

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

Физический факультет

Кафедра общей физики

Иванов Антон Дмитриевич

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование химической структуры пламени этиллевулината
методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №20304

Научный руководитель:

к. ф. м. н. А. М. Дмитриев

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

к. ф. м. н. В. В. Максимов

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. В.Т. Астрелин

Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск 2021

Аннотация

Целью моей работы являлось изучение принципов работы квадрупольного масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом, знакомство с методом молекулярно-пучковой масс спектрометрии. В ходе работы при помощи данного метода измерены интенсивности масс-пиков основных и промежуточных продуктов горения этиллевулината при атмосферном давлении в зависимости от высоты над горелкой. С помощью калибровочных измерений и метода отношений сечений ионизации по измеренным масс-пикам были получены профили мольных долей продуктов горения.

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

Оглавление

Введение.....	4
Теоретическая часть.....	5
Методика эксперимента.	11
Результаты и обработка экспериментальных данных.....	15
Заключение	19
Список литературы.	20

Введение

Данная работа посвящена освоению метода масс-спектрометрии и применению его для определения продуктов горения этиллевулината.

По мере истощения невозобновляемых источников энергии, таких как уголь, нефть, газ, возникает необходимость замены привычных топлив для двигателей внутреннего сгорания на биотоплива, которые могут быть искусственно синтезированы, например, из отходов сельскохозяйственного производства [1].

Объектом моего исследования являлся этиллевулинат (ЭЛ) ($C_7H_{12}O_3$) – органическое соединение, сложный эфир, который может быть получен из биомассы, что делает его потенциальным кандидатом на использование в качестве биотоплива [2]. В процессе горения

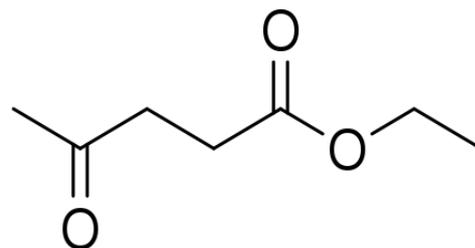


Рис. 1. Структурная формула этиллевулината

органических топлив в пламени протекают множества химических реакций, которые определяют глобальные характеристики, такие как скорость горения, задержки воспламенения и состав продуктов горения. Поэтому для успешного применения вещества в качестве нового топлива, необходимо установить наиболее точный химико-кинетический механизм протекающих в пламени цепочек химических реакций.

Целью данной работы является измерение мольных долей продуктов горения этиллевулента методом молекулярно-пучковой масс-спектропии в зависимости от высоты над горелкой.

Основные задачи:

- 1) Знакомство с методом масс-спектрометрии, изучение принципа работы квадрупольного масс-спектрометра.

- 2) Измерение интенсивности пиков масс реагентов, основных и промежуточных продуктов горения в пламени этиллевулината с помощью квадрупольного масс-спектрометра.
- 3) Определение мольных долей веществ, на основе полученных пиков масс.

Теоретическая часть

Масс-спектрометрия – метод исследования вещества при помощи разделения пучков заряженных частиц с разным отношением массы частицы к ее заряду.

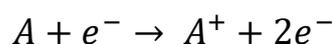
Данный метод исследования состава веществ широко используется во многих отраслях науки для определения молекулярных масс молекул, структуры молекул по фрагментным ионам, количественном анализе лекарств, загрязняющих веществ, метаболитов и т. д. Основными достоинствами данного метода являются высокая точность, быстрота измерений, малые объемы проб для анализа.

Главные характеристики масс-спектрометра — это его разрешающая способность и чувствительность. Разрешение R масс-спектрометра показывает, насколько близкие массы m , $m + \Delta m$ он способен различать, $R = \frac{m}{\Delta m}$.

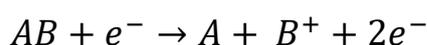
Чувствительность масс-спектрометра показывает, насколько малые концентрации вещества могут регистрироваться данным прибором и обычно вычисляется как отношение сигнала вещества к его концентрации в исследуемом образце.

Любой масс-спектрометрический анализ проходит в 3 основных этапа. Анализ начинается с отбора вещества из исследуемой пробы. Так как масс-спектрометр работает с заряженными частицами, в начале необходимо ионизировать вещество образца. Существуют различные методы ионизации: ионизация электронным ударом, химическая ионизация, термоспрей, ионизация электрораспылением, бомбардировка быстрыми атомами, поверхностная ионизация. Выбор конкретного метода ионизации зависит от агрегатного состояния исследуемого

образца, размера молекул в образце, масс-анализатора. В данной работе использовался метод ионизации электронным ударом. Метод заключается в бомбардировке потока атомов исследуемого образца электронами с энергией выше энергии ионизации для конкретной молекулы, которую необходимо детектировать. После столкновения молекулы с электроном электрон внутри молекулы может получить достаточную энергию для разрыва связи с ядром, что приведет к его выбиванию из молекулы с образованием положительно заряженного иона:



При ионизации сложных молекул возможен распад молекулы на несколько осколков, каждый из которых будет иметь свой пик в масс-спектре:



Для определения вещества по масс-пикам его осколков необходимо заранее знать, как должен выглядеть его масс-спектр. На данный момент нет единой теории для описания всех процессов фрагментации сложных молекул при ионизации. Масс-спектры, полученные с помощью метода электронной ионизации, хорошо воспроизводимы, поэтому на практике используются экспериментально полученные базы данных с масс-спектрами веществ при определенной энергии ионизации. Для определения вещества производится сравнение полученного масс-спектра с масс-спектрами из баз данных. Для определения измеряемых масс-пиков в данной работе использовались данные NIST (National Institute of Standards and Technology) [3].

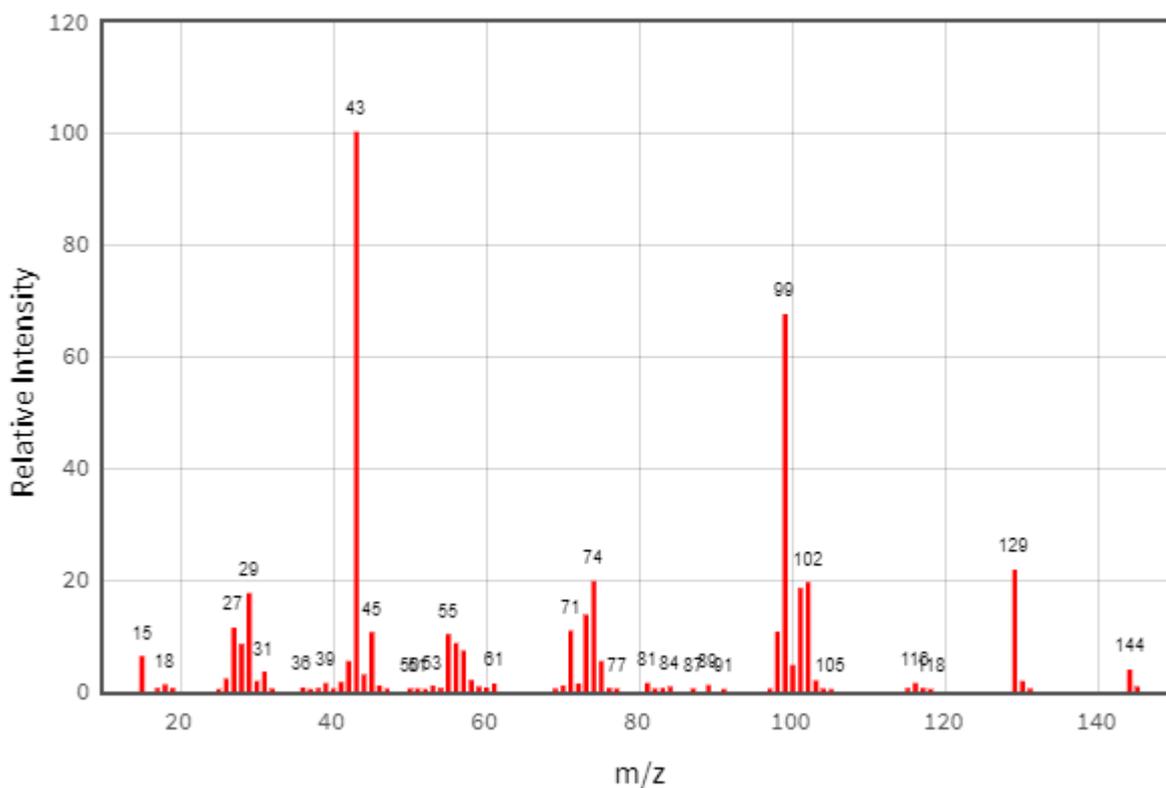


Рис. 2. Масс спектр этиллевулината при энергии ионизации 70 эВ из базы данных NIST.

Следующий этап анализа заключается в разделении ионов, образовавшихся на первом этапе, по отношению массы к заряду. Существуют разные виды масс-анализаторов: магнитный, времяпролетный, квадрупольный, ионные ловушки. В данной работе использовался квадрупольный масс-фильтр. Основным элементом масс-фильтра являются 4 одинаковых проводящих стержня, расположенных параллельно друг другу, на равном расстоянии от общего центра.

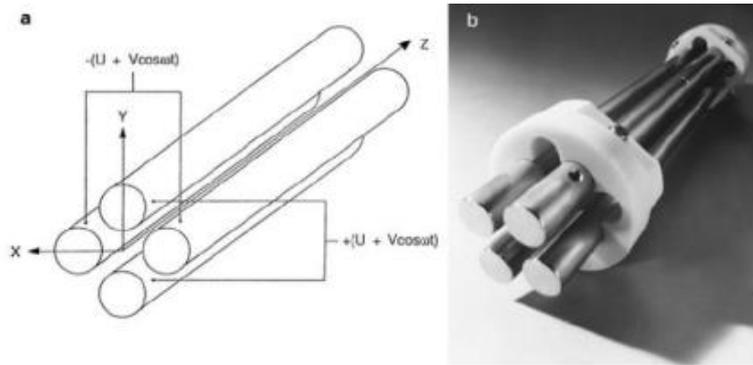


Рис. 3. а) Схема квадрупольного масс-фильтра;

б) Фотография реального квадрупольного масс-фильтра.

К противоположным стержням прикладывается разность потенциалов Φ_0 , состоящая из постоянной и высокочастотной компоненты:

$$\Phi_0 = U - V \cos \Omega t$$

Стержни создают поле линейного квадруполья, потенциал которого описывается уравнением:

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

Φ_0 – приложенный к стержням потенциал, λ, δ, γ – коэффициенты при координатах, r_0 – константа, определяемая геометрией стержней.

Законы движения заряженной частицы в одномерном случае определяются уравнением Маттье:

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

$$a_u = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2}; q_u = \frac{4eV}{mr_0^2\Omega^2}; \xi = \frac{\Omega t}{2}$$

где u – координата (x, y, z); e, m – заряд, масса иона; a_u, q_u – параметры стабильности Маттье. Уравнение не имеет аналитического решения в общем случае, но можно определить значение параметров a_u, q_u , при которых ион

будет стабилен и пройдет квадруполь. На рис. 4 представлены диаграммы стабильности параметров a_u, q_u .

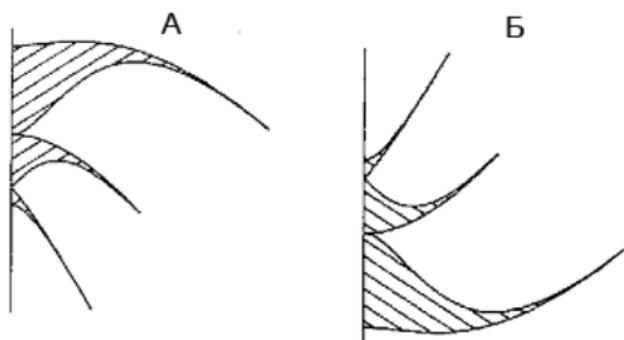


Рис. 4. Диаграммы стабильности решений уравнения Маттье для движений по осям x (А) и y (Б).

Если совместить решения для одномерных случаев (y и x), то пересечение стабильных областей для обеих координат будет соответствовать области с необходимыми параметрами стабильности, при которых частица будет проходить через масс-фильтр. Обычно параметры потенциала квадруполя задаются таким образом, чтобы частицы находились в зоне А на диаграмме стабильности для двумерного случая (рис. 5).

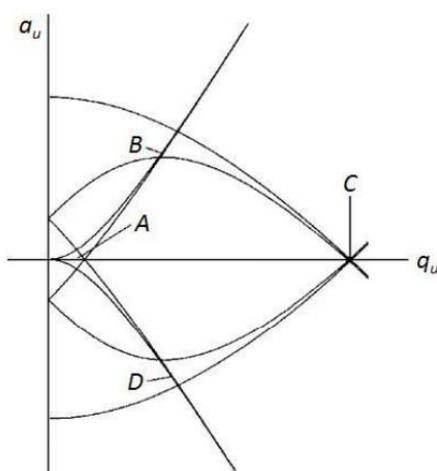


Рис. 5. Двумерная диаграмма стабильности. Области стабильных решений – А, В, С, D.

Диаграмма стабильности симметрична относительно оси q_u , поэтому можно рассмотреть лишь половину области А, при $a_u > 0$. Данная область представляет собой криволинейный треугольник рис. 6.

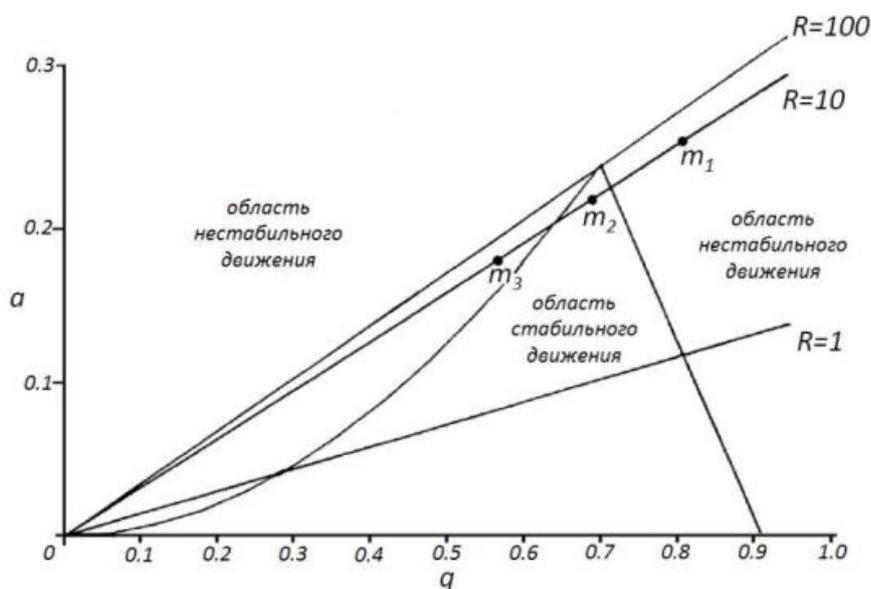


Рис. 6. Криволинейный треугольник стабильности. Линии сканирования с разрешающими способностями R . Массы $m_1 < m_2 < m_3$ с зарядом $q = 1$.

При фиксированных параметрах r_0, Ω, U, V , ионам разных масс соответствуют параметры стабильности, удовлетворяющие условию:

$$\frac{a_u}{q_u} = \frac{2U}{V} = const.$$

Множество точек на диаграмме стабильности, удовлетворяющих условию — это прямая, проходящая через начало координат. Она называется рабочей линией или линией сканирования. Участок линии сканирования, лежащий внутри треугольника, соответствует параметрам стабильности, принадлежащим стабильным ионам. Наклон линии пропорционален разрешающей способности и обратно пропорционален чувствительности. Рабочая точка для сканирования ионов определенной массы выбирается исходя из требуемой разрешающей способности. Для сканирования ионов других масс параметры U, V меняют,

сохраняя их отношение $\frac{U}{V} = const$. Точки, соответствующие разным массам, перемещаются вдоль линии сканирования, проходя через рабочую точку. Эти ионы, пропускаются масс-фильтром и регистрируются детектором. Далее необходимо зарегистрировать и измерить количество ионов, прошедших масс-фильтр. Для этого используются цилиндр Фарадея, динодные вторично-электронные умножители,

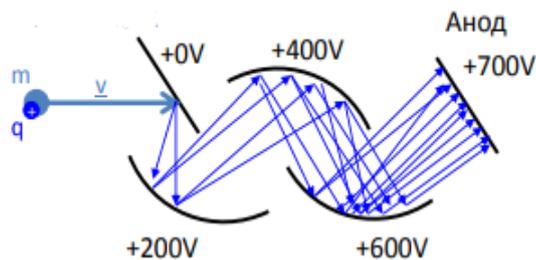


Рис. 7. Схема работы ВЭУ.

фотоумножители, микроканальные пластины. В работе использовался вторично-электронный умножитель ВЭУ-6. Принцип работы основан на том, что ион, имеющий малый заряд, после соударения с первым динодом выбивает некоторое количество электронов, которые под действие электрического поля начинают ускоряться по направлению ко второму диноду. К моменту столкновения каждый электрон набирает достаточную энергию для выбивания нескольких новых электронов. После прохождения нескольких динодов происходит значительное увеличение числа электронов и как следствие тока, который уже можно зарегистрировать при помощи вольтметра.

Методика эксперимента.

В работе проведено измерение химического состава предварительно перемешанного квазиодномерного ламинарного пламени смеси

этиллевулинат/кислород/аргон. На рис. 8 представлена общая схема экспериментальной установки.

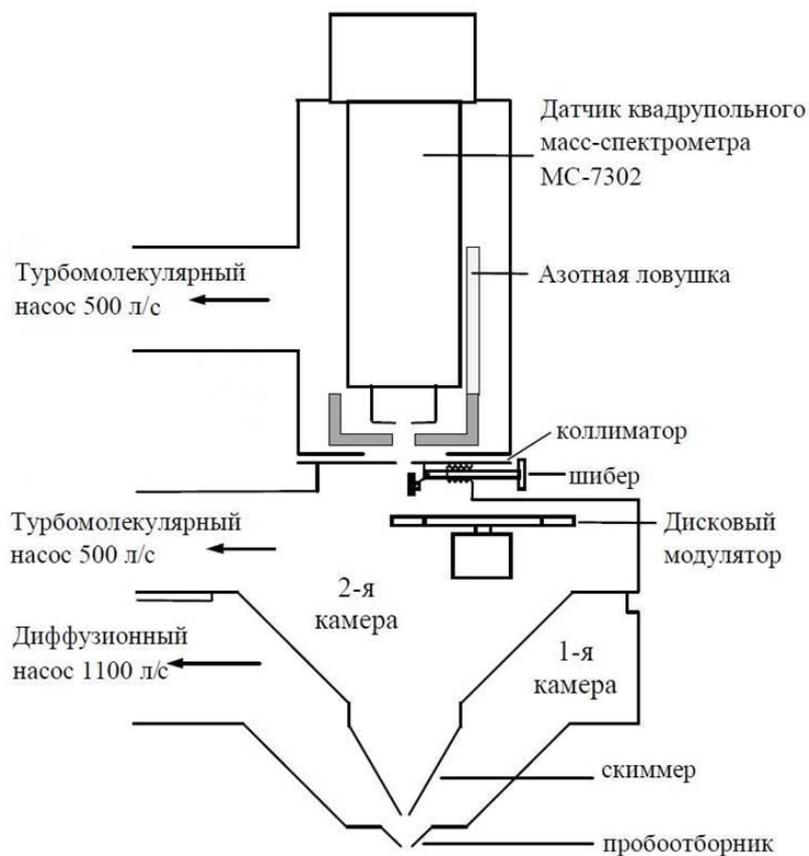


Рис. 8 Схема установки.

Пламя стабилизировалось на плоской горелке Бота-Сполдинга [4] при атмосферном давлении.

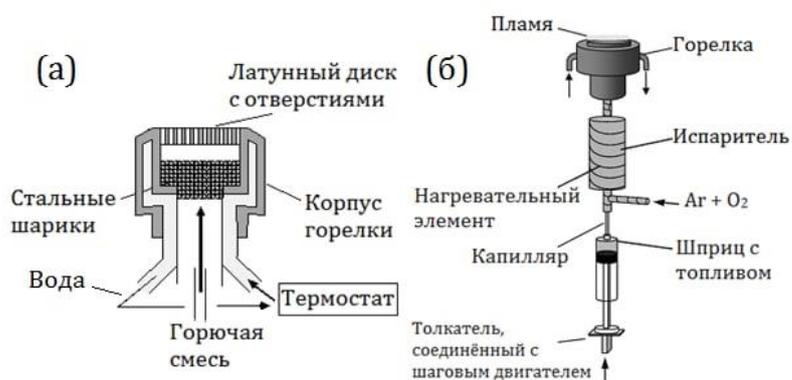


Рис. 8. Схема устройства горелки (а), схема системы подачи топлива (б).

Горелка представляла собой латунный диск с отверстиями (диаметр 0.5 мм и расстояние между центрами отверстий 0.7 мм) диаметром 16 мм и толщиной 3 мм, закрепленный в латунном корпусе, снабженном рубашкой для термостатирующей жидкости. Корпус горелки был заполнен шариками из нержавеющей стали диаметром 3 мм, что обеспечивало равномерную скорость потока горючей смеси по всей поверхности горелки, а также прогрев горючей смеси. Так как температура кипения этиллевулината достаточно высока (206 °C), для избегания его конденсации в горелки в качестве термостатирующей жидкости использовалось силиконовое масло. В ходе эксперимента масло непрерывно циркулировало через рубашку горелки, температура масла поддерживалась равной 190 °C при помощи термостата. Мольные доли газовых компонентов горючей смеси задавались с помощью регуляторов массового расхода газа (Bronkhorst) и составляли $X_{э\text{л}} = 0,043$ (моль), $X_{\text{O}_2} =$

0,257 (моль), $X_{Ar} = 0,7$ (моль). Коэффициент избытка горючего $\phi = 1,4$, что соответствует избытку горючего.

Отбор пробы из пламени в масс-спектрометр производится через кварцевый конус с отверстием небольшого диаметра (80 мкм) в вершине.

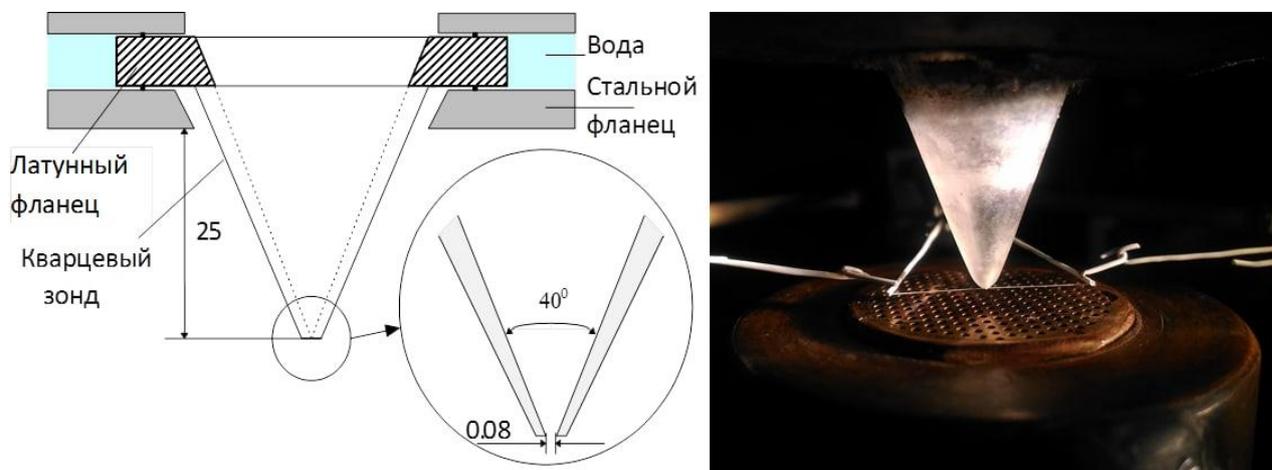


Рис. 9. Схема и фотография пробоотборного зонда.

Пробоотборный зонд прикреплен к первой вакуумной камере установки. При введении зонда в пламя за счёт перепада давлений происходит всасывание молекул через пробоотборник в камеру. За счёт высокой скорости всасывания и широкого раствора конуса (40°) происходит формирование молекулярного пучка. Сформированный пучок проходит металлический скиммер, который вырезает центральную часть пучка, и попадает во вторую камеру.

Во второй камере находится модулятор. Так как в камере из-за неидеального вакуума могут содержаться посторонние молекулы, в установку встроена система подавления шумов. На входе в камеру с масс-фильтром находится вращающийся с постоянной частотой диск, который иногда блокирует вход молекулярного пучка. При закрытом входе регистрируемый сигнал соответствует шуму. Когда вход открыт, детектор регистрирует сумму сигналов

исследуемого вещества и шума. Для выделения полезного сигнала происходит автоматическое вычитание первого из второго.

Пройдя модулятор, молекулярный пучок через коллиматор попадает в третью вакуумную камеру установки, где расположена система ионизации, масс-фильтр и детектор. Здесь происходит ионизация молекул пучка электронным ударом. В качестве источника электронов выступает вольфрамовая нить, нагреваемая постоянным током. Источник снабжён системой компенсации падения напряжения на нити накала, что позволяет уменьшить разброс электронов по энергиям. Фокусирующая электронная оптика направляет поток ионизирующих электронов перпендикулярно молекулярному пучку. Данная система позволяет задавать энергию ионизирующих электронов индивидуально для каждой измеряемой массы с точностью не более ± 0.3 эВ. Образовавшиеся ионы далее попадают в квадрупольный масс-анализатор, принцип работы которого описан выше. Ионы, преодолевшие масс-фильтр, попадают в детектор (ВЭУ-6), сигнал с которого оцифровывается и направляется на компьютер.

Результаты и обработка экспериментальных данных.

Интенсивность сигнала I_i , соответствующая определенному соединению, связана с его молярной долей X_i через калибровочный коэффициент S_i :

$$I_i = S_i X_i$$

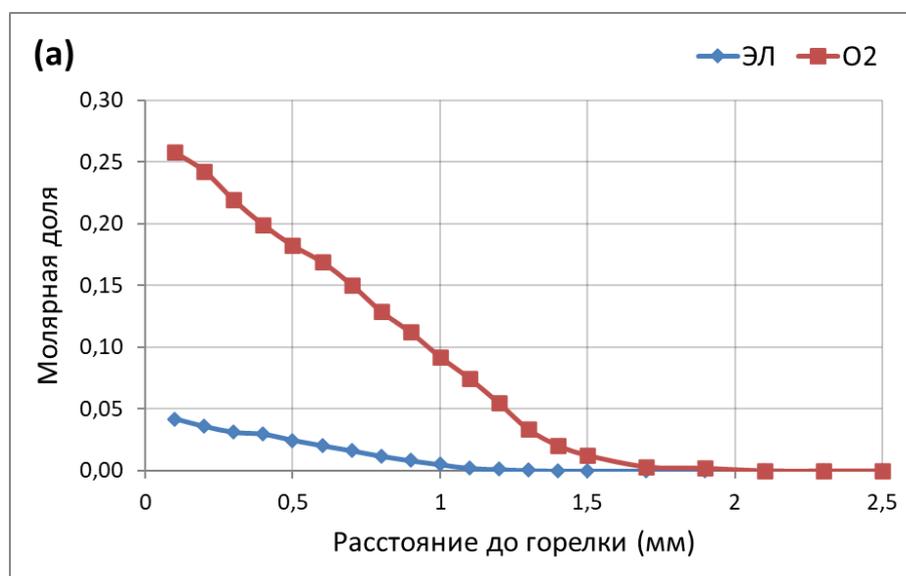
$$S_i = A \sigma_i(E_i) D(m_i) F(T, p)$$

где A – константа; $\sigma_i(E)$ – сечение ионизации соединения при энергии электронов E ; $D(m)$ – коэффициент, характеризующий зависимость чувствительности установки от массы ионов. Возникает из-за особенности пробоотбора (более тяжелые частицы попадают ближе к центру пучка). $F(T, p)$ – коэффициент, зависящий от температуры и давления в зоне пробоотбора,

одинаковый для всех ионов одной пробы. Если $m_i \sim m_j$, то отношение интенсивности двух сигналов можно записать в виде:

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{\sigma_i(E_i)X_i}{\sigma_j(E_j)X_j} \quad (1)$$

Исходя из данного выражения, по известным сигналам и мольной доле одного вещества можно вычислить неизвестную мольную долю другого вещества. (Сечения ионизации при заданной энергии брались из базы данных NIST [1]). В начале были вычислены профили мольных долей ЭЛ и O_2 . Далее, используя формулу (1) и уравнение материального баланса, были найдены профили CO , CO_2 , H_2O . Мольные доли остальных соединений рассчитывались по формуле (1). В результате эксперимента были получены зависимости мольных долей от расстояния до горелки для следующих веществ: ЭЛ, O_2 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , левулиновой кислоты ($C_5H_8O_3$).



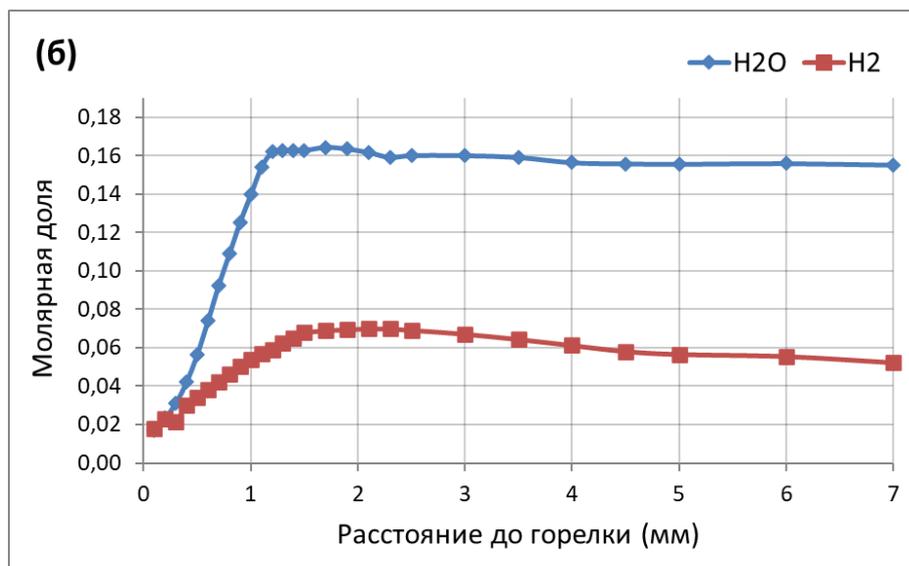
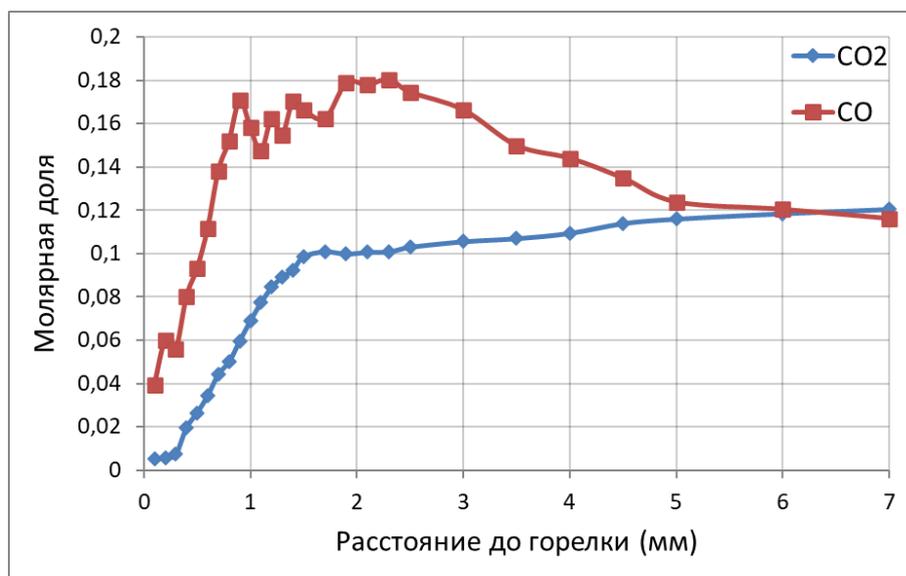


Рис. 10. Профили молярной доли:
 (а) этиллевулинат (красный) и кислород (синий)
 (б) водород (красный) и вода (синий).

Из рисунка 10 (б) видно, что профиль молярной доли достигает максимума на расстоянии 1,0–1,1 мм от поверхности горелки. Исходя из подобия профилей воды и температуры в ламинарных одномерных пламёнах, можно заключить, что основная зона реакций пламени составляет примерно 1 мм.



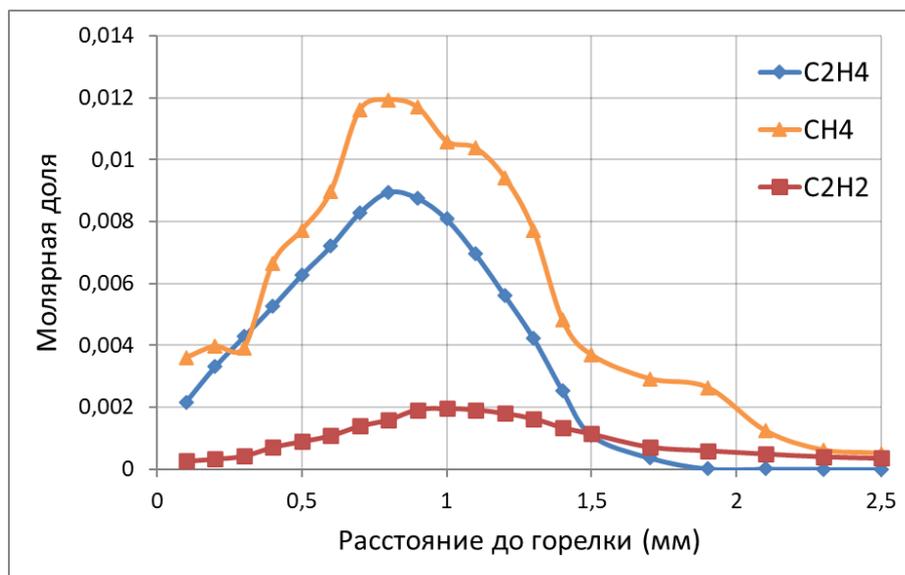


Рис. 11. Профили мольной доли:
 (а) этиллевулинат (красный) и кислород (синий)
 (б) водород (красный) и вода (синий).

Из рисунка 11 (а) видно, что в конечной зоне продуктов остаётся значительное количество CO, что соответствует избытку горючего в смеси. Также видно, что в основной зоне реакций мольная доля CO почти в два раза превышает мольную долю CO₂, что, по-видимому, связано с особенностями путей окисления ЭЛ.

На рисунке 11 (б) представлены важнейшие промежуточные продукты горения любого углеводорода: метан (CH₄), ацетилен (C₂H₂) и этилен (C₂H₄). Видно, что максимальные мольные доли метана и этилена в несколько раз превышают максимум доли ацетилена. В углеводородных пламёнах ацетилен участвует в образовании сажи, поэтому низкие концентрации данного соединения в пламени косвенно указывают на низкое сажеобразование в пламёнах данного топлива.

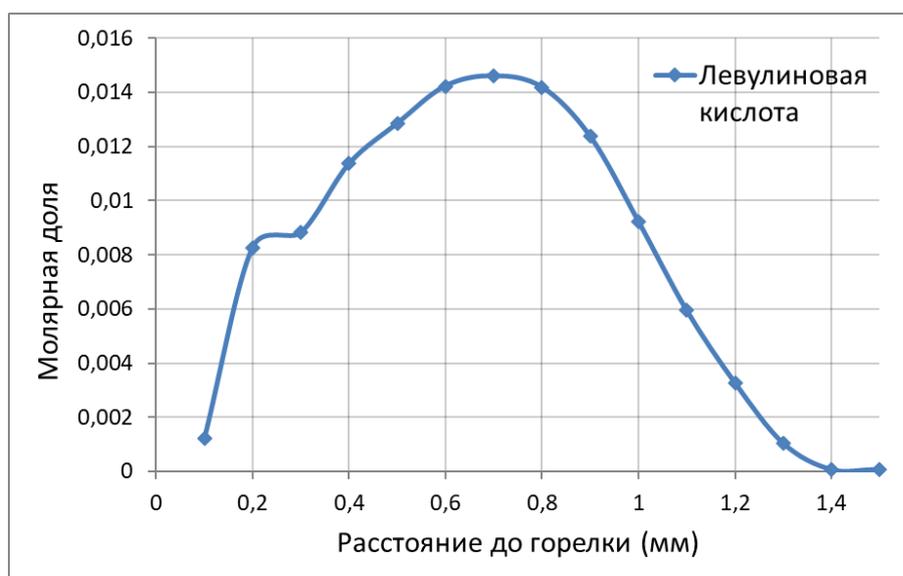


Рис. 12. Профиль мольной доли левоулиновой кислоты.

На рисунке 12 представлен профиль мольной доли левоулиновой кислоты. Ранее в литературе предполагалось, что ЭЛ может претерпевать мономолекулярный распад с образованием левоулиновой кислоты и этилена:



Однако данный реакционный путь был подтверждён экспериментально только в экспериментах в ударной трубе, условия в которой сильно отличаются от условий горения. Как видно из полученных результатов, было задетектирована достаточно высокая мольная доля ($\sim 10^{-2}$) левоулиновой кислоты, что непосредственно подтверждает протекание данной реакции в условиях ламинарного пламени.

Заключение

В результате выполнения работы были достигнуты поставленные цели:

- освоен метод квадрупольной масс-спектрометрии,
- проведено измерение реагентов, основных и некоторых промежуточных продуктов пламени смеси этиллевулинат/кислород/аргон,

- по профилям основных продуктов определена основная зона пламени, которая составила около 1мм,
- экспериментально подтверждено образование левулиновой кислоты, что подтверждает гипотезу о мономолекулярном распаде этиллевулината в пламёнах.

Список литературы.

1. **Digambar Singh, Dilip Sharma, S.L. Soni, Sumit Sharma, Pushpendra Kumar Sharma, Amit Jhalani.** A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel // Fuel - Volume 262, 15 February 2020, 116553.
2. **Mark Mascall, Edward B. Nikitin.** High-yield conversion of plant biomass into the key value-added feedstocks 5-(hydroxymethyl)furfural, levulinic acid, and levulinic esters via 5-(chloromethyl)furfural // Green Chem., 2010,12, 370-373.
3. **National Institute of Standards and Technology.** NIST Chemistry WebBook, SRD 69, <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
4. **J. P. Botha and Dudley Brian Spalding.** The laminar flame speed of propane/air mixtures with heat extraction from the flame. // Royal Society 06 August 1954.