

Измерение состава продуктов горения диацетила с помощью квадрупольного масс-спектрометра.

Соснин Егор Александрович

Физический факультет. Электромагнитный практикум. Курсовая работа.

Группа 18312, 3 семестр, 2019 год.

Научный руководитель:

Князьков Денис Анатольевич

Аннотация

Целью данной работы является изучение состава продуктов горения бедного пламени смеси диацетил/кислород/аргон методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) при атмосферном давлении. С помощью МПМС-установки на базе квадрупольного масс-спектрометра измерены интенсивности пиков масс, соответствующих реагентам, основным и некоторым промежуточным продуктам горения (кетен, угарный газ), на разной высоте над горелкой. Используя калибровочные коэффициенты, были построены профили мольной доли измеренных соединений.

Оглавление

Введение.....	4
1. Теоретическая часть.....	5
1.1 Типы пламён	5
1.2 Квадрупольный масс-спектрометр.....	6
1.3 Движение ионов в квадрупольном поле	8
2. Экспериментальная часть.....	10
2.1 Описание установки.....	10
2.2 Анализ погрешностей	13
3. Основные результаты	14
Вывод.....	19
Список литературы	21

Введение

Человечество знакомо с горением на протяжении более миллиона лет и по сей день активно использует его в своих целях. Около 90% всей энергии, используемой человечеством (электроэнергия, выработка тепла, транспортные средства и т.д.) обеспечивается именно процессами горения.

Горение представляет собой сложный физико-химический процесс, при котором протекает огромное количество последовательно-параллельных реакций. Для описания химических превращений углеводородных топлив в пламени важно изучать каждое звено данной цепочки. Диацетил (дикетон с формулой $(C_2H_3O)_2$) был выбран не случайно. Обычно диацетил не представляет интерес как добавка в топливо, однако если взглянуть на структурную формулу диацетила, то можно понять, что он, по сути является, сцепкой из двух молекул ацетила (CH_3CO). Ацетил же в пламени быстро превращается в кетен (CH_2CO), который является одним из важнейших промежуточных соединений при горении углеводородов. Исследование кинетики превращений кетена в пламёнах является важной задачей в разработке детальных кинетических механизмов горения углеводородных топлив. Так как кетен является ядовитым газом, проводить эксперименты с ним напрямую не представляется возможным, поэтому для этой цели используется диацетил, как химический источник кетена в пламени.

Цели данной работы:

1. Изучение принципа работы квадрупольного масс-спектрометра, а также знакомство с методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.
2. Определение состава продуктов горения диацетила методом МПМС.
3. Определение максимальной мольной доли и области образования/расхода кетена в пламени диацетила..

1. Теоретическая часть

1.1 Типы пламён

При горении горючее и окислитель смешиваются и сгорают. В зависимости от момента смешения – до воспламенения или в процессе горения – пламёна разделяют на пламёна предварительно перемешанной смеси и диффузионные, соответственно. Также пламёна разделяют на ламинарные и турбулентные по типу газового потока.

Предметом исследования было ламинарное пламя предварительно перемешанной смеси. Примерами такого пламени являются плоское ламинарное пламя (Рис. 1а.) и пламя бунзеновской горелки (Рис.1б.).

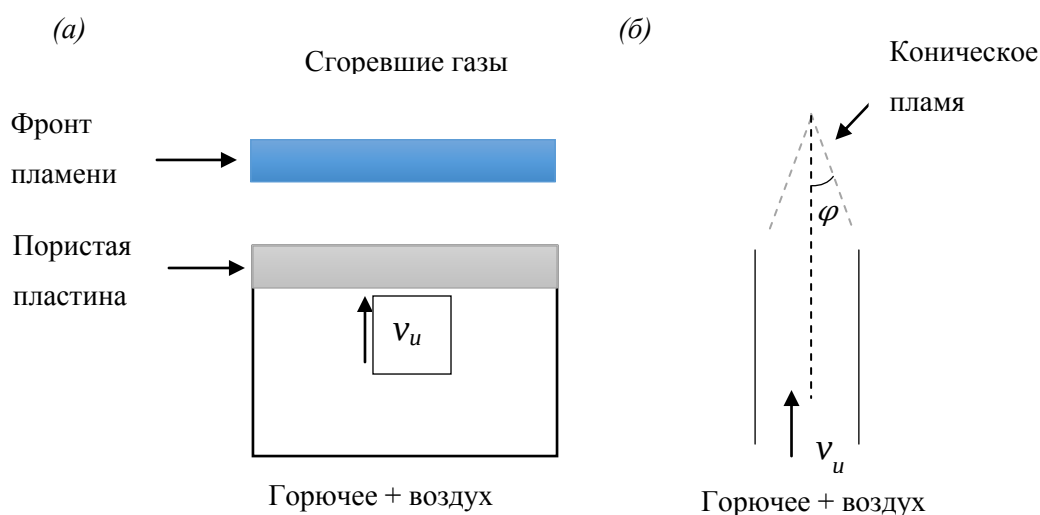


Рис. 1. Примерный вид плоского ламинарного пламени (а) и пламени бунзеновской горелки (б) предварительно перемешанной смеси.

Для классификации ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей по соотношению количества топлива и окислителя вводится параметр, который определяется по формуле:

$$\varphi = \frac{x_F / x_0}{\left(x_F / x_0 \right)_{st}}, \quad (1.1)$$

где x_F — мольная доля топлива, x_0 — мольная доля окислителя, $(x_F, x_0)_{st}$ — мольная доля топлива и окислителя в стехиометрической смеси. По значению коэффициента φ , рассчитанного по формуле (1.1) пламена можно разделить на три группы:

- 1) $\varphi > 1$ — горение богатой смеси,
- 2) $\varphi = 1$ — горение стехиометрической смеси,
- 3) $\varphi < 1$ — горение бедной смеси.

Преимуществом горения предварительно перемешанной смеси является то, что таким процессом легче управлять. Предварительно перемешанная смесь обеспечивает большую полноту сгорания топлива с меньшим количеством вредных выбросов. Но на практике такие пламена не используются, так как хранение предварительно смешанных смесей может привести к неконтролируемому взрыву.[1, стр. 8-13]

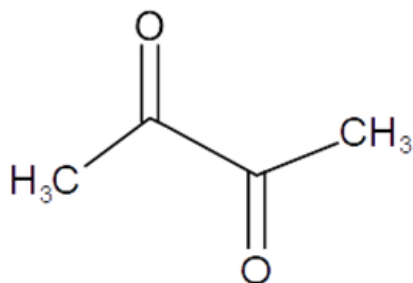


Рис. 2. Структурная формула диацетила.

В данной работе в качестве топлива использовался диацетил. Диацетил ($C_4H_6O_2$) — простейший представитель дикетонов. Имеет желто-зеленый цвет, сильный запах сливочного масла или творога, при этом

практически не имеет вкуса, растворим в воде. (Молярная масса — 86,01 г/моль, температура кипения — 88-89 °С, плотность — 0,98 г/см³). Структурная формула диацетила представлена на Рис. 1.

1.2 Квадрупольный масс-спектрометр

Для определения химического состава пламени в данной работе использовался квадрупольный масс-спектрометр МС-7302. Любой масс-спектрометр состоит из трех основных частей:

Ионизатор – в зависимости от назначения, масс-спектрометр может использовать различные виды ионизации. В нашем случае он представляет собой вольфрамовую нить накала и ионную оптику. За счет термоэлектронной эмиссии вокруг нити накала образуется электронное облако. Под действием электрического поля оно направляется в ионную оптику, где фокусируется и ионизует молекулярный пучок.

Масс-анализатор – часть масс-спектрометра, которая обеспечивает разделение ионов с различным соотношением массы к заряду.

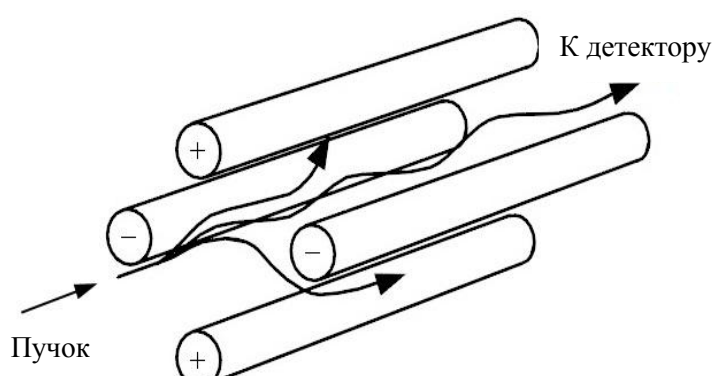


Рис. 3. Масс-анализатор квадрупольного масс-спектрометра.

На Рис.6 представлен квадрупольный масс-анализатор. Он состоит из четырех стержней круглого или гиперболического сечения. Стержни подключены к источнику переменного напряжения,

так что противоположные стержни имеют равное по величине и знаку напряжения, а на соседних стержнях напряжение совпадает по величине, но различаются по знаку. Принцип работы масс-анализатора прост: в пространство между стержнями под небольшим напряжением направляются ионы, которые под действием электростатического поля квадруполь начинают ускоряться и колебаться. Так как частота колебаний ионов зависит от их массы и заряда, то через масс-анализатор пролетают лишь те частицы, собственная частота которых совпадает с частотой поля масс-анализатора.

Детектор ионов – часть масс-спектрометра, где происходит непосредственная регистрация полезного сигнала. На использованной МПМС – установке использовался вторичный электронный умножитель (ВЭУ). Он представляет собой трубку в форме улитки. Попадая внутрь ион

выбивает из стенок трубки электроны, которые за счет вторичной электронной эмиссии образуют электронную лавину, тем самым на выходе получается ощутимый сигнал, который можно измерить.

1.3 Движение ионов в квадрупольном поле

Уравнение потенциала квадрупольного поля представляется в виде

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{r_0^2} (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2), \quad (1.2)$$

где Φ_0 – приложенный электрический потенциал, λ, γ, σ – коэффициенты при координатах, r_0^2 – константа, которая определяется констуркцией устройства.

Приложенный потенциал является комбинацией радиочастотного $V \cos \Omega t$ и постоянного U потенциалов. Таким образом,

$$\Phi_0 = U - V \cos \Omega t, \quad (1.3)$$

где Ω – частота приложенного радиочастотного поля.

Уравнение (1.2) должно удовлетворять уравнению Лапласа. Подстановка выражения для квадрупольного потенциала (1.2) в уравнение Лапласа приводит к следующим выражениям:

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

аналогично получаем

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = 2\sigma \frac{\Phi_0}{r_0^2} \text{ и } \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 2\gamma \frac{\Phi_0}{r_0^2}$$

Таким образом,

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

откуда

$$\lambda + \sigma + \gamma = 0, \quad \Phi_0 = 0$$

Теперь найдем уравнение движения заряженной частицы в квадрупольном поле. Подставляя (1.3) в (1.2) и дифференцируя по x , получаем

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

Таким образом,

$$F_x = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{2e\lambda x}{r_0^2} (U - V \cos \Omega t). \quad (1.4)$$

Соответствующие уравнения движения:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2e\lambda x}{mr_0^2} (U - V \cos \Omega t) = 0. \quad (1.5a)$$

Аналогично, для оставшихся координат уравнения движения:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2e\lambda x}{mr_0^2} (U - V \cos \Omega t) = 0, \quad (1.5б)$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{2e\lambda z}{mr_0^2} (U - V \cos \Omega t) = 0. \quad (1.5в)$$

Дифференциальные уравнения вида (1.5а, 1.5б или 1.5в) называются уравнениями Матвея.

Введем параметры

$$a_x = \frac{8\lambda e U}{mr_0^2 \Omega^2}, \quad q_x = \frac{4\lambda e V}{mr_0^2 \Omega^2} \quad \text{и} \quad x = \frac{Vt}{2},$$

Подставляя в уравнение (1.4), получим

$$m \frac{\Omega^2}{4} \frac{d^2 x}{d\xi^2} = -\frac{2e\lambda x U}{r_0^2} + \frac{2\lambda e x V \cos 2\xi}{r_0^2}. \quad (1.6)$$

тогда уравнение (1.6) перепишем в виде

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + (a_x - 2q_x \cos 2\xi)x = 0. \quad (1.7)$$

Уравнение (7) соответствует каноничной записи уравнения Матъё. Для произвольного направления u , где u представляет x , y или z ,

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0, \quad (1.8)$$

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

Уравнение Матъё не имеет аналитического решения, однако можно определить условия, при которых ион остается внутри устройства или покидает его пределы. Стабильность решений уравнения Матъё зависит от параметров a_u и q_u . [2, стр. 12-15]

2. Экспериментальная часть

2.1 Описание установки

Пламя было стабилизировано на плоской горелке (Рис. 4.) при атмосферном давлении. Подача аргона и кислорода регулировалась контроллерами массового расхода. Жидкое топливо подавалось в испаритель из шприца, поршень которого толкался шаговым двигателем с заданной частотой, соответствующей необходимому расходу. Испарительная камера из пирекса была заполнена металлическими шариками и была нагрета до 75⁰С. Испаритель соединен с горелкой, представляющей собой медный цилиндрический корпус с перфорированным латунным диском сверху. Горелка снабжена водяным охлаждением и поддерживалась при температуре 90⁰С, чтобы избежать образования конденсата на внутренней поверхности и стабилизировать пламя. Пары диацетила смешивались с аргоном и

кислородом и поступали в горелку в виде топливной смеси с коэффициентом избытка горючего $\varphi = 0.5$ (Таблица 1).

	Диацетил	Кислород	Аргон
Объемный расход (см ³ /с)	1,1	9,9	9
Мольная доля	0,055	0,495	0,45

Таблица 1. Расход и мольные доли диацетила, кислорода и аргона.

Газовая проба отбирается из пламени через пробоотборный зонд (Рис. 4.). Зонд представляет собой кварцевый конус с отверстием в вершине (диаметр 80 микрон), внутренний угол раствора 40^0 . Газ, проходя через зонд, формируется в молекулярный пучок и поступает в первую камеру МПМС-установки (Рис.5). При этом происходит «замораживание» химических реакций, что позволяет избежать дальнейшего взаимодействия молекул в пробе. Далее пучок проходит через скиммер, который отбирает центральную часть сформированного пучка. Отобранная проба попадает во вторую вакуумную камеру с давлением 3×10^{-5} Торр, в которой находится модулятор. Модулятор представляет собой вращающийся диск с отверстиями, который либо пропускает пучок, либо прерывает. Это нужно для того, чтобы разделить полезный сигнал и шум, возникающий из-за остаточного газа в вакуумной камере. В момент прерывания пучка масс-спектрометр измеряет только шумовой сигнал, во время пропускания – полезный сигнал вместе с шумом. При обработке сигналов шумовой сигнал вычитается из сигнала «шум+полезный сигнал», и на выходе остается только полезный сигнал.

Непосредственное измерение сигналов происходит в третьей камере, куда молекулярный пучок попадает через коллиматор. Давление в третьей камере поддерживается на уровне 10^{-7} Торр. Сначала проба попадает в модифицированный ионный источник, состоящий из катода накала с системой компенсации падения напряжения и ионной оптики для

фокусировки ионизирующих электронов. Рабочий диапазон источника находится в пределах от 8 до 20 эВ, что соответствует режиму мягкой ионизации. Получившиеся ионы попадают в квадрупольный масс-анализатор, описанный выше. Ионы, прошедшие масс-анализатор, попадают во вторичный электронный умножитель (ВЭУ – 6) и регистрируются в виде сигнала масс-спектрометра. Сигнал масс-спектрометра считывается системой сбора данных, выводятся на экран компьютера и записываются в файл.

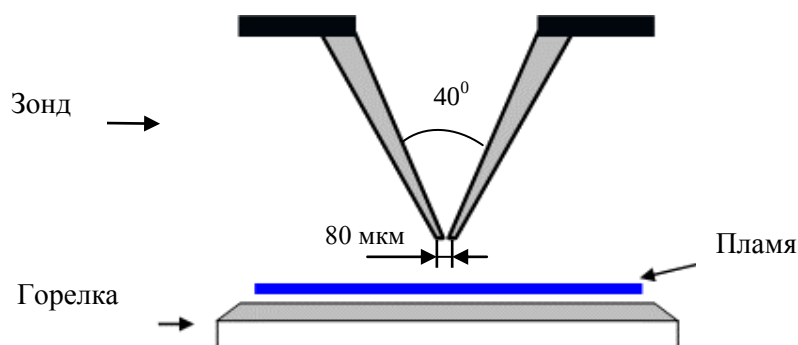


Рис. 4. Горелка и зонд в увеличенном виде.

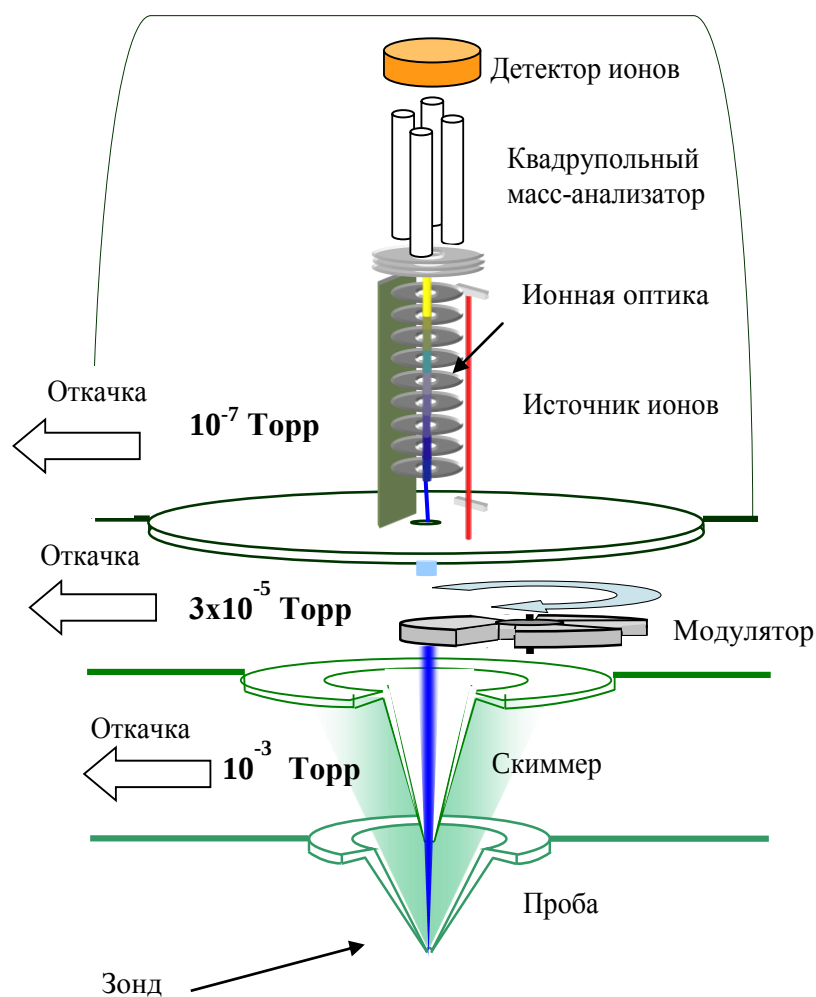


Рис. 5. Общая схема молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки.

2.2 Анализ погрешностей

Погрешность измерений складывалась из следующих основных факторов: погрешности измеренной интенсивности сигнала масс-спектрометра, погрешности определения калибровочных коэффициентов, точности выставления и подачи топливной смеси, которая зависит от точности задания частоты шагового двигателя, толкающего шприц с топливом, и погрешности выставления потоков аргона и кислорода. Точно определить погрешность калибровочных коэффициентов в данной работе не представлялось возможным, так как для этого нужно провести большую

серию экспериментов. Поэтому были взяты уже рассчитанные в лаборатории калибровочные коэффициенты. Для реагентов и конечных продуктов горения (H_2O , CO_2 , O_2) погрешность составляет 15%, для CO – 30%, для промежуточных соединений ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, CH_2CO) – 50%.

3. Основные результаты

В данной работе были получены профили зависимости значения интенсивности различных соединений в зависимости от расстояния над горелкой, которое варьировалось в диапазоне от 0,1 до 4 мм.

В общем виде интенсивность сигнала массового пика (I) выражается формулой:

$$I\left(\frac{m_i}{z}\right) = X(m_i) \cdot S(m_i, E_i) \cdot D(m_i) \cdot F(p, T), \quad (7.1)$$

где $X(m_i)$ – мольная доля вещества, $S(m_i, E_i)$ – калибровочный коэффициент для данного вещества при заданной энергии ионизации E_i , $F(p, T)$ – эмпирическая функция, которая устанавливает зависимость плотности молекулярного пучка в области ионизации от давления пламени p и локальной температуры T , $D(m_i)$ – коэффициент, который характеризует зависимость чувствительности МПМС-установки от массы детектируемых ионов, обусловленную тем, что центральная часть молекулярного пучка может быть обогащена более тяжелыми частицами за счет бародиффузии.

Записав уравнение (7.1) для двух соединений (i и j) и поделив одно выражение на другое получим:

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{X_i}{X_j} \cdot \frac{S_i}{S_j}, \quad (7.2)$$

$F(p, T)$ является приборной функцией, она определяется геометрией (зонда, скиммера) и газодинамическими характеристиками системы пробоотбора, поэтому данный коэффициент мы полагаем одинаковым для всех веществ.

$D(m_i)$ полагаем примерно одинаковым для всех частиц, так как масса всех исследуемых веществ отличается незначительно и находится в диапазоне 28-44 г/моль.

Аргон является инертным газом, поэтому он не вступает в реакции горения, и его концентрация остается практически неизменной, что видно из Рис.6, который показывает зависимость интенсивности аргона от высоты над горелкой.

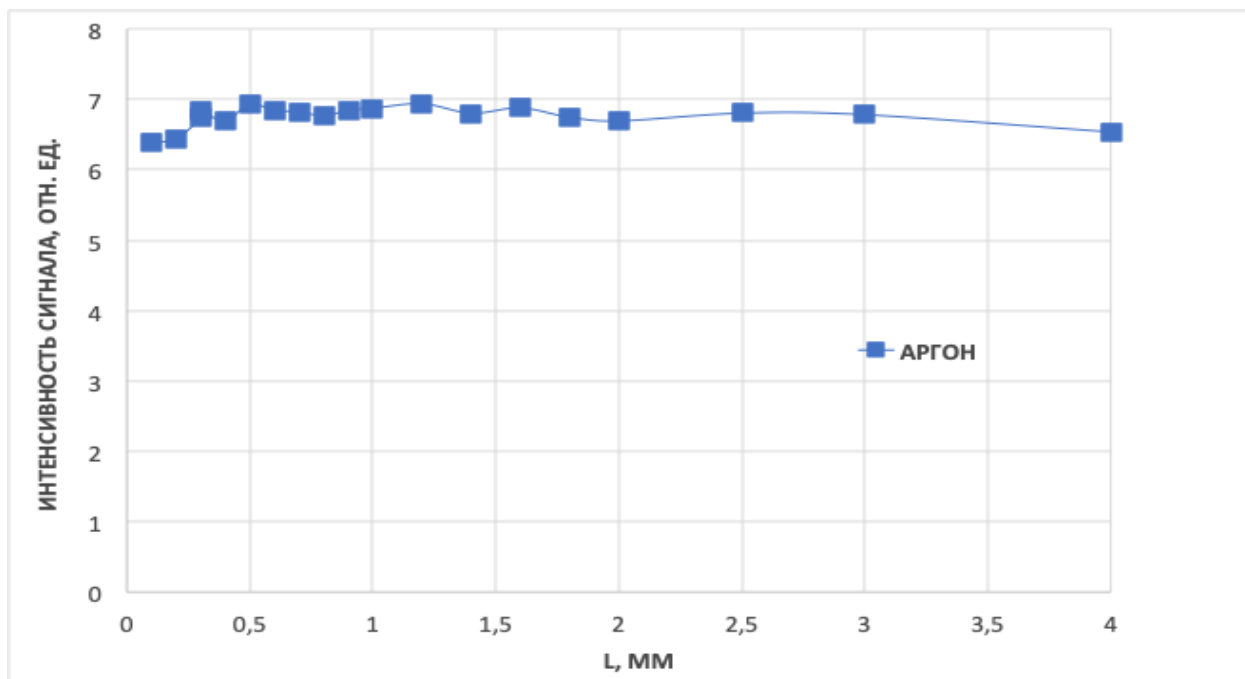


Рис. 6. Профиль интенсивности сигнала аргона.

Пронормировав сигнал от i -го вещества на аргон (с учётом выражения 7.2) и поделив на соответствующий калибровочный коэффициент, можно определить мольную долю данного соединения:

$$\frac{I_i}{I_{Ar}} \cdot \frac{X_{Ar}}{S_i} = X_i(E_j) \quad (7.3)$$

При обработке данных, нормировка на аргон позволяет нивелировать возможные флуктуации сигнала, связанные с нестабильностью пламени или скачками напряжения. Калибровочные коэффициенты для всех соединений также определялись с учётом нормировки.

В результате эксперимента были определены профили мольной доли реагентов (диацетил, O_2), основных стабильных продуктов (H_2O , CO_2) и нескольких промежуточных соединений в зависимости от высоты над горелкой (L , мм). Полный список измеренных веществ приведен в Таблице 2:

m/z	Формулы	Название вещества	Потенциал ионизации, эВ	Энергия ионизирующих электронов, эВ	Погрешность
18	H_2O	вода	12.65 ± 0.05	15.4	$\pm 15\%$
28	CO	угарный газ	14.0142 ± 0.0003	14.35	$\pm 30\%$
32	O_2	кислород	12.0697 ± 0.0002	14.35	$\pm 15\%$
40	Ar	аргон	15.763	16.2	$\pm 1-2\%$
42	CH_2CO	кетен	9.6191 ± 0.0004	12.3	$\pm 50\%$
43	C_2H_3O	ацетил	7.0	12.3	$\pm 50\%$
44	CO_2	углекислый газ	13.778 ± 0.002	15.4	$\pm 15\%$

Таблица 2.Список соединений, измеренных в данной работе

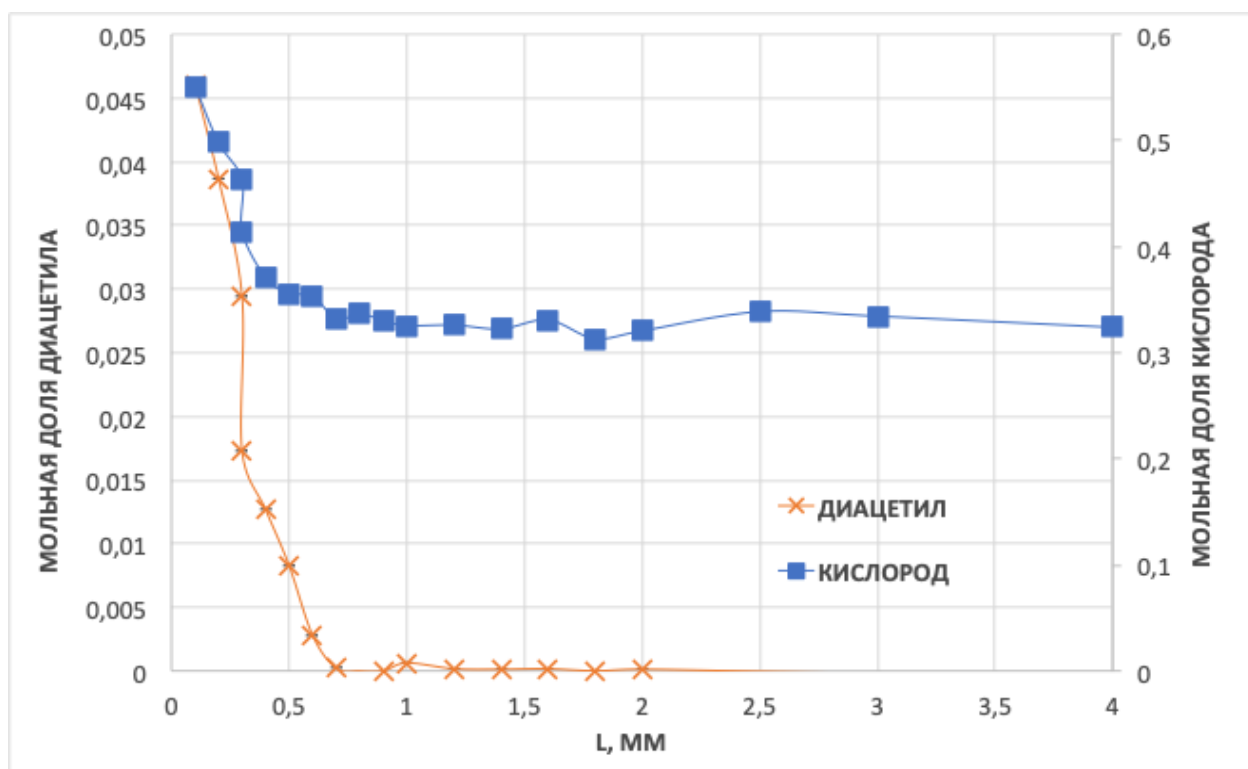


Рис. 7.Профили мольной доли диацетила и кислорода.

Из Рис. 7 видно, что, мольная доля топлива и кислорода уменьшалась в процессе горения. Основные реакции окисления диацетил шли в зоне 0.1 – 0.5 мм. При этом топливо полностью израсходовалось до нуля, а мольная доля кислорода упала до фиксированного значения отличного от нуля, что соответствует избытку окислителя в исходной смеси.

Основными продуктами окисления топлива являются вода и углекислый газ, профили мольной доли которых приведены на Рис. 8. В основной зоне горения мольные доли воды и углекислого газа возрастали, после чего их мольная доля не менялась и оставалась на постоянном значении, соответствующая околоравновесной концентрации.

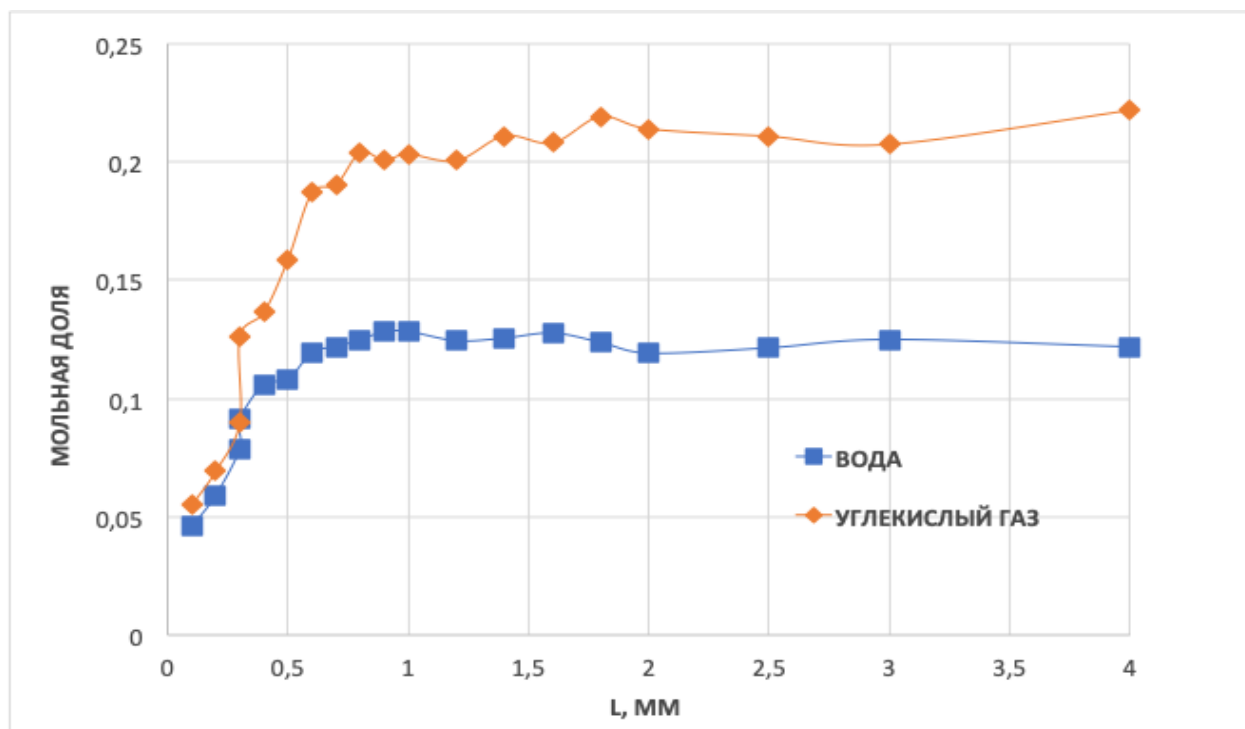


Рис. 8. Профили мольной доли воды и углекислого газа.

На Рис. 9 представлена мольная доля угарного газа. Так у нас было пламя бедной смеси, то все топливо окислялось до CO_2 , и мольная доля CO была мала по сравнению с CO_2 . Максимальная мольная доля угарного газа находится на 0.4 мм от горелки.

Одной из задач было получить профиль мольной доли кетена, который приведен на Рис. 10. В результате эксперимента было определено, что максимальная мольная доля кетена составила $2,5 \cdot 10^{-4}$, которая достигается на расстоянии 0,5–0,6 мм от горелки.

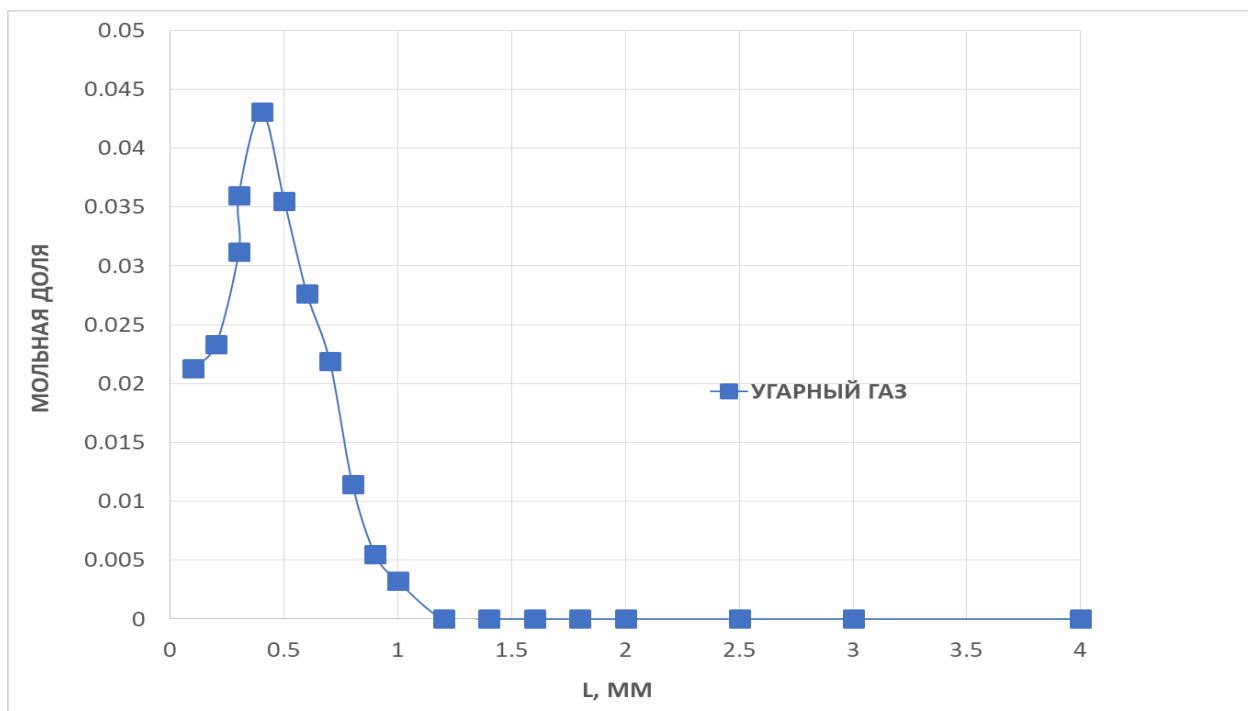


Рис. 9. Профиль мольной доли угарного газа.

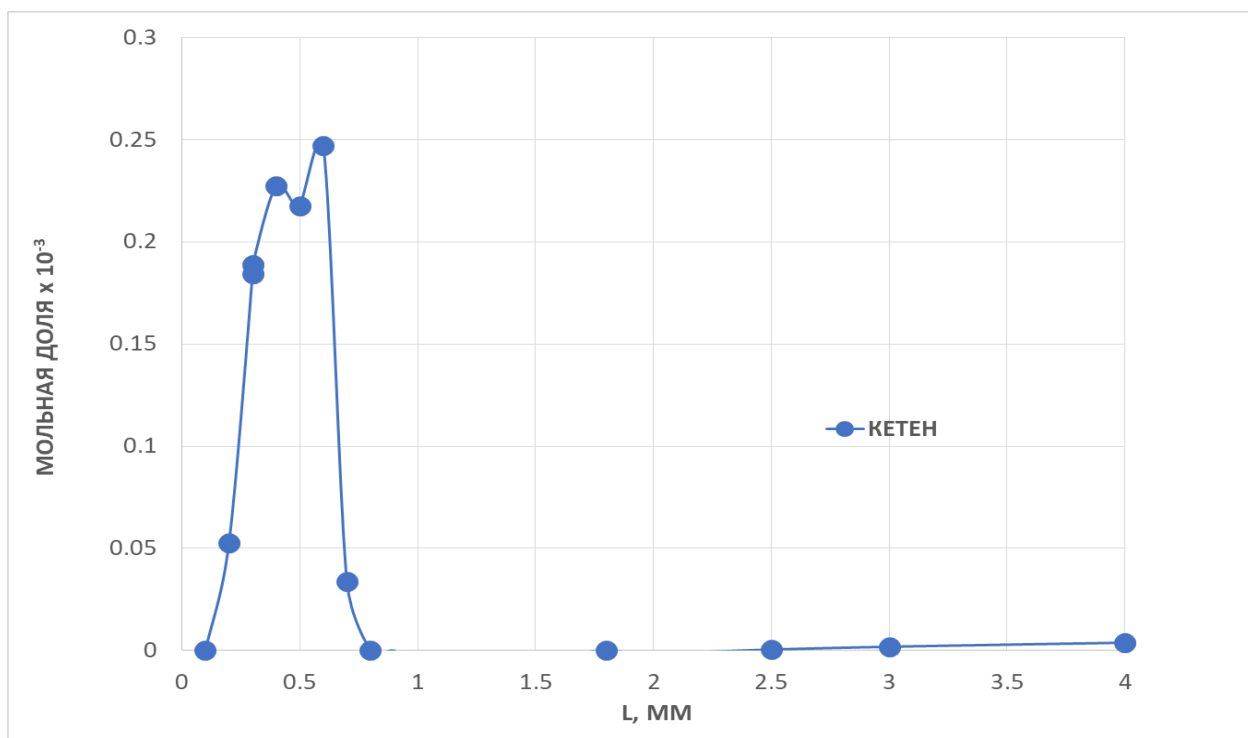


Рис. 10. Профиль мольной доли кетена.

Также была проведена проверка правильности расчета результатов. По закону сохранения масс сумма мольных долей всех реагентов должна быть равна 1 в каждой точке измерения с учетом погрешности, что и отображено на Рис. 11. Также проверено сохранение отдельных элементов в пламени: углерода, водорода и кислорода. Для этого был посчитан материальный баланс по каждому элементу в каждой точке измерения с учетом количества соответствующих атомов в молекулах. Элементный баланс также приведен на Рис. 11.

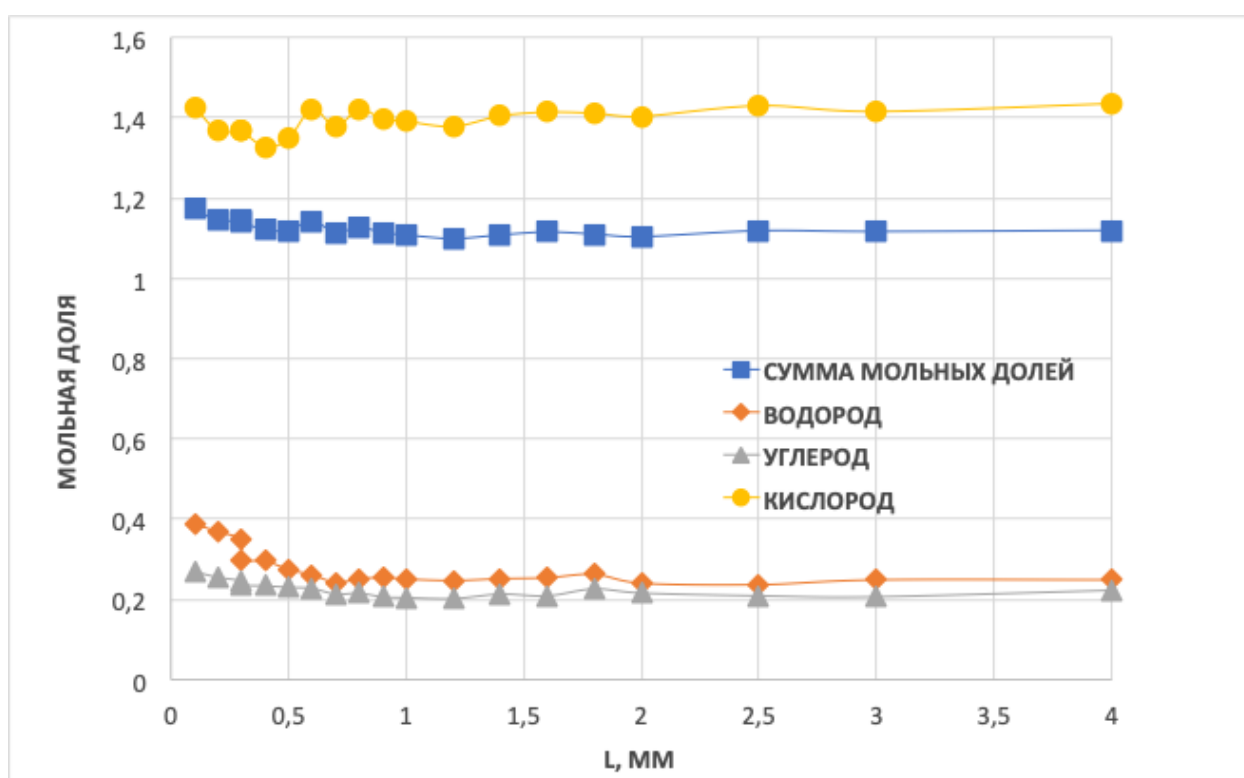


Рис. 11. Профили мольной доли кислорода, водорода, углерода и суммы мольных долей.

Вывод

При выполнении данной работы мною были изучены основы масс-спектрометрии. Подробно изучен принцип работы квадрупольного масс-спектрометра на примере молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки с мягкой ионизацией электронным ударом. При помощи данной установки была измерена химическая структура предварительно

перемешанного бедного пламени диацетила, стабилизированного на плоской горелке при атмосферном давлении. В результате было определено пространственное распределение мольной доли реагентов, основных продуктов и некоторых промежуточных соединений, включая кетен. Согласно измерениям максимальная мольная доля кетена в пламени составила $2,5 \cdot 10^{-4}$, пик профиля располагался на расстоянии 0,5 – 0,6 мм от поверхности горелки. Полученные данные будут использованы для уточнения химико-кинетических механизмов горения углеводородов и роли кетена в них.

Список литературы

1. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. – Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ: Пер. с англ. Г.Л. Агафонова. Под ред. П.А. Власова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 352с. – ISBN 5-9221-0438-1.
2. 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.
3. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218014004180?via%3Dihub>
4. <https://pubs.acs.org/action/showCitFormats?doi=10.1021%2Facs.energyfuels.9b00166>
5. <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>