

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Манина Антонина Андреевна

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Изучение химической структуры пламени метана методом
молекулярно-пучковой масс-спектрометрии**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа 18307

Научный руководитель:

к. ф.-м. н. Князьков Д. А.

Оценка научного руководителя

«____» _____ 2019г.

Преподаватель практикума:

ассистент Краснопевцев С. Е.

Оценка преподавателя практикума

«____» _____ 2019г.

Куратор практикума:

к. т. н. Астрелин В. Т.

Итоговая оценка

«____» _____ 2019г.

Аннотация

Целью данной работы являлось изучение принципа работы квадрупольного масс-спектрометра, а также знакомство с методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) и его применением для измерения состава продуктов горения. В данной работе методом МПМС был исследован состав основных продуктов горения в пламени метана, стабилизированного на плоской горелке. Измерены интенсивности пиков масс, соответствующих реагентам (CH_4 и O_2), основным продуктам горения (H_2O , CO , CO_2) и некоторым промежуточным продуктам (C_2H_4 , OH). Определены калибровочные коэффициенты для указанных соединений с использованием метода отношения сечений ионизации и уравнения материального баланса. На основе полученных результатов были определены профили мольной доли соединений.

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

Оглавление

Введение	4
Квадрупольный масс-спектрометр.....	5
Ионный источник.....	5
Принцип работы квадрупольного масс-анализатора	7
Детектор ионов	10
Описание проведённых экспериментов.....	11
Результаты эксперимента.....	14
Выводы	16
Список литературы.....	16

Введение

Горение – сложный химико-физический экзотермический процесс, в ходе которого, помимо основных конечных продуктов (CO_2 , H_2O , CO), образуется множество промежуточных соединений (C_2H_4 , OH), часть которых являются предшественниками различных загрязняющих веществ (например, сажи). Изучение химического механизма горения является, несомненно, важной задачей, поскольку позволяет получить фундаментальные знания, необходимые для организации «чистого» горения, для разработки эффективных энергетических установок и двигателей внутреннего сгорания.

Данные о химической структуре пламени, т.е. о распределении в пламени концентраций различных соединений – это основной источник информации о происходящих в пламени процессах. Одним из наиболее информативных методов измерения структуры пламени является молекулярно-пучковая масс-спектрометрия.

Целью данной работы являлось изучение принципа работы квадрупольного масс-спектрометра, изучение метода молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и его применение для измерения состава продуктов горения в разных точках пламени метана. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Измерить профили интенсивности различных (основных и промежуточных) соединений в пламени смеси метан/кислород/аргон, стабилизированном на плоской горелке.
2. Вычислить из полученных экспериментальных данных молярные доли соединений в разных точках пламени.

Квадрупольный масс-спектрометр

Масс-спектрометрия – метод, основанный на переводе молекул исследуемого вещества в состояние ионизированного газа с последующим их разделением и детектированием. Измеряемой величиной является отношение массы иона к его заряду – m/z . Схема установки, используемой в данной работе, представлена на Рис. 1.

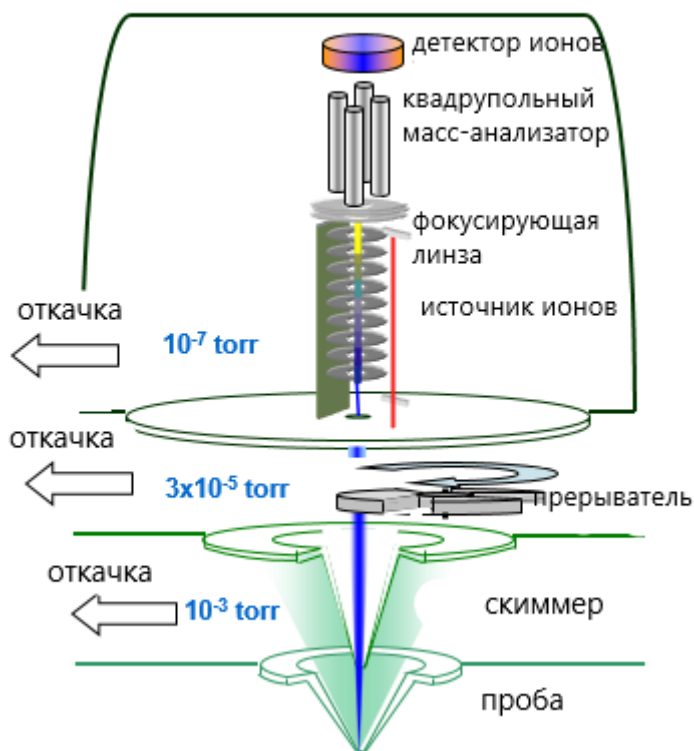


Рис. 1. Экспериментальная установка

Установка представляет собой вакуумную камеру с трёхступенчатой системой откачки, в высоковакуумной части расположен квадрупольный масс-спектрометр. Основные элементы масс-спектрометра: источник ионов с системой подачи исследуемой пробы, система транспорта ионов от источника к масс-анализатору, масс-анализатор, детектор ионов, система регистрации и обработки экспериментальной информации, система управления масс-спектрометром.

Ионный источник

В данной работе был применён метод мягкой (без разрушения первичной структуры молекул) ионизации электронным ударом.

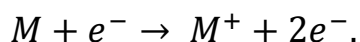
Электронная ионизация – ионизация паров вещества потоком электронов, разогнанных в электрическом поле.

Отбор пробы осуществлялся с помощью кварцевого конического зонда с отверстием 50 мкм при вершине. В результате адиабатического расширения в вакуум формировался молекулярный пучок, центральная часть которого вырезалась скиммером и направлялась в ионный источник масс-спектрометра.

При соударении электронов с молекулами или атомами могут быть реализованы 2 процесса: упругое и неупругое рассеяние. При энергиях бомбардирующих электронов ниже энергии ионизации, равной энергии связи электрона с атомом или молекулой, будет происходить упругое рассеяние, сечение ионизации будет равным нулю.

Сечение ионизации – величина, характеризующая эффективность процесса ионизации для данных молекулы или атома при неизменной скорости электронов. Представляет собой вероятность процесса в единицах площади. Сечение можно представить как площадку, описанную около атома или молекулы, попадая в которую электрон обязательно произведёт ионизацию.

Если энергия бомбардирующих электронов больше, чем значение потенциала ионизации, то внешний электрон атома или молекулы может получить энергию, которой будет достаточно, чтобы разорвать связь с ядром и покинуть атом или молекулу. Это приведёт к образованию положительно заряженного иона:



Кроме однозарядных, могут образовываться и многозарядные ионы:



В случае если происходит ионизация достаточно больших молекул, и энергия облучающих электронов высока, то процесс ионизации может сопровождаться фрагментацией молекул:



В настоящее время не существует единой теории формирования ионов в процессе электронного удара. При энергиях электронов порядка 10 Эв в масс-спектрах будут присутствовать только пики, отвечающие ионизированной молекуле (молекулярному иону), либо, ионизация не будет происходить вообще. По мере увеличения энергии электронов, возрастает

шанс ионизации, а также, если энергия возбуждения больше энергии диссоциации, шанс образования осколочных ионов, атомов, свободных радикалов. Одним из достоинств метода является наличие богатых баз данных масс-спектров, позволяющих производить идентификацию соединений.

В данной работе нас интересовали масс-спектры продуктов горения, поэтому, энергия бомбардирующих электронов поддерживалась относительно невысокой, но достаточной для того, чтобы получить масс-спектры интересующих нас молекул и атомов.

Принцип работы квадрупольного масс-анализатора

Квадрупольный масс-анализатор представляет собой систему из четырёх стержней-электродов, к которым приложены высокочастотные постоянное и переменное напряжения. Схема квадрупольного масс-анализатора представлена на Рис. 2.

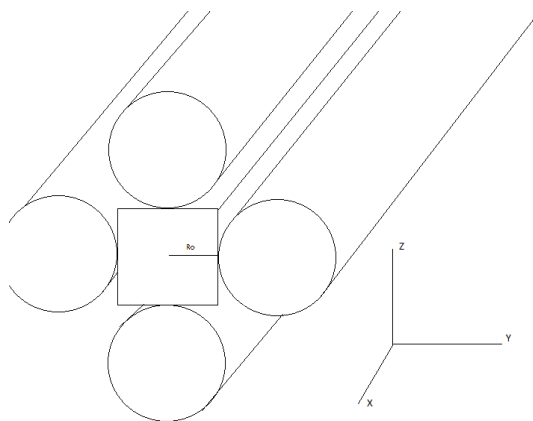


Рис. 2. Квадрупольный масс-анализатор

Часть ионов при прохождении через электрическое поле имеет ограниченную амплитуду колебаний. Амплитуда колебаний других ионов неограниченно возрастает, и, сталкиваясь со стержнями, они выбывают из потока. Финитность движения ионов зависит от отношения заряда иона к его массе, поэтому, квадрупольный масс-фильтр пропускает через себя только ионы, имеющие определенное отношение заряда к массе.

Уравнение потенциала квадрупольного поля представляется в виде:

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{R_0^2} (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2), \quad (1)$$

где φ_0 – приложенный электрический потенциал, λ, σ, γ – коэффициенты при координатах, R_0^2 – константа, определяемая конструкцией устройства.

Приложенный потенциал - комбинация переменного $VCos\Omega t$ (Ω – частота приложенного радиочастотного поля) и постоянного U потенциалов. Таким образом:

$$\varphi_0 = U - VCos\Omega t. \quad (2)$$

Уравнение должно удовлетворять уравнению Лапласа:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \quad (3)$$

Подставим выражение для квадрупольного потенциала (2) в уравнение Лапласа (3):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\varphi_0}{R_0^2} \lambda x^2 \right) = 2\lambda x \frac{\varphi_0}{R_0^2},$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = 2\lambda \frac{\varphi_0}{R_0^2},$$

Аналогично получаем:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 2\sigma \frac{\varphi_0}{R_0^2} \text{ и } \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 2\gamma \frac{\varphi_0}{R_0^2}.$$

Таким образом:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\varphi_0}{R_0^2} (2\lambda + 2\sigma + 2\gamma) = 0,$$

$$\lambda + \sigma + \gamma = 0, \varphi_0 = 0.$$

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

$$F_x = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -e \frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

Продифференцируем (1) по x :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{2\lambda x}{R_0^2} (U - Vcos\Omega t).$$

Таким образом:

$$F_x = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{2e\lambda x}{R_0^2} (U - Vcos\Omega t). \quad (5)$$

Тогда, уравнения движения представляются в следующем виде (для оставшихся координат проводятся аналогичные вычисления):

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2e\lambda x}{mR_0^2}(U - V\cos\Omega t) = 0, \quad (6a)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{2e\sigma y}{mR_0^2}(U - V\cos\Omega t) = 0, \quad (6б)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \frac{2e\gamma z}{mR_0^2}(U - V\cos\Omega t) = 0. \quad (6в)$$

Дифференциальные уравнения вида 6(а-в) называются уравнениями Матье. Уравнения Матье не имеют аналитического решения в общем виде. Однако, с их помощью можно провести анализ стабильности движения ионов. Канонический вид уравнения Матье получается при помощи нескольких несложных преобразований и выглядит следующим образом:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u\cos 2\xi)u = 0, \quad (7)$$

где ξ – безразмерный параметр, равный $\frac{\Omega t}{2}$, u – выбранное направление, а

$$a_u = \frac{8eU}{mR_0^2\Omega^2} \text{ и } q_u = \frac{4eV}{mR_0^2\Omega^2}.$$

Параметры a_u и q_u называются параметрами стабильности движения ионов в квадрупольном потенциале. Стабильность решения уравнения Матье зависит от коэффициентов a_u и q_u . Таким образом, стабильные решения могут быть построены в координатах a_u и q_u . Такое графическое представление стабильных решений уравнений Матье называется диаграммой стабильности.

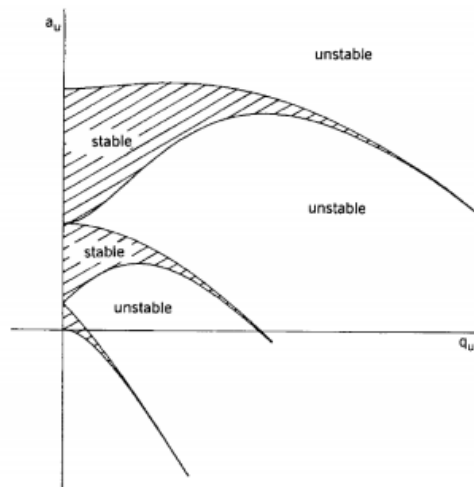


Рис. 3. Диаграмма стабильности Матье

На Рис. 3. Диаграмма стабильности Матье представлена такая диаграмма, заштрихованные области соответствуют стабильным решениям уравнения Матье. Значения параметров a_u и q_u могут быть вычислены, если известны масса, напряжение, заряд и частота. В данной работе использовались значения параметров системы, полученные из предыдущих экспериментов, либо при помощи существующих баз данных о требуемых параметрах для каждого конкретного соединения.

Рассмотрим наш случай: исходя из аксиальной симметрии устройства, удобно оси z и y расположить так, чтобы плоскость zy была перпендикулярна оси устройства, а ось x направлена вдоль оси устройства. Тогда, в линейном квадруполе поле вдоль оси x будет отсутствовать, и поэтому $\lambda = 0$ в (1). Таким образом, распределение потенциала электрического поля представится в виде:

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{R_0^2} (\gamma z^2 + \sigma y^2). \quad (8)$$

И, в соответствии с уравнением Лапласа:

$$\gamma + \sigma = 0$$

или, что может быть легко выполнено в случае симметричности системы:

$$\gamma = -\sigma = 1.$$

Таким образом, распределение потенциала равно:

$$\varphi(z, y) = \frac{\varphi_0}{R_0^2} (x^2 - y^2). \quad (9)$$

Это может быть достигнуто в случае если потенциалы φ_0 и $-\varphi_0$ прикладываются соответственно к противоположным парам стержней.

Детектор ионов

От выбора метода детектирования зависит чувствительность и разрешающая способность масс-спектрометра. При выборе метода детектирования к нему предъявляются следующие требования: высокая разрешающая способность по времени, высокая чувствительность, обеспечение требуемой скорости регистрации масс-спектров, стабильность характеристик во времени. В используемой установке применяется электронный умножитель – электронное устройство для усиления потока первичных электронов на основе вторичной электронной эмиссии. В электронных умножителях электроны, ускоренные электростатическим полем, при ударе о поверхность последовательно расположенных электродов вызывают вторичную электронную эмиссию (см. Рис. 4).

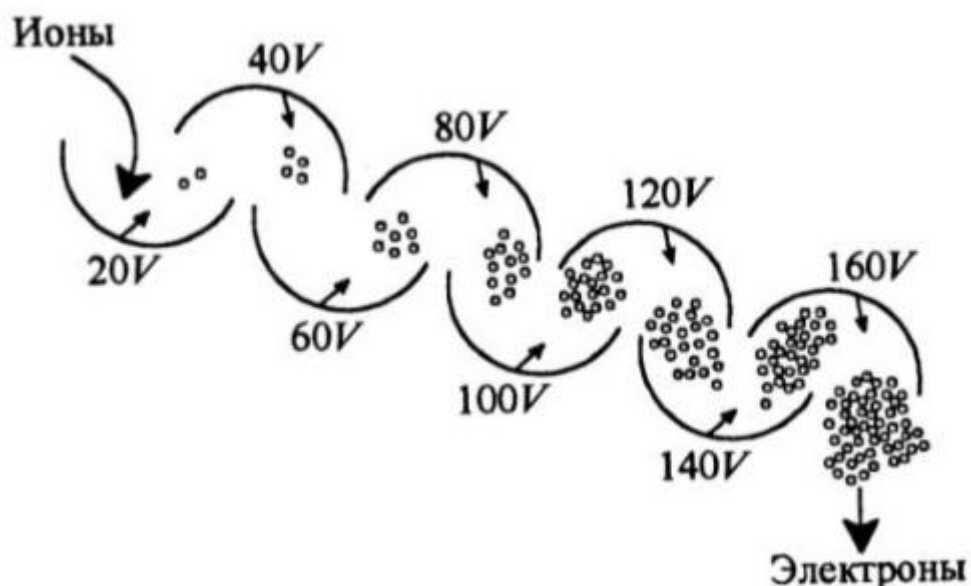


Рис. 4. Электронный умножитель

Описание проведённых экспериментов

Исследуемое пламя – смеси аргон/кислород/метан, было стабилизировано на плоской горелке. Горелка представляла собой латунный диск с отверстиями (диаметр отверстий 0.5 мм и расстояние между центрами отверстий 0.7 мм) диаметром 16 мм и толщиной 3 мм, снабжённом водяной рубашкой. 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. Температура воды, пропускаемой через водяную рубашку, поддерживалась равной 90 °С с помощью термостата. Коэффициент избытка горючего смеси составлял $\varphi = 0.8$. Потоки газов задавались при помощи регуляторов массового расхода газа. В качестве пробоотборника использовался тонкостенный кварцевый конус с внутренним углом 40° и диаметром отверстия при вершине 0.08 мм, толщина стенки вблизи кончика составляла 0.08 мм. Центральная часть молекулярного пучка вырезалась с помощью скиммера, выполненного из нержавеющей стали. Молекулярный пучок направлялся в ионный источник масс-спектрометра, где молекулы подвергались мягкой ионизации электронным ударом. Энергия ионизации устанавливалась индивидуально для каждого исследуемого соединения такой, чтобы, с одной стороны, она была выше потенциала ионизации соединения и имела при этом приемлемое соотношение сигнал/шум, а с другой стороны, была бы не слишком высокой, чтобы минимизировать вклад в измеряемый пик массы от осколочных ионов других соединений.

Для каждого интересующего нас соединения были получены зависимости интенсивностей I_i сигналов для каждого -го соединения от расстояния между горелкой и зондом.

Профили молярных долей соединений были получены из профилей интенсивности следующим образом: Сначала все профили интенсивностей были нормированы на профиль интенсивности, соответствующий аргону — основному компоненту пламени, чтобы избавиться от зависимости получаемых сигналов от температуры по зоне пламени. Зная начальный состав пламени, можно определить молярные доли стабильных основных компонентов, таких как CH_4 и O_2 при помощи следующих соотношений:

$$X_{CH_4}(h) = i_{CH_4}(h) \frac{X_{CH_4}(0)}{i_{CH_4}(0)}, \quad (10)$$

$$X_{O_2}(h) = i_{O_2}(h) \frac{X_{O_2}(0)}{i_{O_2}(0)}, \quad (11)$$

где i_i — отношение интенсивности -го элемента к интенсивности аргона:

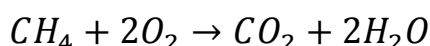
$$i_i(h) = \frac{I_i(h)}{I_{AR}(h)}.$$

$$X_{CH_4}(0) = 0,06$$

$$X_{O_2}(0) = 0,15$$

$$X_{AR}(0) = 0,79$$

Молярные доли CO_2 и H_2O можно определить при помощи уравнения баланса (т.к в конце не остаётся CO , и, соответственно, уравнение является справедливым):



отсюда следуют следующие соотношения:

$$X_{CO_2}(h_{max}) = X_{CH_4}(0), \quad (12)$$

$$X_{H_2O}(h_{max}) = 2X_{CH_4}(0). \quad (13)$$

Для определения молярных долей CO_2 и H_2O для всех расстояний от горелки можно воспользоваться соотношениями, подобными (10) и (11), только используя значения для h_{max} .

Сложнее обстоит дело с молярными долями CO , C_2H_4 и OH . Их удалось определить при помощи метода сечений ионизации. Интенсивность

сигнала соответствующего i -му соединению при температуре T связана с молярной долей X через калибровочный коэффициент:

$$I_i = S_i(T)X_i.$$

Калибровочный коэффициент можно представить в виде:

$$S_i(T) = A\sigma_i(E)D(m)F(T, p),$$

Где A – константа, $\sigma_i(E)$ – эффективное сечение ионизации i -го соединения при энергии электронов E , $D(m)$ – коэффициент, характеризующий зависимость чувствительности установки от массы детектируемых ионов, $F(T, p)$ – функция, устанавливающая зависимость плотности молекулярного пучка в области ионизации от давления в пламени p и локальной температуры T . Эта функция определяется геометрией и газодинамическими характеристиками зонда и скиммера, поэтому она одинакова для всех частиц пробы. Поэтому, для двух соединений можно получить следующее соотношение:

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{\sigma_i(E_i)D(m_i)X_i}{\sigma_j(E_j)D(m_j)X_j}$$

Зная интенсивности, а так же молярную долю одного из соединений, можно вычислить молярную долю другого соединения в той же точки пламени. Вычисления проводились в предположении, что $D(m_i)/D(m_j) \approx 1$ для всех соединений, что является справедливым в условиях данной работы.

Калибровочный коэффициент для O_2 был определён следующим образом:

$$S_{O_2} = \frac{i_{O_2}}{X_{O_2}} X_{AR},$$

где X_{AR} – молярная доля аргона.

Калибровочные коэффициенты для CO и C_2H_4 были определены через калибровочный коэффициент для O_2 и отношение сечений ионизаций:

$$S_{CO} = S_{O_2} \frac{\sigma_{CO}}{\sigma_{O_2}},$$

$$S_{C_2H_4} = S_{O_2} \frac{\sigma_{C_2H_4}}{\sigma_{O_2}},$$

Молярная доля C_2H_4 была определена из следующего соотношения:

$$X_{C_2H_4} = \frac{i_{C_2H_4}}{S_{C_2H_4}} X_{AR}.$$

Нормированная интенсивность CO определялась как разность интенсивностей суммы CO и C₂H₄ и C₂H₄:

$$i_{CO} = i_{\Sigma} - i_{C_2H_4} = i_{\Sigma} - i_{C_2H_4}(\sigma_1) \frac{\sigma_2}{\sigma_1},$$

где σ_1 и σ_2 – сечения ионизации, соответствующие C₂H₄ и сумме C₂H₄+CO соответственно.

Аналогичным образом, через отношение сечений ионизаций OH и H₂O была определена молярная доля OH.

Результаты эксперимента

Ниже приведены профили интенсивности массовых пиков, соответствующих основным и некоторым промежуточным продуктам горения:

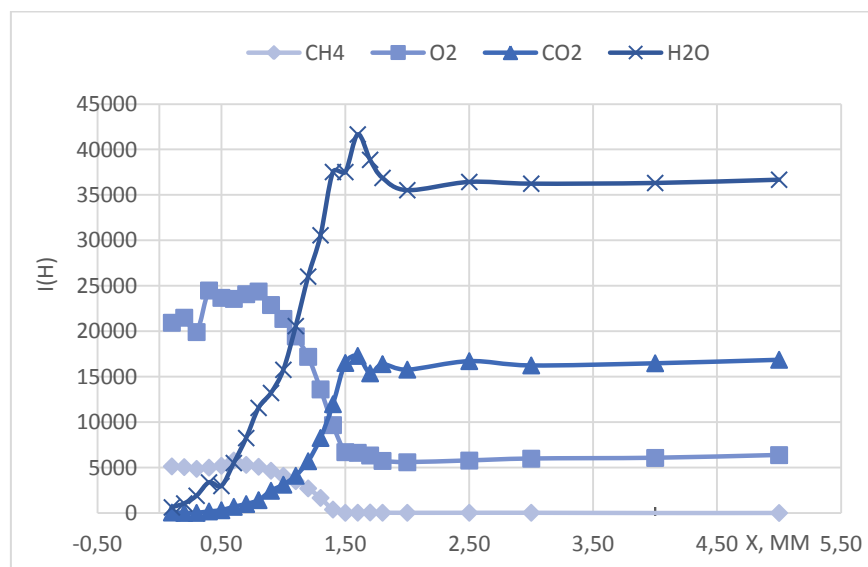


Рис. 5. Профили интенсивности массовых пиков метана, кислорода, углекислого газа, воды

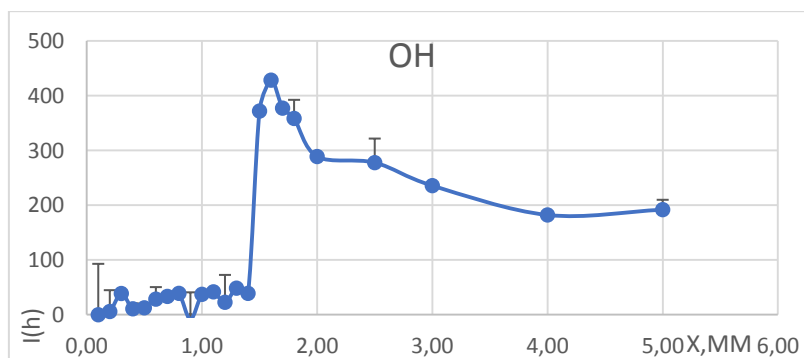


Рис. 6. Профиль интенсивности массового пика m/z=17 (OH)

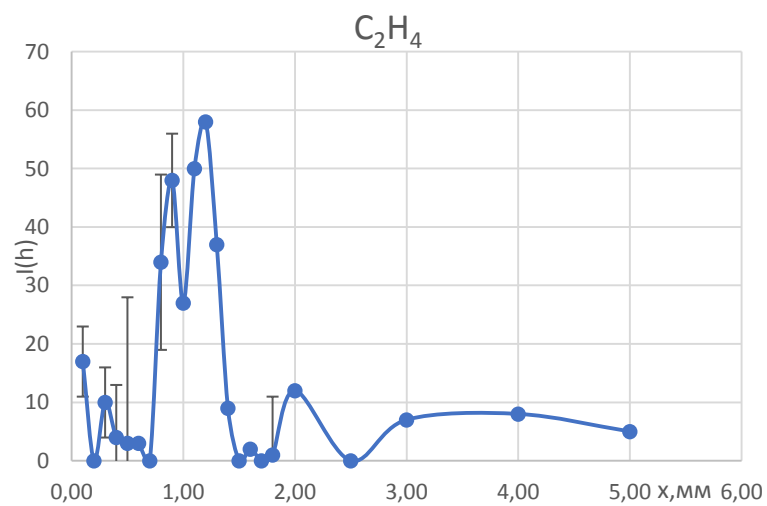


Рис. 7. Профиль интенсивности массового пика $m/z=28$ при энергии ионизирующих электронов 12,3 эВ (C_2H_4)

Ниже приведены профили молярных долей исследуемых соединений, полученные при помощи расчётов, приведённых выше.

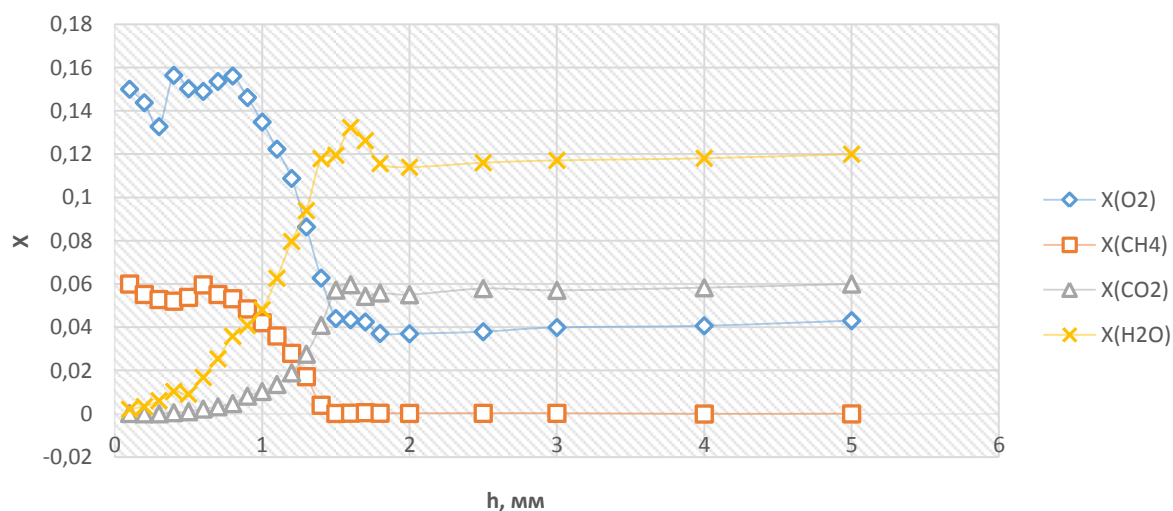


Рис. 8. Молярные доли кислорода, метана, углекислого газа и воды

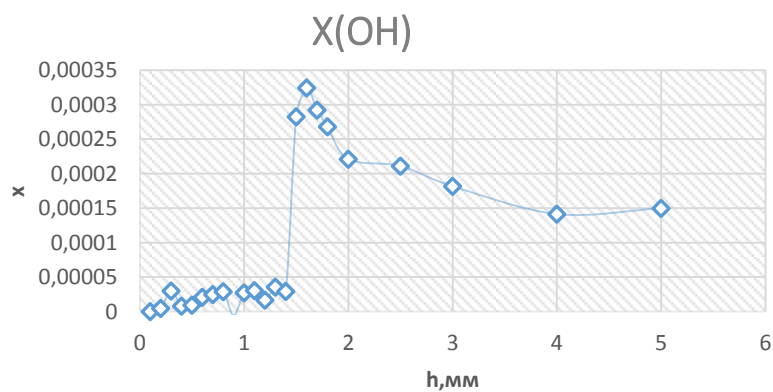


Рис. 9. Молярная доля OH

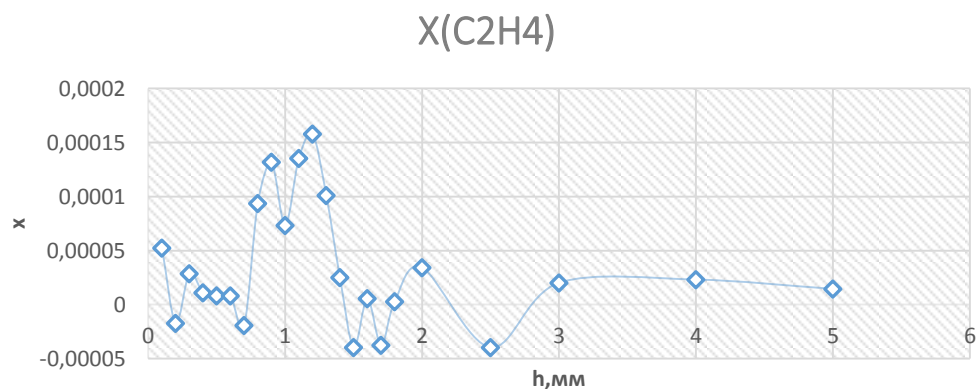


Рис. 10. Молярная доля C_2H_4

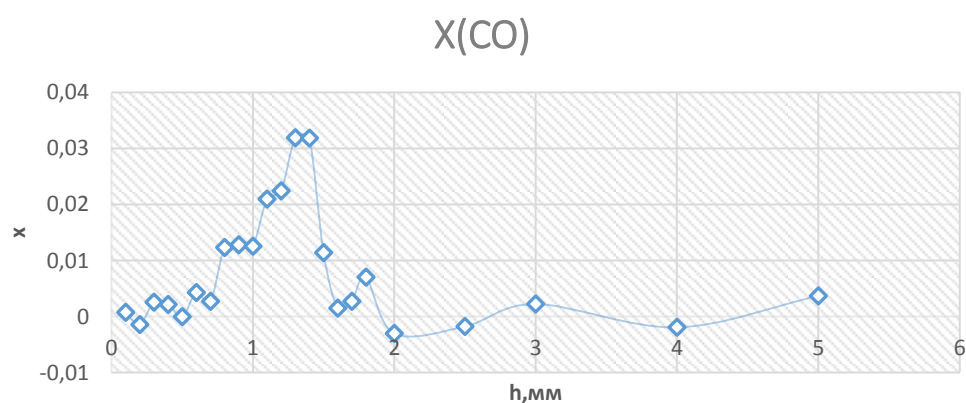


Рис. 11. Молярная доля CO

Выводы

В ходе работы был изучен принцип работы квадрупольного масс-спектрометра. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии исследован состав основных продуктов горения в пламени метана, стабилизированного на плоской горелке при атмосферном давлении. Измерены интенсивности пиков масс, соответствующих реагентам (CH_4 и O_2), основным продуктам горения (H_2O , CO , CO_2) и некоторым промежуточным продуктам (C_2H_4 , OH). Определены калибровочные коэффициенты для указанных соединений с использованием метода отношения сечений ионизации и уравнения материального баланса. На основе полученных результатов были определены профили молярной доли соединений.

Список литературы

1. Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003 г.

2. Физические методы исследования в химии. Лекции для студентов 3-го курса химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

3. Electron impact total cross sections of CH_x, NH_x and OH radicals vis-à-vis their parent molecules. K N Joshipura, Minaxi Vinodkumar and Umesh M Patel. 2000 г.

4. 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, 3-21.

5. https://site-285580.mozfiles.com/files/285580/lab_MS_2012.pdf

6. http://lib.sinp.msu.ru/static/tutorials/43_OMEGA3.pdf