

Раздел 1. Физика угля и горных пород

УДК 622.02:544.173.3

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

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫХОДА ВОДОРОДА (H) И ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В АНТРАЦИТЕ МЕТОДОМ ВИМС

Институт физики горных процессов НАН Украины

Описаны методы и результаты экспериментального исследования элементного состава ископаемых углей методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Основной акцент сделан на изучение кинетики выхода водорода, содержание основных элементов в антраците и распределение их по глубине образца.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, уголь, ВИМС, метан, водород, глубина, вторичные ионы, обезвоживание, 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, водороду, поэтому исследование состава угольного вещества различными методами представляет актуальную задачу.

В данной работе 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 масс-спектрометрические исследования состава углей с шахт Украины не проводились, несмотря на очевидную важность таких экспериментов, проводимых в других странах.

Во вторично-ионной масс-спектрометрии используются первичные ионы, способные при попадании на поверхность твердого тела вызвать эффективное распыление вещества, что характерно для энергий (зависящих от массы иона) $1\div 100$ кэВ, хотя, как правило, используют энергии от 4 до 10 кэВ. Поведение поверхностей под ионной бомбардировкой нашло достаточно обширное освещение в литературе как в оригинальных работах [1 – 2], так и в обзорах [3, 4].

Распыление ионным пучком – процесс принципиально разрушающий. Но если требуется, чтобы поверхность оставалась практически без изменения, то анализ методом ВИМС можно проводить при очень малых скоростях

распыления образца (менее 10^{-4} монослоя в секунду). Чтобы при этом обеспечить достаточную чувствительность метода ($\sim 10^{-4}$ монослоя) необходим первичный ионный пучок диаметром ~ 1 мм с током $\sim 10^{-10}$ А. При столь низкой плотности тока первичных ионов ($\sim 10^{-5}$ мА/см²) скорость поступления на поверхность образца атомов или молекул остаточных газов может превысить скорость их распыления первичным пучком. Поэтому, измерения методом ВИМС в таких условиях следует проводить, в отличие от динамического режима, только в сверхвысоком или чистом (криогенном) вакууме.

Указанные приборные условия приемлемы не во всех случаях анализа. Например, определение профиля концентрации примесей, присутствующих в малых количествах в поверхностной пленке толщиной свыше 50 нм, удобно проводить при диаметре пучка, равном 100 мкм, и при скорости распыления, превышающей 10^{-1} атомных слоев в секунду. Еще более высокие плотности ионного тока требуются, чтобы обеспечить статистически значимые количества вторичных ионов с единицы площади поверхности, необходимые при исследовании распределения по поверхности следов элементов при помощи ионного микрозонда или масс-спектрального микроскопа. На основании сказанного можно сделать вывод о том, что невозможно обеспечить поверхностное разрешение в несколько нанометров для примеси, содержание которой равно $\sim 10^{-4}$ ат. %, при скорости распыления менее 10^{-3} атомных слоев в секунду. Это взаимно исключающие условия.

Таким образом, методом ВИМС анализ поверхности можно проводить в двух разных режимах: 1) при малой и 2) при большой плотности тока, распыляющего образец.

В режиме малой плотности распыляющего тока изменяется состояние лишь малой части поверхности, благодаря чему почти выполняется основное требование, предъявляемое к методам анализа самой поверхности. Это, так называемый, статический режим ВИМС, подробно разработанный Лоебахом (Loebach) [5] и широко представленный в обзоре Трейца (Treitz) [6].

В режиме же высоких плотностей токов и соответствующих больших скоростей распыления проводится определение профилей распределения элементов по глубине, микроанализ и определение следовых (менее 10^{-4} ат. %) количеств элементов (динамический режим ВИМС).

1. Эксперимент¹

Исследования распределения в образцах производились на установке, принципиальная схема которой изображена на рисунке 1.

Выбор параметров ионного пучка (энергия, плотность тока, тип ионов) определялся тем, чтобы обеспечить необходимую чувствительность анализа без внесения заметных искажений в изучаемый процесс.

¹ Эксперимент выполнен по трудовому соглашению №4 от 01.04.2014 г.

Чтобы произвести послойный анализ исследуемого элемента, образец устанавливали в камере масс-спектрометра и подвергали непрерывному распылению ионами, затем оставили на сутки в вакууме и продолжили изучение изменение состава образца.

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

Определение изотопного состава пучка вторичных ионов производили с помощью масс-спектрометра типа МС-7201М.

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. Выделенная в процессе анализа из интегрального ионного пучка парциальная ионная компонента сепарируется по энергиям и трансформируется в ионно-электронном преобразователе в электронный пучок, который направляется на первый диод ВЭУ. Усиленный электронный ток поступает в УПТ, в котором он преобразуется в напряжение.

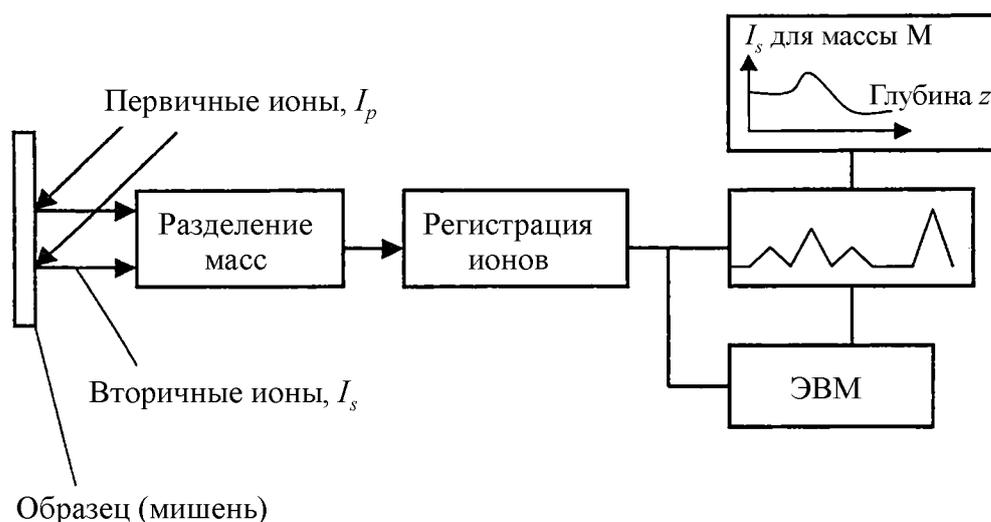


Рис. 1. Принципиальная схема метода ВИМС

Анализатор является основной частью МС, в котором производится, химический и изотопный анализ исследуемого образца и предварительное усиление полученной информации.

2. Результаты и их обсуждение

Имеется несколько различных подходов к составлению и описанию структурной модели макромолекулы угля. Наиболее популярной является модель, предложенная Фуksom 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 [8] 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 было идентифицировано в образцах битуминозного угля методом масс-спектрометрии высокого разрешения [9] 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 несравненные преимущества перед другими методами, поскольку позволяет определять элементный состав и изменение его для углей с разной степенью метаморфизма. В настоящей работе исследовались образцы антрацита.

В начальной стадии интенсивными являются пики с массовыми числами 22, 28, 32, что является следствием десорбции газов (C⁺, C₂⁺, CO⁺ и N₂⁺) преимущественно с поверхностных слоев угольного вещества.

По мере травления образца картина масс-спектра изменяется. С ростом глубины максимальным по интенсивности является пик с $m/z = 39$ (K⁺) или протонированный кластер (C₃H₃⁺), и $m/z = 40$ (Ca⁺) отображает изменение состава маточного раствора, в котором проходило углеобразование. Стоит отметить циклическое изменение интенсивностей атомарного и молекулярного водорода. При высокой интенсивности H₁ в образце практически не наблюдается наличие пиков с массовыми числами 50-90. При снижении интенсивности H₁ и росте интенсивности H₂ начинается рост интенсивностей

пиков с массовыми числами 50-90, до того момента пока интенсивность пика H_2 не упадет. Предположительно это пики, соответствующие выходу ароматических соединений, типа бензол (C_6H_6 $m/z = 78$) и алифатических соединений: ацетилен (C_2H_2^+ $m/z = 26$), C_2H или HCN ($m/z = 27$), (C_2H_5^+ $m/z = 29$), этан (C_2H_6^+ $m/z = 30$).

Высокая интенсивность ионного пика (OH^+ $m/z = 17$) и (H_2O^+ $m/z = 18$) свидетельствуют об интенсивном обезвоживании образца. Предположительно основным продуктом разложения угля в глубине образца является метан, о чем свидетельствуют продукты диссоциации молекулы метана: (CH_3^+ $m/z = 15$), (CH_2^+ $m/z = 14$) и (CH^+ $m/z = 13$).

Выводы

Обнаружены отличия в интенсивности элементов характерных групп (CH , метан) по мере травления, предположительно обнаружены пики, соответствующие выходу ароматических соединений. Уточнение количественных различий и распределение элементов по глубине будут продолжены в дальнейших исследованиях. Обнаружены закономерности в поведении атомарного и молекулярного водорода.

1. *Алексеев А.Д.* Физика угля и горных процессов / А.Д. Алексеев // Киев: Наукова думка, 2010. – 423 с.
2. *Lindhard J.* Energy Dissipations by Ions in the keV Region / J. Lindhard, M. Scharff // *Physical Review*, 1961, 124. P. 128–130.
3. *Whitlow H. J.* Mixing of Al in Si by Ne^+ ions / H. J. Whitlow, J. Keinonen, M. Hautala // *Journal of Applied Physics*, 1985, Vol. 58 (8). P. 3246–3248.
4. *McCracken G. M.* The Behaviour of Surfaces under Ion Bombardment, *Reports on Progress in Physics*, 1975, 38, № 2. 241–3278.
5. *Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел: Сборник статей 1986–1987 гг.; пер. с англ. / Составитель Е. С. Машкова. М.: Мир, 1989. 349 с.*
6. *Loebach E.* Analysis of monomolecular layers of solids by the static method of secondary ion mass spectroscopy (SIMS) *J. Radioanal. Chem.*, 1972, 12, № 1. P. 95–100.
7. *Treitz N.* Analysis of solid surface monolayers by mass and energy spectrometry methods / N. Treitz // *J. Phys. E: Science Instruments*, 1977, V. 10. P. 573–585.
8. *Marzec A., Jurkiewich A., Pislewski N.* // *Fuel*. 1983. Vol. 62. P. 996–998.
9. *Bodzek D., Marzec A.* // *Fuel*. 1981. Vol. 60. P. 47–51.

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

ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ВИХОДУ ВОДНЮ (H) ТА ОСНОВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В АНТРАЦИТІ МЕТОДОМ ВИМС

Описано методи та результати експериментального дослідження елементного складу вугільного вугілля методом вторинної іонної мас-спектрометрії. Основний акцент зроблений на вивчення кінетики виходу водню, зміст основних елементів в антрациті і розподіл їх за глибиною зразка.

Ключові слова: мас-спектрометрія, вугілля, ВИМС, метан, водень, глибина, вторинні іони, зневоднення, мас-спектр, інтенсивність, десорбція.

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

THE STUDY OF THE KINETICS OF HYDROGEN YIELD (H) AND BASIC ELEMENTS IN ANTHRACITE BY THE METHOD OF VIMS

Describes the methods and results of experimental studies of the element composition of fossil coal by the method of secondary ion mass spectrometry. The main emphasis is on the study of the kinetics of hydrogen release, the contents of the main elements in anthracite and their distribution in depth of the sample.

Keywords: mass spectrometry, coal, SIMS, methane, hydrogen, depth, secondary ions, dehydration, mass spectrum, intensity, desorption.