

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

Физический факультет

Кафедра общей физики

Козырева Алиса Константиновна

КУРСОВАЯ РАБОТА

**«Определение кинетических характеристик термического
разложения конденсированных веществ методом динамической масс-
спектрометрии»**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №19309

Научный руководитель:

д.ф.-м.н. А.А. Палецкий

Оценка научного руководителя

отлично / [подпись]

« _____ » _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

ассистент к.о.ф. С. Е. Краснопевцев

Оценка преподавателя практикума

отлично [подпись]

« 23 » декабря 2020 г.

Куратор практикума:

к.т.н. В.Т. Астрелин

Итоговая оценка

« _____ » _____ 20__ г.

Новосибирск 2020

Аннотация

Целью работы являлось определение кинетических характеристик при термическом разложении хвои сосны. Для этой цели был использован времяпролетный масс-спектрометр, был получен масс-спектр продуктов термического разложения хвои. На основании полученных данных построены графики интенсивности продуктов разложения хвои в зависимости от времени и логарифма константы скорости в зависимости от обратной температуры. По этим графикам были найдены параметры кинетики разложения хвои сосны. Найденные значения предполагается использовать для разработки модели горения хвои при распространении фронта пламени при лесных пожарах.

Ключевые слова: времяпролетная масс-спектрометрия, хвоя сосны, кинетические характеристики термического разложения, динамический масс-спектрометрический термический анализ.

Оглавление

1 Введение	4
2 Теоретическая часть	4
2.1 Времяпролетный масс-спектрометр	4
2.2 Ионный источник	5
3 Экспериментальная часть	6
3.1 Описание установки	6
3.2 Проточный реактор	7
3.3 Определение неизвестной массы с использованием времени пролёта двух частиц	8
3.4 Динамический масс-спектрометрический термический анализ	9
3.4.1 Метод определения кинетических параметров реакции термического разложения вещества	9
3.5 Кинетические характеристики термического разложения хвои сосны при высокоскоростном пиролизе (метод ДМСТА)	10
4 Заключение	12
5 Литература:	12

1 Введение

Основным методом исследования в данной работе является метод масс-спектрометрии. Масс-спектрометрия – физический метод, позволяющий исследовать вещество и его превращения путём измерения отношения масс ионизированных частиц пробы к их заряду. Зависимость интенсивности токов ионов от отношения массы к заряду, приведённая в виде графиков или таблиц, является масс-спектром данного вещества. При анализе профилей интенсивностей отдельных массовых пиков можно определить кинетические характеристики реакции химического превращения вещества, к примеру, энергию активации термического разложения. Знание кинетических характеристик термического разложения позволит лучше предсказывать распространение пламени при пожарах.

Объектом изучения выступила свежая хвоя сосны, которая является одним из компонентов лесной подстилки. Таким образом, полученные в результате исследования кинетические данные могут послужить основой для разработки модельных представлений распространения пламени и разобраться в процессах, которые контролируют скорость горения.

2 Теоретическая часть

2.1 Времяпролетный масс-спектрометр

Для сортировки ионов по отношению массы к заряду в масс-спектрометрии применяют масс-анализаторы (масс-спектрометры). В работе использовался времяпролетный масс-спектрометр МСХ-4 с зондовой молекулярно-пучковой системой отбора пробы. В состав масс-спектрометра входит ионный источник, вторичный электронный умножитель (ВЭУ-6) и труба дрейфа.

Для понимания принципа работы масс-спектрометра времяпролетного типа рассмотрим типичную задачу. Частица с зарядом q и массой m движется под действием постоянного электрического поля E в течении короткого промежутка времени. Пройдя расстояние l под его действием, она попадает в трубу дрейфа длиной L и проходит её за время t . Нужно найти время t , зависящее от массы и заряда частицы (рис. 1)



Рис. 1. Принцип работы времяпролетного масс-спектрометра.

Под действием электрического поля ионы разгоняются в трубе дрейфа. Записав систему уравнений из закона сохранения энергии и выражения для времени пролёта трубы дрейфа t , можно найти t частицы заряда q и массы m .

$$\begin{cases} \frac{mV^2}{2} = EqL \\ t = \frac{L}{V} \end{cases} \Rightarrow \frac{mL^2}{2t^2} = EqL \Rightarrow t = \sqrt{\frac{mL^2}{2EqL}}$$

Предположим, что у всех частиц заряд одинаков и равен $+1$. Тогда предполагая величины L , E , q , L постоянными при разных массах, получим соотношение:

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \quad (1)$$

Следовательно, по двум известным временам пролёта трубы дрейфа и одной известной массе можно найти неизвестную массу.

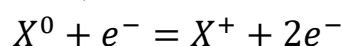
Принцип действия времяпролетного масс-спектрометра заключается в том, что ионизированные молекулы газа, двигаясь в бесполом пространстве, разделяются на пучки ионов, схожих по отношению массы к заряду (рис. 2)



Рис. 2. Схема разделения ионов на пучки в трубе дрейфа

2.2 Ионный источник

Немаловажной частью масс-спектрометра выступает ионный источник. В нём производится ионизация молекул газа пучком электронов с энергией ~ 100 эВ. Электрон приводит к ионизации исследуемых молекул с образованием положительно заряженных частиц:



Диапазон напряжения катод-ионизатор (или энергии ионизации электронов) составляет от 20 до 300 Вольт. При помощи отражающего, управляющего и фокусирующего электродов формируется плоский направленный пучок электронов. Сформированный пучок, пересекая поток газа, сталкивается с

нейтральными анализируемыми молекулами, ионизируя их в зависимости от энергии электронов в пучке. Ионизированные молекулы задерживаются ловушкой, нейтральные молекулы пролетают дальше.

Прямокальный катод – вольфрамовая нить, используется для получения электронов. При подаче импульса напряжения на сетку ионного источника ионы выталкиваются в бесполевое пространство трубы дрейфа. При прохождении бесполевого пространства ионы разделяются по времени пролета в зависимости от отношения m/z . В результате лёгкие частицы прилетят быстрее тяжёлых и в виде отдельных пучков поступят на детектор, на выходе которого регистрируется интенсивность ионного тока. При развертке этого процесса по времени на осциллографе можно получить масс-спектр газовой смеси. С помощью аппаратуры на базе модулей КАМАК производится сбор данных на выходе масс-спектрометра. Интенсивность отдельных пиков регистрируется путём накопления и последующего усреднения системой сбора данных.

3 Экспериментальная часть

3.1 Описание установки

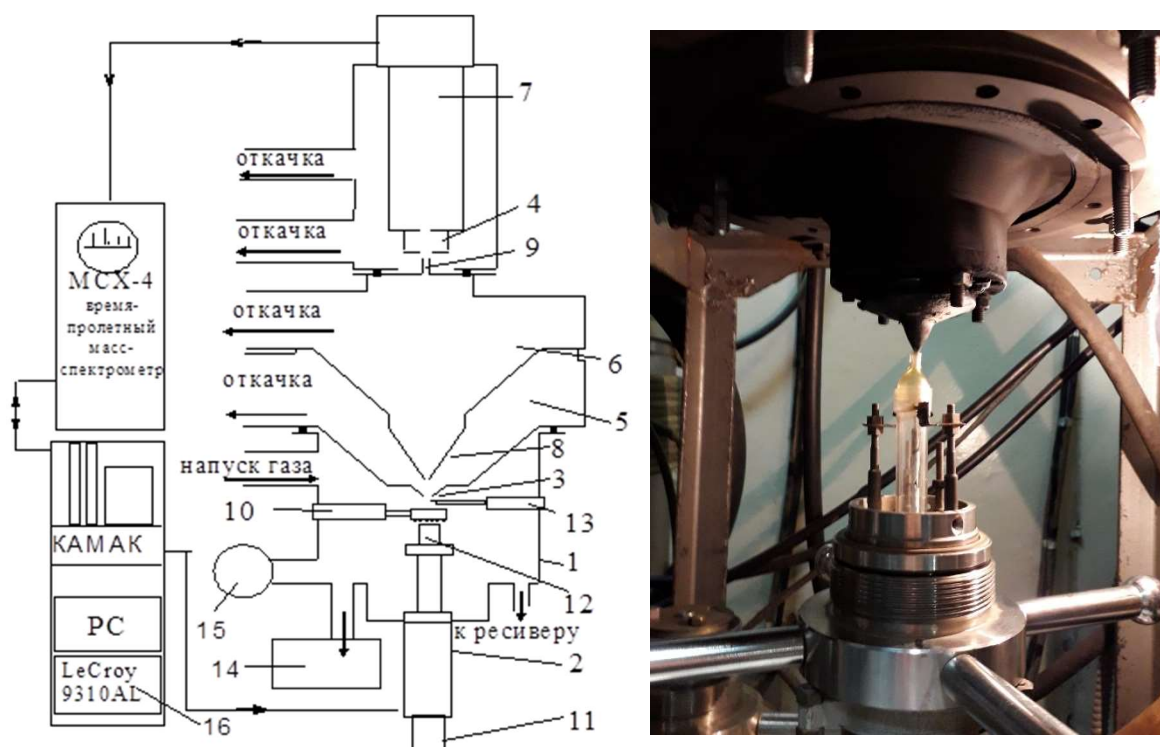


Рис. 3. Схема автоматизированного масс-спектрометрического комплекса с молекулярно-пучковым зондовым отбором пробы для исследования термического разложения и структуры пламени конденсированных систем. 1) камера сгорания; 2) сканирующий механизм; 3) зонд; 4) ионный источник; 5) камера зонд-скиммер; 6) камера скиммер-коллиматор; 7) труба дрейфа; 8) скиммер; 9) коллиматор; 10) поджиг; 11) шаговый двигатель; 12) образец или проточный реактор (фото справа); 13) термопара; 14)

стабилизатор давления; 15) манометр или датчик давления; 16) цифровой запоминающий осциллограф.

Принцип работы комплекса состоит в следующем. Отбор пробы осуществляется с помощью зонда (3, рис. 3), которая в режиме молекулярного пучка доставляется в ионный источник (4, рис. 3) времяпролетного масс-спектрометра МСХ-4. Зонд представляет усечённый конус с диаметром отверстия 70-80 мкм и с внутренним углом раствора 40°. При расширении газа во внутреннем конусе зонда, образуется сверхзвуковая струя, которая попадает в камеру зонд-скиммер (5, рис. 3), откачиваемую диффузионным вакуумным насосом БН-3 со скоростью 500 л/с до давления $\sim 10^{-4}$ торр. Скиммер (8, рис. 3) расположен на расстоянии 20 мм от кончика зонда. Скиммер вырезает из струи центральную невозмущённую часть, пропуская её в вакуумную камеру скиммер-коллиматор (6, рис. 3), откачиваемую диффузионным насосом Н-05 со скоростью 500 л/с до давления $2 \cdot 10^{-5}$ торр. Скиммер - это конус, изготовленный из нержавеющей стали, с внутренним углом при вершине 30° и внешним углом 40°. Диаметр отверстия скиммера составляет 1,2 мм, а толщина кромки ~ 20 мкм. Молекулярный пучок, выходящий из скиммера, проходит через коллиматор (9, рис. 3) 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 труба дрейфа (7, рис. 3) 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 производился с помощью модулей КАМАК, управляемых программой, написанной на языке Паскаль.

3.2 Проточный реактор

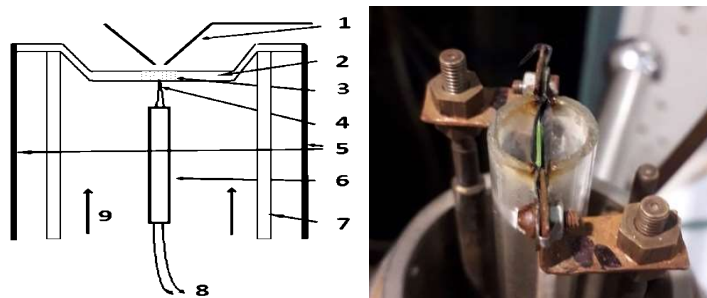


Рис. 4. Схема проточного реактора. 1) кварцевый зонд; 2) танталовый нагреватель; 3) образец (хвоя сосны); 4) термопара; 5) кварцевая труба; 6) держатель термопары; 7) токовводы; 8) подключение термопары к измерительной системе; 9) поток газа носителя.

Одной из стадий горения является термическое разложение. Изучение термического разложения при высоких темпах нагрева (сопоставимых с темпами в волне горения) даёт первичную информацию о составе продуктов вблизи поверхности горения конденсированной системы и помогает пониманию протекания реального процесса горения. Эксперименты по термическому разложению хвои сосны проводились в поточном реакторе (рис. 4) в потоке аргона. Проточный реактор (рис. 4) располагался под зондом АМСК. Реактор представляет собой кварцевую трубку диаметром 1 см, по которой идёт поток аргона $\sim 5 \text{ см}^3/\text{с}$ (н.у.). Внутри трубки установлена металлическая кювета (лодочка глубиной 2 мм, шириной 2 мм и длиной 6 мм) общим объёмом $\sim 0,024 \text{ см}^3$, к которой по центру приварена хромель-копелевая термопара для контроля температуры. Кювета нагревалась электрическим током со скоростью $\sim 150\text{-}200 \text{ К/с}$. В кювету помещалась хвоинка длиной $\sim 4\text{-}5 \text{ мм}$.

3.3 Определение неизвестной массы с использованием времени пролёта двух частиц.

Трудно откачиваемые вещества остаются в установке при рабочем давлении (около 10^{-6} торр). Эти вещества называют остаточными газами. В установках с вакуумными насосами, для работы которых требуется вакуумное масло, остаточный газ будет соответствовать парам масла.

Для находящихся внутри установки газов можно получить масс-спектр – зависимость отношения массы к заряду (m/z) от времени (t). Если известен один массовый пик, можно рассчитать время пролёта частицы данной массы с помощью осциллографа. По массе и времени её пролёта можно рассчитать массу неизвестного пика: для этого необходимо измерить время пролёта неизвестной частицы с помощью осциллографа. В масс-спектре на рис. 5 известна масса воды ($m_{\text{в}} = 18 \text{ а.е.м}$) и её время пролёта ($t_{\text{в}} = 11,5 \text{ мкс}$), по времени неизвестной частицы ($t_{\text{н}} = 25,8 \text{ мкс}$), определённой по осциллографу, найдём её массу ($m_{\text{н}} = 91 \text{ а.е.м}$)

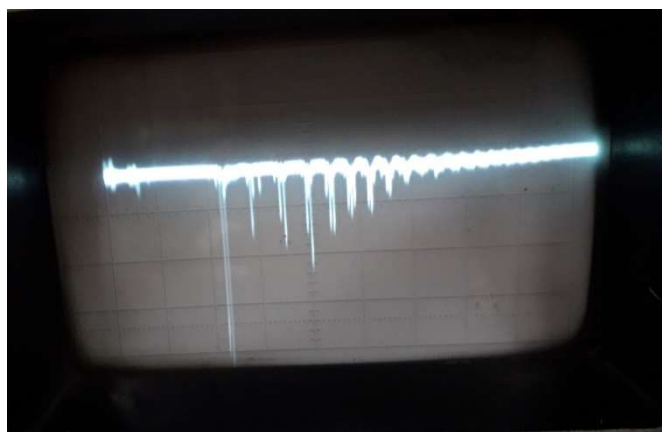


Рис. 5. Масс-спектр, полученный при разложении хвои сосны, включая фоновый.

3.4 Динамический масс-спектрометрический термический анализ

Кинетика термического разложения конденсированных веществ изучалась с помощью метода динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА).

Основной принцип метода состоит в том, что зарегистрированные интенсивности пиков I_i в масс-спектре пробы, отобранной на выходе реактора, прямо пропорциональны скоростям образования соответствующих продуктов разложения W_i :

$$W_i = W_{Ar} \frac{I_i}{I_{Ar}} \frac{1}{K_i}, \quad (2)$$

где k_i – калибровочный коэффициент; I_i , W_{Ar} – интенсивность массового пика аргона и объёмная скорость аргона.

Одновременное измерение зависимости температуры образца $T(t)$ и интенсивностей пиков масс $I_i(t)$ продуктов разложения от времени позволит провести исследование кинетики разложения. Скорость образования продукта разложения в предположении реакции первого порядка будет иметь вид:

$$W = \frac{da}{dt} = k(1 - a), \quad (3)$$

Где k – константа скорости реакции ($k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$), a – доля образования соответственного продукта, которую определяли как

$$a(t) = \frac{\int_0^t I_i dt}{\int_0^\infty I_i dt}, \quad (4)$$

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

3.4.1 Метод определения кинетических параметров реакции термического разложения вещества

Энергия активации и частотный фактор константы скорости термического разложения определялись путём обработки результатов эксперимента, полученных по методу ДМСТА, по исследуемому массовому пику, в предположении первого порядка реакции ($n=1$). На рис. 6 изображены типичные зависимости интенсивности массового пика и температуры $T(t)$ при термическом разложении вещества. Эксперимент проводился в проточном реакторе (рис. 4). При обработке полученных зависимостей интенсивности пиков i -ых масс по формулам (2)-(3) можно получить значение a и da/dt , значение k для разной температуры.

Доля образовавшихся продуктов (α) в некоторый момент времени, соответствующая штрихованной области, определяется по формуле (4) (показано на рис. 6). Для определения зависимости α (t) нужно проделать операцию интегрирования по всему пику, через фиксированный интервал времени. В нашем случае этот интервал был 0,1 секунды.

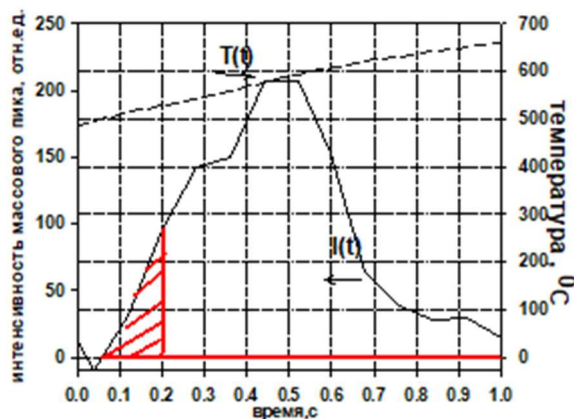


Рис. 6. Схема вычисления доли образовавшихся продуктов

Выразим константу скорости из формулы (3), подставим в выражение и логарифмируем. По значениям k , полученным данным способом, в аррениусовских координатах можно определить энергию активации и частотный фактор константы скорости реакции, в которой был получен данный продукт.

$$\begin{cases} k = \frac{da/dt}{1-a} \\ (k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT}) \end{cases} \quad (5)$$

3.5 Кинетические характеристики термического разложения хвои сосны при высокоскоростном пиролизе (метод ДМСТА)

Хвоя –листоподобные органы многих голосеменных растений. Хвоя является компонентом лесной подстилки в смешанных и хвойных лесах. Будем исследовать пик, соответствующий летучим веществам: $m/z = 31$. Целью исследования является определение кинетических характеристик летучих веществ при термическом разложении хвои сосны. По методу динамического масс-спектрометрического термического анализа будем обрабатывать пик 31 массы, который показан на рис. 7.

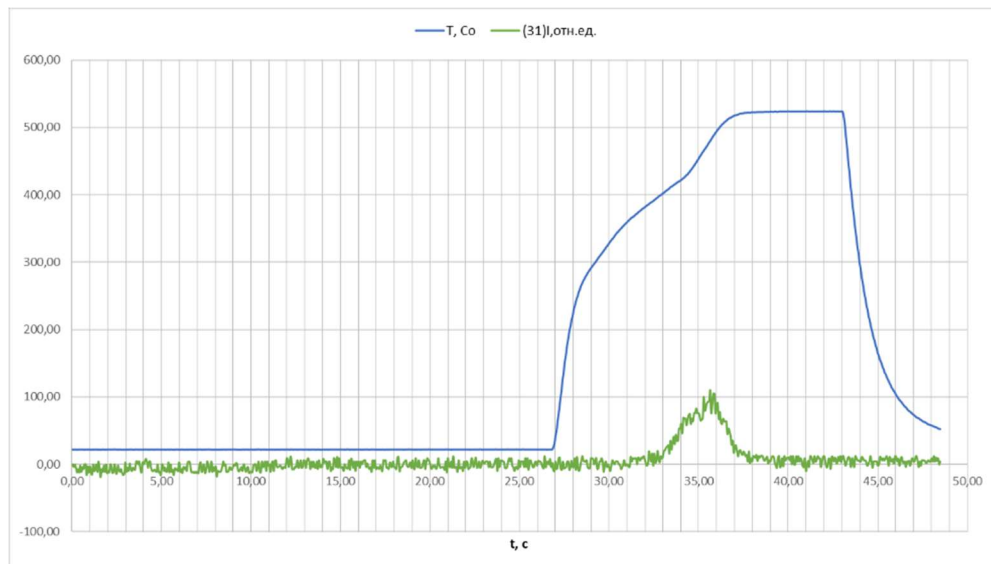


Рис. 7. Зависимость температуры, интенсивности пика 31 массы от времени

Значения константы термического разложения в зависимости от температуры в аррениусовских координатах ($\ln(k)$, $k(c)$; $1/T$, $T(K)$) представлены на рис. 8. В предположении о первом порядке реакции, расчётные значения должны ложиться на прямую в данных координатах. Аппроксимируем график и продляем его до пересечения с осью $\ln(k)$, полученное значение есть $\ln(k_0)$. Тангенс угла наклона получившейся кривой есть отношение энергии активации к универсальной газовой постоянной.

В результате были получены значения E_a и $\ln(k_0)$:

$$\ln(k_0) = 43,177$$

$$E_a = 258 \text{ кДж/моль}$$

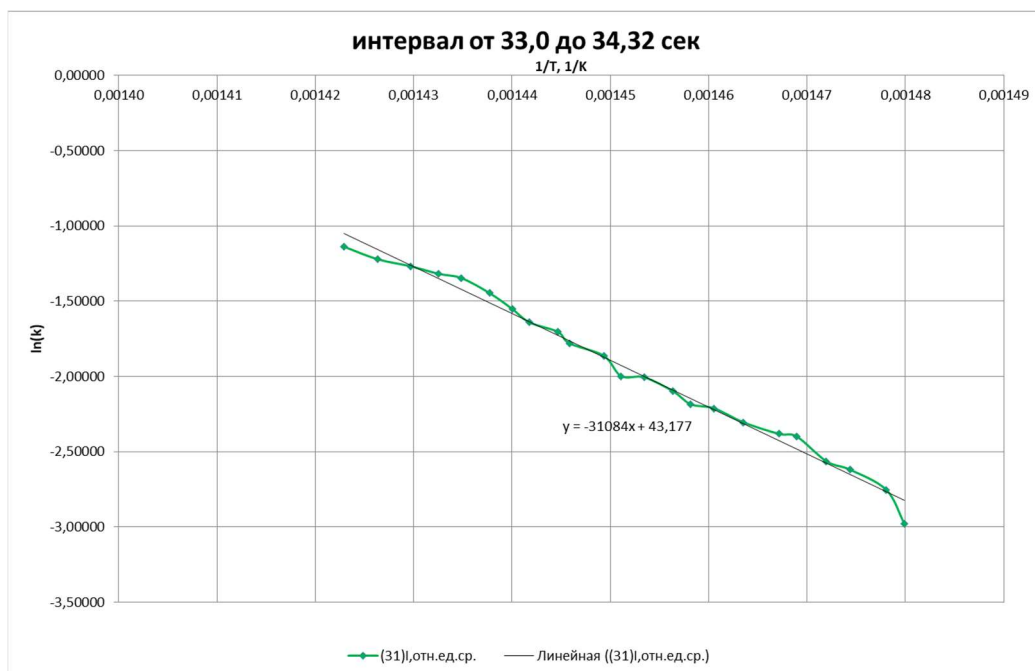


Рис. 8. График значений констант термического разложения в аррениусовских координатах

4 Заключение

Методом динамического масс-спектрометрического термического анализа были найдены кинетические параметры реакции термического разложения хвои сосны, которая связана с выделением горючих веществ в газовую фазу. Хвоя является одним из основных компонентов лесной подстилки в хвойных лесах. Эти результаты могут быть использованы при разработке и проверке модели горения хвои при распространении фронта пламени при лесных пожарах. Модель горения лесной подстилки может послужить основой в создании веществ, замедляющих распространение фронта пламени при пожаре. Таким образом, полученная кинетика разложения хвои поможет в разработке средств, позволяющих тушить очаги возгорания в лесу более эффективно.

5 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://chromatec.ru/upload/iblock/761/7615ae44b53a73f5cd42369482c680f1.pdf>
4. http://m-protect.ru/wiki/index.php/Времяпролетный_масс-спектрометр
5. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Википедия>