

УДК 622.02:544.173.3

Т.А. Василенко, В.А. Ступак, Е.А. Пронский

ВТОРИЧНАЯ ИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ТОЩИХ И ЖИРНЫХ УГЛЕЙ ДОНЕЦКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

Институт физики горных процессов НАН Украины

Описаны методы и результаты экспериментального исследования элементного состава методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Эксперимент выполнен на вторичном ионном масс-спектрометре с новым программным обеспечением для управления и регистрации данных. Основной акцент сделан на методику проведения послойного анализа ископаемых углей, а также изменение содержания элементов в зависимости от глубины сканирования. Представлены результаты послойного анализа и основных элементов углей марки «Т» и «Ж».

Ключевые слова: масс-спектрометрия, уголь, послойный анализ, метан, программное обеспечение, вторичные ионы, масс-спектр, интенсивность, десорбция

Введение

Состав угольного вещества и характерные масштабы структуры угля определяются степенью метаморфизма (углефикации), глубиной залегания и геофизическими факторами [1]. Особая роль в физических процессах, происходящих в угле, принадлежит метану, поэтому исследование состава угольных газов различными методами представляет собой актуальную задачу. При добыче угля, который залегает в глубинных угольных пластах, растет непредсказуемость газодинамических и динамических явлений (выбросы угля и газа, взрывы метана), физическая природа которых не до конца понятна.

Кинетика выхода метана из угля и породы непосредственным образом связана с его фазовым состоянием (свободный, адсорбированный в порах и твердом растворе). Изучение состава газа и кинетики его выхода из угольных пластов, так же как и задача прогноза загазованности шахт, становится все более актуальным по мере осложнения горно-геологических условий добычи угля, особенно на больших глубинах [2]. Увеличение глубины залегания угля связано с ростом внешнего давления, что приводит к перераспределению количества метана в самом угле и к изменениям в процессах десорбции метана [3,4]. В работе [3] показано, что метан входит внутрь угольного вещества и выделяется на его поверхности в молекулярном виде, т.е. в процессе десорбции не происходит диссоциация молекул метана, входящих в твердый раствор в угле. Связь молекул метана с угольным веществом обу-

словлена силами Ван-дер-Ваальса, а энергия удержания молекулы метана в твердом растворе не является строго определенной величиной. Она зависит от конкретной локализации молекулы: находится ли она в алифатике или в теле кристаллита. Сорбированный углем метан распределяется между твердым раствором (абсорбция) и поверхностью трещин и пор (адсорбция). Уголь обладает весьма развитой внутренней поверхностью, поэтому количество адсорбированного метана может быть сопоставимо с количеством абсорбированного. На сегодняшний день отсутствуют надежные экспериментальные данные об энергии связи молекулы метана с поверхностью угля, поэтому развитие теории десорбции газа из угля остается актуальной задачей [1,3]. Это подтверждает необходимость развития как теоретических, так и экспериментальных методов исследования кинетики выхода метана из угля и породы. Решение этих вопросов позволит создать модели фазовых состояний метана и механизма его выхода из угольных пластов.

В данной работе впервые представлены результаты экспериментальных исследований послойного анализа и распределения по глубине основных элементов в составе образцов методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Насколько нам известно, до настоящего времени подобные исследования состава углей с шахт Украины не осуществлялись, несмотря на очевидную важность таких экспериментов, проводимых в других странах. Преимущество вторичной ионной масс-спектрометрии состоит в том, что при этом точечно разрушается образец, что позволяет выполнить послойный анализ и изучить распределение по глубине элементного состава образцов и газов.

1. Эксперимент

Принцип действия МС основан на явлении вторичной ионной эмиссии. Первичный пучок ионов, инжектируемый ионным источником, бомбардирует анализируемый образец, при этом из приповерхностных слоев образца выбиваются вторичные ионы. Эти ионы собираются эмиссионным объективом, кроссовер которого находится в плоскости входной апертуры монополя, выполняющего функцию фильтра масс. Парциальная ионная компонента, выделенная в процессе анализа из интегрального ионного пучка, сепарируется по энергиям и трансформируется в ионно-электронном преобразователе в электронный пучок, который направляется на первый динод ВЭУ. Выбор параметров ионного пучка (энергия, плотность тока, тип ионов) определялся тем, чтобы обеспечить необходимую чувствительность анализа без внесения заметных искажений в изучаемый процесс. Усиленный электронный ток поступает в УПТ, в котором он преобразуется в напряжение.

Чтобы произвести послойный анализ исследуемого элемента, образец устанавливали в камере масс-спектрометра и подвергали непрерывному распылению ионами. Исследование распределения элементов в образцах и определение изотопного состава пучка вторичных ионов производили с по-

мощью масс-спектрометра типа МС7201, принципиальная схема которого представлена на рис. 1.

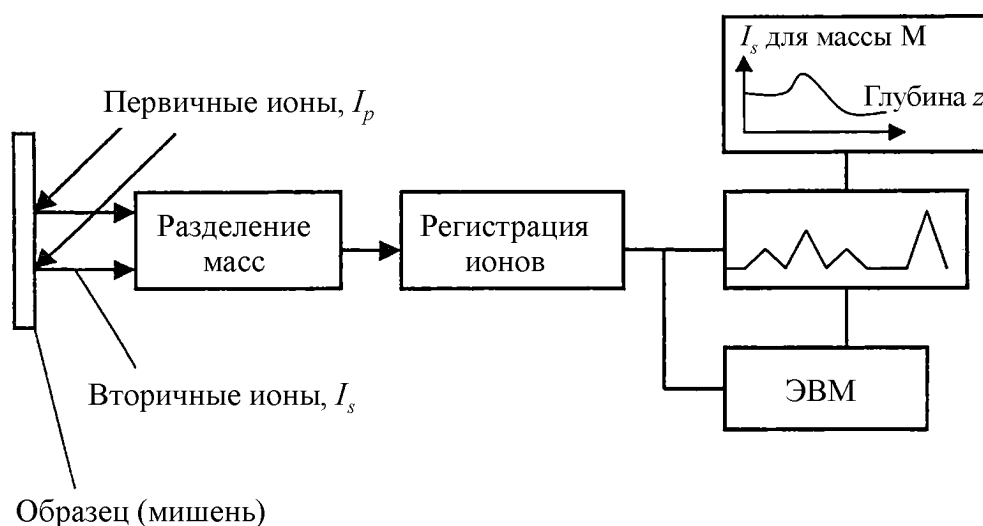


Рис. 1. Принципиальная схема метода ВИМС

Основной частью МС является анализатор, в котором производится химический и изотопный анализ исследуемого образца и предварительное усиление полученной информации. Он включает в себя монополюсный радиочастотный масс-анализатор, электронную оптику и ионные источники.

Ионный источник предназначен для получения и первичного формирования ускоренного пучка ионов рабочего газа. В приборе применен ионный источник с осцилляцией электронов в магнитном поле, ячейка Пеннинга.

Основные технические данные источника ионов:

- выходной ионный ток на образце 5–150 нА;
- ток разряда 2–4 мА;
- напряжение горения разряда 3–5кВ;

Для обеспечения чистоты эксперимента давление в камере образца довели до 10^{-3} Па.

1.1. Программное обеспечение

Создание многозадачной современной программы для управления МС-7201М и обработки масс-спектра является актуальной задачей. Такая программа позволит вести обработку экспериментальных данных в режиме реального времени, что существенно увеличит оперативность получения информации и уменьшит погрешность результатов.

Для этого был написан комплекс программ, позволяющих решить поставленную задачу управления прибором МС-7201М. Программа подает заданное количество импульсов на генератор цифровой развертки и считывает показания с цифрового вольтметра. Программное обеспечение предназначено для автоматизации развертки, регистрации и обработки масс-спектра. С помощью ПО реализованы следующие функции:

а) цифровое управление развертки масс-спектра в соответствии с заданным алгоритмом, в том числе с одновременной регистрацией интенсивности ионного пика;

б) установка шкалы масс по трем известным пикам масс-спектра и заданных масс регистрируемых пиков;

в) определение массовых чисел регистрируемых пиков, обработка масс-спектра непосредственно в процессе анализа и сохранение полученных данных для последующей обработки.

2. Результаты и их обсуждение

Имеется несколько различных подходов к составлению и описанию структурной модели макромолекулы угля. Наиболее популярной является модель предложенная Фуксом и Ван-Кревеленом [1]. В этой модели центральная ароматическая часть макромолекулы содержит от 6 до 11 конденсированных ядер, соединенных друг с другом и с расположенными вокруг гидроароматическими образованиями, которые состоят из гетероатомов и боковых заместителей. Участки разрыва связи могут быть также в местах соединения ароматических ядер с периферийными гидроароматическими группами.

Анализируя структурную модель макромолекулы угля, можно заключить, что основными компонентами углей являются атомы углерода, водорода и кислорода. Важнейшей особенностью соединений углерода является способность к образованию прочных связей атомов друг с другом. Существуют более поздние гипотезы, основанные на экспериментальных результатах, полученных методом ЯМР. Суть одной из них [12] сводится к предположению, что структура органической массы угля состоит из жесткой молекулярной сетки (макромолекулярная фаза), внутри которой находится молекулярная компонента (молекулярная фаза). Молекулярная фаза состоит из сравнительно небольших молекул с различным химическим составом и физическим состоянием. В подтверждение этого в образцах битуминозного угля методом масс-спектрометрии высокого разрешения [13] было идентифицировано более 300 молекулярных компонент, т.е. только с помощью этого метода можно определить летучую часть молекул молекулярной фазы.

С увеличением степени углефикации (фазы углеобразования) протекают реакции, приводящие к удалению кислорода и водорода из угля с образованием молекул типа CO, CO₂, CH₄, H₂O, которые входят в состав угольных газов [1]. Кроме того, там содержатся углеводороды, а также водород, сернистый газ, инертные газы. Основной и самый опасный газ в угольных пластах — это метан, который является первым членом гомологического ряда насыщенных углеводородов.

Таким образом, исходя из описания структурной модели макромолекулы угля, можно сделать вывод, что метод масс-спектрометрии имеет несрав-

ненные преимущества перед другими методами, поскольку позволяет определять элементный состав и изменение его для углей с разной степенью метаморфизма. В настоящей работе исследовались образцы углей: марки Ж и Т.

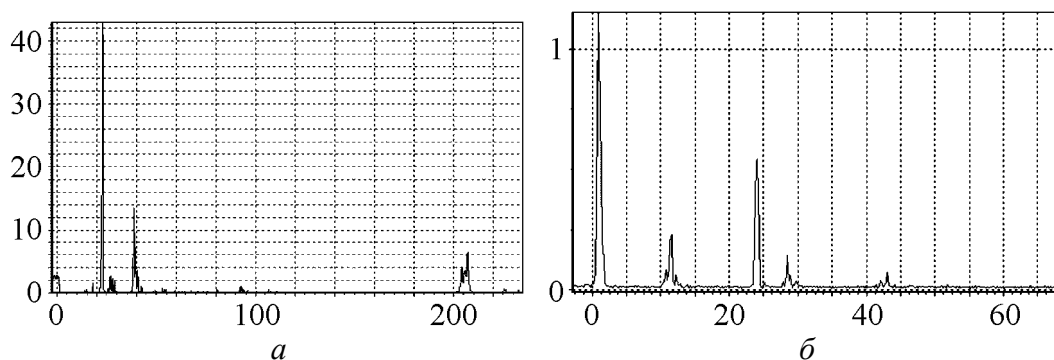


Рис. 2. Масс-спектры угольных газов образцов: *a* – марки Т, *б* – марки Ж

Уголь марки «Т»

Делали свежий скол угля марки «Т» размером 100-200 микрон и помещали под ионный пучок. Измеряли серию масс-спектров от 1 до 68 а.е. На рис. 2,*a* изображены масс-спектры угля марки «Т». В частности, отметим гораздо большее количество атомарных и молекулярных ионов в масс-спектрах и высокую их интенсивность. Это является следствием того, что уголь марки «Т» имеет зольность, меньшую по сравнению с углем марки «Ж». Данные показывают, что содержание влаги в угле марки «Т» ниже, чем в марке «Ж». Наблюдаются ионные пики с $m/z = 28$ и $m/z = 32$, которые могут соответствовать ионам CO^+ , N_2^+ и O_2^+ , интенсивность которых с ростом глубины уменьшается. Для марки «Т» интенсивность пиков, массы которых соответствуют молекулярному иону метана и его фрагментов ($m/z = 16$, $m/z = 15$, $m/z = 14$), достигают своего максимального значения с ростом времени распыления раньше, чем интенсивности этих пиков на данной глубине у угля марки «Ж». Это связано с различием структуры угольного вещества, диффузией, а также вскрытием микро- и макропор.

Уголь марки «Ж».

На рис. 2,*б* представлен масс-спектр угля марки «Ж». Средний выход летучих веществ угля марки «Ж» составляет 31%, и они имеют высокую химическую активность. В начальной стадии интенсивными являются пики с массовыми числами 12, 24, 28, что есть следствие десорбции газов (C^+ , C_2^+ , CO^+ и N_2^+) преимущественно с поверхностных слоев угольного вещества. По мере увеличения времени распыления образца картина масс-спектра изменяется. С ростом глубины максимальным по интенсивности является пик с $m/z = 18$ (H_2O^+) и $m/z = 17$ (OH^+), свидетельствующий об интенсивном обезвоживании образца. Предположительно основным продуктом по мере достижения определенной глубины является метан, о чем свидетельствуют

высокая интенсивность ионного пика CH_4^+ ($m/z = 16$) и продукты диссоциации молекулы метана: CH_3^+ ($m/z = 15$), CH_2^+ ($m/z = 14$) и CH^+ ($m/z = 13$).

Выводы

Написанное программное обеспечение позволяет получать масс-спектры с минимальной погрешностью определения массового числа зарегистрированных ионов $\pm 0,3 m/z$. Разработанные модули программного обеспечения позволяют записать масс-спектр с заданными параметрами и пересчитать их в нужную зависимость (по интервалам, времени, массам, импульсам).

Из анализа полученных результатов следует, что вскрытие микро- и макропор, а также наличие развитой механической дефектной структуры и диффузия приводят к изменению интенсивности зарегистрированных масс (12, 24, 28, 32, 16, 15, 14) по глубине.

Обнаружены отличия углей разной стадии метаморфизма как в элементном составе, так и в изменении его по времени травления. Уточнение количественных различий и распределение элементов по глубине будут продолжены в дальнейших исследованиях.

1. Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов // Киев: Наукова думка, 2010. – 423 с.
2. Алексеев А.Д., Фельдман Э.П. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. С. 48–53.
3. Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Гуменник К.В. и др. // ЖТФ. – 2007. – Т. 77. – С. 65–74.
4. Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Фельдман Э.П. и др. // Горный журн. – 2001, № 5. – С. 32–36.
5. Завилопуло А.Н., Микита М.И., Шпенник О.Б. // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – С. 44–51.
6. Szabo P., Varhegyi G., Till F., Szekely T. // Thermochemica Acta. – 1990. – Vol. 170. – P. 167–177.
7. Matuschek G., Kettrup A.A. // J. Analytical and Appl. Pyrolysis. – 1999. – Vol. 51. – P. 223–237.
8. Завилопуло А.Н., Агафонова А.С., Снегурский А.В. // ЖТФ. – 2010. – Т. 80. – С. 27–32.
9. Агафонова А.С., Сурков В.А., Завилопуло А.Н., Миронец В.А. Источник ионов (Джерело іонів–укр.) // Патент Украины № 58673, 09.08.2010.
10. Mallard G., Linstrom P.J. // NIST Standard Reference Database. – 2000. – Vol. 69. – <http://www.webbook.nist.gov>.
11. Завилопуло А.Н., Чупев Ф.Ф., Шпенник О.Б. // ЖТФ. – 2005. – Т. 75. – С. 19–24.
12. Marzec A., Jurkiewicz A., Pislewski N. // Fuel. – 1983. – Vol. 62. – P. 996–998.
13. Bodzek D., Marzec A. // Fuel. – 1981. Vol. 60. – P. 47–51.
14. Кизильштейн Л.Я. Геохимия и термохимия углей // Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 2006. – 288 с.
15. Herod A.A., Stokes B.J., Radeck D. // Fuel. – 1991. – Vol. 70. – P. 329–340.
16. Берг Л.Г. Введение в термографию // М.: Наука. 1969. – 396 с.

Т.А. Василенко, В.А. Ступак, Е.А. Пронський

ВТОРИННА ІОННА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ПІСНОГО І ЖИРНОГО ВУГІЛЛЯ ДОНЕЦЬКОГО ВУГІЛЬНОГО БАСЕЙНУ

Описано методи і результати експериментального дослідження елементного складу методом вторинної іонної мас-спектрометрії. Експеримент виконано на вторинному іонному мас-спектрометрі з новим програмним забезпеченням для управління і реєстрації даних. Основний акцент зроблено на методику проведення пошарового аналізу вкопного вугілля, а також зміну змісту елементів залежно від глибини сканування. Представлено результати пошарового аналізу і основних елементів вугілля марки «П» і «Ж».

Ключові слова: мас-спектрометрія, вугілля, пошаровий аналіз, метан, програмне забезпечення, вторинні іони, мас-спектр, інтенсивність, десорбція

T.A. Vasilenko, V.A. Stupak, E.A. Pronsky

SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY LEAN AND FAT DONETSK COAL BASIN COAL

Describes the methods and results of experimental studies of the elemental composition by the method of secondary ion mass spectrometry. The experiment was performed on secondary ion mass spectrometer with the new software for control and data logging. The main emphasis is on the methodology of layer-by-layer analysis of coals, as well as change the content of elements, depending on the depth scan. Presents the results of the layer-by-layer analysis and the basic elements of coal grade «L» and «F».

Keywords: mass spectrometry, coal, layer-by-layer analysis, methane, software, secondary ions mass spectrum, intensity, desorption