

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ И ФОТОННОЙ ИОНИЗАЦИИ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Ф. Р. Вестмореланд¹, М. Е. Ло¹, Т. А. Кул², Цз. Ван², Э. Макилрой³,
К. А. Таатъес³, Н. Хансен³

¹Массачусетский университет, Амхерст, Массачусетс 01003, США, westm@ecs.umass.edu

²Корнельский университет, Итака, Нью-Йорк 14853, США

³Исследовательские лаборатории Сандиа, Ливермор, Калифорния 94551-0969, США

Молекулярно-пучковая масс-спектрометрия (МППМС), начиная с первой работы Хомана и Вагнера 1960-х годов, является одним из основных методов исследования структуры пламен, позволяющим измерять концентрации радикалов и стабильных компонентов пламен. В данной работе приведены результаты измерений структуры пламени с помощью квадрупольного масс-спектрометра высокого разрешения с ионизацией электронным ударом и времяпролетного масс-спектрометра с ионизацией вакуумным ультрафиолетом. Изомеры C_3H_2 , C_3H_4 , C_4H_3 , C_4H_4 , C_4H_5 , C_6H_6 , C_2H_4O , которые ранее не были идентифицированы по отдельности, разделены нами методом МППМС. Качественные и количественные результаты, полученные методом МППМС, привели к прогрессу в области моделирования и приложений химии пламени.

Ключевые слова: структура пламени, масс-спектрометрия, ионизация, синхротронное излучение, изомеры.

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярно-пучковая масс-спектрометрия (МППМС) весьма полезна при изучении пламен. Во-первых, она относится к спектроскопическим методам, которые позволяют обнаруживать как стабильные соединения, так и радикалы. При этом многие из них могут быть идентифицированы по молекулярной массе или по энергии ионизации. Во-вторых, отбор проб по оси плоского пламени позволяет измерять профили концентраций компонентов и использовать эти данные для тестирования моделей горения. В-третьих, можно получить общую (результатирующую) скорость реакции в каждой точке и благодаря этому определить константу скорости конкретной реакции и разработать и модифицировать весь кинетический механизм.

Для проведения моделирования наиболее предпочтительно одномерное плоское ламинар-

ное пламя. Предположим, что большая длинная труба наполнена смесью горючее/воздух. Равномерное зажигание с одного торца сформировало бы пламя, распространяющееся однородно по свежей горючей смеси по мере быстрой передачи в нее тепла и диффузии атомов водорода. Если система адиабатическая, температура продуктов сгорания достигнет значения термодинамически равновесной адиабатической температуры пламени. При этом концентрации горючего и кислорода будут уменьшаться во фронте пламени, концентрации промежуточных продуктов горения проходить через максимум, а концентрации конечных продуктов горения увеличиваться до конечного значения. Фронт пламени будет распространяться со скоростью, которая зависит от вида топлива, состава смеси, давления и ее температуры.

Практическим приближением этого идеала является пламя, стабилизированное на плоской горелке. Исходная смесь подается через просверленные в пластине горелки отверстия или через спеченный пористый металл горелки. Смесь поджигается, и пламя распространяется по потоку свежей смеси до тех пор, по-

Ph. R. Westmoreland¹, M. E. Law¹, T. A. Cool², Juan Wang², A. McIlroy³, C. A. Taatjes³, N. Hansen³.

¹University of Massachusetts Amherst, Department of Chemical Engineering, Amherst, MA 01003, USA.

²Cornell University, School of Applied and Engineering Physics, Ithaca, NY 14853, USA.

³Sandia National Laboratories, Combustion Research Facility, Livermore, CA 94551-0969, USA.

ка не останавливается горелкой, и остается в стационарном состоянии, пока скорость потока горючей смеси и давление не меняются. Однообразие распределения скорости потока по радиусу и охлаждение горелки обеспечивают малое значение радиального температурного градиента вблизи поверхности горелки. Благодаря низким давлениям ($20 \div 75$ Торр) и обратной зависимости ширины фронта пламени от давления, пламя можно зондировать.

В течение многих лет состав плоских пламен изучался с использованием молекулярно-пучкового отбора и квадрупольной масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом. Однако разделение изомеров углеводородов, как было показано, часто является задачей трудноосуществимой. Измерение порогов ионизации позволяет легко идентифицировать изомер. Когда же имеется смесь изомеров, распределение ионизирующих электронов по энергиям налагает следующее требование: потенциалы ионизации изомеров должны различаться не меньше чем на 2 эВ. Это разрешение было кардинально улучшено до 0.1 эВ и менее за счет использования альтернативного способа ионизации вакуумным ультрафиолетом из источника синхротронного излучения Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли.

УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Используются две системы зондирования плоских одномерных пламен, стабилизированных на охлаждаемых пористых горелках диаметром 60.3 мм (горелка Маккенна) в ламинарном, предварительно перемешанном потоке горючего, окислителя и инертного разбавителя (аргон). Такое пламя остается стабильным до тех пор, пока не меняются расход горючей смеси и давление. Одинаковая скорость потока горючей смеси по радиусу горелки и охлаждение горелки обеспечивают малые значения градиентов вблизи поверхности горелки. Использование низких давлений $20 \div 75$ Торр увеличивает ширину пламени до величины, достаточной для его зондирования. Типичная ширина зоны реакций в таких условиях 10 мм. Профили температуры измерялись термopарами Pt/Pt-15%Rh с антикаталитическим покрытием Y_2O_3-BaO (в условиях компенсации радиационных потерь) или оптическими методами. Небольшие изменения площади сечения потока определялись в виде его отношения к

площади пламени как функции расстояния от поверхности горелки.

На установке МПМС Массачусетского университета в Амхерсте (рис. 1, а) горелка перемещается вертикально (по оси потока) и горизонтально (в радиальном направлении) относительно гибридного пробоотборника с углами $40^\circ/90^\circ$, использованного в работе [1]. Из отобранных газов с помощью скиммера формируется молекулярный пучок, который модулируется вращающимся диском с прорезями и вводится в камеру ионного источника (ионизация электронным ударом). Разброс по энергиям ионизирующих электронов составляет 0.7 эВ, что достаточно для идентификации изомеров, различающихся по порогу ионизации не менее чем на 2 эВ. Квадрупольный масс-спектрометр компании АВВ Extrel позволяет разрешать массы в трех различных диапазонах массовых пиков: $m/z = 1 \div 50$ (ультравысокое разрешение $m/\Delta m = 1000$), $1 \div 500$ и $4 \div 2000$. Положительно и отрицательно заряженные ионы измеряются в аналоговом режиме или в режиме счета ионов. К достоинствам установки можно отнести более высокую чувствительность, высокую разрешающую способность по массам, достаточную для разделения кислородсодержащих производных углеводородов, эффективные методики отображения результатов измерений и калибровки по компонентам пламени.

Ионизация вакуумным ультрафиолетом в течение некоторого времени считалась привлекательной и многообещающей альтернативой. В работе [2] для измерения концентраций C_2H_3 , CHO и CH_2O в проточном реакторе с импульсным фотолизом применялись ламповые источники с отключаемыми фильтрами. Была установлена кинетика процесса и показано, что два последних соединения являются главными продуктами реакции $C_2H_3 + O_2$. В работе [3] для изучения состава пламени использовали лазер Nd:YAG с утроенной частотой для ионизации во времяпролетном масс-спектрометре. Однако применение лампы с фильтрами не дает плавной настройки, а лазеры можно настроить только в узком временном диапазоне. Короткие высокоинтенсивные импульсы лазера являются слишком мощными и могут вызывать фотолиз и многофотонную ионизацию.

В системе с источником синхротронного излучения (рис. 1, б) немодулированный молекулярный пучок ионизируется с интен-

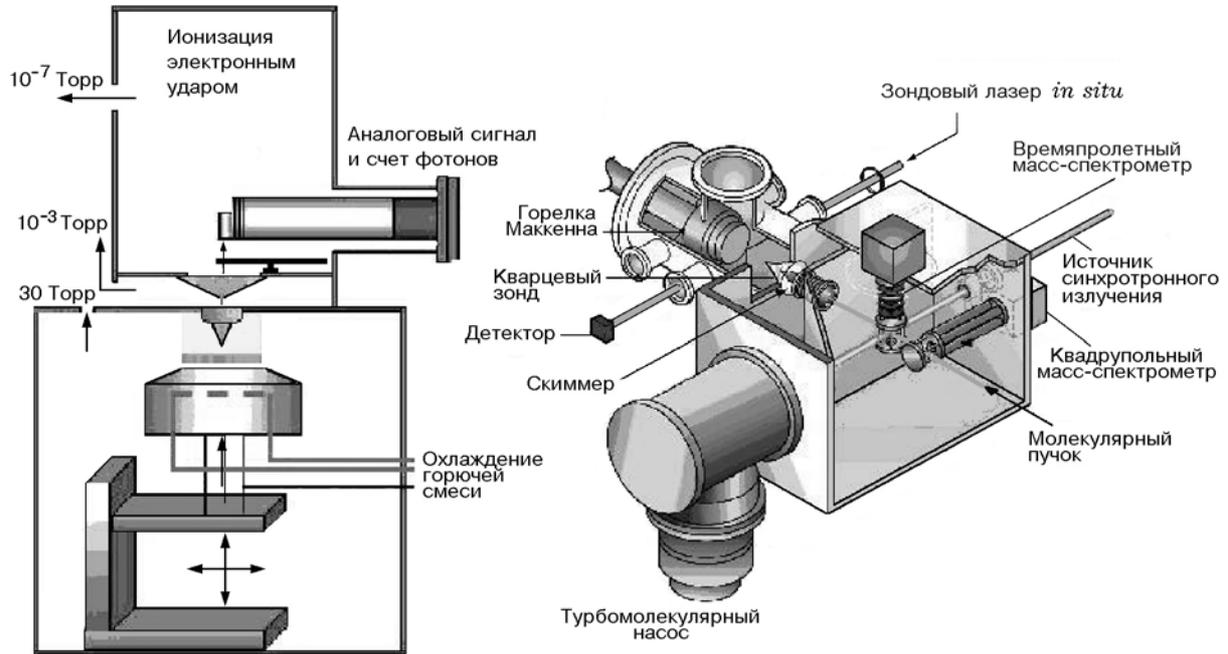


Рис. 1. Схематическое изображение молекулярно-пучковой установки отбора пробы Массачусетского университета в Амхерсте (слева) и схема источника синхротронного излучения Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (справа)

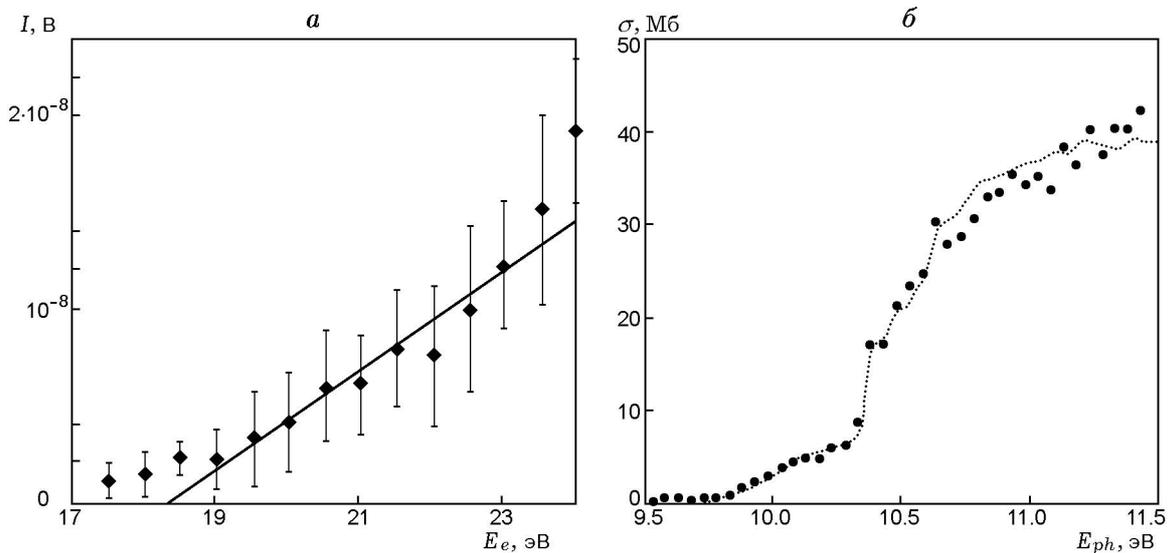


Рис. 2. Измеренные эффективности ионизации:

a — ионизация электронным ударом пика масс $m/z = 1$ (H^+) при отборе из пламени $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ стехиометрического состава; *b* — фотоионизация массы $m/z = 40$ (C_3H_4^+) при отборе из богатого ($\phi = 1.8$) пламени $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ на расстоянии 5.0 мм от горелки [7]; линии: *a* — аппроксимация методом наименьших квадратов в диапазоне энергии электронов $E_e = 19 \div 23$ эВ, *b* — аппроксимация зависимости сечения ионизации (σ , Мб; Мб = мегабарн = 10^{18} см²) индивидуальных компонентов — аллена (потенциал ионизации 9.692 эВ [6]) и пропина (потенциал ионизации 10.36 эВ [6]), вклады которых в C_3H_4 равны соответственно 0.42 ± 0.05 и 0.58 ± 0.05

сивностью 10^{14} фотон/с в диапазоне энергий $5 \div 24$ эВ со стандартным разрешением по энергии (с использованием монохроматора) $E/\Delta E = 400$. Такое разрешение при энергии 10 эВ соответствует разбросу значений энергии ± 0.025 эВ. Таким образом, разделение изомеров ограничено только их различием по сечениям фотоионизации, а не разбросом по энергии фотонов. Времяпролетный масс-спектрометр с длиной дрейфа 1.3 м разделяет ионы по массам, которые регистрируются многоканальной пластиной. Преимущества этого метода заключаются в низкой энергии фотонов для однофотонной ионизации, в широком диапазоне энергий по сравнению с перестраиваемыми лазерами и в гораздо более точной энергии фотоионизации относительно разброса по энергиям ионизирующих электронов. Данная установка подробно описана в работе [4].

Наиболее ценное преимущество установки с источником синхротронного излучения заключается в спектроскопическом разрешении фотонов, где интенсивный поток фотонов компенсирует уменьшение потока на монохроматоре. Идентификацию компонентов пламени и улучшенное разрешение иллюстрирует рис. 2. Рис. 2,а показывает эффективность ионизации компонента $m/z = 1$ (H^+). Изменение распределения тепловой энергии ионного источника с катодом, нагреваемым электронным ударом, при вариации эффективности ионизации заметно сдвигает порог ионизации. Калибровка масштаба энергий электронов по известному потенциалу ионизации H_2 выявляет сдвиг $+4.6$ эВ. Экстраполяция участка кривой прямой линией до нулевого сигнала дает возможность вычислить порог ионизации с поправкой на сдвиг, равный (13.7 ± 0.2) эВ (литературное значение потенциала ионизации атома H — 13.595 эВ). Появление осколочного иона H^+ при энергии 18.4 эВ (23 эВ по шкале без учета сдвига) заставило нас провести измерения при более низкой энергии, чтобы регистрировать H^+ только за счет ионизации атома H . В отличие от ионизации электронным ударом фотоионизация обеспечивает более чем на порядок лучшее разрешение по энергии. На рис. 2,б приведены разрешенные спектры изомеров C_3H_4 . Обсуждение будет проведено ниже.

Поскольку в измеряемые пики вносят вклад изотопные соединения с меньшими массами, такие как изотоп аргона ^{38}Ar и соеди-

нения, содержащие ^{17}O , ^{18}O и ^2H , необходимо вводить соответствующие поправки. Например, для ацетилена с молекулярной массой 26 ($^1\text{H}^{12}\text{C}^{12}\text{C}^1\text{H}$) статистический вклад массы 27 от $^1\text{H}^{13}\text{C}^{12}\text{C}^1\text{H}$ и $^2\text{H}^{12}\text{C}^{12}\text{C}^1\text{H}$ составляет примерно 2.2 % от величины сигнала массы 26. Этот вклад массы 27 необходимо вычесть, чтобы получить сигнал только от винильного радикала ($^1\text{H}^{12}\text{C}^{12}\text{C}^1\text{H}_2$). Для углеводородов C_{16} , таких как пирен, вклады частиц массой 202, 203, 204 и 205 составляют 100 : 18 : 1.5 : 0.1. Вклады таких соединений, как CN , CN_2 , CN_3 , CH_4 , а также O , OH , H_2O , должны быть вычтены по очереди, что важно для учета более тяжелых молекул. Из-за дискриминации по массам и вариации вкладов при изменении отношения C/H предпочтительно использовать калибровочные соотношения изотопов, полученные путем измерения чистых стабильных компонентов методом МПМС.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Методом МПМС можно получить такие ключевые данные, как идентификация соединений и профили их концентраций. Помимо этого, для проведения моделирования и анализа требуются измерения профиля температуры и изменения площади фронта пламени. Сначала

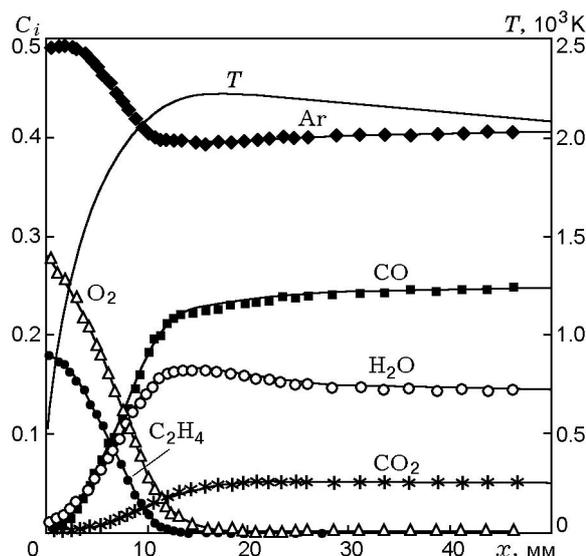


Рис. 3. Профили температуры и молярных долей основных компонентов в плоском пламени $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/50\% \text{Ar}$ ($\phi = 1.90$) при давлении 2.666 кПа, измеренные методом МПМС с ионизацией электронным ударом (установка Массачусетского университета в Амхерсте, США [5])

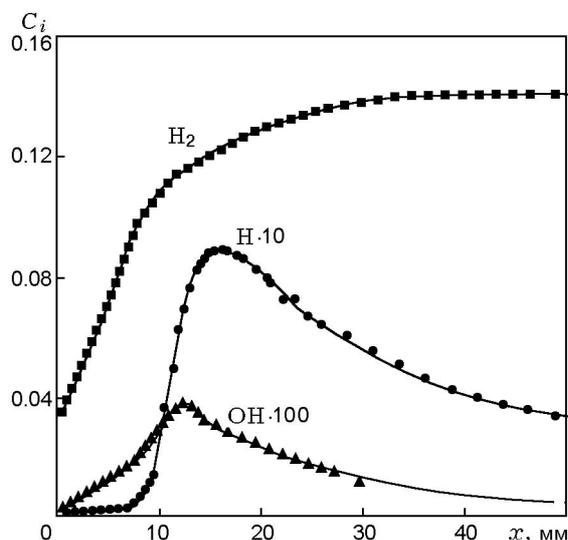


Рис. 4. Профили мольных долей H_2 , H и OH в богатом плоском пламени $C_2H_4/O_2/50\% Ar$ ($\phi = 1.90$) при давлении 2.666 кПа

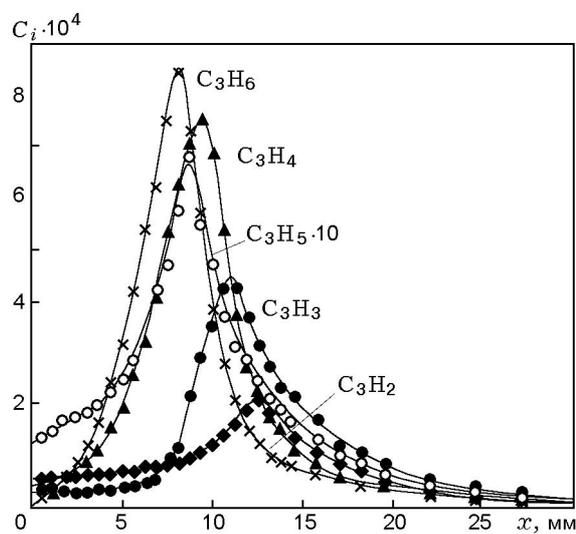


Рис. 5. Профили мольных долей молекул и радикалов C_3 в богатом плоском пламени $C_2H_4/O_2/50\% Ar$ ($\phi = 1.90$) при давлении 2.666 кПа

рассмотрим измерение профилей концентраций с помощью традиционной МПМС, а затем обратимся к специфическим возможностям и проблемам фотоионизации синхротронным излучением.

Возможность количественно измерять концентрации свободных радикалов и стабильных молекул — это характерная особенность МПМС. Соединения идентифицируют по массе и иногда по энергии ионизации. На рис. 3–5 приведены профили концентраций в богатом этиленовом пламени [5], полученные методом МПМС. Для каждого компонента были получены кривые эффективности ионизации при отборе из пламени (аналогично рис. 2), для того чтобы идентифицировать соединения по их потенциалу ионизации и выбрать оптимальную энергию ионизации, обеспечивающую максимальную интенсивность сигнала в отсутствие вкладов от осколочных ионов в измеряемые пики.

В исследуемом пламени имелся 90%-й избыток топлива относительно стехиометрии, поэтому основными компонентами были H_2 и CO . Температура пламени резко возрастала до 2200 К, а затем медленно опускалась до конечного значения. При этом мольная доля аргона в пламени изменялась: сначала падала, а затем несколько увеличивалась. Изменение происходило из-за непостоянного числа молекул в пламени, что, в свою очередь, связано с взаимо-

действием молекул. Мольные доли C_2H_4 и O_2 уменьшались начиная от самой поверхности горелки, в то время как их массовые потоки сначала были постоянными. Уменьшение мольных концентраций объясняется обратной диффузией промежуточных продуктов к поверхности, а не реакциями.

Изомеры, подобные CH_2CO ($m/z = 42$), могут быть разделены благодаря различию молекулярных масс, для этого требуется масс-спектрометр высокого разрешения. На рис. 3–5 недостаточно высокое разрешение масс-спектрометра не позволило выделить сигнал от атома O ($m/z = 16.00$) из интенсивного сигнала CH_4 ($m/z = 16.04$). Согласно данным моделирования максимальная мольная доля атома O невелика — $5 \cdot 10^{-6}$. После того как используемый масс-спектрометр был модифицирован и его разрешение по массам сильно увеличилось, сигналы от O и CH_4 были разделены на этой же установке стандартным способом.

Изомеры одинаковой массы не могут быть разделены за счет разницы потенциалов ионизации. Для некоторых соединений провести разделение по порогу ионизации несложно даже при разрешении по массам, равным единице. Например, C_2H_4 имеет потенциал ионизации 10.5138 эВ и массу 28.05, а CO — потенциал 14.014 эВ и массу 28.01. Разницы в 3.5 эВ достаточно, чтобы получить интенсивный сиг-

нал от C_2H_4 в области линейного участка кривой эффективности ионизации, где нет вклада от CO . Сигнал экстраполируется до 16.4 эВ с использованием кривой эффективности ионизации чистого C_2H_4 и вычитается из общего сигнала массы 28. Полученная разность соответствует сигналу от CO .

Точное разрешение при фотоионизации синхротронным излучением. Потенциалы ионизации изомеров C_3H_x (см. рис. 4) слишком близки для разделения их ионизацией электронным ударом. Потенциалы ионизации изомеров C_3H_4 , равные 9.67 эВ (циклопропен), 9.692 эВ (1,2-пропадиен) и 10.36 эВ (пропин), легко отличимы от аргона — 15.759 эВ [6]. Циклопропен был исключен из числа дающих основной вклад потому, что его энергия образования (ΔH_{298}^0) на 92 кДж/моль выше, чем у пропина, имеющего минимальную энергию. Энергия образования аллена выше лишь на 5.5 кДж/моль, и он должен присутствовать в некоторых случаях. Мы добавляли небольшие количества аллена в поток C_2H_4 . Как показано на рис. 2, точное разрешение ионизирующих фотонов по энергии обеспечивает очень точное разделение аллена и пропина. В работе [7] была определена концентрация разделенных изомеров и путем измерения сечений ионизации чистых веществ построены профили их концентраций. В [8] аналогично был идентифицирован C_3H_2 как триплетный пропаргилен и (или) синглетный циклопропенилиден и подтверждено, что C_3H_3 является пропаргилом.

Таким образом, в данной работе описано новое применение спектроскопически разрешенного синхротронного излучения, позволившее кардинально улучшить возможности МПМС.

Авторы выражают признательность за финансовую поддержку работы Департаменту энергии США, Офису фундаментальных энергетических исследований (гранты DE-FG02-91ER14192 (М.Е.Л., Р.Р.В.) и DE-FG02-01ER15180 (J.W., Т.А.С.)), Исследовательскому офису Армии США (контракт C-DAAD19-00-1-0099 (Т.А.С.)). Sandia (А.М., С.А.Т. и N.H.) представляет собой мультипрограмму, которая управляется корпорацией Сандиа, компанией «Локхид Мартин» Национальной адми-

нистрации по ядерной безопасности по контракту DE-AC04-94-AL85000. Источник синхротронного излучения финансировался Офисом науки, Офисом фундаментальных энергетических исследований, Отделом материаловедения Министерства энергетики США по контракту DE-AC02-05CH11231 в Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Biordi J. C., Lazzara C. P., Papp J. F.** Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames. I. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes // *Combust. Flame*. 1974. V. 23. P. 73.
2. **Slagle I. R., Park J.-Y., Heaven M. C., Gutman D.** Kinetics of polyatomic free radicals produced by laser photolysis. 3. Reaction of vinyl radicals // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106, N 16. P. 4356.
3. **McIlroy A., Hain T. D., Michelsen H. A., Cool T. A.** A laser and molecular beam mass spectrometer study of low-pressure dimethyl ether flames // *Proc. Combust. Inst.* 2000. P. 1647–1653.
4. **Cool T. A., McIlroy A., Westmoreland P. R., et al.** A Photoionization mass spectrometer for studies of flame chemistry with a synchrotron light source // *Rev. Scient. Instruments*. 2005. V. 76. P. 094102-1–094102-7.
5. **Bhargava A., Westmoreland P. R.** Measured flame structure and kinetics in a fuel-rich ethylene flame // *Combust. Flame*. 1998. V. 113. P. 333–347.
6. **Lias S. G.** Ionization energy evaluation // *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* / P. J. Linstrom, W. G. Mallard (Eds). June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
7. **Cool T. A., Nakajima K., Mostefaoui T. A., et al.** Selective detection of isomers with photoionization mass spectrometry for studies of hydrocarbon flame chemistry // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119, N 16. P. 8356–8365.
8. **Taatjes C. A., Klippenstein S. J., Hansen N., et al.** Synchrotron photoionization measurements of combustion intermediates: photoionization efficiency of C_3H_2 isomers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 806–813.

Поступила в редакцию 23/V 2006 г.