

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

Физический факультет

Кафедра общей физики

Парамонова Мария Алексеевна

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Масс-спектрометрическое исследование окисления оксида
пропилена**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №20303

Научный руководитель:

асп. ФФ НГУ Осипова К. Н.,

к.х.н. Шмаков А. Г.

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

ст. преп. КОФ П. В. Калинин

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. В.Т. Астрелин

Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск 2021

Аннотация

Целью работы является изучение принципа действия квадрупольного масс-спектрометра. Механизм его действия основан на движении ионизированного вещества в электрическом поле. В данной работе для ионизации вещества использовался метод электронного удара.

С помощью масс-спектрометра определены продукты окисления окиси пропилена в реакторе струйного перемешивания в диапазоне температур от 600 до 1300 К. Результаты могут быть полезны для рассмотрения окиси пропилена в качестве возможной добавки к дизельному топливу для снижения сажеобразования.

Ключевые слова: квадрупольный масс-спектрометр, ионизация, метод электронного удара, реактор струйного перемешивания.

Содержание

1. Введение.....	4
2. Краткая теория работы масс-спектрометра.....	4
3. Движение ионов в поле квадрупольного анализатора.....	5
3.1. Получение квадрупольного потенциала в масс-спектрометре.....	7
3.2. Стабильность решений уравнения Матье.....	8
4. Экспериментальная установка.....	10
5. Процедура обработки данных.....	12
6. Результаты.....	13
7. Выводы.....	16
8. Список литературы.....	17

1. Введение

Масс-спектрометрия – метод качественного и количественного анализа веществ. Метод основан на ионизации молекул изучаемых веществ, что позволяет различать их, используя величину отношения массы к заряду. Далее посредством измерения интенсивности ионного тока производится подсчёт ионов каждого из компонентов. Этот метод исследования широко используется в том числе, для изучения химических процессов, происходящих при окислении различных топлив. В данной работе масс-спектрометрический анализ используется для количественного определения химического состава продуктов окисления окиси пропилена.

2. Краткая теория работы масс-спектрометра

На рис.1 представлена блок-схема масс-спектрометра и основные стадии масс-спектрометрического анализа.



Рисунок 1. Блок-схема масс-спектрометра

Частицы введённого газа первоначально являются нейтральными, и для масс-спектрометрического анализа требуется ионизировать введённое вещество.

В данной курсовой работе использовался квадрупольный масс-спектрометр Hiden HPR-60, в котором вещество ионизируется методом электронного удара. Молекулы смеси газов сталкиваются с пучком электронов, ускоряемым под действием электрического поля. Энергия электронов должна быть больше,

чем энергия ионизации молекулы; в нашей установке энергия электронов равна 70 эВ.

Образующиеся ионы ускоряются под действием электрического поля и фокусируются в пучок. При этом нейтральные молекулы удаляются в процессе откачки вакуумным насосом.

В квадрупольном масс-анализаторе ионы проходят через переменное электрическое поле определенной частоты и амплитуды. При этом некоторые ионы имеют ограниченную амплитуду колебаний, тогда как амплитуда колебаний других ионов неограниченно возрастает со временем. В случае, если финитность движения ионов зависит от отношения заряда иона к его массе, такой элемент может работать как масс-фильтр, т.е. пропускать через себя только ионы с определенным отношением массы к заряду.

Основной элемент квадрупольного масс-анализатора - линейный квадруполь, составленный из четырех цилиндрических стержней, расположенных параллельно друг другу. К стержням прикладывается переменное напряжение.

Для регистрации ионов использовался диодный вторично-электронный умножитель. Ион, попадая на один из диодов, вызывает эмиссию электронов, которые попадают на следующий диод и выбивают ещё большее количество электронов. Ток эмитированных вторичных электронов измеряется после умножителя, что позволяет определить количество пролетающих ионов вещества. Так происходит регистрация токов и, соответственно, ионов [1].

3. Движение ионов в поле квадрупольного анализатора

Уравнение потенциала квадрупольного поля имеет вид

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

где Φ_0 – приложенный электрический потенциал, λ, σ, γ – постоянные коэффициенты, r_0 – константа, определяемая параметрами устройства. Приложенный потенциал является комбинацией радиочастотного - $V\cos\Omega t$ и постоянного - U потенциалов:

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

Уравнение (1) удовлетворяет уравнению Лапласа:

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

Подставляя (1) в уравнение Лапласа (3), перейдем к следующим выражениям:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial x} = 2\lambda x \frac{\Phi_0}{r_0^2} \quad (4)$$

и аналогично получая выражения для других координат,

$$\Delta\Phi = \frac{\Phi_0}{r_0^2} (2\lambda + 2\sigma + 2\gamma) = 0 \quad (5)$$

откуда $\lambda + \sigma + \gamma = 0$, либо $\Phi_0 = 0$

Найдем уравнение движения заряженной частицы в квадрупольном потенциале. Рассмотрим одномерный случай:

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

Подставим (2) в (1) и продифференцируем по x :

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

Тогда
$$F_x = m \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{-2e\lambda x}{r_0^2} (U - V\cos\Omega t), \quad (8.1)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2e\lambda x}{mr_0^2} (U - V\cos\Omega t) = 0 \quad (8.2)$$

и аналогично для других координат.

Дифференциальные уравнения вида (8.2) называются уравнениями Матье. Эти уравнения не имеют аналитического решения в общем виде, но с их

использованием можно провести анализ финитности движения для ионов в квадрупольном поле. Введем безразмерный параметр

$$\xi = \frac{\Omega t}{2}$$

и оператор $\frac{d}{dt} = \frac{d\xi}{d\xi} \frac{d}{d\xi} = \frac{\Omega}{2} \frac{d}{d\xi}$, $\frac{d^2}{dt^2} = \frac{d\xi}{d\xi} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d}{dt} \right) = \frac{\Omega^2}{4} \frac{d^2}{d\xi^2}$

Подставляя оператор в уравнение (8.1), получим

$$m \frac{\Omega^2}{4} \frac{d^2 x}{d\xi^2} = \frac{-2\lambda e x U}{r_0^2} + \frac{2\lambda e x V \cos 2\xi}{r_0^2} \quad (10)$$

Введём параметры

$$a_x = \frac{8\lambda e U}{m r_0^2 \Omega^2} \text{ и } q_x = \frac{4\lambda e V}{m r_0^2 \Omega^2} \quad (11)$$

тогда уравнение (10) приобретёт вид

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a_x - 2q_x \cos 2\xi)x = 0 \quad (12)$$

Уравнение (12) соответствует канонической записи уравнения Матье. Для произвольного направления u , где u представляет x , y или z ,

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (13)$$

Параметры a_u и q_u называются параметрами стабильности движения ионов в квадрупольном потенциале [1].

3.1. Получение квадрупольного потенциала в масс-спектрометре

Идеальное квадрупольное поле можно получить, если электроды, образующие линейный квадруполь, имеют гиперболическую поверхность. В случае цилиндрических стержней поле будет близко к квадрупольному, если выполняется следующее соотношение между вписанным радиусом и радиусом стержней:

$$r = 1.1487r_0$$

Для используемого в масс-спектрометре линейного квадрупольного параметра r_0 в выражениях выше - это половина расстояния между противоположно расположенными стержнями (рис.2).

Можно расположить стержни квадрупольного поля в плоскостях XZ и YZ, а ось z направить вдоль оси устройства. В линейном квадрупольном поле вдоль оси z отсутствует, поэтому распределение потенциала будет следующим:

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{r_0^2}(\lambda x^2 + \sigma y^2) \quad (14)$$

тогда $\lambda + \sigma = 0$, или $\lambda = -\sigma$,

что соответствует случаю, когда потенциалы Φ_0 и $-\Phi_0$ прикладываются к противоположным парам стержней. На рисунке 2 представлены схема стержней квадрупольного масс-анализатора (слева) и схема приложения потенциалов к стержням (справа) [1].

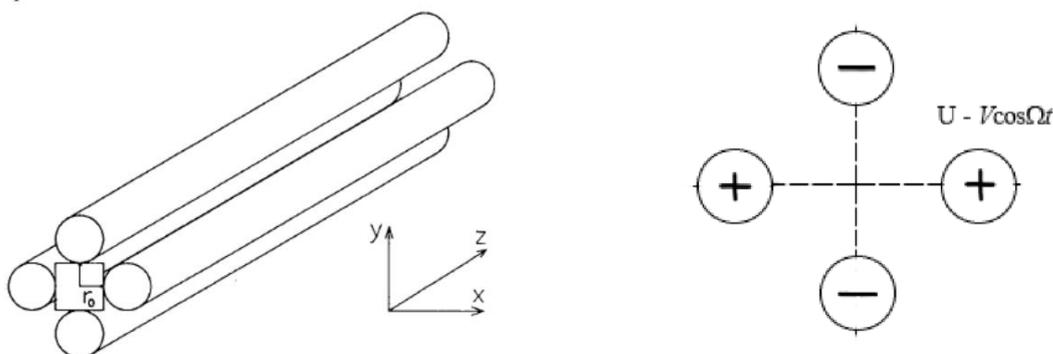


Рис. 2. Схема стержней квадрупольного масс-спектрометра и приложения потенциалов к стержням

3.2. Стабильность решений уравнения Матье

Как уже было сказано выше, можно сделать анализ решения уравнения Матье на стабильность, то есть определить условия, при которых ион остается внутри устройства (стабильное движение) или покидает его пределы (нестабильное движение). Стабильность решений уравнений Матье зависит

от параметров a_u и q_u . Из соотношений (11) видно, что значения параметров могут быть вычислены, если известны масса, напряжение, заряд и частота. Тогда стабильные решения могут быть построены в координатах a_u и q_u таким образом, чтобы ионы с заданным соотношением m/z имели ограниченную амплитуду движения. На рис. 3 изображены характерные области движения частиц в масс-спектрометре. Область стабильного движения имеет вид криволинейного треугольника.

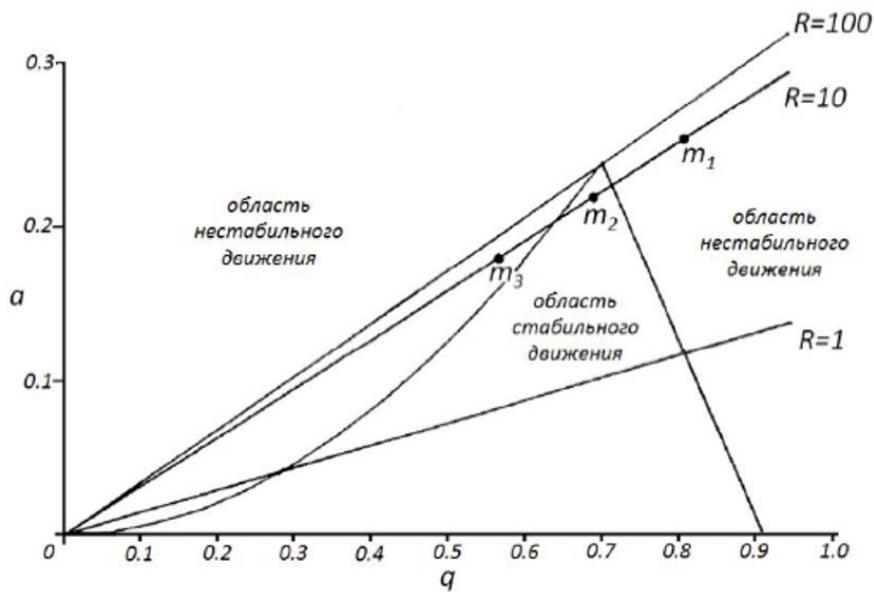


Рис.3. Характерные области движения ионов в квадрупольном масс-спектрометре.

Если нужно получить ограниченную амплитуду колебаний ионов в малом диапазоне масс, то задаваемые значения выбирают так, чтобы $\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta q}{q}$, откуда разрешающая способность $R = m/\Delta m$.

При постоянном отношении a_u и q_u можно построить прямые, проходящие через начало координат. Эти прямые называются линиями сканирования. Если траектории ионов стабильны при заданных значениях m , U , V , r_0 , Ω , то соответствующая часть линии сканирования лежит внутри треугольника стабильности. Увеличивая наклон линии $a_u/q_u = \text{const}$, мы увеличиваем разрешение R и понижаем чувствительность [1].

4. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки приведена на рис.4.

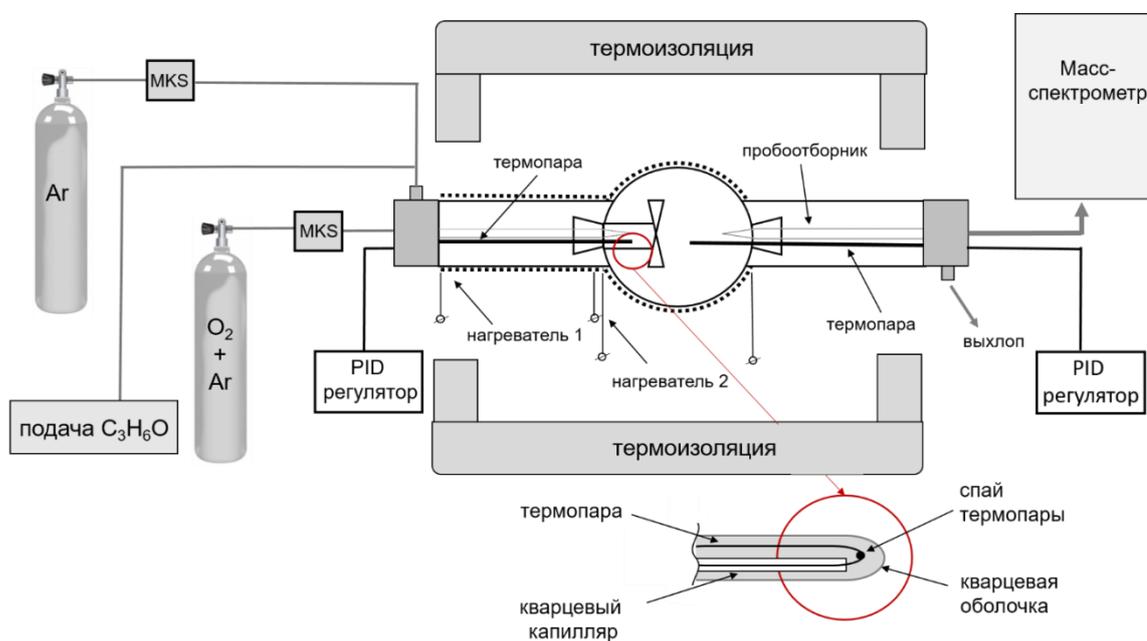


Рис. 4. Схема экспериментальной установки

Изучение процесса окисления оксида пропилена проводилось при помощи реактора струйного перемешивания. Внешний вид реактора представлен на рис.5.



Рисунок 5. Реактор струйного перемешивания

Реактор представляет собой сферу из кварца, внутри которой происходит окисление исследуемого вещества. Смесь газов поступает в реактор через инжекционный крест, расположенный в центре сферы и состоящий из четырёх сопел. Такое устройство обеспечивает равномерное перемешивание

газовой смеси. В реактор подаются оксид пропилена и кислород. В качестве инертной среды использовался аргон. Время пребывания (τ) реакционной смеси в сферической части реактора составляло 1 с. Для нагрева реактора используется электрический нагреватель, состоящий из двух секций. Температура реактора задается при помощи пропорционально-интегрально-дифференцирующих (ПИД) регуляторов, к которым подключены термопары. Спаи термопар находятся внутри реактора, что позволяет обеспечить обратную связь для стабилизации задаваемой температуры. В реакторе при высокой температуре происходит окисление топлива. Затем происходит отбор газообразной пробы из реактора. Для отбора пробы используется микрозонд, представляющий собой кварцевую трубочку, имеющую коническое сужение с отверстием 0,1 мм. Микрозонд соединяется с вакуумной системой масс-спектрометра. После отбора газовая проба поступает в вакуумную камеру квадрупольного масс-анализатора для анализа её состава. Общий вид экспериментальной установки представлен на рис.6.



Рисунок. 6. Общий вид экспериментальной установки

Результатом измерений является получение зависимости масс-спектров от температуры. Эти данные записываются в файл Excel. Для анализа состава продуктов окисления окиси пропилена необходимо пересчитать интенсивности сигналов измеряемых масс в мольные доли. Для этого использовались приведенные ниже формулы. В данной работе были измерены профили мольной доли следующих веществ: H_2 , CH_4 , H_2O , C_2H_4 , CO , O_2 , CO_2 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Состав изучаемой смеси приведён в таблице 1.

Вещество	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	O_2	Ar
Мольная доля	0.005	0.013	0.982

Таблица.1. Состав изучаемой смеси

Для определения статистической ошибки измерения, каждая точка была измерена три раза, а затем проводилось вычисление средней величины. Систематическая ошибка определяется точностью задания потоков газов-реагентов. Итоговая погрешность определения мольной доли соединений составляет: $\pm 10\%$ для O_2 , HCOOH , CO_2 , CO ; $\pm 15\%$ для H_2O , H_2 ; $\pm 30\%$ для CH_4 , C_2H_4 . Температура в реакторе задаётся с точностью $\pm 4 \text{ K}$ [2].

5. Процедура обработки данных

Как уже говорилось выше, результатом измерений является набор масс-спектров (зависимость интенсивности ионного тока от отношения m/z) для регистрируемых веществ в зависимости от температуры реактора, записанный в файл Excel. Процедура обработки данных, то есть пересчета интенсивностей пиков соединений в мольную долю включает следующие шаги:

1. Выделение полезного сигнала для каждого вещества.
2. Нормировка на интенсивность аргона при данной температуре. Это нужно для учёта изменения чувствительности масс-спектрометра с изменением температуры.

3. Учет вклада фрагментных ионов оксида пропилена в другие пики. В установке, используемой в данной работе, ионизация молекул происходит посредством электронного удара, при этом энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Такая величина энергии электронов неизбежно приводит к фрагментации ионов. Самым тяжелым веществом в изучаемой системе является окись пропилена. Окись пропилена (пик материнской массы 58) в результате фрагментации даёт вклад в 15, 27 и 28 пики. Чтобы вычесть вклад окиси в эти пики, надо вычесть из интенсивности соответствующего пика интенсивность 58-го пика, умноженную на коэффициент, полученный в ходе калибровки.

4. Для корректной интерпретации данных необходимо разделение C_2H_4 и CO. Оба этих соединения имеют материнскую массу 28. Поэтому C_2H_4 измерялся по 27 пику. Для вычета вклада этилена в 28 массу была также проведена процедура калибровки.

5. Пересчет полученной интенсивности в мольные доли, используя следующую формулу:

$$\frac{I_i}{I_{Ar}} = \frac{S_i}{S_{Ar}} \frac{X_i}{X_{Ar}},$$

где I_i - интенсивность пика i -го соединения, X_i - мольная доля i -го соединения, I_{Ar} - интенсивность пика аргона, X_{Ar} - мольная доля аргона, S/S_{Ar} - калибровочный коэффициент. Для кислорода и оксида пропилена S/S_{Ar} определяется из начального состава, для остальных веществ берётся значение, полученное в ходе калибровки [3].

6. Результаты

На рис.7. приведены зависимости интенсивностей пиков соединений, измеренных для изучаемой смеси, от температуры реактора.

После проведения процедуры обработки данных были получены зависимости мольных долей соединений от температуры, которые представлены на рис.8.

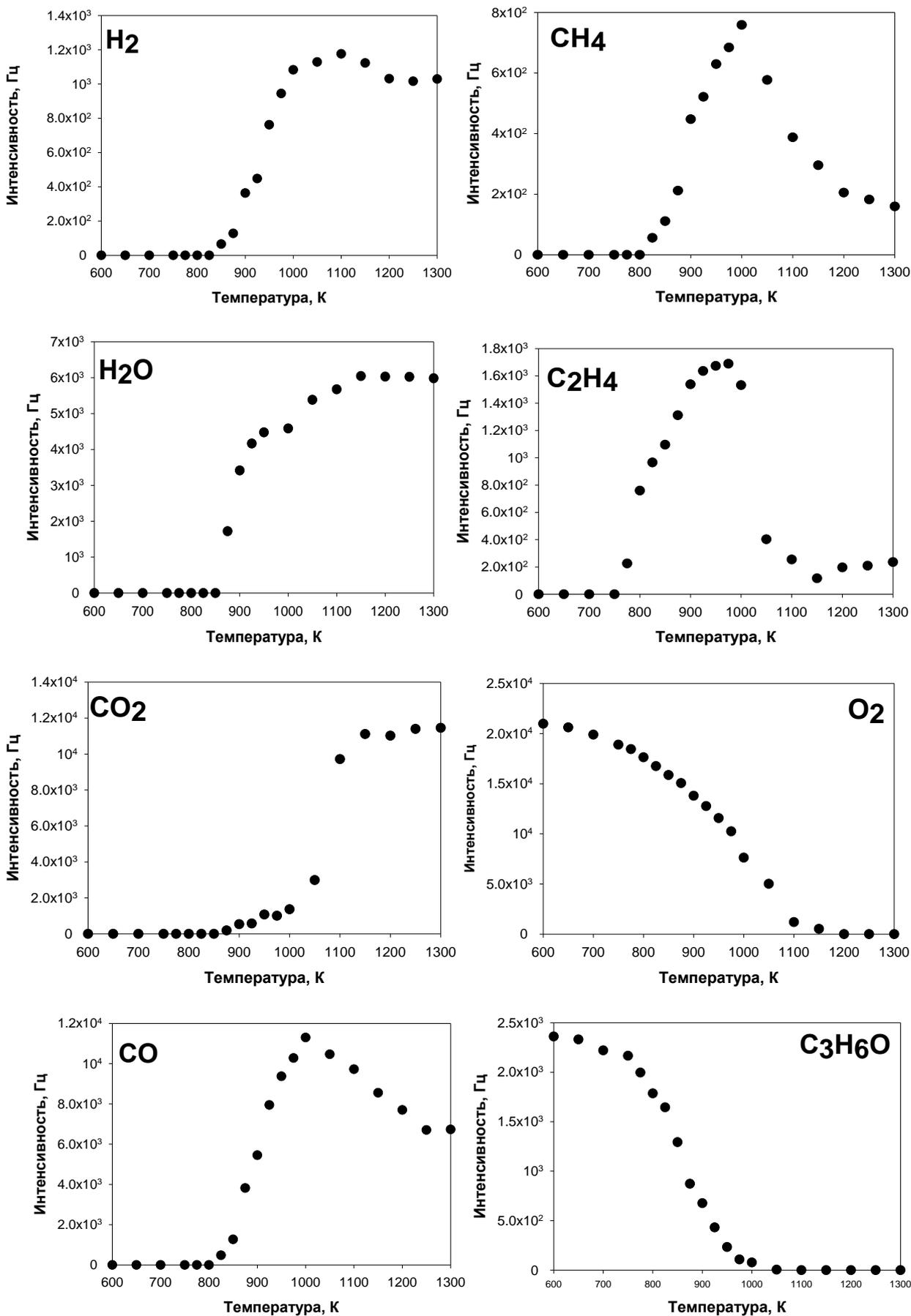


Рисунок 7. Зависимость интенсивности пиков соединений от температуры.

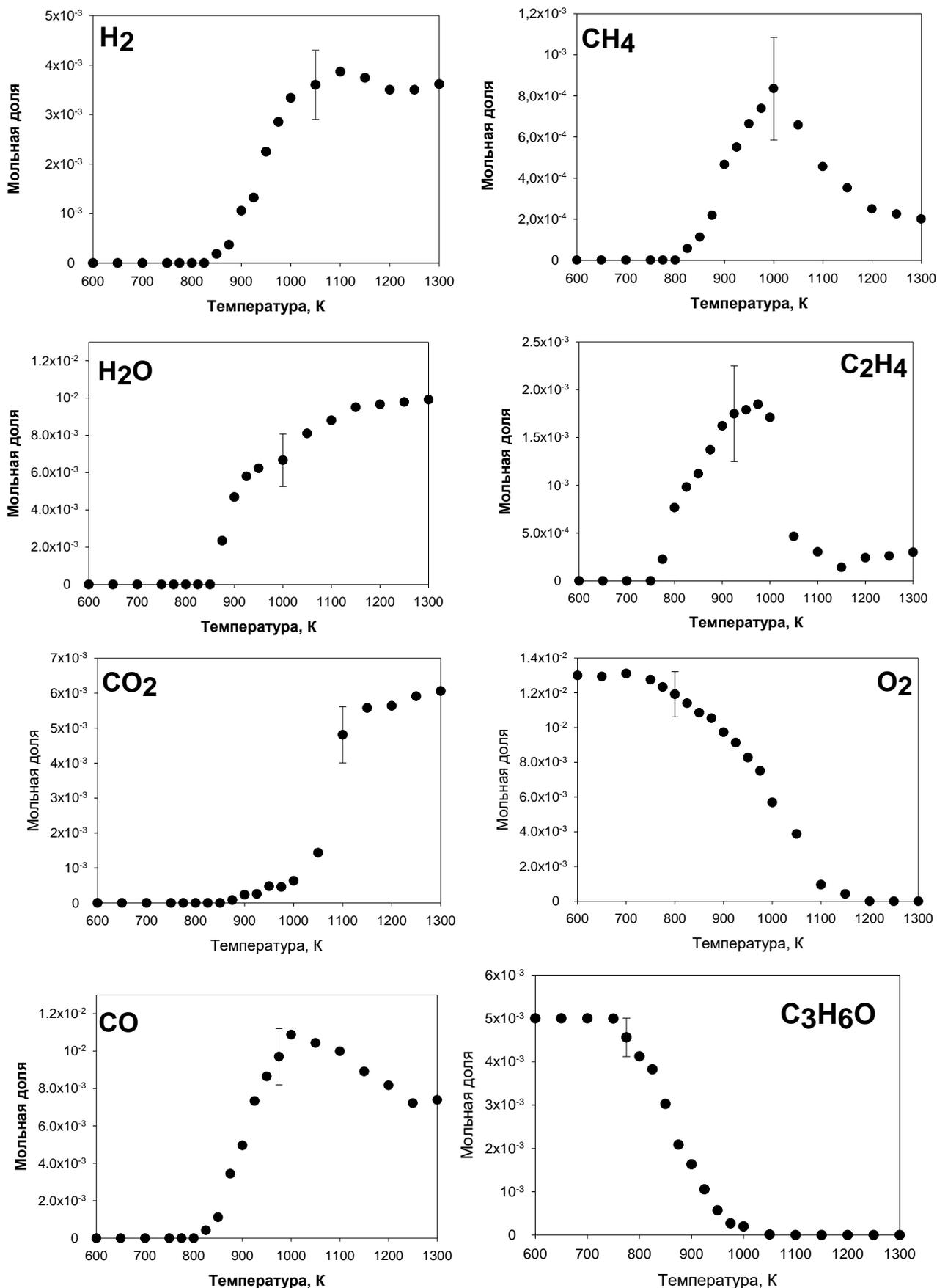


Рисунок.8. Профили мольных долей соединений в зависимости от температуры реактора

Можно видеть, что процесс интенсивного окисления оксида пропилена начинается при ~ 750 К и заканчивается при ~ 1000 К. То же самое видно по поведению профиля мольной доли O_2 , процесс интенсивного расходования которого начинается, как и в случае оксида пропилена, при ~ 750 К и заканчивается при ~ 1100 К. При температуре ~ 1000 К достигается максимум мольной доли CH_4 , C_2H_4 и CO . Однако нужно отметить, что из всех этих компонентов только CO остается в значительной концентрации в зоне конечных температур. При температуре ~ 1100 К профили мольных долей H_2O и CO_2 выходят на постоянное значение. В случае же профиля мольной доли H_2 при температуре ~ 1100 К наблюдается небольшой максимум. При этом согласно приведенным данным H_2 остается в значительной концентрации в зоне конечных температур.

Полученные в работе данные очень важны для разработки численных моделей окисления оксида пропилена.

7. Выводы

1) В работе было изучено устройство и принцип работы квадрупольного масс-спектрометра.

2) Были получены и обработаны экспериментальные данные по окислению оксида пропилена в реакторе струйного перемешивания.

3) Из полученных данных можно сделать вывод, что интенсивное окисление оксида пропилена начинается при температуре ~ 750 К, а её полное окисление происходит при температуре около $1000-1100$ К. При этом время пребывания реакционной смеси в реакторе составляет 1 с.

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. K. N. Osipova, X. Zhang, S. M. Sarathy, O. P. Korobeinichev, A. G. Shmakov. Ammonia and ammonia/hydrogen blends oxidation in a jet-stirred reactor: Experimental and numerical study// Fuel 310 122202.

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