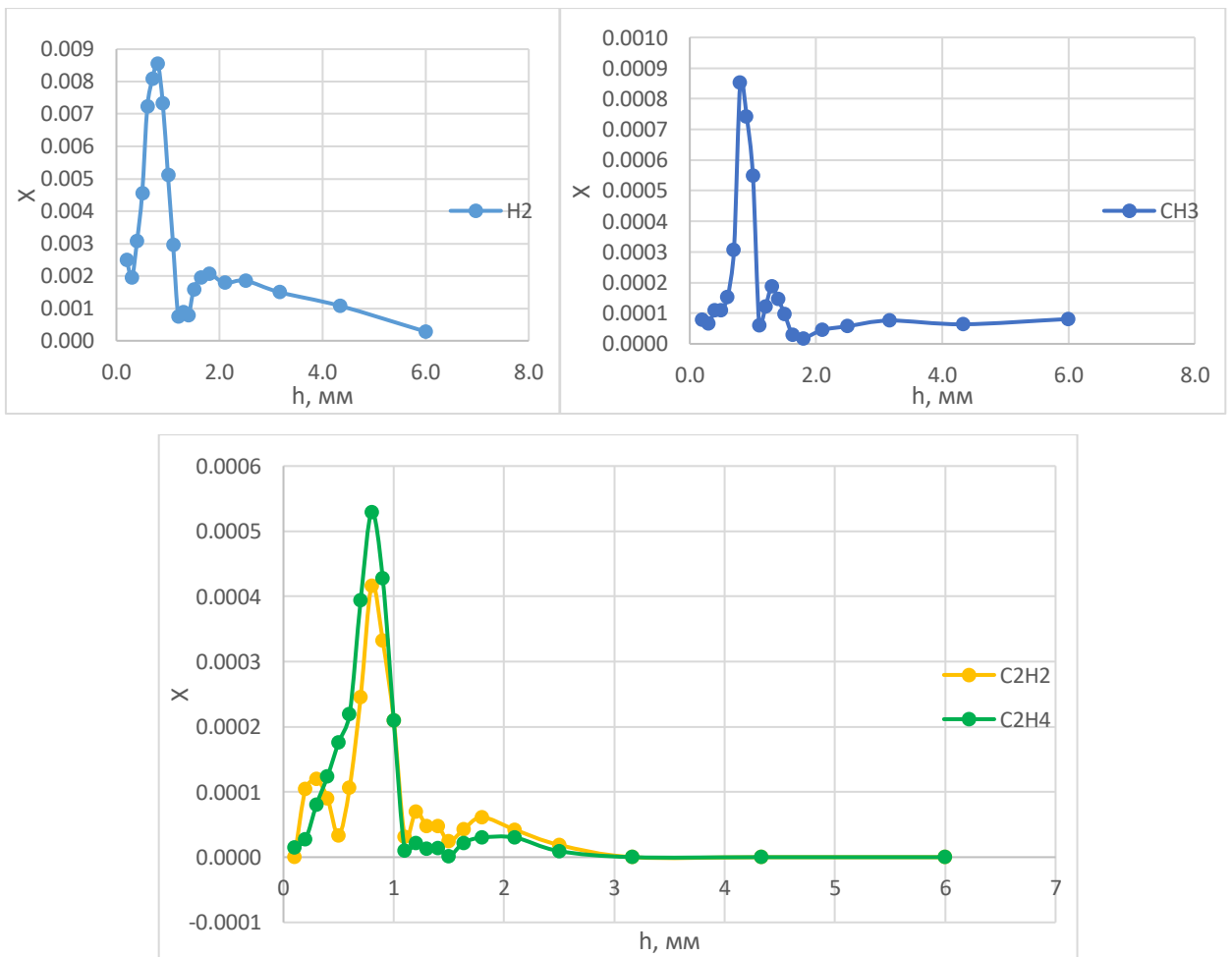


Рис.9. Зависимость мольной доли (X) от высоты над горелкой для промежуточных соединений

Заключение

В данной работе был изучен метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и принцип работы квадрупольного масс-спектрометра, а также с их помощью был исследован химический состав пламени метана. Экспериментально полученные данные позволили рассчитать мольные доли веществ и построить графические зависимости интенсивностей пиков и мольных долей от высоты над горелкой для основных компонент (углекислого газа (CO_2), воды (H_2O), метана (CH_4), кислорода (O_2), монооксида углерода (CO)) и промежуточных соединений (метила (CH_3), этилена (C_2H_4), водорода (H_2), ацетилена (C_2H_2)).

Список литературы

1. Е. С. Ильиных, Д. Г. Ким, Масс-спектрометрия в органической химии: учебное пособие, Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. – 63 с. – С. 3.
2. А. Т. Лебедев, Масс - спектрометрия в органической химии, М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2003. – 493 с. – С. 3 – 10.
3. Д. И. Писарев, О. О. Новиков, Д. А. Фадеева [и др.]. Масс-спектрометрия: история и перспективы использования, Молодой ученый, – 2012, – № 10 (45). – С. 99-104.
4. Н. А. Ключев, Е. С. Бродский, Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений, Рос. хим. ж-л.- 2002,- Т. XLVI, № 4. – С. 57 – 63.
5. И. Е. Герасимов, Д. А. Князьков, С. А. Якимов, Т. А. Большова, А. Г. Шмаков¹, О. П. Коробейничев, Влияние этанола на химию образования предшественников полиароматических углеводородов в богатом пламени этилена при атмосферном давлении, Том 48, Номер 6, 2012. – С. 5 - 7

6. N. Hansen, T.A. Cool, P.R. Westmoreland, K. Kohse-Höinghaus, Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 35, Issue 2, 2009. – P. 168-191.

7. Д. А. Князьков, Н. А. Славинская, А. М. Дмитриев, А. Г. Шмаков, О. П. Коробейничев, У. Ридель, Исследование структуры пламени топливной смеси н-гептана/толуол методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и компьютерного моделирования, *Том 52, Номер 2, 2016.* –С. 25 – 26.