

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Экология и природопользование»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент к.х.н., инж.-исследователь
каф. физической химии

Жу Д.А. Жеребцов
«08» июня 2016г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.,

В.В. Авдин
«09» июля 2016г.

Применение ТГ–ДТА–МС-анализа для изучения состава продуктов гидролиза
нитрата иттрия как перспективных катализаторов для получения биоразлагаемых
материалов

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА К ВЫПУСКНОЙ
КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–241000.62.2016.894.ПЗ ВКР

Руководитель НИР

д.х.н., профессор

В.В. Авдин
«08» июня 2016г.

Автор НИР

Студент группы Хим – 444


А. Ю. Козлов
«08» июня 2016г.

Нормоконтролер (должность)

В. Р. Гофман
«9» юня 2016г.

Челябинск 2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Экология и природопользование»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой, д.х.н.
 В. В. Авдин
«08» «05» 2016г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу бакалавра
студента Козлова Андрея Юрьевича
Хим–444

1. Тема выпускной квалификационной работы (утверждена приказом ректора № 661 от 15.04.2016)
Применение ТГ–ДТА–МС-анализа для изучения состава продуктов гидролиза нитрата иттрия как перспективных катализаторов для получения биоразлагаемых материалов
2. Срок сдачи студентом законченной работы: 25.05.2016.
3. Исходные данные к работе
 - результаты преддипломной практики
 - публикации сотрудников кафедры экологии и природопользования в журналах «Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов)

Обзор литературы по вопросам:

– Термический анализ

– Масс-спектрометрия

– Гидролиз солей переходных металлов золь-гель методом

Дата выдачи задания: 08.02.2016.

Научный руководитель:









В.В. Авдин

Задание принял к исполнению:



А.Ю. Козлов

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

№ п/п	Наименование этапов дипломного проекта	Срок выполнения этапов проекта	Отметка о выполнении
1	Сбор материала	08.09.15–13.10.16	выполнено 
2	Анализ литературных данных и составление литературного обзора по проблеме	14.10.15–20.03.16	выполнено 
3	Разработка и обоснование методик исследования	02.09.15–07.09.15	выполнено 
4	Обработка результатов исследований	14.10.15–30.11.15	выполнено 
5	Оформление пояснительной записки	21.03.16–05.06.16	выполнено 
6	Получение рецензии, отзыва, подготовка доклада	25.05.16–10.06.16	выполнено 

Заведующий кафедрой _____



д.х.н. В.В. Авдин

Руководитель работы _____



д.х.н. В.В. Авдин

Студент _____



А.Ю. Козлов

РЕФЕРАТ

Козлов А.Ю. Применение ТГ–ДТА–МС-анализа для изучения состава продуктов гидролиза нитрата иттрия как перспективных катализаторов для получения биоразлагаемых материалов. – Челябинск: ЮУрГУ, 2016. 75 с., 5 табл., 25 рисунка, библиографический список – 27 наим.

Цель выпускной квалификационной работы: определить состав продуктов щелочного гидролиза нитрата иттрия, проведённого в разных условиях

Задачи работы:

Провести литературный анализ особенностей методов термического анализа (ТГ-ДТА/ДСК) и масс-спектрометрии газообразных продуктов термолиза, способов проведения гидролиза солей переходных металлов, применения оксидов иттрия и предъявляемых к ним требований.

Изучить возможность использования масс-спектрометрических методов анализа для определения состава нестехиометрических неорганических соединений по газообразным продуктам термолиза.

Провести определение состава нестехиометрических соединений, полученных в ходе щелочного гидролиза нитрата иттрия золь-гель методом.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	7
1.1 Термический анализ	7
1.2 Масс-спектрометрия.....	10
1.2.1 Принципиальное устройство масс-спектрометра	11
1.2.2 Масс-анализаторы	18
1.2.3 Детекторы ионов	46
1.2.4 Представление масс-спектров.....	47
1.2.5 Анализ по масс-спектрам	47
1.2.6 Качественный анализ	48
1.2.7 Элементный анализ	49
1.2.8 Аналитические возможности метода	49
1.2.9 Применение МС.....	49
1.2.10 Характерные особенности МС.....	49
1.2.11 Области применения МС.....	50
1.3 Гидролиз солей переходных металлов золь-гель методом	50
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	55
2.1 Приборы и оборудование.....	55
2.2 Методика приготовления растворов.....	56
2.2.1 Методика приготовления раствора нитрата иттрия	56
2.2.2 Приготовление ацетатно-аммиачного буферного раствора	56
2.2.3 Приготовление 0,05 М раствора трилона Б	57
2.2.4 Приготовление раствора аммиака	57
2.2.5 Приготовление индикатора ксиленолового оранжевого.....	57
2.3 Проведение гидролиза нитрата иттрия.....	57
2.4 Методика определения концентрации растворов иттрия.....	58
2.5 Термический анализ продуктов гидролиза	59
2.6 Аттестация масс-спектрометра	59

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	67
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	72
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	73

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Термический анализ

Термический анализ (ТА) – это группа методов анализа образца исследуемого вещества (материала), объединяющая термогравиметрию, дифференциальный термический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию и ряд других методов.

Термогравиметрия (ТГ) - метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца исследуемого вещества в зависимости от температуры или времени при нагревании в заданной среде с регулируемой скоростью.

Экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры или времени называется термогравиметрической кривой или термограммой и позволяет судить:

- О термостабильности и составе образца в начальном состоянии
- О термостабильности и составе веществ на промежуточных стадиях процесса
- О составе остатка – если он имеется.

Назначение и область применения термогравиметрического анализа.

Экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры (называемая термогравиметрической кривой или термограммой) позволяет судить о термостабильности и составе образца исследуемого вещества (материала) в начальном состоянии, о термостабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка, если таковой имеется. Этот метод является эффективным в том случае, когда образец выделяет летучие вещества в результате различных физических и химических процессов.

Этот метод является эффективным, если образец выделяет летучие вещества в результате физических и химических процессов.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) – это метод, при котором регистрируется разность температур образца исследуемого вещества в зависимости от температуры или времени.

Регистрируемым параметром служит разность их температур, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью, которая может быть представлена в виде функции температуры образца, эталона или нагревателя. Изменения температуры образца вызываются физическими переходами или химическими реакциями, связанными с изменением энтальпии.

С помощью метода ДТА можно производить количественное определение концентрации реагирующего компонента смеси или энтальпии химических и физических превращений.

Метод ДТА можно использовать для определения:

- радиационных повреждений полимерных материалов;
- количества запасенной энергии радиации; теплоты адсорбции;
- эффективности катализаторов; теплоты полимеризации и др.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – это метод, при котором регистрируется энергия, необходимая для выравнивания температур образца исследуемого вещества и вещества, принятого в качестве эталона, в зависимости от температуры или времени.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) отличается от дифференциального термического анализа (ДТА) тем, что позволяет регистрировать тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения. В этом методе образец исследуемого вещества и эталон нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживаются одинаковыми. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры. По внешнему виду кривая ДСК очень похожа на кривую ДТА, за исключением принятых единиц измерения по оси ординат. Как и в методе ДТА,

площадь пика, ограничиваемая кривой ДСК, прямо пропорциональна изменению энтальпии.

Совмещенный термический анализ (СТА) ТГ-ДСК/ДТА – одновременное применение двух или более методов анализа на одном образце. СТА сочетает в себе преимущества термогравиметрического анализа (ТГА) и высокотемпературной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

При методе СТА прибор позволяет проводить анализ изменения массы и тепловых потоков в одном эксперименте для одного и того же образца.

Одновременное измерение этих двух свойств материала повышает производительность, упрощает интерпретацию результатов.

Сочетая методы ТГА и ДСК, можно определить следующие характеристики материалов: С помощью ТГА фиксируется изменение массы образца при программируемом изменении температуры, при этом так же определяется массовый остаток вещества после термовоздействия.

С помощью ДСК определяются следующие характеристики: теплота плавления кристаллических веществ, удельная теплоемкость в широком диапазоне температур, температура стеклования полимерных материалов, степень кристалличности энтальпия реакции термостойкость и устойчивость к окислению старение материалов чистота веществ фазовые переходы, полиморфные превращения идентификация продукта по набору теплофизических характеристик.

Направления исследований:

- изучение фазовых переходов (плавление, перестройка кристаллической структуры, кипение, возгонка и испарение, реакции дегидратации, диссоциации и разложения, окисления и восстановления, разрушение кристаллической решетки и др.);
- определение теплоты адсорбции и полимеризации;
- количественное определение энтальпии химических и физических превращений.

- В качестве исследуемых веществ могут выступать:
- неорганические (глины, металлы, минералы, каменный уголь, древесина);
- органические материалы (полимеры, смолы, канифоли, жиры, масла и т.д.) [1].

1.2 Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия (далее МС) (масс-спектроскопия, масс-спектрография, масс-спектральный анализ, масс-спектрометрический анализ) – является одним из мощнейших способов качественной идентификации веществ, допускающий также и количественное определение. Можно сказать, что масс-спектрометрия — это «взвешивание» молекул, находящихся в пробе.

Метод МС – это метод исследования и анализа веществ. Он основан на ионизации атомов и молекул вещества и последующем разделении образующихся ионов в соответствии с их массовым числом m/z - отношением массы иона к его заряду - в электрическом или магнитном поле.

Первые масс-спектры были получены в Великобритании в 1910 году (Томсон) и в 1919 году (Астон). В середине 1950-х годов Вольфганг Пол разработал квадрупольный масс-анализатор. В 1985 году Коити Танака был разработан метод мягкой лазерной десорбции. Преимущество метода в том, что для анализа достаточно очень малое количество вещества, основной недостаток – метод является разрушающим, т. е. исследуется не само вещество, а продукты его превращения.

Метод МС, в принципе, не является спектроскопическим, поскольку в его основе нет взаимодействия вещества с электромагнитным излучением, но внешний вид графического распределения ионов по массовым числам (зависимость интенсивности ионного тока от отношения массы к заряду) напоминает спектр и получил название масс – спектр [2].

Задачи, решаемые МС:

- Идентификация веществ
- Химический анализ смесей
- Элементный анализ
- Изотопный анализ
- Разделение изотопов

1.2.1 Принципиальное устройство масс-спектрометра

Масс-спектрометр – это вакуумный прибор, использующий физические законы движения заряженных частиц в магнитных и электрических полях, и необходимый для получения масс-спектра.

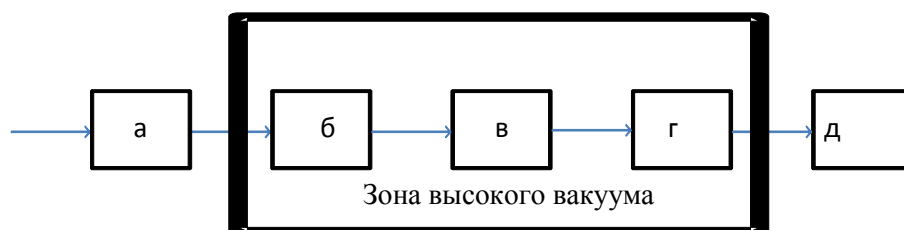


Рисунок 1.1 – Блок-схема масс-спектрометра: а) система ввода образца; б) источник ионизации с ускорителем ионов; в) масс-анализатор (устройство для разделения ионов); г) детектор; д) измерительное или регистрирующее устройство



Рисунок 1.2 – Составные части масс-спектрометра

Некоторые приборы комбинируют ввод образца и ионизацию, в других объединены анализатор массы и детектор. Однако все молекулы образца претерпевают одинаковые воздействия независимо от конфигурации прибора.

Чтобы исключить соударение ионов с другими атомами или молекулами, анализ происходит в вакууме (в ионизаторе давление 10^{-3} – 10^{-4} Па, в масс-анализаторе – 10^{-3} – 10^{-8} Па).

Принцип метода:

- 1) Пробу вводят в источник ионизации, где молекулы ионизируются;
- 2) Образующиеся положительные ионы выводятся из зоны ионизации, ускоряются электрическим полем и одновременно фокусируются в пучок. Нейтральные молекулы удаляются вакуум-насосом;
- 3) Поток ускоренных ионов попадает в масс-анализатор, где ионы разделяются по массе;
- 4) Разделенные пучки ионов попадают в детектор, где ионный ток преобразуется в электрический сигнал, который усиливается и регистрируется.

Система ввода пробы:

- Непрямой способ: пробу вводят в ионизатор в газообразном состоянии. Жидкие и твердые пробы испаряют (при ~ 500 °С) в вакуумной камере. Пары через специальное отверстие поступают в ионизатор. Количество вводимой пробы не превышает нескольких микромолей, чтобы не нарушить вакуум внутри прибора.
- Прямой способ: используется для труднолетучих проб. Образец непосредственно вводят в ионизатор через систему шлюзовых камер. В этом случае потери вещества значительно меньше, масса пробы - несколько наногамм. Анализируемое вещество поступает в масс-спектрометр в ходе хроматографического разделения.
- Прямое введение: использование прямого введения зонда/подложки (рисунок 1.3) – очень простой способ доставки образца в прибор. Образец сначала размещается на зонде, а затем вводится в

ионизационную зону масс-спектрометра, обычно через вакуумный клапан. Образец после подвергается необходимым процедурам десорбции, таким как лазерная десорбция или прямое нагревание, чтобы обеспечить испарение и ионизацию.

Таблица 1. – Способы ионизации атомов и молекул зависят от конкретной цели анализа.

Способ ионизации	Аналитическое использование
Электронный удар (электронная ионизация)	Изотопный анализ, молекулярный анализ неорганических ионов
Химическая ионизация	Анализ органических соединений
Электроспрей (электрораспыление)	Анализ крупных (до нескольких млн. дальтон) молекул
Лазерное излучение	
Бомбардировка пучком ионов	

Методы ионизации пробы:

· Газовая фаза:

- Электронная ионизация (EI);
- Химическая ионизация (CI);
- Электронный захват (ЕК);
- Ионизация в электрическом поле (FI).

· Жидкая фаза:

- Фотоионизация при атмосферном давлении (APPI);
- Электроспрей (APESI);
- Термоспрей;
- Ионизация при атмосферном давлении (AP);
- Химическая Ионизация при атмосферном давлении (APCI).

· Твердая фаза:

- Прямая лазерная десорбция – масс-спектрометрия (LDMS);
- Матрично – активированная лазерная десорбция/ионизация(MALDI);
- Масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS);
- Бомбардировка быстрыми атомами (FAB);
- Десорбция в электрическом поле (FD);
- Плазменная десорбция (PD);
- Ионизация в индуктивно – связанной плазме (ICP);
- Термоионизация или поверхностная ионизация;
- Ионизация в тлеющем разряде и искровая ионизация;
- Ионизация в процессе лазерной абляции.

В неорганической химии для анализа элементного состава применяются жёсткие методы ионизации, так как энергии связи атомов в твёрдом теле гораздо больше и значительно более жёсткие методы необходимо использовать для того, чтобы разорвать эти связи и получить ионы.

Ионизация в индуктивно связанной плазме (ICP):

- термоионизация или поверхностная ионизация
- ионизация в тлеющем разряде и искровая ионизация
- ионизация в процессе лазерной абляции

Исторически первые методы ионизации были разработаны для газовой фазы.

К сожалению, очень многие органические вещества невозможно испарить, то есть перевести в газовую фазу, без разложения, а это значит, что их нельзя ионизовать электронным ударом. К таким веществам относят почти всё, что составляет живую ткань (белки, ДНК и т. д.), физиологически активные вещества, полимеры, то есть всё то, что сегодня представляет особый интерес.

Масс-спектрометрия не стояла на месте, и последние годы были разработаны специальные методы ионизации таких органических соединений. Сегодня используются, в основном, два из них:

- ионизация при атмосферном давлении и её подвиды:

- электроспрей (ESI);
- химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI);
- фотоионизация при атмосферном давлении (APPI).
- ионизация лазерной десорбцией (MALDI).

Электронный удар – этот метод широко применяется для ионизации органических соединений:

- Пары образца бомбардируют ускоренными электронами;
- При столкновении электронов с органической молекулой вначале образуется катион-радикал $M + e \rightarrow M^+ + 2e^-$;
- затем происходит его распад (фрагментация), и образуются дочерние ионы с меньшими массами;

Формирование ионов при ионизации электронным ударом подчиняется следующему закону: $M + nH^+ \rightarrow M_nH^{n+}$

Рассмотрим пептид с ММ 10000 Да.

В результате ионизации могут образоваться ионы:

При $z = 1$ $m/z = (10000+1)/1 = 10001$

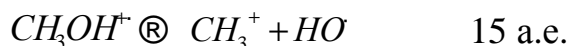
При $z = 2$ $m/z = (10000+2)/2 = 5002$

При $z = 3$ $m/z = (10000+3)/3 = 3334.3$

При $z = 4$ $m/z = (10000+4)/4 = 2501$

При $z = 5$ $m/z = (10000+5)/5 = 2001$

Масс-спектр метанола CH_3OH :



Следует заметить, что масс-спектрометр регистрирует лишь положительные ионы, отрицательные ионы, нейтральные радикалы и молекулы не регистрируются

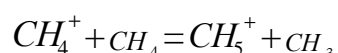
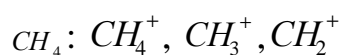
Достоинства метода:

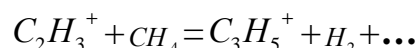
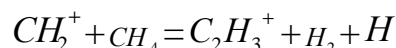
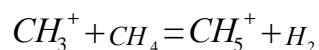
- Метод ионизации электронным ударом дает богатые фрагментами масс-спектры, которые однозначно характеризуют структуру молекулы, что удобно для идентификации веществ;
- Масс-спектрометрия электронного удара - высокочувствительный метод анализа, позволяет анализировать пикомольные количества вещества;
- Существуют "библиотеки" масс-спектров, содержащие спектры более 70000 органических соединений, по которым можно проводить их идентификацию с применением ЭВМ 18.

Недостатки метода:

- Молекулярные ионы образуются лишь у 20% органических соединений;
- Метод применим только для определения легколетучих термически стабильных соединений;
- Ионы с большими значениями m/z , дающие информацию о молекулярной массе и наличии функциональных групп обеспечивают небольшой вклад в значения полного ионного тока;
- Отрицательно заряженные ионы, имеющие большое значение в структурном анализе, образуются в очень небольшом количестве и ограниченным числом органических соединений.

Химическая ионизация – это более мягкий способ ионизации. Пары пробы смешивают с большим избытком газа-реактанта (метан, изобутан, аммиак или NO), газ-реактент ионизируют действием электронного удара. Ионизация молекул газа происходит за счет электронной ионизации с дальнейшим химическим превращением газа–ионизатора. Сталкиваясь с молекулами образца, ионизированные молекулы газа передают свой заряд в виде протона исследуемой молекуле:





Определяемые молекулы АВ ионизируются непосредственно ионами реагентного газа за счет ряда реакций, например: $CH_5^+ + AB \rightarrow AH_2^+ + CH_4$

Далее протонированная молекула образца выталкивается электрическим полем в сторону масс-анализатора.

Достоинства метода:

- Мягкий метод ионизации, молекуле образца передается около 5 эВ избыточной энергии, что препятствует процессам фрагментации и позволяет подвергать анализу нестойкие молекулы;
- Интенсивный пик молекулярного иона, что позволяет определить молекулярную массу.

Недостатки метода:

- Отсутствие фрагментации, очень простые масс-спектры, что не позволяет судить о структуре вещества и сравнить спектр с базами масс-спектральных данных ;
- Возможность провести анализ только тех соединений, которые можно перенести в газовую фазу (испарить).

Электроспрей (электрораспыление) - вещество на ионизацию поступает в полярном растворителе (вода, метанол, ацетонитрил и др.), содержащем ионы водорода и катионы щелочных металлов (натрий, калий), через металлический капилляр (распылитель), к которому приложено высокое напряжение. Продвигаясь в электрическом поле, капля раствора испаряется под действием нагретого потока инертного газа (азот) и распадается на ряд мелких положительно заряженных капель, которые попадают в масс-анализатор.

Достоинства метода:

- Метод позволяет работать с веществами, которые нельзя перевести в газовую фазу;

- Удобен для сочетания масс-спектрометра с жидкостным хроматографом;
- Возможность анализа крупных молекул (до нескольких млн Да);
- Мягкое (низкоэнергетическое) ионизационное воздействие.

Недостатки метода:

- Вещество должно быть растворимо в полярных растворителях;
- Масс-спектр малоинформативен, как правило, присутствуют лишь пики комплексов молекулярного иона с катионом (H^+ , Na^+ , K^+), многозарядных ионов таких комплексов.

1.2.2 Масс-анализаторы

Впервые использование принципа разделения масс-ионов по времени их пролета было предложено Стефенсоном. Приборы, основанные на этом принципе, были первыми динамическими масс-спектрометрами.

Под действием ускоряющего электрического поля с разностью потенциалов V ионы в этом приборе приобретают скорость:

$$v = \sqrt{2eV/m}. \quad (1.1)$$

Ускоренные ионы попадают в дрейфовое пространство, где поле отсутствует, и проходят расстояние d до коллектора. Время пролета ионами дрейфового пространства составляет:

$$t = d/v = d(m/2eV)^{1/2}. \quad (1.2)$$

Если источником ионов с помощью ускоряющего электрода, на который подается импульсное напряжение, формируется «пакет» ионов, то на коллектор они попадают с разделением по времени и массе в зависимости от скорости. Разрешение такого прибора зависит от степени моноэнергетичности ионов,

получаемых в источнике, и от времени пролета, значительно превосходящем длительность исходного импульса [8].

Время пролета определяется ускоряющим напряжением и длиной пути ионов. Длительность импульса определяется временем, необходимым для создания ионного тока заданной величины, и постоянной времени коллектора. Очевидно, что длительность импульса должна быть как можно более короткой при разумной длине трубки дрейфа.

Первые описания времяпролетных масс-спектрометров были опубликованы еще в начале 1950-х гг. Однако эти приборы либо имели очень низкое разрешение (порядка двух единиц массы для $M=20$ а. е. м.), либо требовали довольно большой длины трубки дрейфа (до 1 м). Позже были достигнуты более высокие характеристики; так, Уайли и Макларен разработали масс-спектрометр с разрешающей способностью, превышающей 100, в диапазоне масс до 300 а. е. м. при длине трубки дрейфа 0,4 м. В этой работе детально рассматриваются требования, предъявляемые к конструкциям времяпролетных масс-спектрометров. Установлено, что на разрешающую способность масс-спектрометра влияют такие факторы, как пространственное расизмерение парциальных давлений пределение образующихся ионов и их начальный разброс по тепловым скоростям.

Пространственное распределение определяет время нахождения ионов в ускоряющем поле. При использовании ионного источника с двумя отдельными ускоряющими областями, имеющими оптимальные ускоряющие потенциалы и размеры, а также при введении времени задержки между образованием ионов и приложением ускоряющего импульса удастся получить значительно более узкое распределение исходного «пакета» ионов по скоростям по сравнению с фокусировкой в первых приборах. Ионный пучок ускорялся импульсом 100В при длительности 0,1–1 мкс [8].

Регистрация и усиление ионного тока осуществлялись при помощи специально сконструированного электронного умножителя с магнитной

фокусировкой, обладающего малым временем установления. Устройство этого масс-спектрометра показано на рис. 1.3 С целью дальнейшего усовершенствования времяпролетного анализатора было предложено ввести в пространство дрейфа магнитное или электростатическое секторное поле.

Такое поле позволяет улучшить фокусировку ионов по скоростям. Авторы подсчитали, что спектрометр с радиусом траектории движения ионов 20 см может иметь разрешение, значительно превышающее 600 при условии, что разброс ионов по энергии не превышает 10 эВ.

Основным достоинством времяпролетного масс-спектрометра является высокая скорость развертки спектра; полный массспектр может быть получен всего за несколько микросекунд.

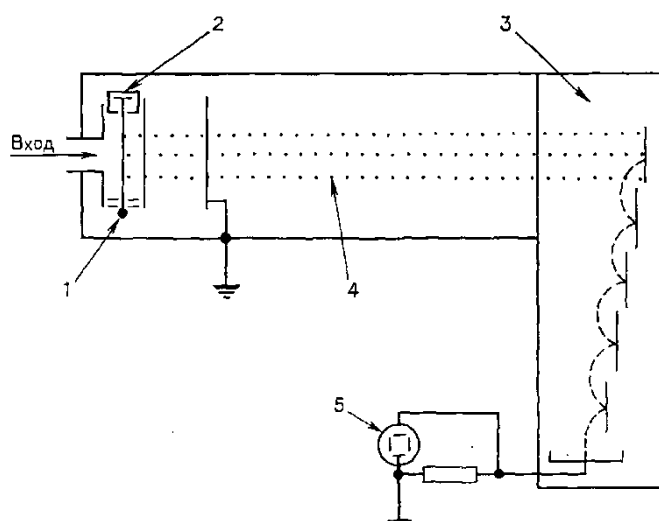


Рисунок 1.3 – Времяпролетный масс-спектрометр: 1– катод; 2–анодная ловушка; 3– вторично-электронный умножитель с магнитной фокусировкой; 4 – пучок ионов; 5 – осциллограф

Это качество прибора весьма ценно при изучении динамики систем. Кроме того, вследствие малых времен регистрации спектра отпадает необходимость стабилизации пучка электронов и остальных параметров, а также снижаются требования, предъявляемые к точности сборки устройства [8].

Однако необходимость использования электронных умножителей с высоким разрешением по времени, а также широкополосных усилителей уменьшает конкурентоспособность этих приборов по сравнению с другими спектрометрами. Поэтому времяпролетные масс-спектрометры применяются, главным образом, при необходимости быстрого сканирования спектра.

Дальнейшее развитие принцип разделения масс ионов по времени их пролета получил при использовании магнитного поля, перпендикулярного направлению движения ионов. При этом вместо прямолинейного дрейфа ионы перемещаются по круговой орбите. Ионы, обладающие одинаковым количеством движения, будут двигаться по орбитам одинакового радиуса, который определяется уравнением (1.1):

$$r = mv/eH. \quad (1.3)$$

Период вращения иона равен:

$$t = 2\pi/\omega_c = 2\pi m/eH, \quad (1.4)$$

где $H_c = VJr$ — так называемая циклотронная угловая скорость.

Таким образом, период вращения зависит от массы иона, вследствие чего происходит разделение пучка ионов по массам. Измеряя период вращения ионов с помощью специальных электронных устройств, можно получить искомый масс-спектр.

Иная схема измерения времени пролета была предложена Смитом. В его приборе ионы после первой половины кругового оборота проходят систему щелей и получают ускоряющий импульс, приобретая в результате различные орбиты. Через определенное время у системы щелей подается второй импульс, вызывающий попадание ионов на коллектор.

На первой половине оборота разделение ионов происходит как и в 180° -ном магнитном анализаторе, а последовательность подаваемых у щелей импульсов

действует как дополнительный фильтр. Описанный метод позволил достигнуть очень высокой разрешающей способности $1'$. Однако такие циклотронные масс-спектрометры («син-хрометры») не нашли широкого применения.

Для анализа остаточного газа был предложен еще один спектрометр, использующий ВЧ-поле, который обычно называется радиочастотным масс-спектрометром.

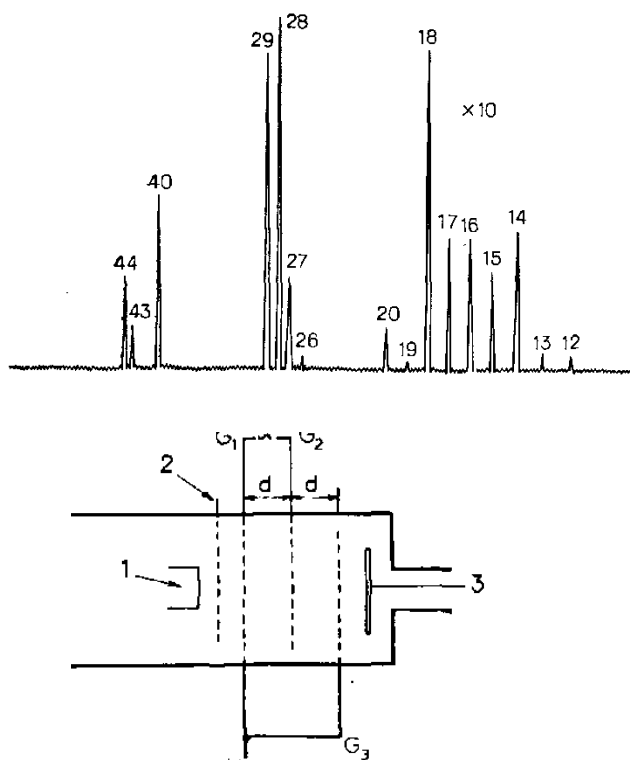


Рисунок 1.4 – Трехсеточный радиочастотный масс-спектрометр.

Схема первого спектрометра 1 – катод; 2 – анод; 3 – коллектор

Электроны, эмитированные накаленным катодом, вытягиваются к первой сетке (аноду), образуя ионы, которые затем ускоряются системой сеточных каскадов. Каждый каскад представляет собой три плоскопараллельные сетки, расположенные на равном расстоянии друг от друга. Ионы, фаза которых соответствует ВЧ-полю, получают дополнительную энергию, если время их

пролета сквозь сеточный каскад равно одному периоду колебания поля [8].
Откуда:

$$2d/v = 2d/\sqrt{2eV/m} = 1/f. \tag{1.5}$$
$$m = eV/2d^2f^2.$$

Подробное изучение прибора Беннета было выполнено Щербаковой. Исследованный масс-спектрометр содержал три трех-сеточных каскада, расположенных на некотором расстоянии друг от друга (пространство дрейфа). Развертка масс-спектра осуществлялась изменением ускоряющего напряжения либо частоты.

Известны и другие конструкции радиочастотных спектрометров, используемых для анализа остаточного газа. У большинства из них имеется один ускоряющий каскад со значительным числом сеток. Так, прибор конструкции Варальди, выпускаемый серийно, содержит 12 сеток. Эта модель имеет низкое разрешение, соответствующее 50%-ной седловине между пиками, вплоть до массы 40; общий диапазон анализируемых масс составляет 2—15 а.е.м.

Этот прибор способен регистрировать самые низкие парциальные давления вплоть до 10^{-9} Па при точности измерений $\pm 10\%$, а ионный ток, создаваемый в цепи первой ускоряющей сетки, является мерой полного давления.

Робинсон разработал радиочастотный масс-спектрометр на основе прибора Бойда, который использовался для анализа плазмы и практически не отличался от масс-спектрометра Бен-нета. В этой конструкции сетки заменены металлическими колечками диаметром 2 мм и длиной 1 мм, расположенными на расстоянии 1 мм друг от друга. На рисунке 1.5 представлены схема этого устройства, а также распределение потенциала между электродами.

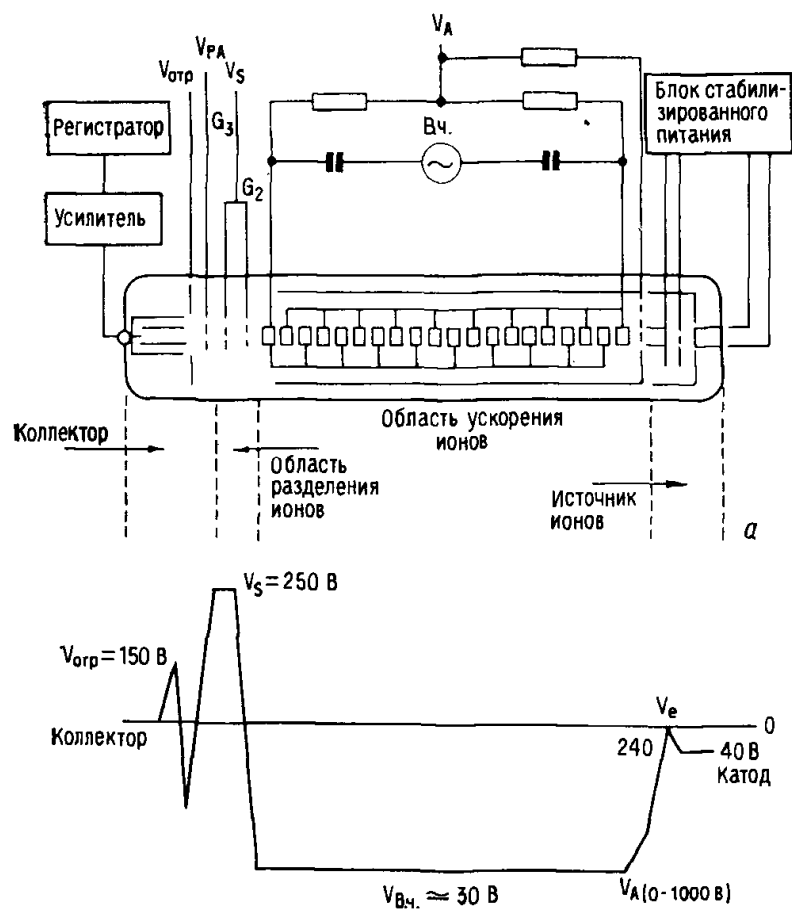


Рисунок 1.5 – Радиочастотный масс-спектрометр Робинсона:

а) конструктивная схема; б) распределение потенциала между электродами

Разделение ионов осуществляется под действием задерживающего потенциала, прикладываемого к двойной сетке 2, после чего происходит их ускорение к коллектору с помощью сетки 3. Положительный потенциал V , прикладываемый к электроду, расположенному перед коллектором, служит для отражения вторичных электронов. Изменение напряжения на этой супрессорной сетке позволяет повысить разрешающую способность радиочастотного масс-спектрометра в $\sim 1,3$ раза при неизменной чувствительности [8].

К недостаткам радиочастотного масс-спектрометра относятся его невысокие чувствительность и разрешающая способность. Однако ввиду компактности, а также отсутствия магнитного поля приборы этого типа находят широкое применение в промышленных установках, особенно для управления процессами,

требующими непрерывного контроля парциальных давлений определенных соединений.

Другой тип радиочастотного масс-спектрометра, используемый для анализа остаточных газов, разработан Третнером. В этом устройстве ионы совершают колебания в электрическом поле между двумя параллельными электродами. Частота колебаний зависит от массы иона и потенциала, прикладываемого к этим электродам.

При совпадении частоты этих колебаний с частотой ВЧ-поля ионы приобретают дополнительную энергию, преодолевают потенциальный барьер и попадают на коллектор. Сканирование осуществляется путем изменения частоты ВЧ-поля. Несмотря на то что фарвитрон обладает довольно низкой разрешающей способностью (порядка 10 а. е. м.), его часто используют для непрерывного контроля остаточного газа

Впервые идея квадрупольного спектрометра, который, по-видимому, тоже можно отнести к радиочастотным масс-спектрометрам, была высказана Паулем и Штайнведелем в 1953 г. Эта идея довольно быстро была реализована, и в настоящее время квадрупольный масс-спектрометр, по общему признанию, является наиболее универсальным анализатором остаточного газа, успешно конкурирующим с анализаторами магнитного типа.

В идеальном случае квадрупольный анализатор состоит из четырех металлических электродов в виде стержней гиперболического сечения (рис. 1.6). Ионы, ускоренные в направлении z , перемещаются в пространстве между электродами, к которым прикладываются постоянное напряжение U и переменное напряжение высокой частоты (см. рис. 1.6) [8]. Эти электроды, между которыми возникает двумерное квадрупольное поле, соединены попарно, а указанные напряжения приложены к двум общим выводам.

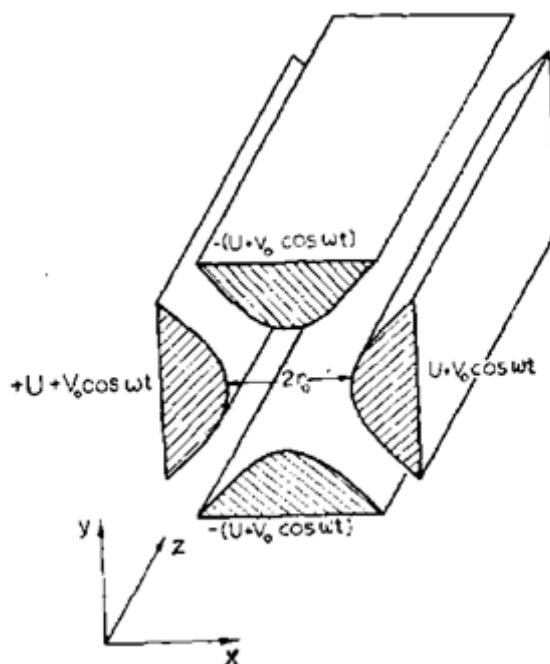


Рисунок 1.6 – Схема квадрупольного масс-спектрометра

Распределение потенциала электрического поля в любой точке пространства между электродами описывается уравнением:

$$V_{xy} = \frac{(U + V_0 \cos \omega t) (x^2 - y^2)}{2r_0^2}, \quad (1.6)$$

где $2r_0$ — расстояние между стержнями. Если ввести два безразмерных параметра, то уравнения движения иона могут быть сведены к дифференциальным уравнениям Матье:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial (\omega t)^2} + (a + 2q \cos \omega t) x = 0, \quad (1.7.1)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial (\omega t)^2} - (a + 2q \cos \omega t) y = 0. \quad (1.7.2)$$

Решения этих уравнений по осям x и y независимы. Вообще говоря, траектории ионов в соответствии с этими решениями имеют колебательный характер с возрастающей по времени амплитудой. Однако, когда значения параметров q и a лежат внутри определенных диапазонов, амплитуда колебаний

ограничена по обеим осям x и y , и, следовательно, ион будет совершать устойчивые колебания внутри системы электродов.

Наибольшей областью стабильности (устойчивого решения) является криволинейный треугольник в координатной плоскости q — a (рис. 1.7). На движение ионов в направлении z (параллельно электродам) электрическое поле не оказывает влияния.

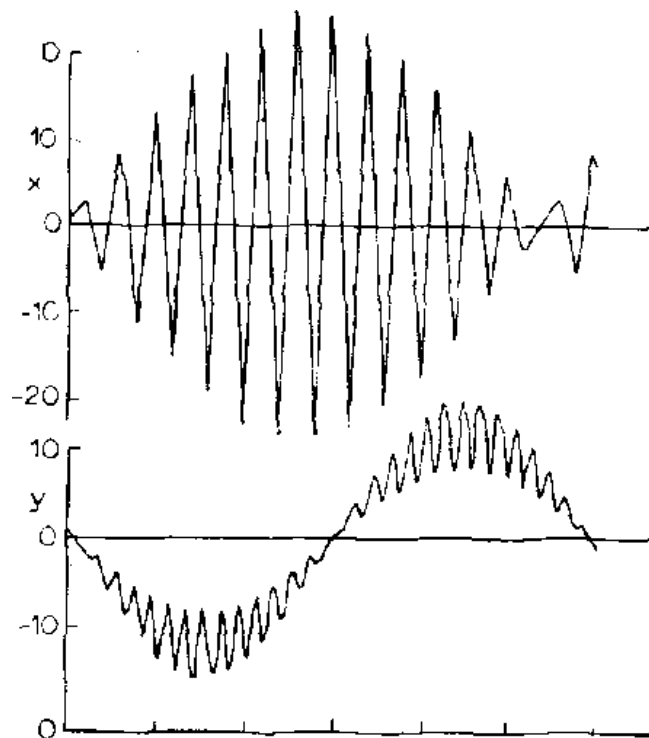


Рисунок 1.7 – Диаграмма устойчивости четырехполюсного квадрупольного спектрометра. Заштрихованная область относится к зоне устойчивости в случае моionoлярного спектра: 1 – линия сканирования; 2 – неустойчивость по y ; 3 – неустойчивость по x

Выбирая параметры a и q из области стабильности, можно определить массу иона, достигающего коллектора. При постоянных отношениях параметров a и q для ионов с различными массами получим прямые линии, проходящие через начало координат плоскости a — q ; одна из этих линий, пересекающая область стабильности вблизи вершины криволинейного треугольника, показана на рис. 1.7. Ионы, характеристики которых соответствуют участку этой прямой в области

стабильности, будут двигаться в пространстве между электродами к коллектору по траекториям, наиболее типичные из которых представлены на рис. 1.8. В то же время ионы других масс будут терять заряд, ударяясь о стержни.

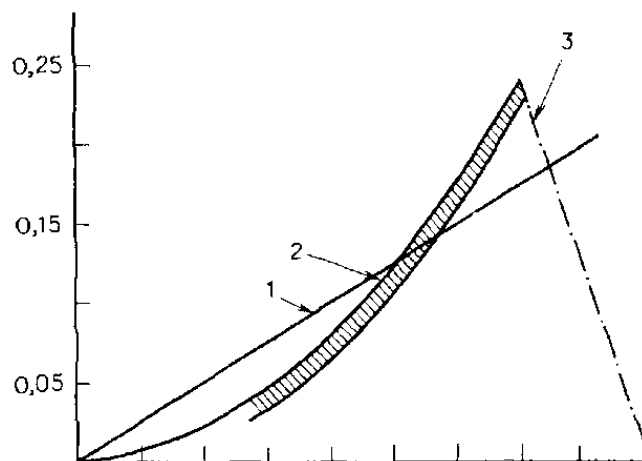


Рисунок 1.8 – Типичные траектории движения ионов, соответствующих верхней части зоны устойчивости

От того, как прямая a/q пересекает область стабильности, зависят разрешающая способность и ионный ток квадрупольного спектрометра. Если прямая касается вершины криволинейного треугольника, то условиям устойчивости удовлетворяет лишь одно значение массы, и, следовательно, в этом случае ионный ток равен нулю. С другой стороны, если отрезок прямой внутри треугольника стабильности значителен, то ему будут соответствовать значительное количество ионов различных масс, низкая разрешающая способность и высокий ток.

Таким образом, выбирая соответствующим образом величины параметров a и q , можно добиться любого желаемого сочетания разрешающей способности и чувствительности. Поскольку каждая точка секущей соответствует определенному массовому числу, сканирование диапазона масс может быть осуществлено путем одновременного изменения V_0 и U . Этот способ позволяет

осуществлять линейное сканирование вдоль секущей линии, которая называется линией сканирования или рабочей линией [8].

Так как амплитуда колебаний ионов не зависит от скорости в 2 направлении, начальная скорость ионов не играет существенной роли, и поэтому могут быть использованы простые ионные источники с большим ионным током. Единственный критерий, предъявляемый к скорости иона, заключается в том, что ионы должны успевать совершить несколько колебаний до того, как они попадут на коллектор.

В приведенном анализе рассмотрена идеальная модель квадрупольной схемы разделения масс. Однако в реальных приборах проявляются некоторые факторы, требующие учета. Так, например, разделение масс зависит от того, способен ли ион пройти сквозь анализатор конечной длины и будет ли амплитуда колебаний ионов возрастать, приводя к выходу в область неустойчивости и рассеянию этих ионов. Чем больше длина анализатора, тем лучше разрешающая способность прибора и тем лучше должны соответствовать получаемые результаты теоретическим критериям стабильности.

В выпускаемых приборах обычно используются стержневые электроды цилиндрической формы, поскольку их проще изготовить с необходимой точностью. При условии правильно выбранных размеров распределение электрического поля для цилиндрических стержней приближается к соответствующему распределению в гиперболическом квадрупольном конденсаторе.

Квадрупольный конденсатор, состоящий из цилиндрических стержней, не может быть математически интерпретирован таким же образом, как и в случае гиперболических стержней, поэтому конструирование такого прибора, а также оценка его характеристик требуют численных расчетов на ЭВМ. Обычно траектории движения ионов рассчитываются для ограниченного числа начальных условий, а затем проводятся более сложные расчеты с учетом влияния краевых полей на входе и выходе квадрупольного конденсатора.

В настоящее время используется не ограниченное начальными условиями приближение по методу фазовой плоскости, которое было предложено в работе и получило дальнейшее развитие в последних исследованиях. В основе этого метода лежит построение графика поперечной скорости y в функции координаты поперечного перемещения x , который совместно с начальными условиями, определяющими желательное движение ионов при заданных значениях a , q и начальной фазы поля, используется для вычисления зоны попадания ионов [8].

Для идеального поля зона попадания ионов представляет собой различные эллипсы в плоскостях x и y для каждой начальной фазы поля (рис. 1.9). Такая зона попадания ионов может быть преобразована с помощью краевого поля и системы линз в зону попадания ионов прибора в целом. Согласно потоки улавливаемых и испускаемых источником частиц, можно достичь оптимальных характеристик прибора.

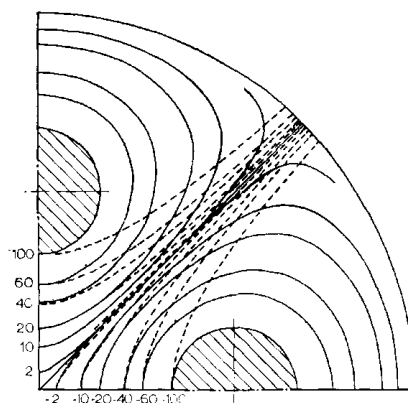


Рисунок 1.9 – Расчетные эквипотенциальные кривые в квадрупольном конденсаторе. -цилиндрические стержни; ---гиперболические стержни

Наличие краевого поля является специфической проблемой квадрупольного конденсатора, поскольку устойчивые траектории ионов внутри анализатора могут стать неустойчивыми при прохождении ослабленных полей в торцевых областях. Это следует из рис. 1.7, согласно которому рабочая точка, соответствующая определенной массе, будет сдвигаться вниз по линии сканирования в результате ослабления поля.

В зависимости от скорости иона (и соответственно времени его пребывания в краевом поле) неустойчивость движения при неблагоприятном начальном положении иона относительно оси анализатора и направлении его скорости может приводить либо к отклонению части ионов требуемой массы, либо к столкновению их с электродами. Что, в конечном счете, ухудшает чувствительность и разрешающую способность спектрометра.

Для решения этой проблемы Брубейкер предложил использовать дополнительные стержневые электроды на входе в квадрупольный конденсатор. К этим электродам прикладывается потенциал (отличный от потенциала, приложенного к основным электродам), который позволяет поддерживать рабочую точку в стабильном положении при пересечении ионами краевых полей.

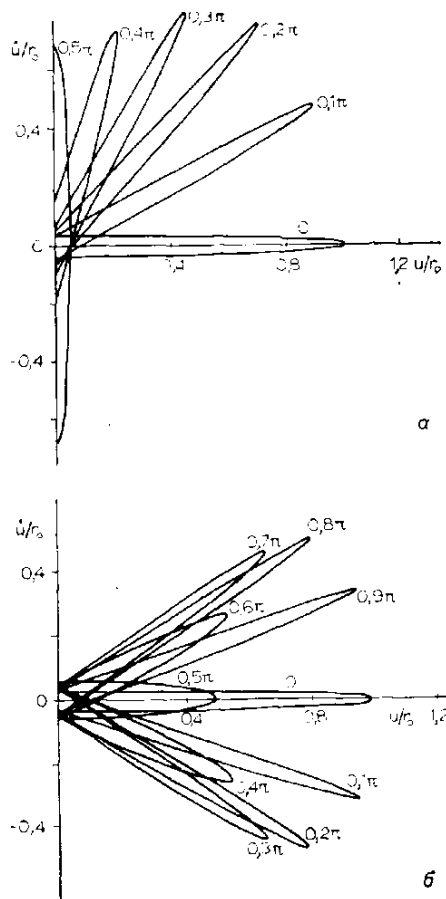


Рисунок 1.10 – Зоны попадания ионов квадрупольного масс-спектрометра = $\pm 0,234$, $c=0,706$

Для этого к «входному» квадрупольному конденсатору прикладывается переменное высокочастотное напряжение с очень малой или даже нулевой постоянной составляющей [8]. В результате вначале ионы попадают в высокочастотное, а затем непосредственно в анализаторе — в постоянное поле.

Такая система называется «системой с задержанной линией но изменяющимся постоянным полем» и может быть реализована путем наращивания металлических стержневых электродов дополнительными элементами, изготовленными из диэлектрических материалов.

В другом устройстве использовались «входные» электроды, изготовленные из металла, но полярность: приложенного к ним постоянного напряжения была противоположной полярности электродов анализатора. В результате краевое поле, создаваемое постоянным током, нейтрализовалось, а краевое поле, создаваемое высокочастотным током, оставалось без изменения, и таким образом достигался тот же эффект, что и в предыдущем случае.

Файт предположил, что аналогичный эффект может быть получен путем установки перед входом в квадрупольный конденсатор диэлектрической трубки для пропускания потока ионов, изготавливаемой из материала, который в высокочастотном поле ведет себя как диэлектрик, а в постоянном — как проводник. Рассмотрен ряд материалов, удовлетворяющих этим условиям, но даже в случае самых лучших материалов полученные результаты были недостаточно убедительными.

Другой подход к решению проблемы краевого поля был предложен Бринкманном. Он подавал ток высокой частоты только на электроды анализатора, используя анализатор в качестве фильтра верхних частот [$a = 0$ в уравнении (1.9)]. В этом случае через анализатор проходят без потерь любые ионы с массами из анализируемого диапазона. Однако энергия ионов на выходе анализатора в значительной степени зависит от аксиальной составляющей краевого поля на выходе.

Так, ионы, находящиеся на значительном расстоянии от оси анализатора, получают больше энергии по сравнению с ионами, двигающимися по оси. Поэтому ионы у границ зоны устойчивости оказываются более высокоэнергетичными по сравнению с ионами, проходящими внутри этой зоны.

Разделение ионов по массе может быть осуществлено тормозящим полем, приложенным к коллектору [8]. На практике такое поле поддерживалось постоянным, а сканирование масс осуществлялось путем изменения амплитуды высокочастотного напряжения. При этом было достигнуто десятикратное увеличение чувствительности по сравнению с обычным квадруполем.

Холм показал, что этим методом можно также повысить разрешающую способность. Более подробное исследование компактного квадрупольного спектрометра, разработанного в Ливерпульском университете, показало преимущества этой системы.

В частности, влияние юстировки стержней квадрупольного конденсатора оказалось слабым. Недостатком (впрочем, несущественным) этой системы является возникновение побочных пиков (сателлитов). На рис. 1.11, заимствованном из работы, продемонстрировано увеличение разрешающей способности для ксенона, а также образование таких пиков. Теория квадрупольного спектрометра, а также его характеристики более подробно рассмотрены в книге Доусона.

Первые квадрупольные спектрометры имели значительные размеры; длина стержней составляла около 20 см, а общий диаметр квадруполя — до 10 см. Кроме того, они были довольно дорогими. Вследствие краевых полей и проблем, связанных с юстировкой стержней, диапазон анализируемых масс был недостаточным (обычно 1—100 а. е. м.). Для повышения чувствительности в большинстве случаев эти спектрометры использовались совместно с электронными умножителями. Кроме того, в приборах этого типа довольно часто возникает эффект дрейфа, вызываемый искривлением стержней в процессе циклов прогрева спектрометра, или попаданием загрязнений, меняющих

контактную разность потенциалов. Это приводит к необходимости частой переградуировки прибора.

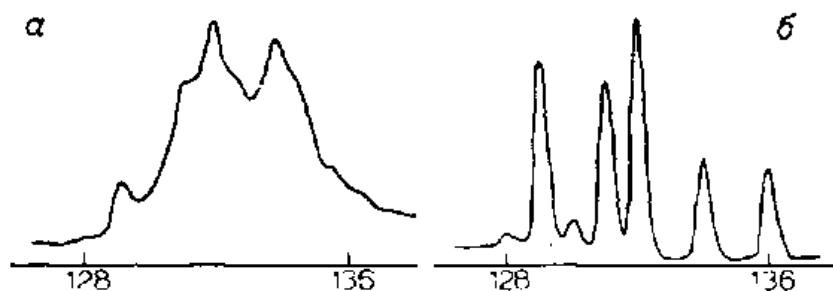


Рисунок 1.11 – Масс-спектры ксенона, полученные с помощью компактного квадрупольного спектрометра. Давление $4 \cdot 10^{-4}$ Па. а) нормальный режим работы спектрометра; б) режим работы при использовании тормозящего поля, приложенного к коллектору

Совершенствование конструкции, а также поиск материалов для стержней и конструктивных элементов в течение двух последних десятилетий позволили значительно улучшить характеристики квадрупольного масс-спектрометра. В настоящее время приборы таких же размеров, что и первые спектрометры, имеют диапазон анализируемых масс 1—1000 а. е. м. и чувствительность до 10^{-5} А*Па-1 при скорости сканирования до 10 мс.

Более того, созданы миниатюрные высокоэффективные спектрометры с приемлемыми для анализа большинства остаточных газов диапазоном анализируемых масс и чувствительностью. Первый из таких приборов был описан в работе.

Спектрометр имел стержни длиной 15 см и давал разрешение в одну единицу массы вплоть до 100 а. е. м. при чувствительности около 10^{-6} А*Па⁻¹. Дальнейшие исследования показали, что длина стержней в таких масс-спектрометрах может быть уменьшена до 5 см при незначительном ухудшении характеристик. В работе изучалось, главным образом, влияние точности сборки анализатора, а также отклонений от номинальных величин приложенного напряжения путем преднамеренно введенных «возмущений», таких, как

смещение ионного источника относительно оси прибора или наложение шума на напряжение питания.

Установлено, что если детали анализатора и их сборка выполнены в соответствии с требованиями самых жестких промышленных нормативов, а потенциалы стабилизированы, то единственным фактором, ограничивающим разрешающую способность при любых рабочих режимах, является время пребывания ионов в квадрупольном поле анализатора, или, точнее, число совершаемых ионами колебаний [8].

В настоящее время аналогичные масс-спектрометры выпускаются серийно. Типичный квадрупольный спектрометр имеет диапазон измеряемых масс 1–50 а. е. м. с разрешением, соответствующим 10% -ной седловине, при минимальном детектируемом парциальном давлении около 10^{-9} Па. Эти приборы дешевы, компактны, допускают прогрев и позволяют получать, в дополнение к показаниям ионного вакуумметра, информацию о составе вакуумной среды. На рис. 1.12 представлен один из таких анализаторов, выпускаемых фирмой Hidden Analytical Ltd., с диапазоном измеряемых масс 2—1000 а. е. м. и минимальным детектируемым парциальным давлением около 10^{-9} Па.

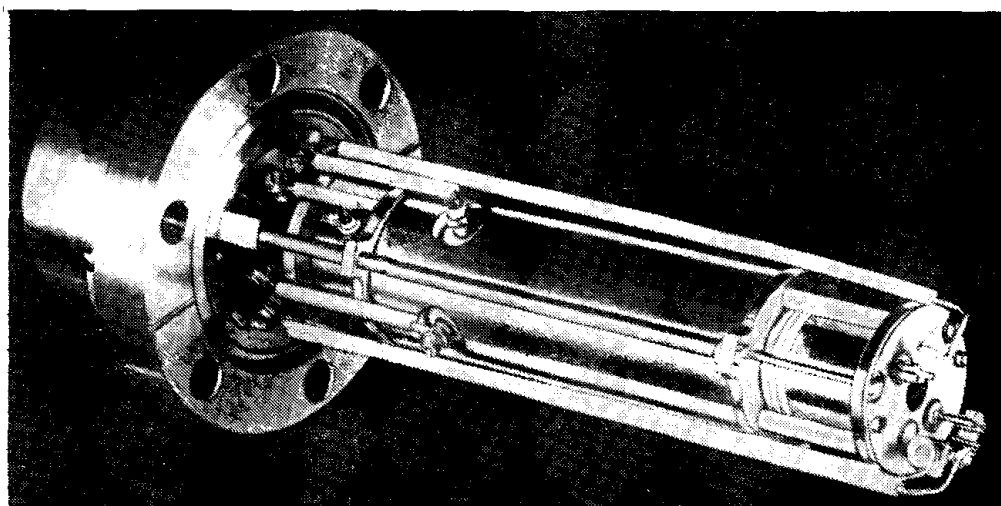


Рисунок 1.12 – Компактный квадрупольный масс-спектрометр HiLOO, смонтированный на фланце диаметром 70 мм

Рейх предложил интересную конструкцию компактного анализатора, в которой квадрупольный конденсатор изготовлен из одного керамического стержня, а электроды нанесены на его поверхность. Стержень имеет форму, обеспечивающую получение гиперболического электрического поля относительно центра плоскости, перпендикулярной его оси. Преимуществом этой конструкции является ее независимость от температуры, что позволяет проводить измерения в процессе прогрева до 200 0С

Другим типом квадрупольного масс-спектрометра является так называемый монополярный масс-спектрометр. Этот спектрометр, предложенный Цаном, по существу представляет собой один квадруполь и состоит из цилиндрического стержня и угловой пластины (рис. 1.12), находящейся под потенциалом земли. На стержень подается высокочастотное напряжение. В этом случае потенциал поля в точке (x, y) определяется выражением:

$$V_{xy} = \frac{(U + V_0 \cos \omega t) (x^2 - y^2)}{r_0}, \quad (1.8)$$

т. е. в два раза выше потенциала поля квадруполья [см. (1.8)].

Монополь по своему принципу действия отличается от квадруполья. Очевидно, что для ионов, не ударяющихся об угловую пластину, отклонение x должно быть меньше, чем y, которое, в свою очередь, должно быть всегда положительным. Из рисунка 1.8, на котором представлены траектории ионов, видно, что для выполнения последнего условия число колебаний в направлении y должно быть меньше числа «биений».

Кроме того, через анализатор будут проходить только те ионы, фаза колебаний которых соответствует положительному отклонению, что составляет только 50% от исходного ионного пучка. Эти ограничения приводят к тому, что область стабильности на графике $a = f(q)$ превращается в узкую полосу вблизи ее левой границы (показана на рис. 1.7 в виде заштрихованного участка).

В результате рабочая точка может находиться значительно ниже вершины области стабильности без ухудшения разрешающей способности. Что касается

колебаний ионов по направлению x , то здесь не возникает каких-либо проблем, поскольку используемое напряжение в 2 раза ниже, чем в случае квадрупольного [сравните (1.10) и (1.8)], и, следовательно, можно использовать высокие значения отношения a/q [8].

Таким образом, достоинствами монополярного масс-спектрометра являются довольно простая конструкция, низкое рабочее напряжение, а также нечувствительность по отношению к величине U/Vq . К недостаткам этого прибора следует отнести необходимость использовать моноэнергетический источник ионов, поскольку работа системы сильно зависит от начальных скоростей ионов. Разрешающая способность монополярного спектрометра определяется ускоряющим потенциалом – чем ниже потенциал, тем выше разрешение. Однако для чувствительности зависимость противоположная, поэтому при выборе параметров спектрометра приходится принимать компромиссное решение. Вследствие зависимости чувствительности от ускоряющего напряжения приборы этого типа не удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к вакуумметрам парциального давления.

По сравнению с квадрупольный монополярный масс-спектрометр исследовался недостаточно, и поэтому влияние таких факторов, как краевые поля, точность юстировки и т. д., практически не изучено. Тем не менее, фирмой Veeco Instruments Inc. разработан монополярный масс-спектрометр, весьма успешно конкурирующий с масс-спектрометрами других типов; он имеет следующие параметры: длина анализатора чуть больше 20 см, диапазон анализируемых масс 1—200 а. е. м., разрешающая способность в одну единицу массы вплоть до 50 а. е. м. при 10%-ной седловине между пиками, минимальное регистрируемое парциальное давление около 10^{-8} Па [8].

Обеспечив разделение пучка ионов в зависимости от отношения массы к заряду, необходимо после этого зарегистрировать относительные количества ионов каждого типа с помощью соответствующих методов измерений.

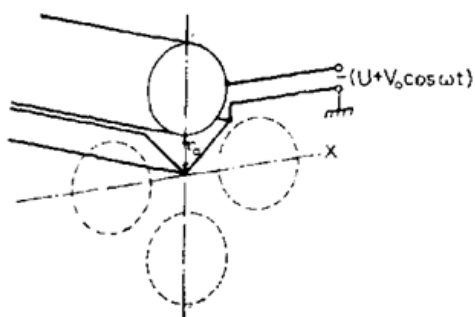


Рисунок 1.13 – Схема монополярного масс-спектрометра

Простейшим электрическим детектором ионов является плоский электрод, устанавливаемый на выходе из анализатора, который соединен с землей через высокоомное сопротивление. Мерой ионного тока является падение напряжения на этом сопротивлении, измеряемое чувствительным электрометром.

Для достижения оптимальной чувствительности и снижения паразитных эффектов, которые могут приводить к возникновению ошибок при определении ионного тока, должны быть предприняты определенные меры предосторожности. Искажение показаний может происходить из-за вторичных электронов, эмиттированных электродом при бомбардировке его ионами. Эффект образования вторичных электронов должен быть либо учтен в процессе измерения, либо полностью устранен.

Для этого электрод-коллектор обычно изготавливают в виде цилиндра, закрытого с одного конца (цилиндр Фарадея), а перед коллектором устанавливают супрессорную диафрагму под отрицательным потенциалом относительно коллектора. Эта диафрагма не позволяет выходить вторичным электронам из цилиндра катода. Схема такого устройства представлена на рис. 1.13. Аналогичный эффект возврата электронов может быть достигнут с помощью магнитного поля, поэтому в случае 180° -ного магнитного спектрометра использование супрессорной диафрагмы необязательно.

Существует также вероятность попадания на коллектор ионов большей массы, чем заданная, потерявших по пути часть своей энергии в результате столкновения с молекулами остаточного газа, или ионов, образовавшихся в

результате распада метастабильных ионов. Для предотвращения этого эффекта между коллектором и супрессорным электродом помещают задерживающий электрод с потенциалом, равным или несколько выше потенциала области ионизации в ионном источнике [8].

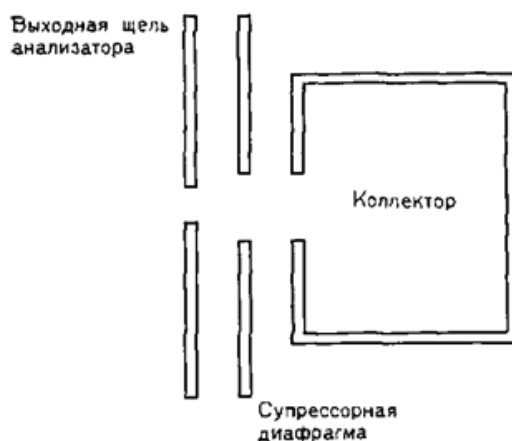


Рисунок 1.14 – Коллектор ионов в форме цилиндра Фарадея

Этот электрод создает поле, препятствующее попаданию на коллектор «паразитных» ионов, что позволяет улучшить разрешающую способность прибора. С этой целью предусматривают возможность варьирования потенциала задерживающего электрода.

Чувствительность спектрометра определяется минимальным током, который можно измерить этим прибором, и с тех пор, как масс-спектрометры вошли в употребление, постоянно совершенствуются приборы для измерения ионного тока – сначала появились квадрантные электрометры, затем усилители с высоко-коимпедансной электрометрической лампой и язычковым вибратором на входе и, наконец, современные полупроводниковые усилители с полевыми или МОП-транзисторами на входе схемы.

Наименьший ток, измеряемый таким усилителем, составляет около 10^{-15} А при минимальном уровне шумов. Чтобы уменьшить уровень паразитных наводок, которые являются главной составляющей шума усилителя, необходимо применять провода с хорошей экранировкой и по возможности меньшей длины. В

идеальном случае входной каскад усилителя должен быть смонтирован непосредственно на корпусе анализатора для того, чтобы провод к коллектору был не более нескольких сантиметров длиной. Следует избегать воздействия вибраций и перепадов температур на усилитель. Напряжение питания должно быть высокостабилизированным [8].

Для низких токов (10^{-15} А) постоянная времени усилителя обычно составляет несколько секунд. Это значит, что скорость сканирования должна быть не более 1 а. е. м. в секунду. Более быстрое сканирование может быть достигнуто только путем снижения чувствительности. В первом приближении скорость сканирования обратно пропорциональна пороговой чувствительности усилителя. При чувствительности $1000000 \text{ А} \cdot \text{Па}^{-1}$, типичной для компактных анализаторов остаточного газа, ток 10^{-15} А соответствует парциальному давлению 10^{-9} Па.

Для повышения пороговой чувствительности, а также снижения постоянной времени необходимо заменить коллектор вторично-электронным умножителем. Ионы, ударяющиеся о поверхность первого электрода (первого динода) этого устройства, вызывают испускание вторичных электронов, которые затем последовательно попадают на несколько динодов. Так как поверхность динодов покрыта материалом с высоким коэффициентом вторичной эмиссии ($\beta > 1$), то каждый динод эмиттирует все увеличивающееся количество электронов, т. е. происходит лавинное умножение электронов. Движение электронов от одного динода к другому происходит под действием электрического поля между ними (на каждый динод через делитель подается соответствующее напряжение). Электрическое поле и расположение динодов таковы, что обеспечивается фокусировка пучка вторичных электронов на каждом последующем диоде.

Умножитель может содержать до 15 динодов (их число определяется допустимым током последнего динода), т. е. его коэффициент умножения достигает 10^5 – 10^6 . Поскольку такой процесс лавинного умножения определяется только характером движения электронов в вакууме, постоянная времени умножения может составлять всего несколько микросекунд.

Обычно с масс-спектрометром используют умножители: электростатический, с магнитной фокусировкой или каналные. Электростатические умножители различаются по форме и расположению динодов; основные три типа их конструкции представлены на рис. 1.15. Потенциал каждого динода с помощью резистивного делителя напряжения устанавливается на 200–300В выше потенциала предыдущего динода. Поэтому, так как выход умножителя по сути заземлен, на первом диноде должен быть потенциал около – 3кВ (т. е. к резистивному делителю приложено напряжение 3 кВ). Обычно диноды таких умножителей изготавливаются из сплава Cu–Be, на поверхности которого после «активации» образуется слой окиси бериллия. Коэффициент вторичной эмиссии такого сплава достигает ~3. Наряду с Cu–Be используется сплав серебра с магнием.

В магнитном умножителе диноды расположены компланарно, а электроны двигаются между ними по циклоидам в скрещивающихся электрическом и магнитном полях. За счет фокусирующего магнитного и повышенного электрического полей пролет электронов происходит за более короткое время, что делает этот тип умножителей наиболее эффективным для времяпролетных масс-спектрометров.

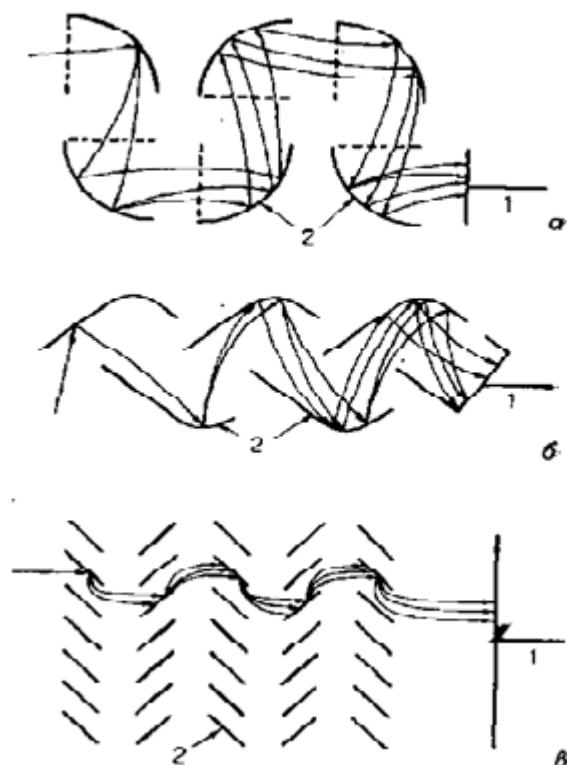


Рисунок 1.15 – Динодные системы в электронных умножителях: а) коробчатая (четверть цилиндра, закрытая с торцов); б) ковшеобразная; в) жалюзийная; 1) анод; 2) диподы

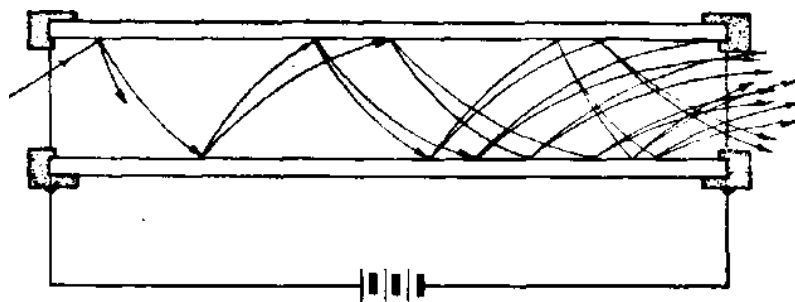


Рисунок 1.16 – Траектории электронов в канальном электронном умножителе

Конструкцию магнитного умножителя усовершенствовали Гудрич и Уайли. Они заменили дискретный набор динодов распределенной динодной системой в виде двух стеклянных пластинок, покрытых проводящим слоем 1' [8]. Поскольку в такой системе ускоряющее электрическое поле создается падением напряжения вдоль пластинок, отпадает необходимость в использовании делителя напряжения.

Эта идея получила дальнейшее развитие в так называемых канальных умножителях. Распределенная диодная система этого устройства представляет собой небольшую трубку под напряжением 1–2кВ, изготовленную из специального стекла с высоким удельным сопротивлением. Траектории движения вторичных электронов в трубке имеют вид, представленный на рис. 1.16. Используемое стекло должно обладать не только высоким удельным сопротивлением, но и высоким коэффициентом вторичной эмиссии.

Канальный электронный умножитель обычно имеет форму «улитки» для предотвращения образования вторичных ионов при столкновении вылетающих из анализатора ионов с молекулами остаточного газа внутри канала умножителя (так называемая ионная обратная связь). Для повышения эффективности собирания ионов умножители этого типа обычно снабжены входным раструбом. Типичный канальный электронный умножитель, используемый в масс-спектрометрии, показан на рис. 1.17, где также представлены два других типа электронных умножителей. Наряду с отсутствием делителя напряжения главным достоинством канального электронного умножителя является его компактность. Более подробно вопросы конструкции и работы канального умножителя рассмотрены в специальном выпуске журнала *Acta Electronica*. В идеальном случае электронным умножителем с коэффициентом умножения 10^6 можно было бы измерять парциальные давления ниже 10^{-12} Па. На практике, однако, это не так, и порог чувствительности определяется величиной флуктуационного ионного шума.

Даже если постоянная времени измерительной схемы достаточно велика, флуктуации ионного тока создают значительный уровень шума. Канальный электронный умножитель может быть использован и для счета ионов, но схема счета довольно сложна и поэтому непригодна для использования в анализаторах остаточного газа. Кроме того, образование пространственного заряда и ограничение по току для последнего диода ограничивают полный ток, достигаемый в умножителе.

Вообще говоря, ток на выходе должен быть меньше половины тока, проходящего через цепочку резисторов делителя или через поверхностный слой распределенного динода. В связи с этими ограничениями удается повысить чувствительность регистрирующей системы, где в качестве детекторов используются вторично-электронные умножители, только в 1000 раз по сравнению с коллектором в виде цилиндра Фарадея. Тем не менее, такое повышение чувствительности достаточно велико для того, чтобы измерять парциальные давления вплоть до 10^{-12} Па [8].

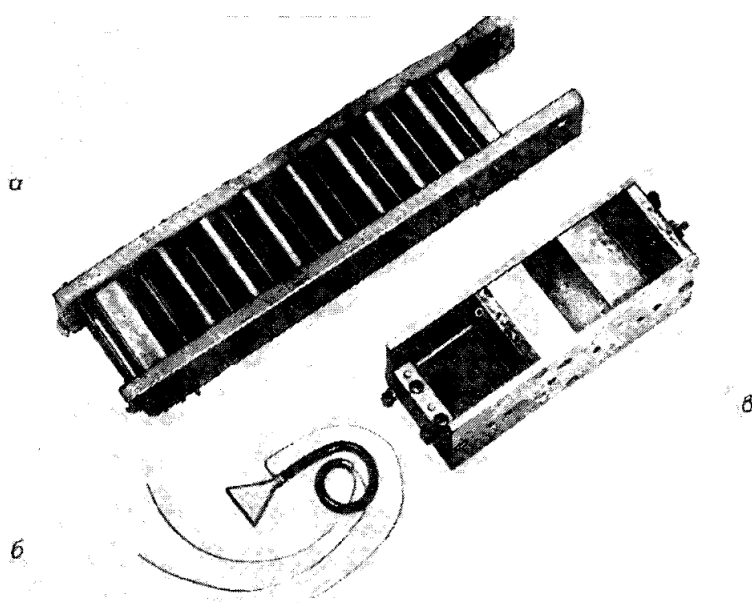


Рисунок 1.17 – Вторично-электронные умножители. а) с дискретным расположением динодов; б) каналный умножитель; в) с магнитной фокусировкой

Снижение их чувствительности будет приводить к улучшению разрешающей способности. Проведено исследование характеристик небольшого 90° -ного магнитно-секторного масс-спектрометрического анализатора остаточных газов, в котором регистрация лонных токов осуществлялась с помощью каналного электронного умножителя. В табл. 2 приведены данные по чувствительности и разрешающей способности в зависимости от величин потенциалов на умножителе и на сетке, установленной на входе умножителя и используемой для измерения входного ионного тока.

Однако вторично-электронные умножители, независимо от их типа, обладают общим существенным недостатком. Коэффициент умножения прибора существенно зависит от коэффициента вторичной эмиссии β материала динодов, на величину которого, в свою очередь, оказывают влияние различные поверхностные эффекты. Так, загрязнение поверхности динодов остаточными газами, в особенности при попадании в умножитель атмосферного воздуха и последующем обезгаживании нагревом и электронной бомбардировкой, вызывает длительное изменение коэффициента умножения, что, во-первых, требует регулярной переградуировки прибора и, во-вторых, приводит к уходу параметров в процессе его работы. Кроме того, вторичная ионно-электронная эмиссия на первом диноде зависит от массы ударяющегося иона, что является причиной дополнительного разделения ионов по массе. В масс-спектрометрах, в которых между ионным источником и коллектором существует «прямая видимость», умножитель должен быть смещен относительно оси для предотвращения попадания на него фотонов, излучаемых источником ионов.

Таблица 2. – Чувствительность и разрешающая способность 90°-ного масс-спектрометра, используемого совместно с канальным электронным умножителем

Потенциал сетки, В	Потенциалы умножителя, В		Чувствительность для массы 28, $A \cdot Pa^{-1}$	Разрешающая способность (при 20%-ной седловине)
	Вход	Выход		
0	0	0	$7,33 \cdot 10^{-4}$	52
0	0	1300	1,16	56
0	0	1400	3,99	56
0	-500	750	14,66	79
0	-1200	0	26,66	88
-1200	-1200	0	133,32	62

Измерения проводились при $5\text{--}10\text{~е Па}$ и токе эмиссии 100 мкА . Величина, измеренная на входе в электронный умножитель, более чем на порядок ниже чувствительности этого же спектрометра с цилиндром Фарадея. При 10%-ной седловине.

В заключение обзора отметим, что наиболее простым и удобным для большинства случаев применения является коллектор в виде цилиндра Фарадея, обладающий хорошей воспроизводимостью, но относительно низкой чувствительностью ($\sim 10^{-10}\text{Па}$). Обычно такая система регистрации позволяет осуществлять развертку масс-спектра со скоростью около 1 а. е. м./с , что подразумевает использование ленточного самописца [8].

Электронные умножители позволяют измерять значительно более низкие давления при более высоком быстродействии. Так, при давлении 10^{-10} Па достижима развертка спектра со скоростью $10^{-3}\text{ а. е. м./с}$, и спектр можно записывать с помощью электроннолучевого осциллографа. Однако показания в этом случае недостаточно воспроизводимы, и в процессе измерения может наблюдаться дрейф нуля. Кроме того, электронные умножители значительно дороже простой коллекторной системы [5, 8].

1.2.3 Детекторы ионов

Изначально в качестве детектора использовалась фотопластинка. В настоящее время применяют диодные вторично-электронные умножители, в которых ион, попадая на первый диод (т.е. электрод, в фотоэлектронном умножителе, служащий для усиления потока электронов за счет их вторичной эмиссии (испускания электронов поверхностью Me)), выбивает из него пучок электронов, которые в свою очередь, попадая на следующий диод, выбивают из него ещё большее количество электронов и т. д. Микроканальные умножители, системы типа диодных матриц и коллекторы, собирающие все ионы, попавшие в данную точку пространства (коллекторы Фарадея) [3].

1.2.4 Представление масс-спектров

На графике (рисунок 1.18) по оси абсцисс откладывается отношение массы иона к его заряду, m/z , а по оси ординат - интенсивность, характеризующая относительное количество ионов данного вида. Интенсивность выражается в процентах по отношению к полному ионному току (суммарной интенсивности всех ионов в масс-спектре) или по отношению к максимальной интенсивности ионного тока в масс-спектре [6].

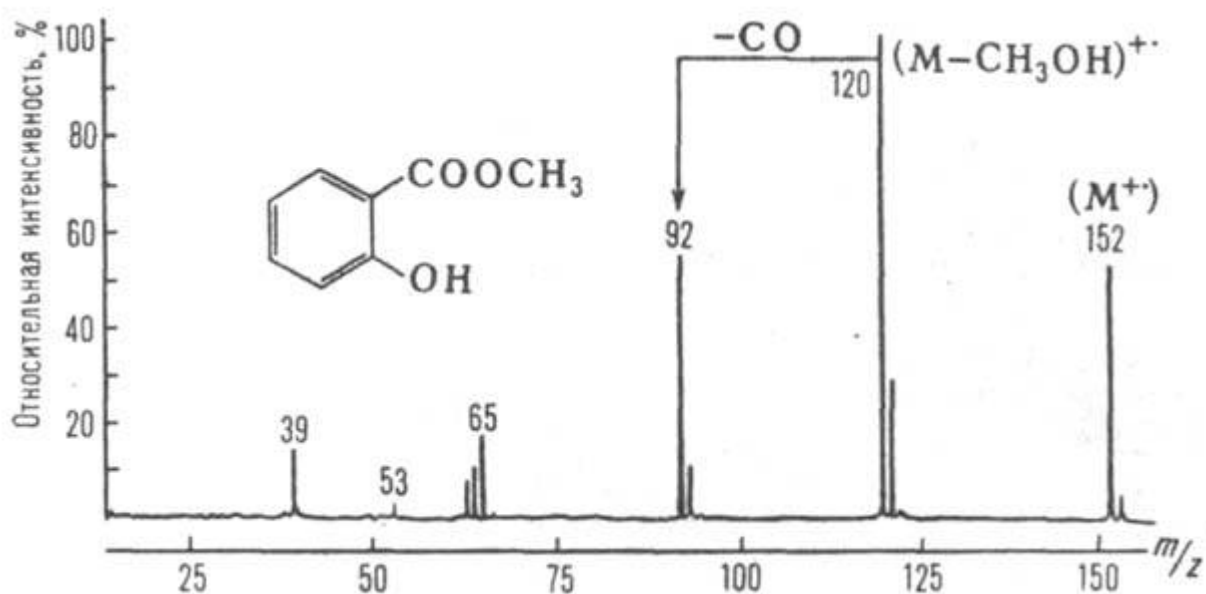


Рисунок 1.18 – Масс-спектр метилсалицилата

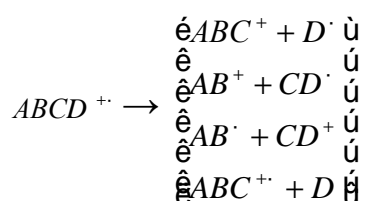
1.2.5 Анализ по масс-спектрам

1) Определение молярной массы Источник информации – положение молекулярного пика M^+ или его производных $(M+1)^+$ $(M-1)^+$;

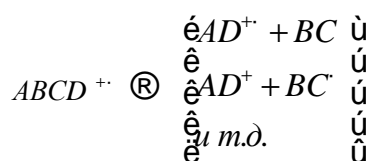
2) Определение брутто-формулы – используют соотношение интенсивностей пиков изотопов элементов. Например, число атомов углерода в молекуле определяют по интенсивности пика иона с массой $(M+1)^+$ - он имеет такую же структуру, но содержит атомы ^{13}C . Содержание этого изотопа в природе – 1,1%, поэтому интенсивность пика иона с изотопом ^{13}C равна $1,1n\%$, где n – число атомов углерода 46;

3) Определение структуры органических соединений - основано на изучении пиков «осколочных» ионов (образующихся с начальной кинетической энергией, но изменяющих величину эффективного угла собирания, что приводит к изменению формы пика):

- При столкновении электронов с органической молекулой вначале образуется катион-радикал
- $ABCD + e \rightarrow ABCD^{\cdot+} + 2e$
- С увеличением энергии электронов происходит его распад, фрагментация



- Одновременно происходят внутримолекулярные



1.2.6 Качественный анализ

Наиболее представительные ионы и соответствующие им структуры помещены в таблицы, их используют при интерпретации масс-спектров. Кроме того сравнивают масс-спектры изучаемого соединения с каталогом спектров (до 150 000 спектров различных соединений). При идентификации исходят из того, что характер фрагментации неизвестного вещества и соединения с предполагаемой структурой одинаков, а спектры получены в близких экспериментальных условиях, что не всегда выполняется (например, спектры изомеров не различаются). В любом случае вероятность совпадения масс-спектров одного и того же вещества выше, чем масс-спектров 55 разных веществ [7].

1.2.7 Элементный анализ

Для ионизации образцов используют электрическую искру, индуктивно связанную плазму, тлеющий разряд. Искровую ионизацию применяют для твердых проб, используют масс-анализатор с двойной фокусировкой. Абсолютный предел обнаружения 10-12 г, одновременно можно определять до 60-70 элементов.

При использовании ИСП или тлеющего разряда применяют квадрупольные масс-анализаторы/

МС с ИСП – очень важный метод анализа растворов, позволяющий определять любые элементы (с m/z начиная от 3) и пределом обнаружения 0,1–10 частей на миллион (10^{-5} – $10^{-3}\%$) [8].

1.2.8 Аналитические возможности метода

- 1) Позволяет определять массы ядер и атомов и оценивать распространенность изотопов в природе;
- 2) По соотношению масс изотопов материнского и дочернего излучений определяют возраст горных пород, археологических и других объектов [7].

1.2.9 Применение МС

- Для элементного анализа твердых неорганических веществ и материалов;
- для идентификации и установления структуры органических соединений, включая определение молярной массы;
- для исследования состава и структуры поверхностей твердых тел (локальный, послойный и фазовый анализ).

1.2.10 Характерные особенности МС

- Использование небольших навесок (1 мг и меньше);
- Высокая чувствительность;

- все элементы периодической системы определяют с чувствительностью 10^{-12} г;
- при использовании лазерных источников ионизации достигается чувствительность 10^{-19} г.
- Универсальность – возможность анализа широкого круга объектов от элементов до сложных белковых молекул;
- Высокая специфичность и селективность.

Недостаток масс-спектрометрии: это деструктивный метод анализа, и используемый образец нельзя восстановить для дальнейшего анализа или синтеза.

1.2.11 Области применения МС

- Агрохимия;
- Анализ полупроводниковых материалов, особо чистых металлов, тонких пленок и порошков (например, оксидов U и РЗЭ);
- Археология;
- Биохимия – идентификация белков, исследование метаболизма лекарственных средств;
- Геохимия (изотопная геохронология);
- Медицинская диагностика;
- Нефтехимия;
- Фармацевтика – для контроля качества производимых лекарств и выявления фальсификатов;
- Химическая промышленность;
- Ядерная энергетика [2].

1.3 Гидролиз солей переходных металлов золь-гель методом

В работе [9] предложено использование солей иттрия, как гомогенного катализатора при получении полимерных соединений, с включением в полимерную цепь фрагментов молочной кислоты. Данное включение приводит к

получению биоразлагаемых полимерных материалов с периодом разложения от 1 года и более.

Использование гидроксосолей иттрия и редкоземельных элементов является перспективным для получения эффективных катализаторов, применяемых в синтезе органических соединений, в том числе при получении биоразлагаемых полимерных материалов [10, 11].

Одним из методов получения гидроксосолей иттрия является щелочной гидролиз при использовании золь-гель синтеза.

Золь-гель процесс – это один из способов получения пористых материалов путём выделения твердой фазы из исходного истинного раствора [13]. Физико-химические принципы процесса и применение подробно описаны в литературе [14, 15]. Отличительным признаком метода является формирование стабильного коллоидного раствора («золь»), сопровождающееся анизотропной конденсацией коллоидных частиц (мицелл), что в свою очередь приводит к образованию полимерных цепей, содержащих окклюдируемые побочные продукты конденсации, в результате, после прекращения введения в систему растворителя, образуется гидрогель или монолит. После отмывки от побочных продуктов, удаления растворителя в зависимости от способа сушки образуются ксеро- или аэрогели с особой структурой [16, 17].

Популярность золь-гель метода связана в первую очередь с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств [18]. Это высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональной керамики, возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза (за счёт изменения продолжительности реакции, температуры, концентрации и химического состава реагентов), возможность изменять реологические свойства дисперсной системы в широких пределах [19, 20, 21].

Одним из наиболее существенных достоинств золь-гель метода является то, что механические свойства золь и гелей позволяют применять их для получения волокон, плёнок и композитов путём нанесения золь на подложку или пропитки пористого материала [22].

Новым перспективным направлением является их применение в качестве каталитических покрытий полупроводниковых газовых сенсоров, мембран с иммобилизованными органическими молекулами для жидкостных и газовых сенсоров, мембран топливных элементов, а также основных чувствительных элементов металлооксидных газовых сенсоров [23, 24]. Золь-гель процессы лежат в основе гидротермальной обработки кремнеземсодержащих сырья и перспективны для развития технологий стекольной промышленности [19].

Для чёткости в терминологии золь-гель метод нельзя путать с другими методами получения материалов путём выделения твёрдой фазы из раствора: осаждением и осаждением на подложках, кристаллизацией из расплава, надмолекулярной сборкой и др. Главная особенность, делающая золь-гель метод уникальным и чётко различимым, это формирование коллоидных растворов в результате конденсации растворённых молекул прекурсоров. Вторая особенность заключается в соединении этих коллоидных частиц в течение стадии гелирования в полимерные цепи посредством химических связей между локальными активными поверхностными группами. Это препятствует слипанию в результате изотропной агрегации мицелл (рисунок 1.19). Затем в результате сушки удаляется растворитель и образуются пористые твердые тела (ксеро- и аэрогели).

Обе стадии контролируются процессом конденсации, которая может включать, на первой стадии, гидролиз гидратированных ионов металлов или молекул алкоксидов металлов [25, 26]. Процесс конденсации здесь базируется на реакциях оляции/оксоляции между гидроксогруппами. ОН-группы при дальнейшей конденсации также могут быть образованы негидролитическим путём, то есть, в результате реакции с солями металлов и спиртами электронно-донорным замещением [27].

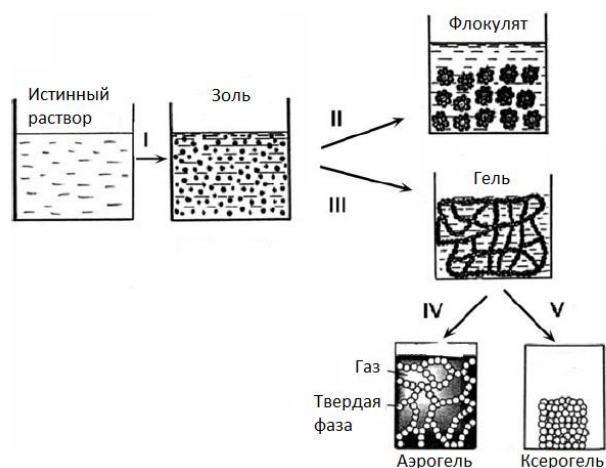


Рисунок 1.19 – Масс-спектр метилсалицилата. Схема синтеза твердых материалов золь-гель методом: I – коллоидизация, II – флокуляция, III – гелирование, IV – сверхкритическая сушка, V – испарение жидкой фазы



Рисунок 1.20 – Последовательность стадий синтеза пористых твердых материалов золь-гель методом

Золь-гель процесс включает следующие главные стадии: активация растворённых прекурсоров, поликонденсация активированных прекурсоров в мицеллы и образование коллоидного раствора – золя, гелирование, старение, отмывка, сушка и стабилизация (рисунок 1.20). В золь-гель процессе прекурсоры (исходное соединение) для приготовления коллоидного раствора состоят из

металла или неметалла, окружённого различными лигандами. Например, прекурсор для получения оксида алюминия может состоять из неорганической соли такой, как $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и органической добавки - $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ [2].

Химическая природа выбранных прекурсоров, а также требуемые добавки (растворители, реагенты, катализаторы) и условия, необходимые для контроля свойств твердых материалов (рН, время взаимодействия, концентрации, температура, вид сушки) определяют протекание реакций в золь-гель синтезе. Выбор стратегии процесса зависит от возможности контролировать скорость протекания реакции активации/конденсации, определяющими текстуру материала, от стоимости соответствующих прекурсоров и от простоты их применения [28].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приборы и оборудование

В исследовательской работе использовали приборы и оборудование НОЦ «Нанотехнологии» ЮУрГУ:

1. Комплект оборудования для синхронного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ–ДСК) твердых и жидких материалов Netzsch STA 449C «Jupiter» с масс-спектрометрическим анализом QMS 403C «Aeolos» (МС) газообразных продуктов их термического разложения: при температурах от 20 до 1600 °С, с погрешностью $\pm 1,5\%$ по температуре, $\pm 3\%$ по энтальпии, $\pm 2,5\%$ по теплоёмкости, на воздухе или в защитной атмосфере. Навеска материала от 0,1 мг до 5 г, дискретность измерения массы 0,1 мкг.
2. Вакуумный сушильный шкаф Binder VD. Температура сушки от 5 °С выше комнатной температуры до 200 °С (как опция до 250 °С), многофункциональный контроллер с ЖКД дисплеем, позволяющий реализовать множество программ сушки, запатентованная система воздушного кожуха ART.Line®, запатентованная конструкция полок, подпружиненное окно безопасности с защитой от осколков, подключение к линии подачи инертного газа по технологии встречного потока.
3. Аналитические весы 5-го знака точности Sartorius серии CPA. Дискретность отсчета 0,01 мг, наибольший предел взвешивания 100 г, класс точности по ГОСТ 24104-2001 I, встроенный интерфейс, встроенная калибровка, автоматическая калибровка (isoCAL).
4. Профессиональный рН-метр Sartorius PP-25, универсальный измеритель с функцией измерения рН и ионоселективного анализа. Диапазон измерения - 2,000 ... 20,000, дискретность измерения 0,001, дискретность измерения 0,001, максимальное число точек калибровки 5.

5. Высокоточные перистальтические насосы MasterFlex серии L/S (Laboratory/Standard), производительностью от 0,06 до 3400 мл/мин с постоянной и переменной скоростью дозирования.

2.2 Методика приготовления растворов

2.2.1 Методика приготовления раствора нитрата иттрия

Для приготовления 1 М раствора нитрата иттрия необходимо взять 0,5 моль оксида иттрия, так как в молекуле оксида иттрия находится 2 атома иттрия (Y_2O_3).

Оксид иттрия заливают дистиллированной водой так, чтобы весь порошок был покрыт слоем воды. К суспензии по каплям приливают разбавленную азотную кислоту (1:1) в количестве 200–250 мл, постоянно помешивая стеклянной палочкой. Далее в суспензию приливают концентрированную азотную кислоту по каплям до полного растворения осадка и измеряют pH. Если среда кислая – нейтрализуют излишек кислоты, прибавляя к раствору на кончике шпателя оксид иттрия. После доведения pH раствора до значения 5–6, его охлаждают, отфильтровывают через фильтр «синяя лента» и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Концентрацию иттрия в растворе определяют трилонометрическим титрованием по методике, изложенной ниже.

2.2.2 Приготовление ацетатно-аммиачного буферного раствора

В мерный стакан наливают 100 мл уксусной кислоты ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$), после чего его содержимое разбавляют дистиллированной водой до метки 200 мл. Затем добавляют 100 мл 25 %-ного раствора аммиака и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки, соответствующей 1000 мл. стакан оставляют охлаждаться под вытяжкой в вытяжном шкафу. После чего с помощью pH-метра

определяют рН полученного буферного раствора, значение которого должно находиться в интервале 5,2–5,4.

2.2.3 Приготовление 0,05 М раствора трилона Б

Стандартный раствор готовят из фиксанала трилона Б. Содержимое одной ампулы фиксанала, содержащей 0,05 моль трилона Б, переносят в мерную колбу на 1 л, растворяют небольшим количеством горячей дистиллированной воды, охлаждают до комнатной температуры, после чего доводят до метки дистиллированной водой.

2.2.4 Приготовление раствора аммиака

Работа выполняется во включенном вытяжном шкафу. Раствор аммиака готовят, разбавляя концентрированный аммиак в десять раз (1:9) в конической колбе 1 л, и доводя его плотность до 0,987–0,001 г/мл при помощи ареометра. Концентрацию полученного раствора определяют титрованием хлороводородной кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина.

2.2.5 Приготовление индикатора ксиленолового оранжевого

Навеску нитрата калия (KNO_3) равную 100 г смешивают в фарфоровой ступке с 1 граммом индикатора ксиленолового оранжевого и растирают пестиком до образования однородной порошкообразной массы бледно-сиреневого цвета, с крупностью частиц приблизительно 0,50 мм.

2.3 Проведение гидролиза нитрата иттрия

Для всех синтезов, исходной солью служил нитрат иттрия $Y(NO_3)_3$ с концентрацией 0,1 моль/л, а гидролитическими агентами – раствор NaOH с концентрацией 1 моль/л.

Для синтеза брали раствор соли нитрата иттрия (III) объемом 50 мл с концентрацией 0,1 моль/л помещали в реактор (стакан ёмкостью 100 мл) и

производили осаждение оксигидрата иттрия раствором NaOH с концентрацией 1 моль/л при постоянном перемешивании реакционной смеси.

Мешалку располагали по центру реактора на расстоянии 1–2 см от дна так, чтобы раствор полностью перемешивался. Раствор NaOH при синтезе добавляли по каплям с помощью насоса до требуемого значения pH осаждения.

Общепринятый приём избавления оксигидратных гелей от окклюдированных примесей является отмывка отфильтрованного геля. Образцы, полученные при гидролизе, отмывали дистиллированной водой. Для этого гель восьмикратно (этого достаточно как по результатам предварительных экспериментов, так и по литературным данным) заливали водой, встряхивали и центрифугировали.

Сушка образцов производилась в течение суток в вакуумном шкафу при температуре 60°C.

2.4 Методика определения концентрации растворов иттрия

Для определения концентрации иттрия в растворе был использован метод трилонометрического титрования, т.е. в качестве титранта был использован раствор трилона Б. Взаимодействие катионов Y^{3+} с ЭДТА в присутствии индикатора, можно описать с помощью следующих уравнений реакций (1), (2):



где А – остаток ЭДТА.

Такое взаимодействие в эквимольном соотношении протекает в интервале pH 5,2 – 5,4. Необходимый pH раствора создается с помощью добавления ацетатно-аммиачного буферного раствора. Таким образом, реакция протекает быстро и до конца.

С помощью микробюретки трилон Б по каплям вводят в исследуемый раствор. В конечной точке титрования цвет раствора изменяется, и он приобретает окраску, присущую свободному индикатору при рН титруемого раствора. При использовании в качестве индикатора ксиленолового оранжевого окраска жидкости изменяется с бледно-фиолетовой на лимонно-желтую.

Для получения более точных и качественных результатов, анализ проводили в три параллели, после чего определили средний объем ЭДТА пошедший на титрование.

Для проведения анализа аликвоту анализируемого раствора, разбавляли небольшим количеством дистиллированной воды, затем добавляли 10 мл аммиачно-ацетатного буфера и индикатора ксиленолового оранжевого на кончике шпателя. В колбу при перемешивании добавляли раствор трилона Б до получения эффекта перехода окраски.

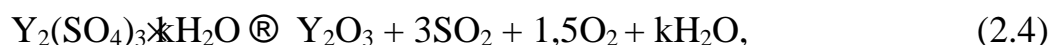
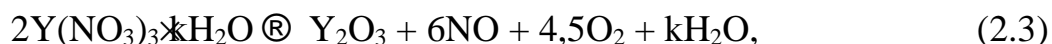
2.5 Термический анализ продуктов гидролиза

Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе «Netzsch 449 C» при скорости нагрева печи 10⁰С/мин в атмосфере аргона в корундовых тиглях. Одновременно записывали масс-спектры для массовых чисел 18, 44 и 30, соответствующих воде, углекислому газу и оксиду азота, образующемуся при разрушении нитрат-ионов.

2.6 Аттестация масс-спектрометра

1. Запись термоаналитических и масс-спектрометрических кривых для стехиометрических соединений с известной схемой термической деструкции для навесок с разной массой.

В качестве таких соединений выбрали следующие вещества: нитрат иттрия, сульфат иттрия и карбонат аммония. Схемы их термической деструкции:



Записывали термоаналитические (ТГ и ДТА) и масс-спектрометрические ($M/Z = 18$, $M/Z = 30$, $M/Z = 44$ и $M/Z = 64$) кривые для навесок, масса которых близка к 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 и 20,0 мг.

2. Вычисление площади под кривыми ионного тока для выделяющихся газообразных веществ проводили следующим образом.

Экспериментальным методом была получена зависимость ионного тока от времени, после чего методом численного интегрирования были получены значения площади под кривыми ионного тока. Одним из простейших методов численного интегрирования является метод трапеций.

Если функцию на каждом из частичных отрезков аппроксимировать (приближенно заменить) прямой, проходящей через конечные значения, то получим метод трапеций.

Площадь трапеции на каждом отрезке:

$$I_i \approx \frac{f(x_{i-1}) + f(x_i)}{2} (x_i - x_{i-1}) \quad (2.6)$$

Погрешность аппроксимации на каждом отрезке:

$$|R_i| \leq \frac{(b-a)^3}{12n^2} M_{2,i}, \quad \text{где } M_{2,i} = \max_{x \in [x_{i-1}, x_i]} |f''(x)| \quad (2.7)$$

Полная формула трапеций в случае деления всего промежутка интегрирования на отрезки одинаковой длины:

$$I \approx h \left(\frac{f(x_0) + f(x_n)}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} f(x_i) \right), \quad \text{где } h = \frac{b-a}{n} \quad (2.8)$$

Погрешность формулы трапеций:

$$|R| \leq \frac{(b-a)^3}{12n^2} M_2, \quad \text{где } M_2 = \max_{x \in [a,b]} |f''(x)|. \quad (2.9)$$

Здесь b – конечное значение x (последняя точка), a – начальное значение x (первая точка), n – число отрезков между точками a и b , равное числу измерений (точек) минус 1. M – среднее значение функции на отрезке. R – погрешность аппроксимации.

3. Построение зависимостей площади под кривой ионного тока от массы выделяющихся газообразных веществ для изученных газов и вычисление углов наклона уравнений $S_{\text{H}_2\text{O}} = f(m_{\text{H}_2\text{O}})$, $S_{\text{NO}} = f(m_{\text{NO}})$, $S_{\text{CO}_2} = f(m_{\text{CO}_2})$, $S_{\text{SO}_2} = f(m_{\text{SO}_2})$ осуществляли следующим образом.

Производили вычисление масс образующихся газов. Рассмотрим на примере термолиза сульфата иттрия. Изначально мы имеем какую-то массу навески (m), после термолиза мы определяем потерю массы (Δm), а дальше по формуле (2.10), находим массу оксида иттрия ($m(\text{Y}_2\text{O}_3)$):

$$m(\text{Y}_2\text{O}_3) = \frac{(100 - \Delta m)}{100m}. \quad (2.10)$$

Зная массу оксида иттрия вычисляем количество вещества для оксида иттрия ($\nu(\text{Y}_2\text{O}_3)$), моль, по формуле (2.11):

$$\nu(\text{Y}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Y}_2\text{O}_3)}{M(\text{Y}_2\text{O}_3)}, \quad (2.11)$$

где $M(Y_2O_3)$ – молярная масса оксида иттрия, равная 225,82 г/моль. В соответствии с уравнением (2.4) количество оксида серы, моль, в три раза больше, чем количество оксида иттрия, моль. Таким образом, масса оксида серы(IV) ($m(SO_2)$) вычисляется по формуле (2.12):

$$m(SO_2) = 3v(Y_2O_3) \cdot M(SO_2), \quad (2.12)$$

где $M(SO_2)$ – молярная масса оксида серы, равная 64,07 г/моль. Аналогично вычислили массу кислорода ($m(O_2)$), которая в соответствии с уравнением (2.4) будет равна (2.13):

$$m(O_2) = 1,5v(Y_2O_3) \cdot M(O_2), \quad (2.13)$$

где $M(O_2)$ – молярная масса кислорода, равная 16 г/моль. Массу воды вычислили по уравнению (2.14) как разность между массой навески и массами прочих продуктов термолиза (уравнение (2.4)):

$$m(H_2O) = m - m(Y_2O_3) - m(SO_2) - m(O_2). \quad (2.14)$$

Количество воды вычисляется по уравнению (2.15):

$$v(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)}, \quad (2.15)$$

где $M(H_2O)$ – молярная масса воды, равная 18,02 г/моль.

Коэффициент k , соответствующий количеству воды в сульфате иттрия, в соответствии с уравнением (2.4) вычисляется по формуле:

$$k_{H_2O} = \frac{v(H_2O)}{v(Y_2O_3)}. \quad (2.16)$$

Аналогично по уравнениям (2.3) и (2.5) вычисляются массы и количества веществ для продуктов термоллиза, выделяющихся при термоллизе нитрата иттрия и карбоната аммония.

Полностью все результаты вычислений представлены в таблицах 3–5.

Для обработки экспериментального числового материала использовался метод наименьших квадратов. Этот принцип выравнивания был разработан Гауссом и применялся с большим успехом в обыденных и астрономических измерениях. Построив точки на графике мы видим, что они образуют прямую $y=a+bx$. Необходимым и достаточным условием того, чтобы точки измерения $M_i(x_i, y_i)$ лежали на прямой, является пропорциональность первых разностей x и y , т.е. $\frac{\Delta y_i}{\Delta x_i} = \text{const}$.

Если это соотношение приближенно выполняется, то прямую $y = a + bx$ можно рассматривать как кривую выравнивания.

Коэффициенты a и b находятся по следующим формулам:

$$a = \frac{[y][x^2] - [xy][x]}{N[x^2] - ([x])^2}; \quad b = \frac{N[xy] - [y][x]}{N[x^2] - ([x])^2}. \quad (2.17)$$

Если какое-то значение измерения явно выделяется из рамок кажущейся линейной зависимости, то это указывает либо на закономерное дополнительное влияние, либо на побочную ошибку измерения. Если с уверенностью можно сказать, что имеет место последнее, то это значение опускают, в противном случае оно должно учитываться. Так как нулевой массе должна соответствовать нулевая площадь, коэффициент $a = 0$. Таким образом, для всех выделившихся газов мы вычисляем угловой коэффициент для прямой $m(\text{газа}) = b \cdot (S(\text{газа}))$.

Таблица 3. – Термолиз нитрата иттрия. Потеря массы $Dm = 65,0 \%$.

m	S(NO)	S(H ₂ O)	m(Y ₂ O ₃)	v(Y ₂ O ₃)	m(NO)	m(O ₂)	m(H ₂ O)	v(H ₂ O)	kH ₂ O
2,53	245,8471	331,3179	0,8855	0,003921	0,706063	0,564662	0,373775	0,020742	5,289678
2,55	235,4244	364,9376	0,8925	0,003952	0,711644	0,569126	0,37673	0,020906	5,289678
2,66	236,1647	361,1245	0,931	0,004123	0,742343	0,593676	0,392981	0,021808	5,289678
2,23	183,4058	298,731	0,7805	0,003456	0,62234	0,497706	0,329454	0,018283	5,289678
5,22	492,323	701,0845	1,827	0,008091	1,456778	1,165034	0,771188	0,042796	5,289678
5,21	494,1274	610,0903	1,8235	0,008075	1,453987	1,162802	0,76971	0,042714	5,289678
5,19	513,4715	644,9643	1,8165	0,008044	1,448406	1,158338	0,766756	0,04255	5,289678
5,12	498,7486	626,166	1,792	0,007936	1,42887	1,142715	0,756414	0,041976	5,289678
5,06	433,3087	628,9016	1,771	0,007843	1,412126	1,129324	0,74755	0,041484	5,289678
7,69	696,4249	992,9006	2,6915	0,011919	2,146096	1,716305	1,136099	0,063047	5,289678
7,54	674,8406	938,9278	2,639	0,011686	2,104235	1,682827	1,113938	0,061817	5,289678
7,53	607,3022	846,8846	2,6355	0,011671	2,101444	1,680595	1,112461	0,061735	5,289678
9,96	949,3031	1252,21	3,486	0,015437	2,7796	2,222939	1,471462	0,081657	5,289678
10,09	893,4557	1177,19	3,5315	0,015639	2,815879	2,251953	1,490668	0,082723	5,289678
10,02	927,594	1166,515	3,507	0,01553	2,796344	2,23633	1,480326	0,082149	5,289678
9,97	898,511	1187,938	3,4895	0,015453	2,78239	2,22517	1,472939	0,081739	5,289678
10,21	954,8615	1345,621	3,5735	0,015825	2,849369	2,278735	1,508396	0,083707	5,289678
9,9	925,9849	1292,05	3,465	0,015344	2,762855	2,209547	1,462598	0,081165	5,289678
19,85	1968,864	2534,669	6,9475	0,030766	5,539664	4,430254	2,932582	0,16274	5,289678
19,75	1902,101	2370,81	6,9125	0,030611	5,511756	4,407936	2,917808	0,161921	5,289678

Таблица 4. – Термолиз сульфата иттрия. Потеря массы $Dm = 63,0 \%$.

m	S(H ₂ O)	S(SO ₂)	m(Y ₂ O ₃)	v(Y ₂ O ₃)	m(SO ₂)	m(O ₂)	m(H ₂ O)	v(H ₂ O)	kH ₂ O
2,6	373,8055	61,77368	0,962	0,00426	0,81882	0,204481	0,614698	0,034112	8,007454
2,72	373,9446	65,68658	1,0064	0,004457	0,856612	0,213919	0,643069	0,035686	8,007454
2,61	328,57	62,71314	0,9657	0,004276	0,82197	0,205268	0,617062	0,034243	8,007454
5,35	586,0513	133,0073	1,9795	0,008766	1,68488	0,42076	1,26486	0,070192	8,007454
5	560,9474	115,7363	1,85	0,008192	1,574655	0,393234	1,182112	0,0656	8,007454
5,14	477,1726	124,2931	1,9018	0,008422	1,618745	0,404244	1,215211	0,067437	8,007454
5,13	448,2613	127,179	1,8981	0,008405	1,615596	0,403458	1,212847	0,067306	8,007454
7,16	629,8626	185,1821	2,6492	0,011731	2,254905	0,56311	1,692784	0,093939	8,007454
7,5	592,5211	193,2296	2,775	0,012289	2,361982	0,58985	1,773168	0,0984	8,007454
7,65	683,361	195,2296	2,8305	0,012534	2,409222	0,601647	1,808631	0,100368	8,007454
10,29	926,7449	264,4508	3,8073	0,01686	3,240639	0,809275	2,432786	0,135005	8,007454
10,19	844,9322	257,2251	3,7703	0,016696	3,209146	0,80141	2,409144	0,133693	8,007454
10,18	836,8574	276,1068	3,7666	0,01668	3,205997	0,800624	2,40678	0,133562	8,007454

Таблица 5. – Термолиз карбоната аммония. Потеря массы $Dm = 100,0 \%$.

m	S(CO ₂)	S(H ₂ O)	v(NH ₄)CO ₃	m(CO ₂)	m(H ₂ O)
5,02	413,0165	385,0411	0,052232	2,298722	0,941217
5,07	407,0966	376,5817	0,052752	2,321618	0,950592
5,05	409,7091	382,7326	0,052544	2,31246	0,946842
7,46	636,9345	586,475	0,077619	3,41603	1,398701
7,43	644,9597	625,5032	0,077307	3,402292	1,393077
7,46	626,8154	579,4687	0,077619	3,41603	1,398701
7,57	640,0412	588,1845	0,078764	3,4664	1,419326
10,02	815,7936	743,304	0,104256	4,588286	1,878685
10,01	828,7942	741,1387	0,104151	4,583707	1,87681
10,00	834,0725	768,0044	0,104047	4,582564	1,87611

Поскольку при электронном ударе в масс-спектрометре для веществ, выделяющихся при термолизе карбоната аммония образуется две частицы с $M/Z = 17$ (ОН и NH₃), для аммиака вычислений не проводили.

По результатам аттестации получены зависимости площади под кривой ионного тока от массы газообразных веществ для оксида азота (II), оксида углерода (IV) и воды:

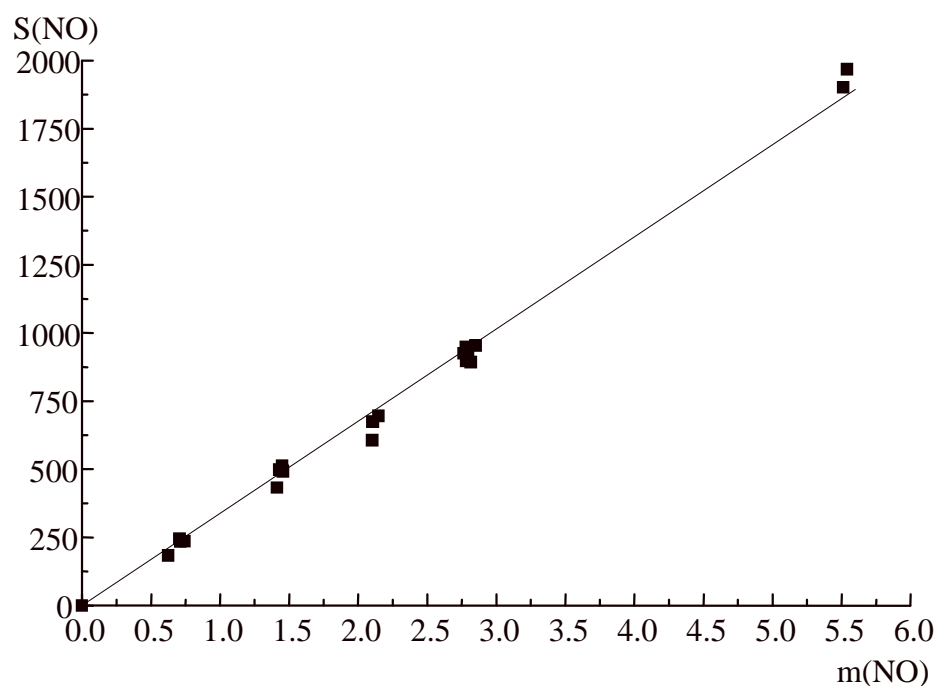


Рисунок 2.1 – Уравнение прямой: $S(NO) = 338,15 \cdot m(NO)$

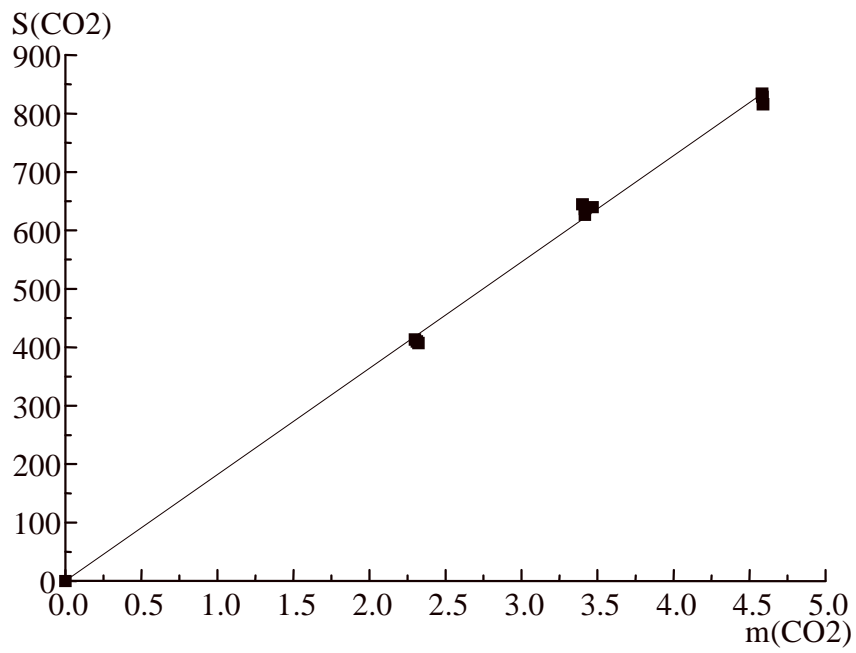


Рисунок 2.2 – Уравнение прямой: $S(\text{CO}_2) = 182,01 \cdot m(\text{CO}_2)$

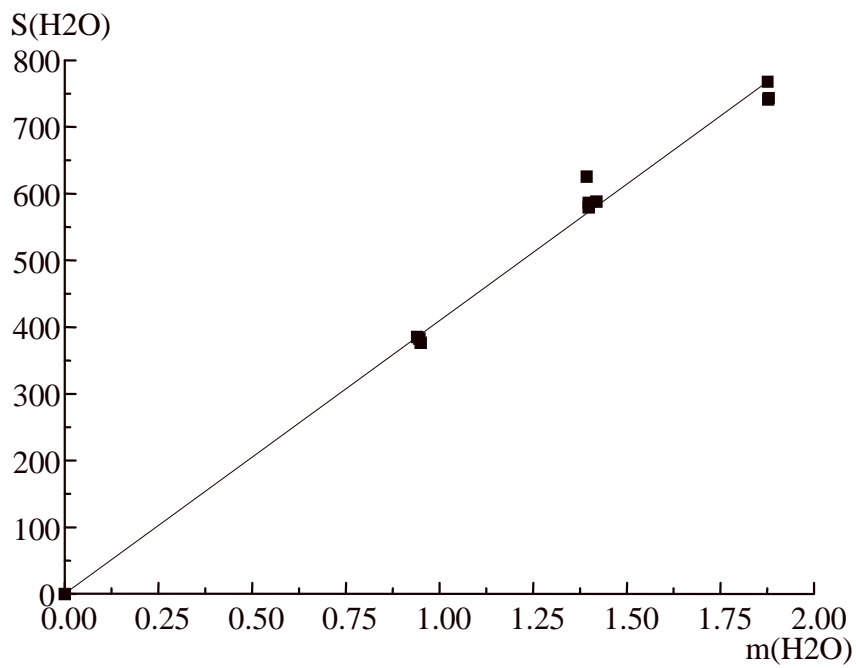


Рисунок 2.3 – Уравнение прямой: $S(\text{H}_2\text{O}) = 409,36 \cdot m(\text{H}_2\text{O})$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проводим расчет брутто состава образцов полученных золь-гель методом из нитрата иттрия, щелочным гидролизом. Экспериментальные кривые данных образцов представлены на рисунках 2.1 для образца Y2K и 2.2 для образца Y6K.

Расчет для образца Y6K: $m(\text{обр}) = 5,74$ мг – масса образца; $\Delta m = 27,97\%$ – потеря массы при термолизе.

$$m(\text{обр}) = m(\text{Y}_2\text{O}_3) + m(\text{NO}_3) + m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CO}_2);$$

Расчет масс для предложенных веществ:

$$m(\text{Y}_2\text{O}_3) = m(\text{обр}) \times \frac{\Delta m}{100} = 5,74 \times \frac{27,97}{100} = 1,6055 \text{ мг},$$

где $m(\text{Y}_2\text{O}_3)$ – масса оксида иттрия, мг.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{S(M/Z=18)}{409,35} = \frac{380,2537}{409,35} = 0,9289 \text{ мг},$$

где $m(\text{H}_2\text{O})$ – масса воды, мг; $S(M/Z = 18)$ – площадь под кривой масс-спектра $M/Z=18$.

$$m(\text{NO}_3) = \frac{S(M/Z=30)}{338,53} = \frac{103,7338}{338,53} = 0,3064 \text{ мг},$$

где $m(\text{NO}_3^-)$ – масса оксида азота (V), мг; $S(M/Z = 30)$ – площадь под кривой масс-спектра оксида азота.

$$m(\text{CO}_2) = \frac{S(M/Z=44)}{181,85} = \frac{44,1789}{181,85} = 0,2429 \text{ мг},$$

где $m(\text{CO}_2)$ – масса оксида углерода (IV), $S(M/Z = 44)$ – площадь под кривой масс-спектра $M/Z=44$.

$$M(\text{Y}_2\text{O}_3) = 210 \text{ г/моль}; n(\text{Y}_2\text{O}_3) = \frac{1,6055}{210} = 0,0077 \text{ моль},$$

где $M(\text{Y}_2\text{O}_3)$ – молярная масса оксида иттрия, $n(\text{Y}_2\text{O}_3)$ – количество вещества оксида иттрия.

$$M(\text{NO}_3) = 62 \text{ г/моль}; n(\text{NO}_3) = \frac{0,3064}{62} = 0,0049 \text{ моль},$$

где $M(\text{NO}_3)$ – молярная масса оксида азота (V), $n(\text{NO}_3)$ – количество вещества оксида азота (V).

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18\text{г/моль}; n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,9289}{18} = \mathbf{0,0516}\text{моль},$$

где $M(\text{H}_2\text{O})$ – молярная масса воды, $n(\text{H}_2\text{O})$ – количество вещества воды.

$$M(\text{CO}_2) = 44\text{г/моль}; n(\text{CO}_2) = \frac{0,2429}{44} = \mathbf{0,0055}\text{моль},$$

где $M(\text{CO}_2)$ – молярная масса оксида углерода(IV), $n(\text{CO}_2)$ – количество вещества оксида углерода (IV).

Расчет для образца Y2K: $m(\text{обр}) = 5,54\text{мг}$; $\Delta m = 26,32\%$.

$$m(\text{Y}_2\text{O}_3) = m(\text{обр}) = \frac{\Delta m}{100} = 5,54 \times \frac{26,32}{100} = \mathbf{1,4581}\text{мг};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{S(M/Z=18)}{409,35} = \frac{471,4236}{409,35} = \mathbf{1,1516}\text{мг};$$

$$m(\text{NO}_3) = \frac{S(M/Z=30)}{338,53} = \frac{99,2817}{338,53} = \mathbf{0,2933}\text{мг};$$

$$m(\text{CO}_2) = \frac{S(M/Z=44)}{181,85} = \frac{53,4757}{181,85} = \mathbf{0,2941}\text{мг};$$

$$M(\text{Y}_2\text{O}_3) = 210\text{г/моль}; n(\text{Y}_2\text{O}_3) = \frac{1,4581}{210} = \mathbf{0,0069}\text{моль};$$

$$M(\text{NO}) = 62\text{г/моль}; n(\text{NO}_3) = \frac{0,2933}{62} = \mathbf{0,0047}\text{моль};$$

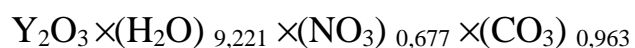
$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18\text{г/моль}; n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1,1516}{18} = \mathbf{0,0640}\text{моль};$$

$$M(\text{CO}_2) = 44\text{г/моль}; n(\text{CO}_2) = \frac{0,2941}{44} = \mathbf{0,0067}\text{моль}.$$

Для образцов полученных щелочным гидролизом нитрата иттрия при различных конечных рН раствора золь-гель методом изучались термоаналитические кривые, совмещенные с масс-спектрами. Характер кривых

ДТА и ТГ для данных двух образцов схож между собой, для обоих образцов наблюдается десорбция воды, описываемая двумя пиками на масс-спектре. Пик детектуемый при температуре 120°C характерен для поровой воды, второй пик наблюдаемый при температуре 280°C характерен для десорбции структурной воды, при этой же температуре наблюдается частичное удаление нитратов и карбонатов. Десорбция нитратов протекает в 2 этапа при температуре 280°C и 480C. Десорбция нитратов при температуре 480°C не сопровождается удалением воды, что может свидетельствовать о вхождение нитратов в матрицу полученного оксигидрата иттрия.

Под кривыми масс-спектров были вычислены площади, и с помощью калибровочных графиков определен брутто состав продуктов гидролиза нитрата иттрия. Брутто состав исследуемых образцов равен:



Опираясь на полученные данные можно сделать вывод, что состав продуктов гидролиза зависит от конечного значения рН синтеза.

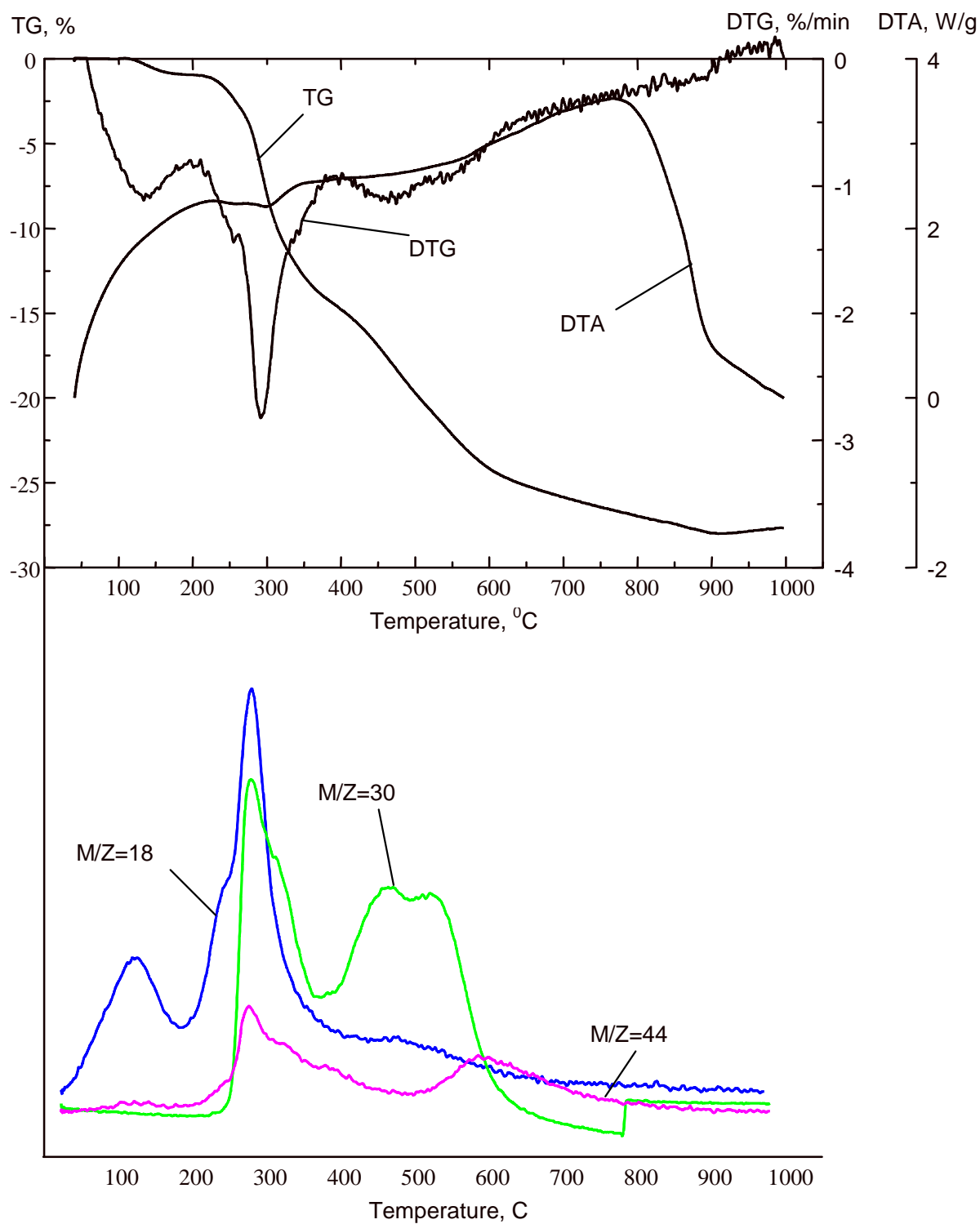


Рисунок 3.1 – Термоаналитические кривые, совмещенные с масс-спектрами для образца Y2K

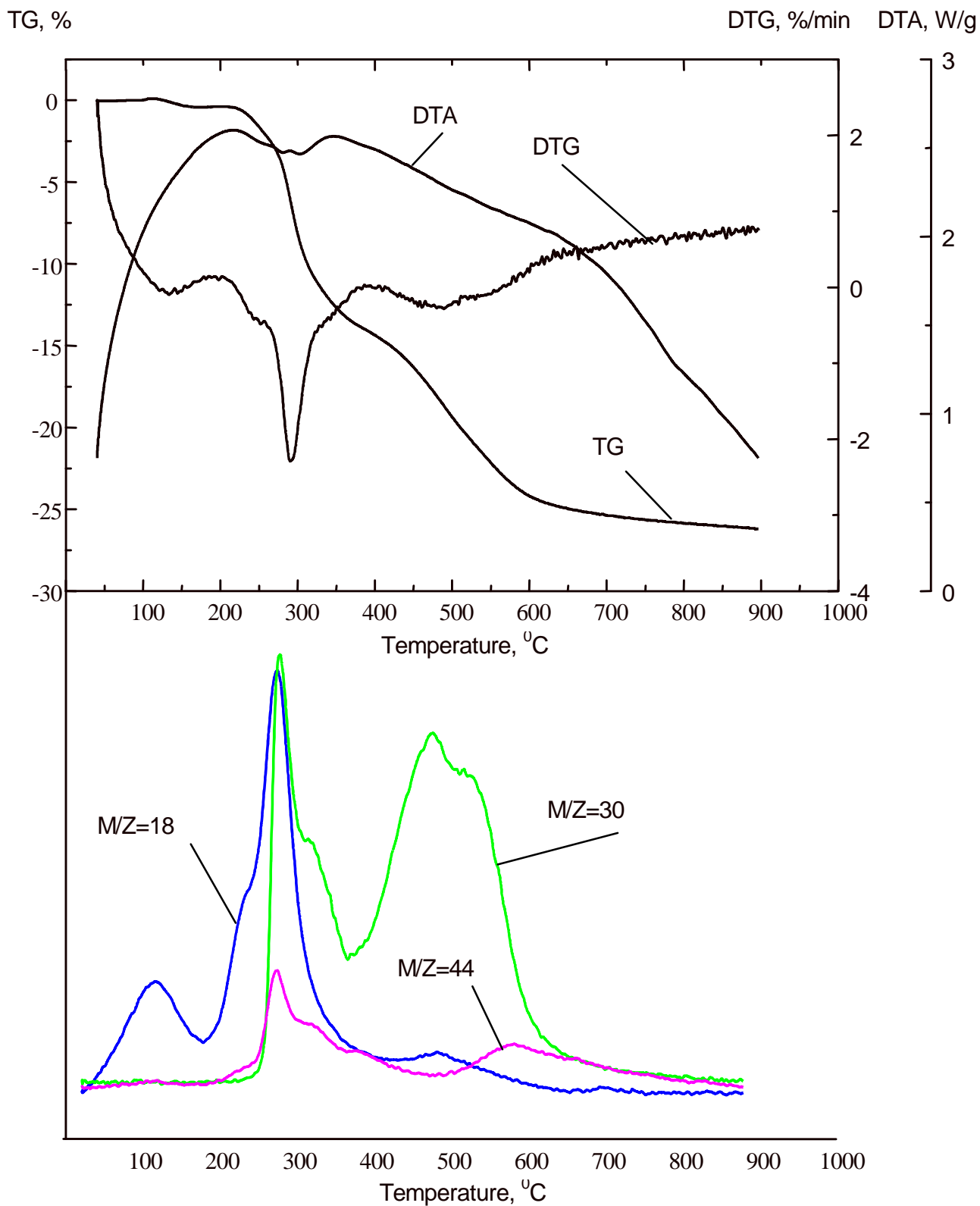
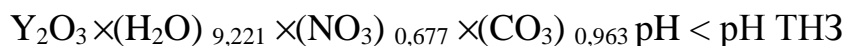
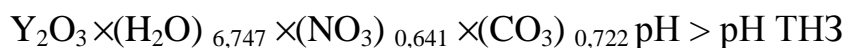


Рисунок 3.2 – Термоаналитические кривые, совмещенные с масс-спектрами для образца Y6K

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием калибровочных кривых были определены брутто составы образцов полученных щелочным гидролизом нитрата иттрия с применением золь-гель синтеза:



Полученные результаты дают нам основания к выводам, что образцы полученные выше точки нулевого заряда содержат в своем составе меньшее количество противоионов и сорбируют меньше оксида углерода (IV). Так же, из полученных данных мы видим, что при щелочном гидролизе нитрата иттрия, в предложенных условиях синтеза, не формируется теоретически предполагаемый продукт – гидроксид иттрия. Протекает формирование сложных не стехиометричных оксигидроксидных солей иттрия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт – М.: Мир, 1978. – 65 с.
2. Ульянов, А.В. Хромато-масс-спектрометрия и молекулярно-статистические расчеты производных циклопропана и дифенила / А.В. Ульянов – Москва, 2000. – 18 с.
3. Бойко, Н.В. Применение термоанализа для исследования конденсированных сред / Н. В. Бойко, И. А. Евстюхина, С. Г. Рудаков – М.: 2008. – 65 с.
4. Назаркин, А.В. Формирование структуры пика для радиочастотного масс-спектрометра типа "ионная ловушка" / А.В. Назаркин, И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров – Волгоград, 2003. – 36 с.
5. Коробейщиков, Н.Г. Молекулярно-пучковая масс-спектрометрия импульсных газовых потоков / Н.Г. Коробейщиков, А.Н. Панов, В.А. Спиридонов – Новосибирск, 2003. – 26 с.
6. Чернобровкин, А.Л. Анализ масс-спектров пептидных фрагментов для идентификации генетически детерминированного полиморфизма белков / А.Л. Чернобровкин, Е.В. Рупасов, С.И. Медведев – Москва, 2012. – 57 с.
7. Моисеева, Т. Г. Установление корреляции масс-спектров NO с изотопным и молекулярным составом проб / Т. Г. Моисеева – Москва, 2008. – 38 с.
8. Масс-спектрометры. – <http://pro-vacuum.ru/kontrolno-izmeritelnaia-apparatura/dinamicheskie-mass-spektrometry/vse-stranitcy.html>.
9. United States Patent 5028667, 07/414964. Yttrium and rare earth compounds catalyzed lactone polymerization / S.J. Mclain, N.E. Drysdale. – Application Number 07/414964; Publication Date 07/02/1991; Filing Date 09/29/1989. – 1 с.
10. United States Patent Office 3,523,104. Yttrium compounds as catalysts in the production of polyesters / F. Dobinson, C. Hill. – Patented Aug. 4, 1970. – No. Drawing. Filed Dec. 21, 1966, Ser. No. 603,450. – Int. Cl. C08g 17/003, 17/015; C07c 67/02, U.S. Cl. 260-7.

11. H.S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam, R.T. Koodali, Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO₂ based mixed oxides, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 1737–1766.
12. G. Mountjoy, D. M. Pickup, G. W. Wallidge, J. M. Cole, R. J. Newport and M. E. Smith, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 304, 150–154.
13. D. M. Pickup, G. Mountjoy, G. W. Wallidge, R. Anderson, J. M. Cole, R. J. Newport and M. E. Smith, *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 1299–1305.
14. J. M. Miller and L. J. Lakshmi, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 6465–6470.
15. D. C. M. Dutoit, U. Goebel, M. Schneider and A. Baiker, *J. Catal.*, 1996, 164, 433–439.
16. R. Hutter, T. Mallat, A. Peterhans and A. Baiker, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 138, 241–247.
17. M. P. Coles, C. G. Lugmair, K. W. Terry and T. D. Tilley, *Chem. Mater.*, 1999, 12, 122–131.
18. O. A. Kholdeeva, N. N. Trukhan, M. P. Vanina, V. N. Romannikov, V.N. Parmon, J. Mrowiec-Białon and A. B. Jarzebski, *Catal. Today*, 2002, 75, 203–209.
19. C. Xie, Z. Xu, Q. Yang, B. Xue, Y. Du and J. Zhang, *Mater. Sci. Eng., B*, 2004, 112, 34–41.
20. N. N. Trukhan, A. A. Panchenko, E. Roduner, M. S. Mel'guno, O. A. Kholdeeva, J. Mrowiec-Białon and A. B. Jarzebski, *Langmuir*, 2005, 21, 10545–10554.
21. Q. Yang, C. Xie, Z. Xu, Z. Gao, Z. Li, D. Wang and Y. Du, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, 239, 144–150.
22. A. N. Murashkevich, A. S. Lavitskaya, O. A. Alisienok and I. M. Zharskii, *Inorg. Mater.*, 2009, 45, 1146–1152.
23. W. Xu, L. Wei and M. Luo, *Key Eng. Mater.*, 2008, 368–372, 1497–1499.

24. E. Pabón, J. Retuert, R. Quijada and A. Zarate, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 67, 195–203.
25. A. R. Oki, Q. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, X. Qiu, S. Kirumakki and S. Tichy, *Catal. Commun.*, 2007, 8, 950–956.
26. F. Garbassi and L. Balducci, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, 47, 51–59.
27. K. Kosuge and P. S. Singh, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 3563–3569.