

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

Физический факультет

Кафедра общей физики

Герасева Татьяна Анатольевна

КУРСОВАЯ РАБОТА

Исследование структуры пламени методом масс-спектрометрии

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №19311

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Князьков Денис
Анатольевич

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

к.ф.-м.н. Мурахтин Сергей
Викторович

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. В.Т. Астрелин
Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск 2020

Аннотация

Целями работы являлось ознакомление с таким методом исследования, как масс-спектрометрия и определение химической структуры бедного пламени метан/кислород/аргон. Для определения химической структуры применялся метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии: при помощи установки МПМС с мягкой ионизацией электронным ударом были собраны данные об интенсивности сигнала для разных молекул, данные были обработаны и отражены в графиках зависимости мольных долей для реагентов и продуктов горения от расстояния до горелки.

Ключевые слова: бедное пламя, структура пламени, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия.

Оглавление:

Введение.....	4
Описание экспериментальной установки.....	5
Результаты.....	10
Данные об исследуемом пламени	10
Обработка данных.....	11
Профили мольной доли	15
Заключение	17
Список использованной литературы.....	17

Введение

Химическая структура пламён актуальная и обширная тема для исследований на стыке физики и химии.

Одним из наиболее точных методов получения информации и химической структуре пламён является молекулярно-пучковая масс-спектрометрия. Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии применялся и параллельно изучался в данной работе. Так же познавательным было взаимодействие с самой МПМС установкой, т.к. она является уникальной. В ней установлен очень точный ионизатор, дающий разброс по энергии электронов всего $\pm 0,25$ эВ. Установка была спроектирована и создана новосибирскими учёными Института химической кинетики и горения в г. Новосибирске.

Понимание химической структуры пламени и принципов горения применяется в таких направлениях как: разработка и создание новых и альтернативных видов топлива; усовершенствования способов защиты от продуктов горения, вырабатываемых при добыче энергии, основанной на горении; усовершенствования способов утилизации токсичных химических отходов.

В качестве задач передо мной стояли изучение принципа работы МПМС установки, в особенности квадрупольного масс-спектрометра с мягкой ионизацией электронным ударом, и получение профилей мольной доли различных соединений в пламени метана.

Описание экспериментальной установки

Масс-спектрометрия - инструментальный метод установления строения соединений посредством перевода вещества в ионизированное состояние, разделения образующихся ионов по величинам отношения массы к заряду и регистрации ионов каждого вида.

Прибор, используемый для получения масс-спектра, называется масс-спектрометром. Схема работы масс-спектрометра приведена на Рис. 1.



Рис. 1. – Схема работы масс-спектрометра.

В работе используется метод зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с мягкой ионизацией электронным ударом. Устройство используемой установки можно видеть на Рис. 2.

Сначала МПМС установка производит отбор пробы с помощью кварцевого конического зонда, диаметр отверстия при вершине которого составляет порядка 80 мкм. Далее проба попадает в трёхступенчатую систему откачки. В первой ступени происходит формирование молекулярного пучка, центральная часть которого высекается скриммером и попадает во вторую ступень. Во второй ступени модулятор (вращающийся диск с прорезями) производит итоговый «срез», поступающий в квадрупольный масс-спектрометр. Масс-спектрометр производит мягкую ионизацию электронным ударом. При ионизации электронным ударом используется поток электронов, источником которого является нагретая металлическая проволока. Покидая поверхность катода, электроны

разгоняются электрическим полем по направлению к аноду. Между катодом и анодом находится объём с веществом, которое и подвергается ионизации (Рис. 3).

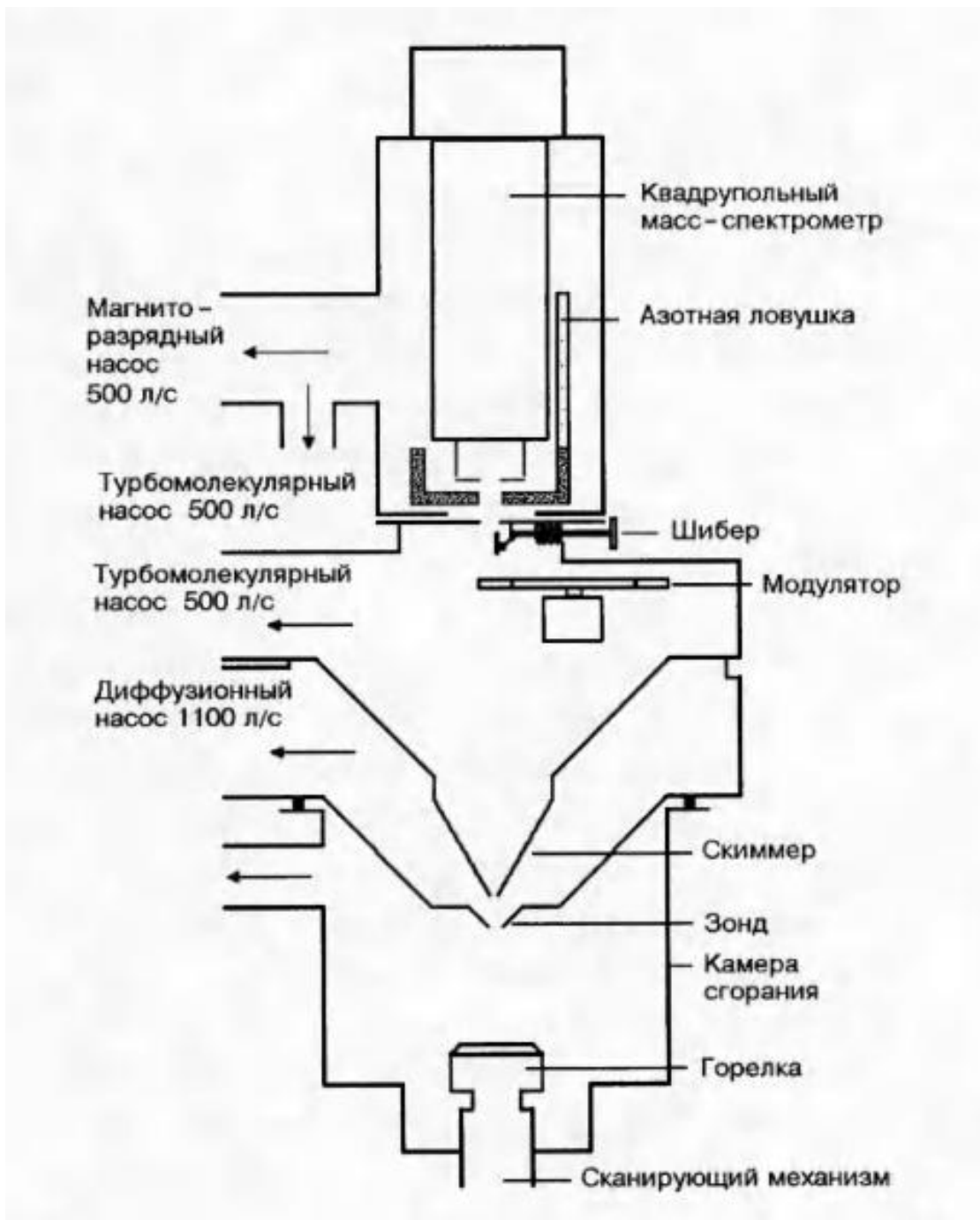


Рис. 2. Схема МПМС установки.

Мягкая ионизация позволяет работать при низких энергиях и, как следствие, уменьшить фрагментацию частиц. Фрагментация это разрыв слабых связей в молекулярном ионе из-за получения изначальной молекулой избыточной энергии при ионизации. Если молекулярный ион склонен к

фрагментации, то масс-спектр его осколочных ионов может помешать в определении масс-спектра самого иона.

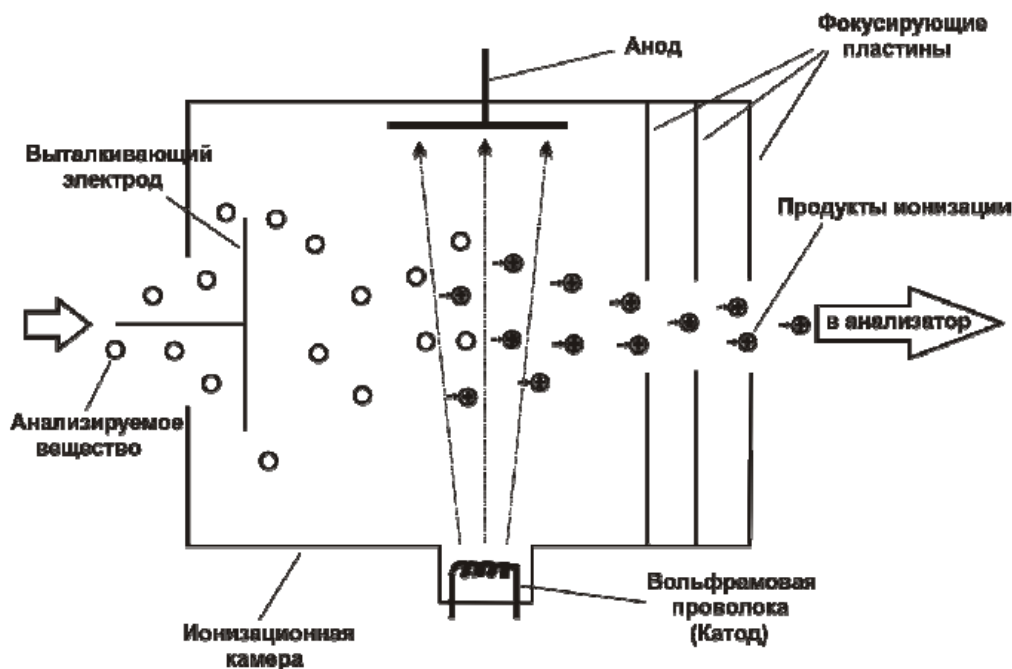


Рис. 3. Устройство прибора ионизации электронным ударом.

Детектирование ионов производится с помощью квадрупольного масс-анализатора (Рис. 4). В нём разделение ионов осуществляется в поперечном электрическом поле с гиперболическим распределением потенциала. Поле создаётся квадрупольным конденсатором, состоящим из четырёх стержней круглого поперечного сечения, расположенных симметрично относительно центра оси и параллельно ей. Противолежащие стержни соединены попарно, а между парами приложены постоянная и переменная высокочастотные разности потенциалов. Пучок ионов вводится в анализатор вдоль оси квадруполя через входное отверстие. При фиксированных значениях частоты ω и амплитуды переменного напряжения U_0 только у ионов с определённым значением m/e амплитуда колебаний в направлении, поперечном оси анализатора, не превышает расстояния между стержнями. Такие ионы за счёт начальной скорости проходят через анализатор и, выходя из него через выходное отверстие, регистрируются, попадая на коллектор ионов. Сквозь квадруполь проходят ионы, масса которых удовлетворяет условию:

$$m = \frac{AU_0}{\omega^2},$$

где A — константа, характеризующая прибор. Амплитуда колебаний ионов других масс нарастает по мере их движения в анализаторе так, что эти ионы достигают стержней и нейтрализуются.

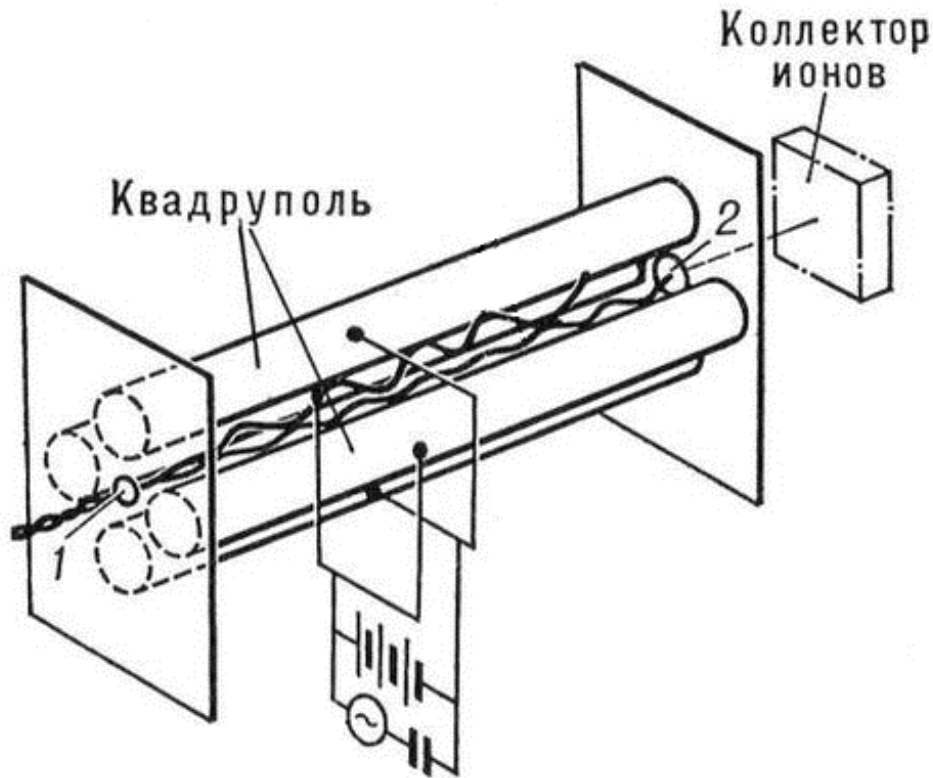


Рис. 4. Строение квадрупольного масс-анализатора. 1- входное отверстие, 2- выходное отверстие.

Уравнение потенциала квадрупольного поля имеет вид:

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{r_0^2} (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2),$$

где Φ_0 - приложенный электрический потенциал, r_0^2 - константа устройства. Приложенный потенциал является комбинацией радиочастотного и постоянного потенциалов:

$$\Phi = U - V \cos \Omega t,$$

где Ω - частота приложенного радиочастотного поля.

Уравнение потенциала квадрупольного поля должно удовлетворять уравнению Лапласа. Подстановка Φ в уравнение Лапласа даст нам два условия для Φ : либо $\Phi_0 = 0$, либо $\alpha + \beta + \gamma = 0$.

Уравнения движения заряженной частицы в квадрупольном поле имеют вид:

$$\begin{cases} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2e\alpha x}{mr_0^2}(U - V\cos\Omega t) = 0 \\ \frac{d^2y}{dt^2} + \frac{2e\beta y}{mr_0^2}(U - V\cos\Omega t) = 0 \\ \frac{d^2z}{dt^2} + \frac{2e\gamma z}{mr_0^2}(U - V\cos\Omega t) = 0 \end{cases}$$

и называются уравнениями Матье. Уравнения Матье не имеют аналитического решения в общем виде. Проведём анализ стабильность движения ионов. Введём безразмерный параметр $\xi = \frac{\Omega t}{2}$ и подставим его в уравнение:

$$F_{x_i} = m \frac{d^2x_i}{dt^2} = -e \frac{d\Phi}{dx_i},$$

откуда получим параметры стабильности движения ионов в квадрупольном потенциале:

$$a_i = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2}, q_i = \frac{4eV}{mr_0^2\Omega^2}$$

С помощью этих коэффициентов можно узнать стабильность или нестабильность иона. Если ион стабилен, то он останется в пределах устройства, в противном случае- покинет их. Как уже упоминалось, уравнения Матье не имеют аналитического решения, поэтому для того, чтобы установить, является ли ион стабильным, для него строятся диаграммы в координатах a_i и q_i , представляющие собой графическое представление стабильных решений уравнения Матье.

Результаты

Исследуемое пламени

Пламя $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$

Давление: 1 атм

КИГ: $\varphi = 0,8$ - пламя бедное

Объёмная скорость расхода газа: $Q = 25 \text{ см}^3/\text{с}$

Реагент	Мольная доля
CH_4	0,06
O_2	0,15
Ar	0,79

Таблица 1. Мольные доли реагентов в горючей смеси..

Пламя было стабилизировано на плоской горелке Бота-Сполдинга. Горелка представляла собой латунный диск, диаметром 16 мм и толщиной 3 мм, с отверстиями. Диск был закреплён в латунном корпусе, снабжённом водяной рубашкой и заполненным шариками из нержавеющей стали, что обеспечивало равномерную скорость потока горючей смеси по всей поверхности горелки, а так же её прогрев. Температура воды, пропускаемой через водяную рубашку, поддерживалась с помощью термостата на отметке 90 °С.

Обработка данных

mm	CH ₄	H ₂ O	C ₂ H ₄	O ₂	Ar	CO ₂	CO
0,10	172	151	60	24775	125535	236	235
0,10	12440	1411	7	32943	151510	1065	242
0,20	12645	2519	50	31714	156265	1315	408
0,30	12228	1941	5	30075	156427	1329	684
0,40	11740	2684	63	28954	156819	2101	543
0,50	11324	3243	102	27966	157455	3255	718
0,60	11175	4939	61	26738	161076	3727	871
0,70	10275	5388	150	24467	159836	4015	1206
0,80	8758	6110	231	22537	158818	6745	1826
0,90	7671	8806	163	19119	159559	7924	2678
1,00	5146	10379	177	13796	161640	12793	2667
1,10	4044	12971	160	10864	163242	14438	2548
1,20	3404	14489	208	9239	164635	16580	3151
1,30	2867	15748	159	7518	164429	17443	3196
1,40	1902	16454	155	5972	162019	19200	3338
1,50	1224	16976	201	4662	164967	19132	3290
1,60	896	19806	204	3214	167957	22683	3492
2,10	174	20611	120	30	166363	27217	2619
2,60	38	21931	14	94	165039	28084	2384
3,10	49	22550	9	10	167607	28709	2411
4,10	16	24563	34	38	167660	30066	2244

Таблица 2. Исходная зависимость интенсивности сигнала для различных соединений от расстояния до горелки.

Для начала отметим, что у нас присутствуют разные типы соединений:

1. Газ-разбавитель: Ar
2. Реагенты: O₂, CH₄
3. Стабильные продукты горения: H₂O, CO, CO₂
4. Промежуточные продукты горения: C₂H₄

Аргон является газом-разбавителем и преобладает в изначальной смеси, на него будут нормироваться интенсивности сигналов для всех остальных соединений, чтобы избавиться от зависимости сигналов от температуры.

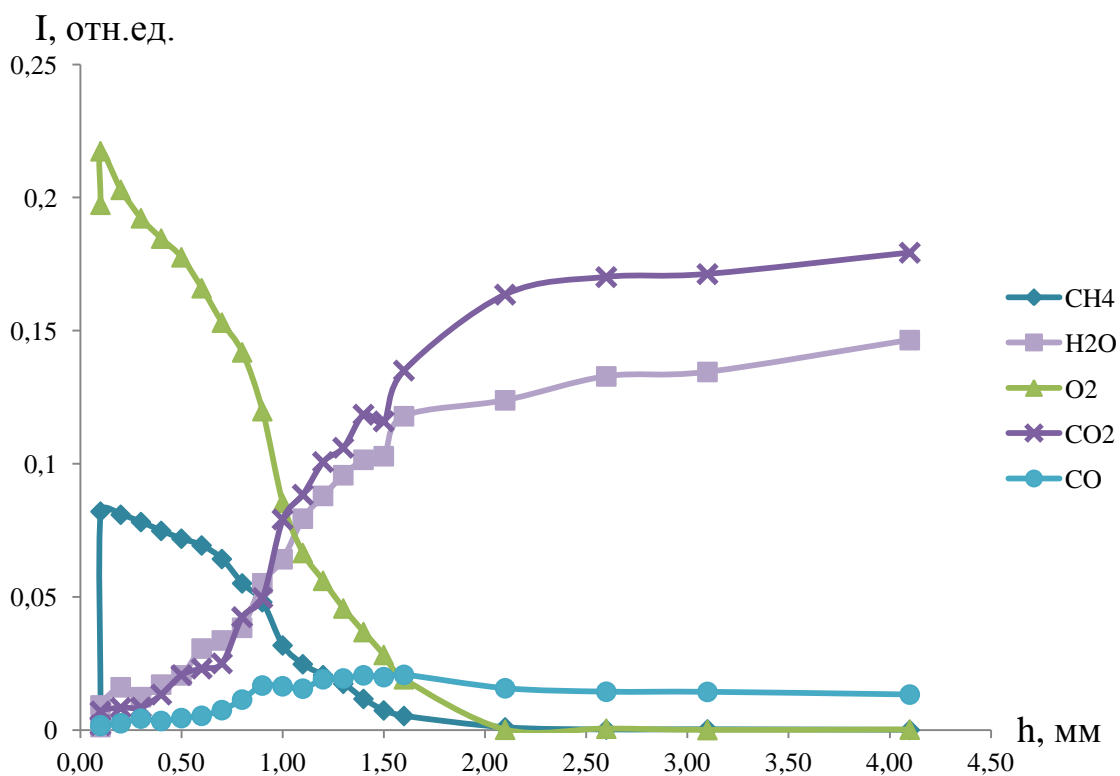


Рис. 5. График зависимости интенсивности сигнала для реагентов и стабильных продуктов горения от расстояния до горелки с учётом нормировки по аргону.

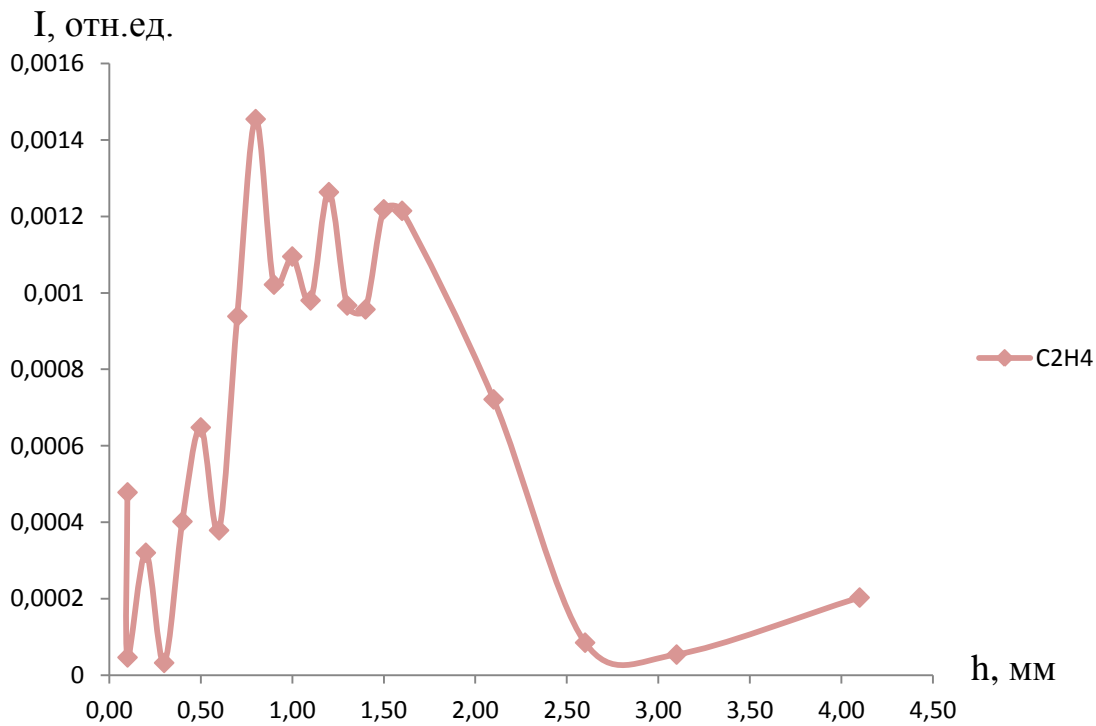


Рис. 6. График зависимости интенсивности сигнала для C_2H_4 от расстояния до горелки с учётом нормировки по аргону.

Для нахождения мольных долей реагентов воспользуемся формулой:

$$\frac{I_n}{X_n} = \frac{I_h}{X_h},$$

где I_n , X_n – интенсивность сигнала и молярная доля в начальной зоне.

Для нахождения мольных долей стабильных и промежуточных продуктов горения запишем, что представляет собой интенсивность сигнала:

$$I_i = S_i(T) * X_i, \text{ где } S_i(T) = \sigma_i(E) * D(m) * F(T, P)$$

I_i - интенсивность сигнала, X_i - молярная доля вещества, $S_i(T)$ - калибровочный коэффициент, включающий в себя $F(T, P)$ - функцию, которая несёт в себе сведения об отборе пробы (индивидуальна для установки), $D(m)$ - коэффициент зависимости чувствительности установки от детектируемой массы и $\sigma_i(E)$ - эффективное сечение ионизации, зависящее от энергии электронов.

В-во	CH₄	H₂O	C₂H₄	O₂	CO₂	CO
E_{эл}, эВ	14,35	15,40	12,30	14,35	15,40	14,35
σ(E_{эл}), Å²	0,018	0,143	0,237	0,102	0,130	0,016

Таблица 3. Значения сечения ионизации в зависимости от значений энергии электронов, которыми ионизировались вещества. Значения σ взяты из открытой базы NIST.

Начнём со стабильных продуктов горения. Найдём отношение калибровочных коэффициентов для X_{CO} и X_{CO_2} из системы уравнений:

$$\begin{cases} q_{CH_4} - q_{CO_2} - q_{CO} = 0 \\ \frac{I_{CO_2}}{I_{CO}} = \frac{X_{CO_2} * \sigma_{CO_2} * D(m_{CO_2})}{X_{CO} * \sigma_{CO} * D(m_{CO})} \end{cases}$$

где первое уравнение это уравнение материального баланса для С, а второе - отношение интенсивностей сигналов для CO и CO₂. Принимая во внимание то, что $D(m_{CO})/D(m_{CO_2}) \approx 1$, а от q_i можно перейти к X_i , получим:

$$\begin{cases} X_{CH_4} = X_{CO_2} + X_{CO} \\ \frac{X_{CO_2}}{X_{CO}} = \frac{I_{CO_2} * \sigma_{CO}}{I_{CO} * \sigma_{CO_2}} \end{cases}$$

Используем получившиеся значения для нахождения X_{H_2O} из уравнения материального баланса для O:

$$2X_{O_2} - 2X_{CO_2} - X_{H_2O} - X_{CO} = 0$$

Так как мольные доли для H_2O , CO_2 , CO в конечной зоне теперь известны, произведём нормировку по формуле:

$$\frac{I_k}{X_k} = \frac{I_h}{X_h},$$

Где I_k, X_k – интенсивность сигнала и молярная доля в конечной зоне.

Перейдём к промежуточному продукту горения C_2H_4 , масса которого совпадает с CO , а энергия ионизации меньше. Значит, C_2H_4 вносит вклад в интенсивность сигнала для CO , тогда:

$$I_{CO} = I'_{CO} + I_{C_2H_4},$$

где $I_{C_2H_4}$ – сигнал для C_2H_4 при ионизации электронами с энергией равной той, которой обладают электроны, ионизирующие CO . Т.к. вышеуказанные энергии различаются не критично, положим, что $X_{C_2H_4}$ при них приблизительно равны. На основе этого составим уравнение:

$$\frac{X_{C_2H_4}(E_{C_2H_4})}{X_{C_2H_4}(E_{CO})} = \frac{I_{C_2H_4}(E_{C_2H_4}) * \sigma_{C_2H_4}(E_{CO})}{I_{C_2H_4}(E_{CO}) * \sigma_{C_2H_4}(E_{C_2H_4})} \approx 1$$

$$I_{C_2H_4}(E_{CO}) = \frac{I_{C_2H_4}(E_{C_2H_4}) * \sigma_{C_2H_4}(E_{CO})}{\sigma_{C_2H_4}(E_{C_2H_4})}, \sigma_{C_2H_4}(E_{CO}) = 0,541 \text{ \AA}^2$$

Для того, чтобы найти новое распределение для CO и распределение для C_2H_4 , решим систему из трёх уравнений:

$$\begin{cases} X_{CH_4} - X_{CO_2} = X_{CO} + X_{C_2H_4} \\ \frac{X_{CO_2}}{X_{CO}} = \frac{I_{CO_2} * \sigma_{CO}}{I_{CO} * \sigma_{CO_2}} \\ \frac{X_{C_2H_4}}{X_{CO}} = \frac{I_{C_2H_4} * \sigma_{CO}}{I_{CO} * \sigma_{C_2H_4}} \end{cases},$$

найдем мольные доли для CO и C_2H_4 в конечной зоне и заново воспользуемся преобразованием:

$$\frac{I_k}{X_k} = \frac{I_h}{X_h}$$

Профили мольной доли

mm	CH₄	CO₂	H₂O	CO	C₂H₄	O₂
0,10	0,001001	0,000391556	0,001348	0,002987	1,24798E-05	0,13615
0,10	0,06	0,001464048	0,010439	0,002688	1,20636E-06	0,15
0,20	0,059133	0,001752714	0,018069	0,0043	8,35465E-06	0,14001
0,30	0,057124	0,00176954	0,013908	0,007396	8,346E-07	0,132637
0,40	0,054707	0,002790451	0,019184	0,005711	1,04897E-05	0,127374
0,50	0,052555	0,004305679	0,023086	0,007476	1,69147E-05	0,12253
0,60	0,050698	0,004819207	0,034369	0,009015	9,88824E-06	0,114516
0,70	0,046976	0,005231883	0,037784	0,012421	2,4504E-05	0,105603
0,80	0,040297	0,008845641	0,043122	0,018918	3,7978E-05	0,097896
0,90	0,035132	0,010343565	0,061861	0,028042	2,66739E-05	0,082663
1,00	0,023264	0,016484304	0,071972	0,027532	2,8592E-05	0,058881
1,10	0,018103	0,018421382	0,089063	0,026067	2,55922E-05	0,045912
1,20	0,015109	0,02097536	0,098645	0,03194	3,29884E-05	0,038714
1,30	0,012742	0,022094788	0,107351	0,032559	2,52487E-05	0,031542
1,40	0,008579	0,024682114	0,113832	0,034538	2,49796E-05	0,025429
1,50	0,005422	0,024155185	0,115344	0,03332	3,18141E-05	0,019496
1,60	0,003898	0,028128687	0,132177	0,034757	3,17141E-05	0,013201
2,10	0,000764	0,034074585	0,138867	0,026394	1,88341E-05	0,000124
2,60	0,000168	0,0354421	0,148946	0,024442	2,21494E-06	0,000393
3,10	0,000214	0,035675739	0,150804	0,024352	1,40207E-06	4,12E-05
4,10	6,97E-05	0,037350228	0,164214	0,022599	5,29504E-06	0,000156

Таблица 4. Итоговая зависимость интенсивности сигнала для различных соединений от расстояния до горелки.

Для данного эксперимента погрешность определения мольной доли одинакова для всех соединений и составляет $\pm 15\%$.

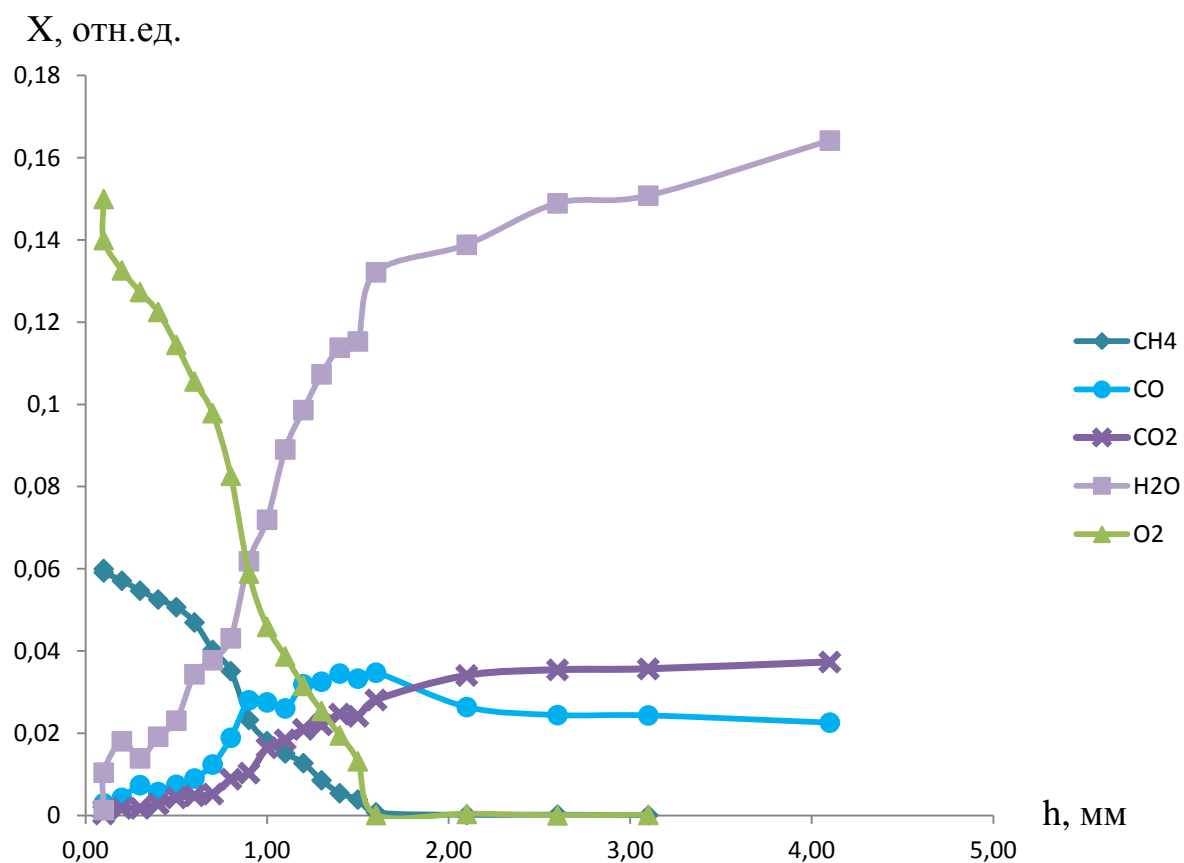


Рис. 7. График распределения мольных долей для реагентов и стабильных продуктов горения от расстояния до горелки.

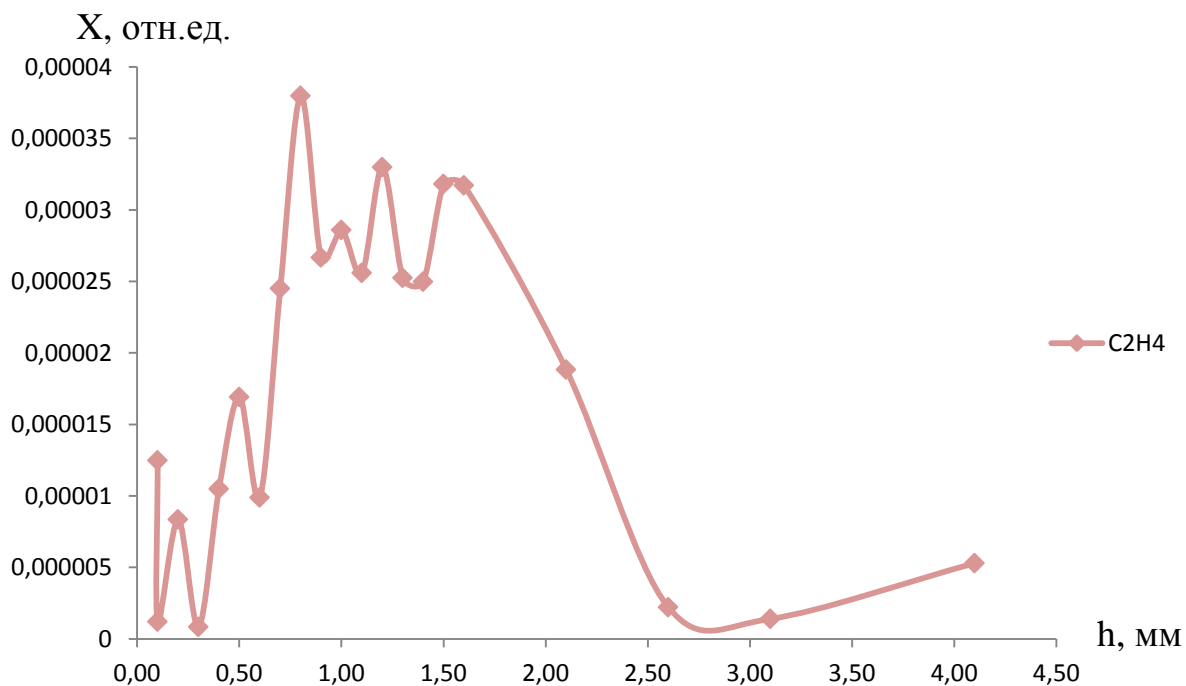


Рис. 8. График распределения мольных долей для C₂H₄ от расстояния до горелки.

Заключение

В данной работе был изучен и опробован метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Также, был исследован принцип работы квадрупольного масс-спектрометра с мягкой ионизацией электронным ударом.

Используя данный метод, были измерены интенсивности пиков масс в пламени предварительно перемешанной смеси метан/кислород/аргон, на основе которых были получены зависимости мольных долей реагентов (O_2 , CH_4), основных (CO_2 , H_2O , CO) и промежуточных продуктов горения (C_2H_4) в пламени от высоты над горелкой.

Список использованной литературы

1. Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. Москва физматлит, 2003.
2. NIST Chemistry WebBook, SRD 69 (<https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>)
3. NIST Standard Reference Database 107 (<https://www.nist.gov/pml/electron-impact-cross-sections-ionization-and-excitation-database>)
4. Пожарский С. Б. Избранные главы химической технологии. Выпуск 2. Москва, 1999.
5. В. И. Сорокин, В. А. Озерянский. Масс-спектрометрия. Методы ионизации и разделения ионов. Методическое пособие к спецкурсу «Спектральная идентификация органических соединений». Ростов-на-Дону, 2007.
6. О.П. Коробейничев, В.М. Шварцберг, С.Б. Ильин. Химия деструкции фосфорорганических соединений в водородно-кислородных пламенах. Физика горения и взрыва, 1997, т. 3, № 3.
7. И. Е. Герасимов, Д. А. Князьков, С. А. Якимов, Т. А. Большова, А. Г. Шмаков, О. П. Коробейничев. Влияние этанола на химию образования предшественников полиароматических углеводородов в богатом пламени этилена при атмосферном давлении. Физика горения и взрыва, 2012, т. 48, № 6.
8. Герасимов И.В. Исследование химии горения биотоплив на основе сложных метиловых эфиров. Диссертация. Новосибирск, 2015.