

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

О. В. Іщенко
С. В. Гайдай
О. А. Бєда

МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ

Підручник



УДК 543.51(075.8)

I-97

Рецензенти:

д-р хім. наук, провід. наук. співроб. О. Б. Логінова
(Інститут надтвердих матеріалів імені В. М. Бакуля),

д-р хім. наук проф. О. А. Запорожець
(Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

*Рекомендовано до друку вченою радою хімічного факультету
(протокол № 4 від 22 листопада 2017 року)*

*Ухвалено науково-методичною радою
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 5-17/18 від 21 червня 2018 року)*

I-97 Мас-спектрометрія : підручник / О. В. Іщенко, С. В. Гайдай,
О. А. Беда. – К. : ВПЦ "Київський університет". 2018. – 244 с.

ISBN 978-966-933-003-1

Складається із двох частин. У перших восьми главах розглянуто основні положення сучасної мас-спектрометрії: одержання вакууму, процеси іонізації атомів і молекул, види мас-спектрометрів, основні підходи до інтерпретації мас-спектрів, метод термодесорбції й обрахунок енергії активації із кривих десорбції. У дев'ятій главі наведено експериментальні результати авторів, які на прикладі реакцій синтезу аміаку, окиснення CO та метанування CO₂ показують, як можна використовувати термодесорбцію з мас-спектрометричним аналізом у вивченні гетерогенно-каталітичних процесів.

Для студентів хімічних, біологічних, хіміко-технологічних та екологічних спеціальностей, а також аспірантів, викладачів і наукових співробітників.

УДК 543.51(075.8)

ISBN 978-966-933-003-1

© Іщенко О. В., Гайдай С. В., Беда О. А., 2018
© Київський національний університет імені Тараса Шевченка
ВПЦ "Київський університет", 2018

ВСТУП

Розвиток хімії неможливий без широкого використання в хімічних дослідженнях досягнень фізики та її нових методів дослідження речовини. Взаємопроникнення наук хімії та фізики має велике значення для методології науки та сприяє їхньому взаємному збагаченню. Це в жодному разі не означає заміщення хімії фізикою. Хімія з її особливими поняттями та законами не зводиться до суто фізичних уявлень про речовину. Так поняття про хімічний зв'язок істотно поглиблюється при використанні таких фізичних характеристик як між'ядерні відстані (довжина зв'язку), частота коливань, дипольний момент та ін.

Арсенал сучасних фізичних методів у хімії настільки великий, а використання їх таке різноманітне, що необхідне систематичне вивчення теоретичних принципів, технічного втілення, а головне, можливостей їхнього практичного використання.

Усі фізичні методи можна класифікувати як за характером взаємодії речовини з полем, випромінюванням і потоком частинок, так і за тими властивостями речовини чи параметрами молекули, які можуть цими методами визначатися. За першою ознакою класифікують методи оптичні та радіоспектроскопічні, дифракційні, електричні, іонізаційні й інші, а при класифікації за другою ознакою говорять про методи визначення геометричної будови молекул, визначення електричних, дипольних моментів: електронних, коливальних та обертальних енергетичних станів і спектрів молекул та ін.

ГЛАВА 1

Спектроскопічні методи дослідження

1.1. Пряма та зворотна задача методів

Однією з головних проблем у хімії є ідентифікація та встановлення хімічної будови молекул речовин. Якщо в минулому це робилося лише хімічними методами, то в наш час для цього використовуються в основному фізичні методи. Звичайно хімік починає з елементного аналізу та визначення брутто формули й лише потім може спробувати визначити будову молекули. Якщо вивчається хімічний процес, то виникає завдання визначення якісного складу реакційної суміші й ідентифікації її компонентів у будь-який момент часу чи на будь-якому етапі процесу, а також кількісних характеристик.

Крім того, цікавим є не лише склад речовини та хімічна будова її молекул, а й практично всі фізико-хімічні властивості речовини, які, у свою чергу, пов'язані з хімічною будовою та сприяють її встановленню. Вивчення фізичних властивостей речовин і молекул у методичному відношенні представляє новий розділ науки, який заснований на теорії взаємодії поля, випромінювання чи потоку частинок із речовиною, що досліджується, і проявляє ті чи інші властивості.

Визначення змін випромінювання, поля чи потоку частинок після взаємодії з речовиною, яка має певний набір фізичних властивостей, називається **прямою задачею** фізичного методу. Однак головним є звичайно розв'язання **зворотної задачі** – визначення фізичних властивостей речовини чи параметрів молекули на основі вказаних вимірювань, тобто даних експерименту, які одержані фізичним методом. Якраз із цього погляду

характеризуються можливістю методу, його чутливість, доступність, практичність, точність.

Однак не всі параметри об'єкту, що вивчаються, які включені у пряму задачу метода, можуть визначатися при зворотній задачі.

1.2. Природа випромінювання та його роль у спектроскопічних методах

Відомо багато на перший погляд різних видів випромінювання, наприклад, світло, що бачимо, радіохвилі, інфрачервоне світло, рентгенівське випромінювання, γ -промені. Відповідно до хвильової теорії всі ці види випромінювання – це не що інше, як коливання напруженості електричного та магнітного полів. Випромінювання, що спрямоване, наприклад, уздовж осі x , складається з електричного й магнітного полів, вектори напруженості яких перпендикулярні один одному та осі x . На рис. 1.1 ці поля показані для випадку плоскополяризованої хвилі.

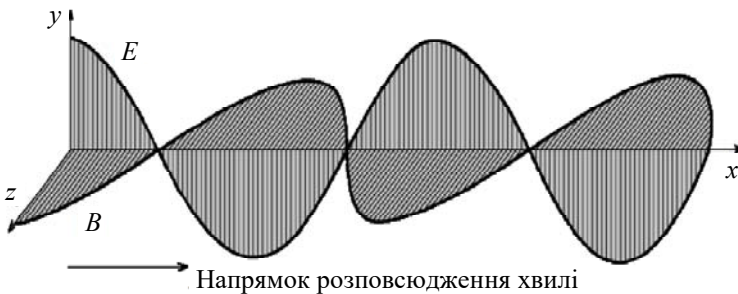


Рис. 1.1. Схематичне зображення випромінювання

Для простоти вибрано **поляризоване** випромінювання, тому що в цьому випадку всі інші компоненти електричного поля, за винятком тих, що лежать у площині xy , відфільтровані. Хвиля поширюється вздовж осі x зі швидкістю світла ($c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с $= 3 \cdot 10^8$ м/с). Інтенсивність випромінювання пропорційна амплітуді хвилі, яка зображена проекцією вектора

на вісі x та y . У будь-який момент часу в різних точках осі x хвиля має різні напруженості електричного й магнітного полів. Вид випромінювання, що спостерігається (радіохвилі, світло, що бачимо і інше) визначає довжина хвилі (λ). Випромінювання однієї довжини хвилі називається **монохроматичним**. Поліхроматичне випромінювання можна розділити на монохроматичні пучки. У випадку світла, що видно, інфрачервоного та ультрафіолетового випромінювання для цієї мети використовують призми та ґратки.

Випромінювання складається з енергетичних пакетів, які називаються **фотонами** та рухаються зі швидкістю світла. Різні види випромінювання характеризуються різною енергією.

Обертальна, коливальна й електронна спектроскопія реєструють енергію випромінювання, яка поглинається молекулою при взаємодії з нею електричної компоненти випромінювання. В ЕПР та ЯМР із речовиною взаємодіє магнітна компонента випромінювання.

Випромінювання можна охарактеризувати довжиною хвилі λ , хвильовим числом $\bar{\nu}$ або частотою ν . Ці параметри пов'язані між собою:

$$\nu(\text{с}^{-1}) = c(\text{см/с}) / \lambda(\text{см}) - \text{частота} \quad (1.1)$$

$$\bar{\nu}(\text{см}^{-1}) = 1 / \lambda(\text{см}) - \text{хвильове число} \quad (1.2)$$

Параметр $\bar{\nu}$ має розмірність см^{-1} і має назву Кайзер.

Для того, щоб відбувалося поглинання випромінювання, його енергія повинна збігатися з різницею квантових рівнів ΔE , які відповідають різним станам молекули. Довжину хвилі такого випромінювання λ можна визначити з рівняння:

$$\Delta E = hc / \lambda \quad (1.3)$$

де h – стала Планка ($6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); c – швидкість світла м/с; ΔE – в Дж.

Рівняння (1.3) об'єднує хвильову й корпускулярну теорії світла. При поглинанні одного кванту енергії молекула переходить у стан із більш високою енергією.

Як показує рівняння (1.3), види електромагнітного випромінювання (тобто випромінювання з різною λ) відрізняються за енергіями.

Із рівнянь (1.1–1.3) бачимо, що енергія, частота, хвильове число та довжина хвилі пов'язані між собою так:

$$\Delta E(\text{ерг/молекула}) = h\nu = hc / \lambda = hc\bar{\nu} \quad (1.4)$$

У спектроскопічних методах вивчають залежність інтенсивності поглинання чи випромінювання від частоти чи довжини хвилі. Ці методи дозволяють вивчати енергетичні стани атомів чи молекул, визначати різницю в енергіях енергетичних рівнів за визначенням частоти переходу:

$$\nu = (E_i - E_j) / h = \Delta E_{ij} / h \quad (1.5)$$

Крім цього спектроскопічні методи дозволяють визначати ймовірності переходу атомів чи молекул у різні енергетичні стани за інтенсивностями смуг поглинання чи випромінювання, а також на їхній основі визначати інші характеристики молекул (симетрію, геометрію, електричні властивості й ін.). Інтервали вимірювань енергії ΔE_{ij} відрізняються для різних методів на багато порядків. Це означає, що спектроскопічні дослідження охоплюють різні типи переходів – електронні, коливальні, обертальні, а також переходи, які пов'язані з магнітним моментом електронів і ядер і ін. (рис. 1.2).

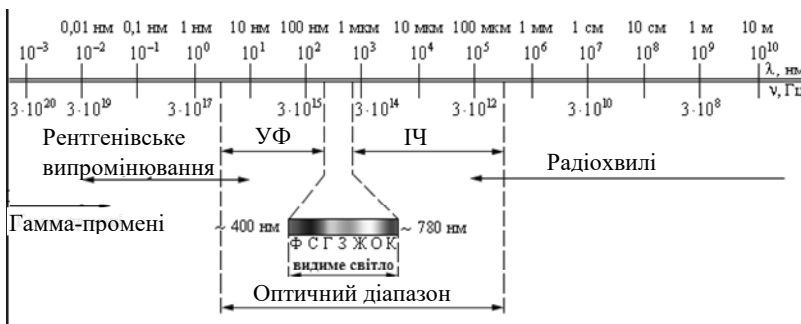


Рис. 1.2. Діапазон значень частот і довжин хвиль у спектроскопії

Залежно від умов одержання розрізняють три види спектрів: **поглинання**, **випромінювання** та **розсіювання** (розсіювання випромінювання спостерігають під будь-яким кутом до того, що падає). **Інтенсивність** смуг спектрів пропорційна кількості

молекул, які містяться на **вихідному рівні** – нижньому при поглинанні та на **верхньому при випромінюванні**. В умовах теплової рівноваги залежність станів чи рівнів визначається розподілом Больцмана:

$$N_2/N_1 = g_2/g_1 \exp(-\Delta E_{21}/kT) \quad (1.6)$$

де N_2 і N_1 – кількість молекул на верхньому та нижньому рівнях відповідно, g_1 і g_2 – вагові множники верхнього та нижнього рівнів відповідно, ΔE_{21} – різниця енергій, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Інтенсивність спектрів пропорційна ймовірності переходів, які здійснюються відповідно до квантово-механічних правил відбору. Імовірність будь-якого переходу визначається відповідним моментом – електричним (дипольним, квадрупольним) чи магнітним.

Частоти й інтенсивності, а також ширина та форма спектральних смуг пов'язана з великою сукупністю молекулярних параметрів і властивостей речовини, які можна досліджувати, розв'язуючи зворотні задачі спектроскопічного методу.

В огляді спектроскопічних методів Парка [1]: "Змога зрозуміти один метод часто сприяє появі другого. Кожен новий спектроскопічний метод давав нам нову картину поверхні, та для розплутування складного клубка поверхневих явищ нам необхідні всі ці картинки".

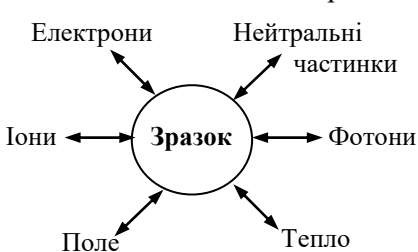


Рис. 1.3. Діаграма Пропста

повідати експериментальний метод дослідження поверхні (рис. 1.3). Таких сполучень 36, але кількість можливих експериментальних методів значно більша, оскільки кожному цьому сполученню стрілки, що направлена всередину зі стрілками, що направлені назовні, можуть відповідати декілька спектральних методів залежно від того, які властивості частинок, що падають і вилітають, вивчаються.

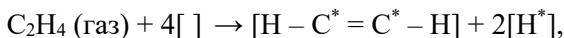
Кожному сполученню частинок, що падають і вилітають у принципі може відповідати декілька спектральних методів залежно від того, які властивості частинок, що падають і вилітають, вивчаються.

ГЛАВА 2

Метод мас-спектрометрії

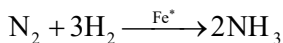
2.1. Вступ до мас-спектрометрії

Протягом останніх 25 років основним завданням експериментальної хімії поверхні було отримання даних про поверхневі частинки з кінетичних досліджень, зазвичай побудованих на вимірюваннях тисків або мас-спектрометричному аналізі газової фази [1, 2]. Такий підхід є опосередкованим і в більшості випадків не дає справжніх даних про те, як зв'язані з поверхнею адсорбовані частинки. Тому часто позначають зірочкою (*) активні центри на поверхні. Наприклад, дисоціативну хемосорбцію етилену з утворенням ацетиленових частинок і пар адсорбованих атомів водню можна описати схемою

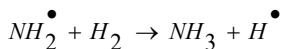
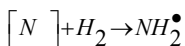
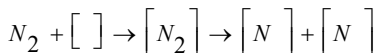


де [] – вільне місце на поверхні (центр адсорбції), * – атом, через який відбувається адсорбція.

Реакцію синтезу аміаку на залізному каталізаторі можна описати таким рівнянням:



Перебіг реакції на поверхні каталізатора, який у цьому випадку позначено як Fe^* , можна уявити за такою схемою:



У цій схемі азот адсорбується на вільному центрі каталізатора в дисоціативній формі з утворенням проміжних хемосорбованих сполук.

Розкриття таємниць цієї зірочки має першочергове значення для розуміння природи молекулярних процесів. У 1953 р. зазначалося [2]: "Практичне значення поверхні твердих тіл таке ж велике, як і чисто наукове. Хоч ми справно користуємося властивостями поверхні, більшість наших успіхів базується на удачі або інтуїції, а найцікавіші задачі залишаються нерозв'язаними". Це твердження в основному є справедливим і зараз, не зважаючи на те, що дослідження в галузі хімії поверхні й каталізу активно продовжувались уже більше, ніж 80 років. Це не означає, що ми не досягли значного прогресу. Навпроти, як пише у своєму огляді Робертс: "Зараз ми можемо задати значно більше питань, ніж у 1953 р., і це безумовно прогрес". Починають розкриватися таємниці зірочки, отримано численні термохімічні дані стосовно взаємодії майже всіх металів із простими двоатомними молекулами; детальні кінетичні дані, відомості про роль структури поверхні і впливу ступенів заповнення поверхні на реакційну здатність щодо простих молекул, змога визначати структуру й хімічний склад поверхні, а для деяких систем отримувати безпосередню інформацію про природу зв'язку з поверхнею – це лише деякі приклади, що описують сучасний стан хімії поверхні. Достовірні експериментальні дані стимулюють розвиток теоретичних концепцій. За будь-якими критеріями безумовно йде прогрес. Проте варто мати на увазі застереження, зроблене Кемболом [1]: "...при захопленні надвисоким вакуумом та роботою із монокристалами я прошу пам'ятати про небезпеку бути ув'язненими у їх власних вежах із слонової кістки..." Труднощі тут справді є, але можна сподіватися, що найсучасніші тенденції стратегії досліджень полягають в об'єднанні різних підходів, ніж у збереженні їхньої ізоляції.

Предмет хімії поверхні у її сучасному стані нелегко викласти з урахуванням попередніх досліджень. Необхідно показати, як зміщується межа пізнаного, і в той же час пов'язати ці успіхи з піввіковими зусиллями, які були направлені на створення науки про поверхню. В огляді [3] чітко розмежовані дослідження "чис-

тих поверхонь" і звичайних каталізаторів, але ми вважаємо, що у прийдешньому десятиріччі ця розбіжність стане менш явною.

Для того, щоб отримати повне уявлення про молекулярні процеси хімії поверхні й каталізу, варто розглянути три аспекти:

- 1) структуру поверхні,
- 2) хімічний склад поверхні,
- 3) розподіл електронів по поверхні.

Як знайти відповіді на ці питання? Успіх чи невдача залежатиме від вибраного експериментального методу дослідження й теоретичного апарата для обробки отриманих результатів.

Одним із методів, використовуючи який можна охарактеризувати проміжну сполуку в каталітичному процесі, є термодесорбція із застосуванням мас-спектрометра як детектора десорбованих частинок.

Використовуючи мас-спектрометрію можна отримати спектри мас іонів. Цей метод нині використовується в тисячах лабораторій і підприємств світу, його основою є фундаментальні знання природи речовини, а також основні фізичні принципи явищ. Прилади, що використовуються в цьому методі, називаються мас-спектрометрами або мас-спектрометричними детекторами. Ці прилади мають справу з матеріальною речовиною, що складається з маленьких частинок – молекул і атомів. Використовуючи мас-спектрометричні дослідження можна встановити будову молекул, їхню молекулярну масу, структуру, ізотопний склад. Суттєвою відмінністю мас-спектрометрії від інших аналітичних фізико-хімічних методів є те, що вони мають справу з самими частинками речовини, у той час, як оптичні, рентгенівські і деякі інші методи детектують випромінювання або поглинання енергії молекул чи атомів. У мас-спектрометрії використовується закони руху заряджених частинок матерії в магнітному або електричному полях. Відповідно, для того, щоб отримати мас-спектр, потрібно перетворити нейтральні молекули й атоми в заряджені частинки – іони.

Схема мас-спектрометра відносно проста та включає три головні елементи – **джерело іонів, аналізатор і детектор**. При використанні різних методів іонізації речовин у джерелі іонів одержуються пучки як позитивно, так і негативно заряджених іонів залежно від поставленого завдання, а іноді ті й інші одночасно. Ці пучки іонів, які складаються з іонів різних мас, напра-

вляються далі в аналізатор, де під впливом полів різної природи формуються пучки іонів визначеної маси. Реєстрація пучка іонів у колекторі іонів дозволяє отримати спектр мас іонів. Іонізацію речовин у методах мас-спектрометрії проводять тому, що існують ефективні методи керування пучками заряджених частинок за допомогою магнітних та електричних полів.

2.2. Історія мас-спектрометрії

Теоретичні й експериментальні основи мас-спектрометрії були закладені сером Дж. Томсоном, який уперше у 1912 р. створив прилад для отримання спектра мас позитивних іонів. Дослідження Томсона в Кембриджському університеті, що привели до відкриття електрона в 1897 р., також привели до створення першого мас-спектрометра, побудованого для досліджень впливу електричного й магнітного полів на іони, що генеруються в залишковому газі на катоді рентгенівської трубки. Томсон звернув увагу, що ці іони рухаються по параболическим траєкторіям, пропорційним відношенню їхньої маси до заряду. Однак його прилад мав низьку роздільну здатність, тобто не дуже точний поділ іонів різних мас. Його учень Френсіс Астон у 1918 р. значно підвищив точність за рахунок кращого фокусування іонного пучка та на своєму мас-спектрографі вперше відкрив ізотопи деяких елементів. Ці прилади використовували для точного визначення атомних мас. Для реєстрації частинок у мас-спектрографах застосовуються фотопластинки.

Практично одночасно з Ф. Астоном у Чикаго А. Демпстер сконструював перший прилад, у якому аналізатором було поперекове магнітне поле й іонний струм вимірювався електричним методом. Саме цей тип мас-спектрометрів має широке використання в хімії, тому що поєднує можливість досить точно визначати маси іонів і їхню кількість, тобто іонний струм. Згодом Альфред Нір поєднав усі досягнення в галузі мас-спектрометрії зі значним прогресом у вакуумній техніці й електроніці в конструкції мас-спектрометра, що дозволило значно зменшити його розміри. Значне підвищення точності мас-спектра було отрима-

но у 50-х рр. Ніром і Джонсоном за рахунок подвійного фокусування, тобто з використанням в аналізаторі електричного та магнітного статичних полів.

Разом зі статичними полями для отримання мас-спектрів використовують змінне електричне поле в динамічних мас-спектрометрах. Це дозволяє виключити з їхньої конструкції великі магніти.

У 1946 р. Уільям Стівенс запропонував концепцію часопролітних аналізаторів, що здатні розділяти іони за швидкостями вздовж прямої ділянки шляху до колектора. У середині 1950-х рр. Вольфганг Пол розробив квадрупольний мас-аналізатор. Цей прилад здатен розділяти іони за допомогою осцилюючого електричного поля. Іншою інноваційною розробкою Пола було створення квадрупольної іонної пастки, що захоплювала та вимірювала маси іонів. Перша така пастка стала комерційно доступною в 1983 р. (патент Finnigan). Нині квадруполі і квадрупольні іонні пастки є найбільш розповсюдженими мас-аналізаторами у світі, за свої інноваційні роботи Вольфганг Пол отримав у 1989 р. Нобелівську премію з фізики. У 1950-ті рр. уперше були з'єднані газовий хроматограф і мас-спектрометр (Голке, Маклаферті, Рихаге). З'явилися нові методи іонізації – бомбардування швидкими атомами (Барбер), хімічна іонізація (Тальрозе, Філд, Мансон), польова іонізація (Бекі), лазерна іонізація – MALDI (Танака, Карас, Хілленкамф), електроспрей – ESI (Доул, Фенн). Було розроблено нові прилади для нових застосувань – мас-спектрометри іонно-циклотронного резонансу (Хіппл) і, потім, із Фур'є-перетворювачем сигналу (Коміссаров, Маршалл), потрійні квадрупольні мас-спектрометри (Йоуст, Енке).

2.3. Основні принципи мас-спектрометрії

Метод мас-спектрометрії базується на здатності хімічних сполук до іонізації під дією різних впливів, що приводять до відриву електрона. Іонізуючим фактором можуть виступати прискорені електрони, фотони, нагрівання і т. д. Під впливом цих факторів один з електронів хімічної сполуки може покинути

молекулу й утвориться молекулярний іон. Зазвичай, первинний молекулярний іон перебуває у збудженому стані, тобто має певний запас енергії. Подальша доля цього іона залежатиме від запасу надлишку енергії та здатності електронної оболонки молекулярного іона до стабілізації додатного заряду. Якщо молекулярний іон не розпадеться миттєво на уламки, то є можливість управляти його рухом. Для цієї мети використовують магнітне та/або електричне поля. Принципи управління рухом іонів нічим не відрізняються від управління рухом електронів у звичайному телевізорі за виключенням лише заряду. При русі іона в магнітному або електричному полі траєкторія його руху залежить від напруженості поля та відношення маси до заряду іона m/z . Для однозарядних іонів траєкторія руху визначатиметься лише масою іона. Таким чином, якщо пучок іонів проходить через магнітне поле, то на виході з нього всі іони розділяються за величинами їхніх мас (точніше за величинами m/z). Якщо направити такий пучок іонів на реєструвальний пристрій, наприклад, у найпростішому випадку, фотопластинку, то іон кожної маси залишить на ній слід у певному місці. Дослідження такої фотопластинки дозволить зробити висновок, які іони містилися в цьому іонному пучку. Це і є принципом роботи мас-спектрометра.

Не зважаючи на принципову простоту, мас-спектрометр є досить складним і дорогим науковим приладом. Це пов'язано з тим, що управління іонними пучками повинно бути дуже точним і надійним, а система реєстрації іонів повинна відзначатися високою чутливістю й роздільною здатністю. Крім того іони при їхньому русі у мас-спектрометрі не повинні стикатися з молекулами газів, тому що такі зіткнення змінюють траєкторію руху іонів і призводять до уширення піків у мас-спектрі. Щоб уникнути подібної ситуації увесь робочий об'єм мас-спектрометра доводиться відкачувати до високого вакууму. Вміст сторонніх газів не повинен перевищувати 10^{-7} Па.

Одним із основних вузлів мас-спектрометра є **джерело іонів**. Цей пристрій забезпечує отримання іонного пучка для досліджуваного зразка. Джерело іонів містить іонізуючий фактор. Ним може бути вольфрамова спіраль, що нагрівається до високої температури. Така спіраль у вакуумі здатна випромінювати потужний потік електронів. Цей електронний потік за до-

помогою електрооптичної системи (пластини із заданим електричним потенціалом, діафрагми, калібрувальної щілини) прискорюється до заданої швидкості й направляється в ділянку, де міститься досліджувана речовина. Взаємодіючи з її парами, швидкі електрони вибивають електрони з електронних оболонок молекул досліджуваної речовини, як наслідок – утворюється пучок іонів. Цей пучок прискорюється за допомогою іонно-оптичної системи й за допомогою спеціального магніту чи електромагніту направляється на калібрувальну щілину, із якої іонний пучок виходить із джерела іонів. Таким чином, на виході з джерела отримують сфокусований пучок іонів, що має задану початкову швидкість. За таким принципом побудовані іонні джерела, у яких збудження відбувається методом електронної іонізації (раніше використовувався термін "електронного удару").

Бувають прилади, у яких утворення іонного пучка відбувається під дією інших факторів – фотонів, температури, електричного поля. Різні типи іонізації буде розглянуто в наступному розділі.

Ще однією важливою складовою частиною мас-спектрометра є **мас-аналізатор**. Частіше за все він представляє собою трубу неправильного перерізу, що розташована між полюсами магніту. Частина труби, що міститься в магнітному полі, викривлена таким чином, щоб рух іонів відбувався по можливості далі від стінок труби. Один кінець цієї труби приєднаний до джерела іонів, а інший – до реєструвального пристрою. Радіус кривизни руху іонів у магнітному полі визначається за формулою:

$$r = \sqrt{\frac{2Em}{H^2 z}}, \quad (2.1)$$

де H – напруженість магнітного поля, E – напруженість електричного поля, m і z – маса і заряд іона.

Із формули (2.1) випливає, що для іона з довільним співвідношенням m/z можна підібрати такі напруженості прискорювального електричного й магнітного полів, що ці іони рухатимуться по кривій із заданим радіусом. Насамкінець свого шляху вони повинні потрапити на пристрій реєстрації. Кожен мас-спектрометр має свою систему розгортки, що дозволяє направити на пристрій реєстрації послідовно іони з різними m/z у заданому діапазоні. Зазвичай, із цією метою змінюють струм у магніті аналізатора, що приводить до зміни магнітного поля в потрібних межах.

Реєструвальним пристроєм мас-спектрометра є **детектор**, який працює як вторинноелектронний помножувач. Іонний пучок вибиває вторинні електрони на чутливому електроді фотоелектропомножувача, ці електрони вибивають електрони з інших електродів цього пристрою. Кожен такий акт супроводжується збільшенням кількості вибитих електронів, унаслідок чого струм на виході з фотоелектропомножувача на декілька порядків перевищує первинний іонний струм. Такий принцип роботи детектора дозволяє зробити мас-спектрометр дуже чутливим приладом.

Сукупність пристроїв, що забезпечують надходження досліджуваної речовини в зону іонізації називається **системою напуску** мас-спектрометра. Система напуску зразка визначає можливість застосування приладу для конкретних досліджень, тому що необхідно умовою отримання мас-спектра є можливість уведення парів речовини в зону іонізації джерела іонів. Розв'язати подібну задачу не завжди просто, бо за кімнатної температури пружність парів більшості хімічних сполук дуже мала. Через це речовину необхідно спочатку нагріти до температури кипіння у спеціальній камері (зазвичай це роблять у вакуумі, щоб запобігти окисненню речовини киснем повітря), а потім через дозуючий вентиль по спеціальній трубці пари речовини ввести в зону іонізації. Температура всіх ділянок при цьому повинна бути близькою до температури випаровування речовини, щоб вона не осідала на холодних деталях приладу. Описана система напуску є досить складною й не завжди її можна застосовувати, тому що багато речовин не витримують тривалого нагрівання. Тому розроблено ряд альтернативних систем. Найбільш зручною є система прямого введення зразка. Принцип її дії полягає в тому, що досліджувана речовина наноситься на спеціальну пластинку та вводиться безпосередньо в джерело іонів, в зону, що близько розташована до зони іонізації. Випаровування речовини відбувається безпосередньо у джерелі іонів шляхом нагріву зразка до заданої температури. Складність подібного пристрою полягає в тому, що джерело іонів перебуває під високим вакуумом і конструкція системи напуску повинна передбачати можливість відкачування зразка спочатку форвакуумним насосом, а потім високовакуумним насосом і тільки тоді введення проби в джерело іонів. Така задача розв'язується шля-

хом приєднання до джерела іонів спеціальної шлюзової камери, що з'єднана з вакуумною системою мас-спектрометра.

До **допоміжних систем** мас-спектрометра належать: вакуумний пост, який складається з форвакуумного насоса, що забезпечує вакуум до 0,01 Па і високовакуумного насоса, що створює тиск до 10^{-8} Па. Вакуум у системі весь час контролюється спеціальними датчиками, тому що різка зміна вакууму під час роботи приладу може вивести його з ладу.

У мас-спектрометрі є також блок живлення, що забезпечує отримання високої напруги, необхідної у джерелі іонів, а також стабілізованої низьковольтної напруги, що живить магнітні і електричні системи приладу.

У сучасних мас-спектрометрах обов'язковим пристроєм є комп'ютер, за допомогою якого відбувається управління приладом і обробка отриманих результатів.

Отримання мас-спектра хімічної сполуки

Мас-спектр хімічної сполуки представляє собою залежність інтенсивності іонного струму від величини m/z іона. Ця залежність отримується при постійній зміні напруженості магнітного (чи електричного) поля в мас-аналізаторі приладу. При цьому на детектор послідовно потрапляють іони, що мають m/z у вибраному діапазоні. Для більшості хімічних сполук досить проводити розгортку в діапазоні від 1 до 400 m/z . За ординатою у мас-спектрі відкладається відносна величина, що є пропорційною до струму, який знімається з детектора. Визначають величини іонних струмів усіх іонів, що є в мас-спектрі зразка і максимальний іонний струм приймають за 100 %. Інтенсивності іонних струмів інших іонів перераховуються відносно до максимального піку. Отримані дані приводяться у вигляді графіка.

ГЛАВА 3

Вакуум

Вакуумом прийнято називати стан газу, коли тиск нижчий за атмосферний. Так як середня довжина вільного пробігу молекул зворотно пропорційна тиску, то по мірі видалення газу з об'єму (у процесі відкачування) настає такий стан, коли зіткнення молекул зі стінками відбуваються частіше, ніж їхні взаємні зіткнення. Щоб не підраховувати кількість ударів об стінку та кількість взаємних зіткнень, звичайно порівнюють середню довжину вільного пробігу молекул λ із лінійним розміром ємності d . Співвідношення між цими величинами є основою характеристики ступеня вакууму. У вакуумній техніці виділяють *низький, середній, високий і надвисокий вакуум*.

Низький вакуум – це стан газу в ємності чи трубопроводі, коли довжина вільного пробігу молекули значно менша, ніж розмір ємності, чи діаметр трубопроводу ($\lambda \ll d$). *Середній вакуум* характеризується приблизно однаковими значеннями довжини вільного пробігу й розміру ємності ($\lambda \approx d$). Для *високого вакууму* характерна нерівність $\lambda \gg d$. *Надвисокий вакуум* – довжина вільного пробігу (λ) характеризується десятками тисяч метрів.

Низький вакуум – від 760 до 1 мм. рт. ст. або 10^5 – 10^3 Па;

Середній вакуум – від 1 до 10^{-4} мм. рт. ст. або 10^3 – 10^{-1} Па;

Високий вакуум – від 10^{-4} до 10^{-8} мм. рт. ст. або 10^{-1} – 10^{-5} Па;

Надвисокий вакуум – від 10^{-8} мм. рт. ст. або від 10^{-5} Па.

3.1. Одержання вакууму. Форнасоси.

3.1.1. Обертальні насоси

В обертальних вакуумних насосах зміна об'єму досягається завдяки обертальним рухам спеціальних елементів. До цієї групи належать обертальні ртутні, зубчаті та двороторні насоси [4].

Обертальні зубчаті насоси. У зубчатих насосах (рис. 3.1) роль поршня (що всмоктує, перемішує та виштовхує газ) виконують зуби двох шестерних коліс 2, що щільно прилягають до стінок статора 1 і обертаються у протилежні сторони зі швидкістю близько 1000 об/хв. Занурення всієї системи в масляну баню забезпечує герметичність насоса для атмосферного повітря й необхідне змащування поверхонь, що труться. Вакуум, що досягається зубчатим насосом досягає 1–0,1 мм. рт. ст.

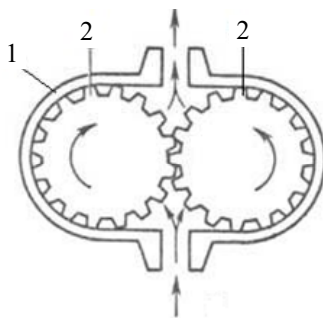


Рис. 3.1. Схематичне зображення зубчатого насоса

Для зниження граничного тиску застосовують послідовне з'єднання декількох насосів. Тоді кінцевий вакуум першого насоса є попереднім розрідженням для другого ступеня і т. д. Колеса зубчатих насосів підганяються один до одного з малими зазорами, тому вони можуть нагріватися, а це призводить до погіршення граничного вакууму. Через цей недолік зубчаті насоси не знаходять широкого використання.

Двороторні насоси працюють за принципом відомої повітряної Рутса, що використовується як нагрівальний насос. Такі насоси з'явилися порівняно недавно.

Насос має два ротори 1, що за формою нагадують вісімку й обертаються в протилежні сторони без торкання між собою і статором 2. Зазор між ними складає декілька сотих міліметрів. При обертанні роторів газ всмоктується зі сторони входу, потім підключається до об'єму, що відкачується, і виштовхується зі

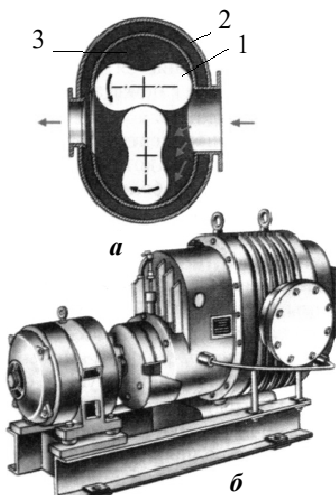


Рис. 3.2. Схематичне зображення (а) і зовнішній вигляд (б) двороторного насоса

сторони вихлопу. При одному оберті видаляється об'єм газу, що дорівнює подвійному об'єму камери 3, що утворена вигином ротора і статором. Двороторним насосам можна надавати великі швидкості обертання ($\sim 2000\text{--}3000$ об./хв) і не застосовувати змащування, оскільки в них немає поверхонь, що труться. Однак у цих насосах відбувається витікання газу через повітряний зазор між роторами і статором із випускної зони в зону відкачування. Кількість просоченого газу тим більша, чим вищий тиск на виході порівняно з об'ємом, що відкачується, тобто чим сильніше стискається газ. Тому з метою зниження зовнішнього тиску двороторні насоси

потребують попереднього розрідження. У цих умовах вони мають постійну швидкість дії в межах тисків $10\text{--}10^{-3}$ мм. рт. ст., а граничний вакуум може досягати рівня $\sim 10^{-5}$ мм. рт. ст.

Обертальні пластинкові насоси

Свою назву пластинкові насоси отримали через наявність у їхній будові пластин, які в одному типі насосів обертаються разом із ротором (пластинково-роторні і багатопластинкові насоси), а в іншому – розташовані у статорі (пластинково-статорні насоси).

Пластинково-роторний насос складається з циліндричного ротора 1 (рис. 3.3.), вісь обертання якого розташована ексцентрично відносно вісі статора 2 так, що ротор і статор торкаються один одного по *ab*.

Ротор уздовж діаметра має прорізь, у яку поміщені дві пластини s_1 і s_2 , що притискаються до циліндричної поверхні статора пружиною 3. Крім того, у корпусі статора розташований вхідний отвір і випускний канал, у якому змонтовано кульковий

клапан. Таким чином, ротор, статор і пластини утворюють три об'єми А, В, С. Об'єм А, що розташований зі сторони вхідного отвору, називається простором впускання, об'єм В, що відділений пластинами від вхідного та вихідного отворів, – простором перенесення і об'єм С – простором випускання.

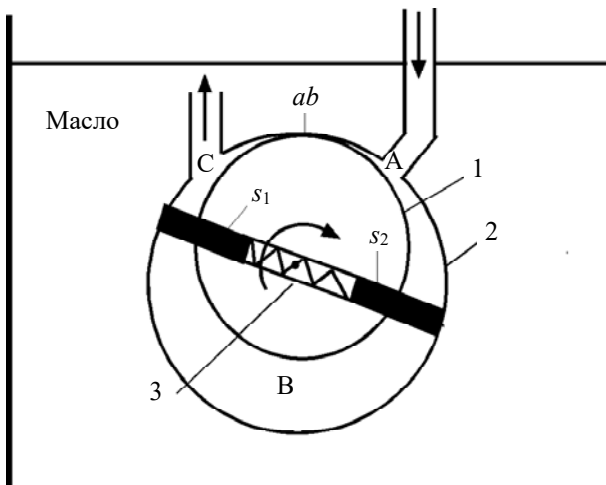


Рис. 3.3. Пластинково-роторний насос

При обертанні ротора в напрямку, що вказане стрілкою, об'єм А збільшується і відбувається всмоктування газу, а простір випускання зменшується, що приводить до стиснення газу і виштовхування його назовні. Після того, як пластина s_2 пройде випускний отвір, простір перенесення стає простором випускання, а всмоктування ще продовжується. Коли пластина s_2 пройде ab і вхідний отвір, простір всмоктування переходить у простір перенесення і процес починається знову.

За час повного оберту ротора видаляється об'єм газу, що приблизно дорівнює об'єму простору статора мінус об'єм ротора. Тобто, швидкість дії насоса може записуватися у вигляді

$$S_n = nV \quad (3.1)$$

де n – кількість обертів ротора; V – робочий об'єм камери.

Об'єми, що розташовані між спільною утворювальною й отворами у статорі, є "шкідливими" просторами. Шкідливість

простору біля вихідного отвору полягає в тому, що в ньому газ дуже стиснений, у той час як у просторі всмоктування утворюється розрідження, унаслідок чого можливе просочення газу у систему, що відкачує.

Поверхні пластинкових насосів, що труться, повинні бути добре оброблені і потребують постійного змащування. Змащування необхідне і для заповнення простору С (рис. 3.3) у кінці стиснення. Це необхідно для відкриття випускного клапана, коли вакуум, що отримується насосом, наближається до граничного і тиск стиснутого газу недостатній для відкриття викидного клапана.

Граничний вакуум $p_{гр}$, що отримується пластинково-роторними насосами, залежить не лише від величини шкідливого простору, але й від якості обробки поверхонь, їхнього змащування та сорту масла. Зазвичай для одного ступеня $p_{гр}$ досягає 10^{-1} – 10^{-2} мм. рт. ст.

Для отримання кращого граничного вакууму застосовують послідовне з'єднання двох насосів, як показано на рис. 3.4.

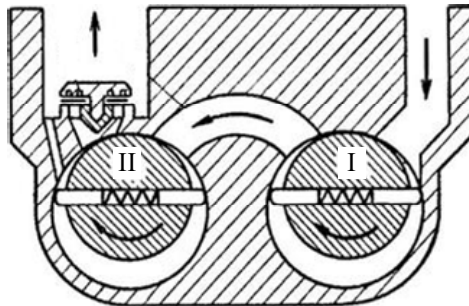


Рис. 3.4. Двоступеневий пластинково-роторний насос

Воно виконується в одному блоці й тоді насос називають *двоступеневим*. Для двоступеневих насосів $p_{гр}$ досягає 10^{-3} мм. рт. ст.

У **пластинково-статорному** насосі пластина s розташована в статорі 2 (рис. 3.5).

Оскільки ротор 1 посаджений ексцентрично відносно до камери й обертається навколо вісі симетрії циліндричної області статора, пластина під дією пружини може брати участь у зворотно-поступальному русі, розділяючи робочу камеру на дві зони: всмоктувальну А та випускню В. При обертанні ротора

в напрямленні, показаному стрілкою, об'єм простору А збільшується і відбувається всмоктування газу. У цей же час об'єм простору В зменшується, що приводить до стиснення газу і виштовхування його через викидний клапан в атмосферу.

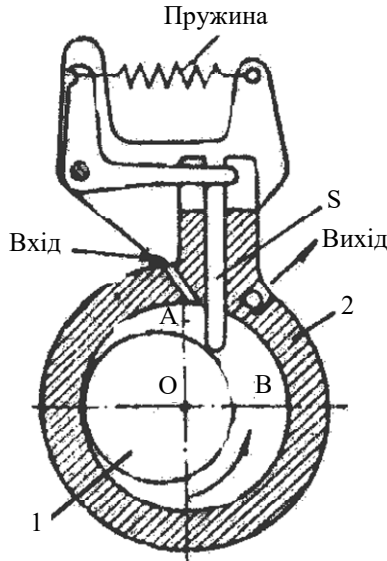


Рис. 3.5. Пластинково-статорний насос

У пластинково-статорному насосі за один оберт ротора видаляється об'єм газу, що дорівнює робочому об'єму насосної камери (простір А плюс простір В). Тому швидкість дії його виражається такою самою формулою, як і для пластинково-роторного насоса.

До основних переваг пластинково-статорних насосів належить малий об'єм шкідливого простору біля вихідного отвору й менша кількість таких ділянок усередині насоса, через які газ міг би просочуватись у систему, що відкачується.

Для підвищення герметичності й забезпечення змазування поверхонь, що труться, застосовують спеціальні вакуумні масла. Двоступеневий варіант пластинково-статорного насоса забезпечує граничний вакуум $p_{\text{тр}} \approx 10^{-4}$ мм. рт. ст.

Схематично будову **багатопластинкового обертального насоса** показано на рис. 3.6.

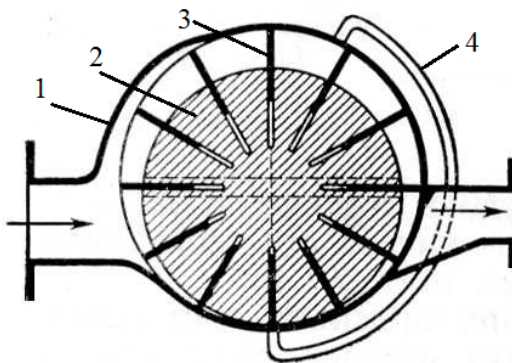


Рис. 3.6. Багатопластинковий насос

У циліндричній камері 1 обертається ексцентрично посаджений ротор 2, у повздовжніх пазах якого розташовані рухомі пластини 3. При обертанні ротора пластини щільно прилягають до поверхні статора й утворюють безліч різних за об'ємом камер, які послідовно заповнюються газом. У крайньому верхньому положенні відбувається відключення кожної камери від впускного патрубка, і при подальшому обертанні ротора її об'єм постійно зменшується, а газ, що міститься в ній, стискається і виштовхується в атмосферу через випускний патрубок насоса.

Внутрішній об'єм багатопластинкового насоса на відміну від описаних вище пластинкових насосів не заповнюється маслом. Воно подається в невеликих кількостях лише для змащування поверхонь, що труться. Це дозволяє збільшити швидкість обертання ротора та підвищити швидкість дії насоса.

Для зменшення впливу шкідливих просторів на граничний тиск кожна камера по закінченню процесу стиснення з'єднується каналом 4 (рис. 3.6) із верхньою камерою, що розташована в положенні, що передує початку стиснення.

Одноступеневі багатопластинкові насоси забезпечують граничний тиск ~ 10 мм. рт. ст., двоступеневі – до 1–0,5 мм. рт. ст.

Золотникові (плунжерні) насоси

За конструктивним оформленням золотниковий насос є комбінацією поршневого та пластинково-статорного насосів. Схема його показана на рис. 3.7.

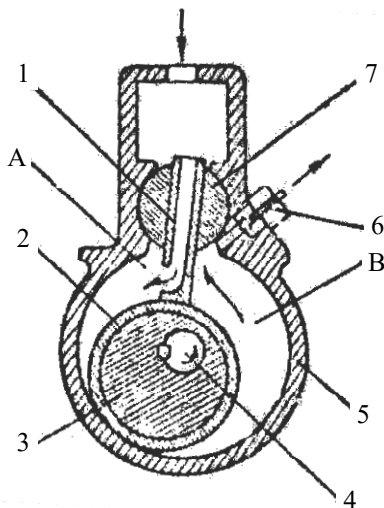


Рис. 3.7. Золотниковий (плунжерний) насос

Основною частиною насоса є плунжер, що складається з полої пластини 1, закріпленої в обоймі 2, і ротора 3, ексцентрично посадженого на ведучий вал 4. Пластина 1, що виконує роль поршня, у верхній частині зв'язана з циліндричним шарнірним з'єднанням – золотником 7, який забезпечує вільне гойдання у зворотно-поступальному русі плунжера. При обертанні ротора 3 обойма 2 ковзає по ньому, а лінія торкання обойми зі статором 5 переміщується (котиться) його внутрішньою поверхнею, що зменшує тертя й нагрівання насоса.

По мірі руху ротора в напрямку, що показане стрілкою, збільшується простір впускання A, у який через вхідний отвір у пластині всмоктується деяка кількість газу. Одночасно з цим у просторі B відбувається стиснення газу, що потрапив у робочу камеру насоса раніше, і виштовхування його в атмосферу через викидний клапан 6. Повний робочий цикл золотникового насоса

проходить за два оберти ротора. Насоси такого типу не потребують сильного змащування й масляного охолодження, завдяки чому значно знижується витрата масла на одну заправку. Для змащування поверхонь, що труться, і поліпшення герметичності масло подається в невеликих кількостях до сальників ведучого валу і в робочу камеру насоса по спеціальним трубкам.

Золотникові насоси є значно швидкодіючими порівняно з іншими типами обертальних пластинкових насосів. Значна швидкість досягається як за рахунок збільшення кількості обертів, так і за рахунок попереднього всмоктування газу поршнем, яке при інших рівних умовах покращує заповнення робочої камери насоса.

Граничний тиск, що досягається за допомогою золотникових насосів $\approx 10^{-3}$ мм. рт. ст., що є кращим ніж для пластинково-статорних насосів.

3.1.2. Молекулярні насоси

При вивченні роботи обертальних вакуумних насосів газ, що відкачувався, розглядався з погляду макроскопії, коли не бралася до уваги його молекулярна будова. Такий газ є неперервним середовищем, загалом, нерухомим, хоч кожна молекула бере участь у безладному (тепловому) русі. Переходячи до вивчення роботи молекулярних насосів, варто застосовувати інший підхід і розглядати газ із погляду мікроскопії, ураховуючи поведінку та властивості окремих молекул (атомів) газу.

За конструктивним виконанням розрізняють механічні й дифузійні молекулярні насоси. Принцип роботи молекулярних насосів розглянемо на прикладі дифузійних насосів [4].

Дифузійні молекулярні насоси

Робота дифузійних молекулярних насосів заснована на передачі імпульсу молекулам газу, що відкачується. Цей принцип використовується в роботі молекулярних і турбомолекулярних насосів. Різниця полягає в тому, що в дифузійних насосах молекули, що відкачуються, отримують направлену швидкість при зіткненні з більш тяжкими молекулами парів робочої рідини, куди вони потрапляють шляхом дифузії.

Принцип роботи дифузійного насоса ілюструє рис. 3.8.

Відкачувальний об'єм 2, що містить газ B , приєднується за допомогою тонкої трубки 4 до труби 1 великого діаметра, по якій рухається направлений потік молекул робочого газу (пари) A . Через з'єднувальну трубку 4 може відбуватися взаємна дифузія молекул газів A і B . Однак якщо її стінки охолодити до температури T_1 , яка нижча за критичну для газу A , то останній буде конденсуватися і не зможе потрапити у об'єм, що відкачується. У той же час газ B , для якого критична температура T_2 значно нижча за T_1 холодильника 3, вільно дифундує в трубу 1 і видаляється потоком робочого газу A у простір попереднього розрідження.

Швидкодія такого насоса, очевидно, не може бути великою, тому що обмежується пропускною здатністю з'єднувальної трубки 4 і зворотною дифузією робочого газу A у об'єм, що відкачується. Тому така схема дифузійного насоса не знайшла практичного використання і є певним пізнавальним інтересом.

Пошуки шляхів збільшення швидкодії дифузійних насосів привели до можливості заміни з'єднувальної трубки вакуумпроводом, практично не обмежуючим швидкодію насоса (рис. 3.9).

Тут пара робочої рідини, рухаючись по паропроводу 1, виходить із нього в циліндричну трубу 2 більшого діаметру, температура стінок якої достатня для конденсації пари. Якщо попереднє розрідження таке, що середня довжина вільного пробігу молекул робочої пари такого ж порядку, як кільцевий зазор між трубами 1 і 2, то пара не зможе проникати в об'єм, що відкачується, оскільки раніше вона потрапляє на холодну стінку труби 2 і буде конденсуватися. А оскільки ще до потрапляння молекул пари на стінку труби 2 відбувається взаємна дифузія, то газ, що відкачується, отримує направлену швидкість у межу форвакууму і потім видаляється насосом попереднього розрідження.

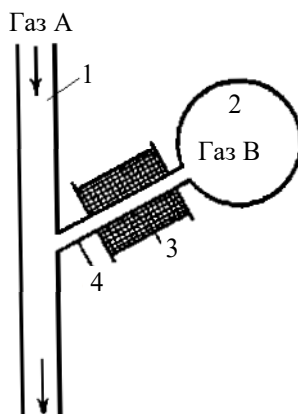


Рис. 3.8. Принципова схема дифузійного молекулярного насоса

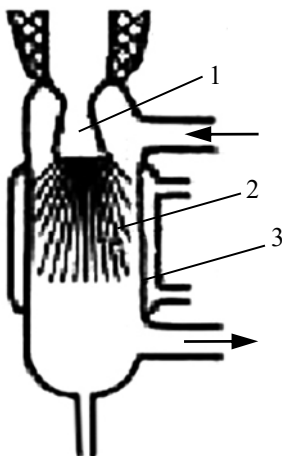


Рис. 3.9. Схема дифузійного насоса з великою швидкістю відкачки

температурі $\sim 120^\circ\text{C}$ (357°C при атмосферному тиску) і потік пари неперервно поступає по утепленому паропроводу 1 у робочу камеру насоса 2. Після конденсації на стінках, що охолоджуються холодною водою, ртуть стікає вниз через зігнену трубку – 3 назад у випарувач. Так здійснюється безперервна подача потоку пари в робочу камеру насоса.

Продифундувавши в зону 2, газ, що відкачується, під дією ударів зі сторони атомів потоку ртутних парів проштовхується вниз і видаляється насосом попереднього розрідження. Для попередження потрапляння ртуті у систему, що відкачується, варто застосовувати виморожувальні пастки, розташовуючи їх між парортутним насосом і об'ємом, що відкачується.

Одноступеневі скляні насоси дозволяють отримати граничний

Процес дифузії газу в потік пари в цьому типі насоса практично не залежить від впускного тиску, тому швидкодія в широкому діапазоні тисків є постійною величиною.

Робочою рідиною для дифузійних насосів є ртуть (*парортутні насоси*) і спеціальні вакуумні масла (*паромасляні насоси*).

Будова скляного парортутного насоса показана на рис. 3.10.

Перш ніж розігрівати ртуть, насос відкачується до попереднього розрідження ~ 1 мм. рт. ст.

У цих умовах ртуть кипить при

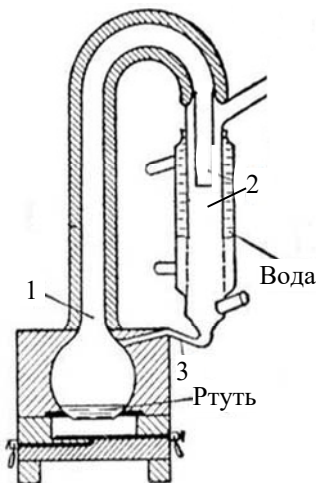


Рис 3.10. Скляний парортутний насос

вакуум (із виморожуванням парів ртуті) $\sim 10^{-5}$ – 10^{-6} мм. рт. ст. при середньому значенню швидкодії 0,4–0,5 л/с.

Через малу термічну міцність скла, що призводить іноді до аварій і забруднень приміщень отруйними парами ртуті, скляні насоси застосовують головним чином у лабораторних умовах. В умовах заводської вакуумної технології використовуються металеві парортутні насоси, що мають високу надійність і кращі параметри. Принциповою відмінністю металевих насосів є використання в них сопел зонтикового типу (рис. 3.11).

Паромасляні дифузійні насоси з конструктивного погляду не відрізняються від парортутних. У деяких випадках (одноступеневий скляний насос) можна використовувати ртутний насос для роботи з маслом. Однак через специфіку фізичних і хімічних властивостей вакуумних масел конструкції паромасляних насосів з оптимальними параметрами мають деякі відмінності.

Оскільки масло є поганим провідником тепла, випаровувач на відміну від ртутного насоса повинен мати велику поверхню нагрівання. Крім того, щоб зменшити процес розкладення масла при контакті з хімічно активними газами, що входять до складу повітря, необхідно перед включенням нагрівача створювати значно краще розрідження, ніж для ртутного насоса ($\sim 10^{-2}$ мм. рт. ст.).

Велику роль при виборі оптимального режиму роботи паромасляного насоса відіграє правильний підбір потужності нагрівача. Це пов'язано не лише з підвищенням температури кипіння масла (150 – 160 °С при $p \sim 10^{-1}$ мм. рт. ст.) і можливістю його розкладання, але й з ефективністю дії потоку.

Для різних конструкцій паромасляних дифузійних насосів потужність нагрівача підбирають експериментально (для цього сорту масла) за мінімумом кривої зміни граничного тиску залежно від потужності нагрівача.

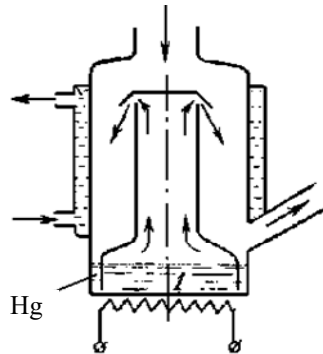


Рис. 3.11. Металевий парортутний насос

За допомогою одноступеневого скляного паромасляного насоса можна отримати граничний вакуум $\sim 10^{-7}$ мм. рт. ст. Однак цей параметр у процесі тривалої роботи насоса змінюється в гірший бік, що пов'язано зі збільшенням вмісту летючих фракцій масла внаслідок його розкладання, що називається крекінгом. Цей недолік простих паромасляних насосів значною мірою знешкоджується у фракціонувальних насосах. Конструкцією в них передбачено автоматичне розділення фракцій масла і видалення легколетких компонентів від високовакуумної частини насоса. Фракціонування може бути здійснене як у рідкій, так і в газоподібній фазі.

Скляні фракціонувальні насоси складні у виготовленні й недостатньо міцні, тому промислові зразки паромасляних насосів виконуються суцільнометалевими.

Сучасні металеві паромасляні насоси дозволяють отримувати граничний вакуум близько 10^{-6} – 10^{-7} мм. рт. ст. і мають постійну швидкодію в доволі широкому інтервалі тисків (10^{-3} – 10^{-6} мм. рт. ст.). Швидкодія залежить від розмірів насоса та змінюється від 40–50 до декількох десятків тисяч літрів у секунду.

Електророзрядні магнітні насоси

В електророзрядних магнітних насосах розряд використовується як для підвищення ефективності зв'язування газів, так і для розпилювання титанового поглинача.

Конструкція електророзрядного магнітного насоса наведена на рис. 3.12.

Між катодом і анодом прикладається напруга в 7 кВ і вся система поміщається в постійне магнітне поле з напруженістю 40 кЕ. Включення насоса (подача анодної напруги (+7 кВ) відбувається при досягненні попереднього розрядження 10^{-3} мм. рт. ст. У цих умовах між анодом і холодним катодом запалюється розряд і останній піддається інтенсивному бомбардуванню додатними іонами, що призводить до розпилення титану й осадженню його на сильно розвиненій поверхні анода і стінках колби насоса. Акт удару іонів по поверхні катодів супроводжується також вивільненням вторинних електронів, які, здійснюючи коливальні рухи в розрядному проміжку, іонізують як молекули (атоми) залишкового

газу, так і атоми розпиленого титану. Завдяки великому часу життя електронів у розряді (за рахунок коливального руху) імовірність ударної іонізації достатньо висока і при дуже низьких тисках.

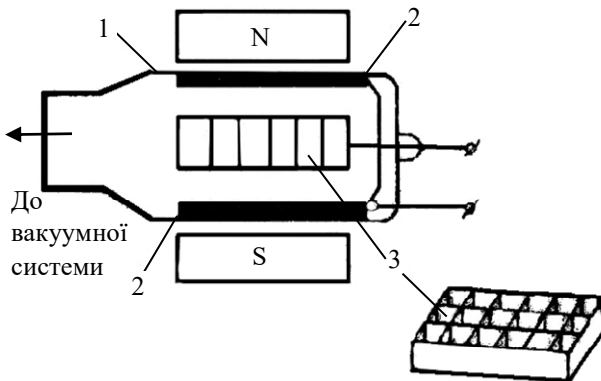


Рис. 3.12. Схематичне зображення електророзрядного магнітного насоса:

1 – робоча камера; 2 – титанові пластини; 3 – анод, що має коміркову структуру для збільшення площі поверхні

Титанові шари, що безперервно напилюються, інтенсивно зв'язують молекули газу, що потрапляють на них, і поступово замурують "відпрацьовані" шари титаном насиченого газу. Зв'язування газу в електророзрядному насосі відбувається як щойно напиленням титаном, так і поверхнею титанових катодів. Механізм зв'язування частинок пояснюється проникненням їх всередину титанових пластин при бомбардуванні катодів. Це є особливо важливим при відкачуванні інертних газів, які через малу хімічну активність практично не хемосорбуються на титані.

У промисловому оформленні електророзрядні магнітні насоси виготовляють різних розмірів із швидкодією від декількох літрів до десятків літрів за секунду (за повітрям). Краще всього відкачується водень (H_2 удвічі швидше за повітря), гірше азот. Насос дає вакуум до 10^{-8} Па.

3.2. Вимірювання вакууму

Термоелектронні іонізаційні манометри

У термоелектронних іонізаційних манометрах іонізація в об'ємі датчика відбувається внаслідок зіткнень електронів, що емітовані розжареним катодом, з атомами і молекулами залишкового газу. Найпростішим датчиком такого манометру може слугувати звичайна триелектродна система (радіолампа), балон якої з'єднаний з об'ємом, що відкачується.

На рис. 3.13 наведено схеми датчика термоелектронного іонізаційного манометра. Електрони, що вилетіли з катоду 1, під дією прискорювального електричного поля рухаються до позитивно зарядженої сітки 2 (рис. 3.13). Оскільки сітка має велику прозорість і розташована досить близько до катоду, значна частина електронів пролітає у простір сітка – колектор 3, де і відбувається іонізація газу.

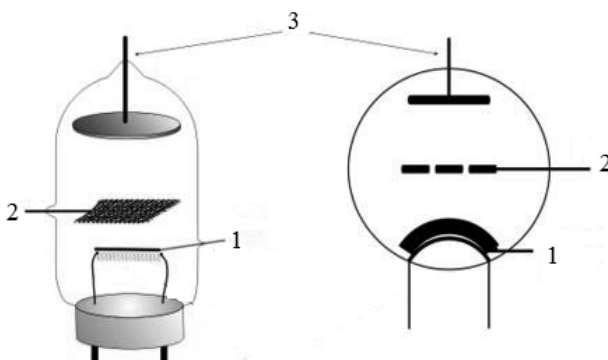


Рис. 3.13. Схематичне зображення триелектродної системи (радіолампи)

При подальшому русі електрони гальмують свій рух і, не доходячи до колектора, який має невеликий від'ємний потенціал відносно до катоду, відбиваються від нього, а потім починають рух у зворотному напрямку. Деяка частина електронів затримується сіткою, решта проходить крізь неї в гальмуюче поле простору сітка – катод. Якщо електрон на своєму шляху втратив

частину своєї енергії на збудження або іонізацію молекул газу, він вже не досягає катоду, а відбивається від нього і знову рухається до сітки. Відповідно, частина електронів може здійснити декілька коливань у просторі катод – колектор, перш ніж потрапить на сітку. Завдяки таким коливанням збільшується шлях і час життя електронів, що вийшли з катоду, і зростає ймовірність іонізації в об'ємі датчика.

У рівноважному стані електронний струм у ланцюзі катод – сітка визначається емісійною здатністю катоду і вторинними електронами, що утворюються при іонізації молекул залишкового газу. Оцінка струму вторинних електронів, що затримуються сіткою при тисках $<10^{-3}$ мм. рт. ст., показує, що він дуже малий порівняно з емісією катода й ним можна знехтувати.

Можливий також інший варіант підключення триелектродної системи як датчика іонізаційного манометра. У цьому випадку сітка 2 має невеликий від'ємний потенціал (зазвичай ~ 10 В) відносно до катода і є колектором іонів, що утворюються в об'ємі; а на електрод 3 подається додатний потенціал (200–250 В). Таку схему підключення називають схемою з внутрішнім колектором іонів, на відміну від попередньої схеми із зовнішнім колектором. Зрозуміло, у схемі з внутрішнім колектором немає умов для реалізації коливань електронів, тому вона є менш чутливою.

Як показав дослід і відповідні розрахунки, при підключенні датчика за схемою з внутрішнім колектором і тиску газу нижче 10^{-2} мм. рт. ст. відношення іонного струму I_i у ланцюзі колектора до електронного струму I_e у ланцюзі анода є величиною, пропорційною тиску газу в манометричній лампі,

$$I_i/I_e = kp, \quad (3.2)$$

де k – коефіцієнт пропорційності, яким визначається чутливість датчика манометра. Співвідношення (3.2) і покладено в основу роботи термоелектронних іонізаційних манометрів.

При використанні схеми із зовнішнім колектором пропорційність між I_i і I_e порушується. Тому в останньому випадку величину електронного струму необхідно підтримувати постійною. Тоді рівняння (3.2) можна переписати у вигляді

$$I_i = kI_e p = Cp. \quad (3.3)$$

Величину C називають сталою іонізаційного манометра. Вона залежить від роду газу, конструктивних розмірів датчика, схеми його підключення й режиму роботи.

Таким чином, для вимірювання тиску термоелектронним іонізаційним манометром необхідно при заданому електронному струмі I_e виміряти іонний струм на колектор I_i і поділити його на сталу манометра C . Проте сталу C важко отримати шляхом розрахунків, тому датчики іонізаційних манометрів необхідно градуювати, порівнюючи їхні дані з даними абсолютного (наприклад, компенсаційного) манометра.

Робоча межа тисків, що вимірюється звичайними іонізаційними манометрами від 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-8}$ мм. рт. ст. Верхня межа обумовлена тим, що при тисках вище 10^{-3} мм. рт. ст. помітно зменшується термін служби катода через його окиснення. Крім того, градуювальна крива при більш високих тисках відхиляється від прямої лінії. Це пояснюється тим, що середня відстань, на якій один електрон утворює пару іон – електрон (ефективна довжина іонізації), стає співрозмірною з довжиною пробігу електрона у просторі іонізації, тому вторинними струмами, що створюються іонізацією газу, уже не можна нехтувати порівняно з електронним струмом.

Нижня межа термоелектронних манометричних датчиків існує навіть у тому випадку, якщо малі струми в ланцюзі колектора вимірюються достатньо точно, і обмежуються фоновими струмами, що виникають у ланцюзі колектора. Походження цих струмів пов'язано в основному зі струмом фотоелектронної емісії з колектора іонів, викликаній м'яким рентгенівським випромінюванням, що виникає при бомбардуванні позитивно зарядженої сітки електронами, що емітовані розжареним катодом. Оскільки у схемі із зовнішнім колектором напрямок фонового струму, обумовленого рухом фотоелектронів від колектора до сітки, збігається з напрямком колекторного струму іонів, його можна розглядати як складову іонного струму в ланцюзі колектора. При тиску $5 \cdot 10^{-8}$ мм. рт. ст. істинний іонний струм колектора вже співрозмірний із фоновим струмом і тому рівень 10^{-7} мм. рт. ст. є нижньою межею тисків, що вимірюються іонізаційними манометрами.

Датчик магнітно-іонізаційний

Для вимірювання тиску у високовакуумній частині ($p \leq 10^{-1}$ Па) вакуумної системи слугує магнітно-іонізаційний датчик. Дія датчика побудована на використанні явища самостійного газового розряду в магнітному полі.

Величина розрядного струму пропорційна тиску газу в датчику. Постійне магнітне поле, перпендикулярне площинам електродів датчика, сприяє збільшенню довжини шляху електронів у розрядному проміжку, що підвищує ймовірність іонізації молекул залишкового газу і дає можливість отримувати порівняно великі розрядні струми навіть при дуже низьких тисках.

Корпус датчика зазвичай має плоску форму і є одночасно катодом. Анод розташовується всередині корпусу й має форму ґратки з квадратними комірками. Корпус і анод датчика зроблено з немагнітного матеріалу. Анод кріпиться за допомогою скляної гільзи. Магнітне поле, у яке поміщується корпус разом з анодом отримують за допомогою двох диполів. Нагрівач зі склоізоляцією, що розташований на корпусі датчика закритий кожухом, забезпечує можливість постійного нагріву датчика до температури 250 °С.

Чутливість датчика при напрузі на аноді 3 кВ складає 10^{-1} А/Па.

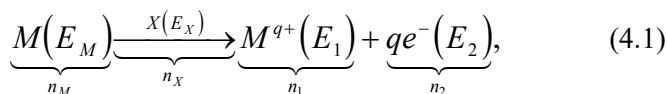
ГЛАВА 4

Процеси іонізації

4.1. Іонізація атомів і молекул

У методах мас-спектрометрії використовують іонізацію речовин, тому що існують ефективні методи керування пучками заряджених частинок за допомогою магнітних та електричних полів. Більша частина досліджень проводиться з пучками позитивних іонів. Утворення позитивних іонів є результатом взаємодії молекули, атома чи радикала в газовій фазі (M) з електроном, фотоном, іоном чи швидкою молекулою (X), а також із макроскопічним тілом, яке має електричне поле з високим градієнтом.

Схематично процес іонізації з утворенням додатних іонів можна записати так:



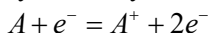
де n_M, n_X, n_1, n_2 – кількість частинок в одиниці об'єму, E_M, E_X, E_1, E_2 – енергія відповідних частинок, q – ступінь іонізації, яка здебільшого дорівнює одиниці й тому $n_1 = n_2$

Частинка M звичайно перебуває в термічній рівновазі з її оточенням. Однак частинка X повинна мати енергію вищу за деяке мінімальне значення, яке відповідає енергії зв'язку електрона на нижній орбіталі частинки M , тобто E_X має бути більшою за потенціал іонізації M . Надлишок енергії частинки X над потенціалом іонізації розподіляється поміж іонами M^{q+} з енергією E_1 та емітованим електроном з енергією E_2

Іонізацію проводять як безперервний процес, так що n_M і n_X залишаються постійними.

4.2. Процеси іонізації й типи іонів

Найбільш простий процес – це іонізація атомів, хоч він може відбуватися різними шляхами. У більшості випадків однозарядні іони утворюються при вибиванні електрона із зовнішньої валентної оболонки атома. Іон, що утворився, може перебувати як у основному, так і в збудженому станах:



чи



Особливості поведінки молекул при іонізації обумовлені наявністю в них внутрішніх ступенів вільності. У простому випадку, тобто для двоатомних молекул, можливі чотири види процесів (рис. 4.1).

Електронне збудження та іонізація молекул підпорядковуються принципу Франка – Кондона – за час електронного переходу між'ядерна відстань не змінюється. На діаграмі потенціальної енергії у формі кривих Морзе для визначеного електронного стану такий перехід зображено вертикальною лінією.

Якщо мінімум потенціальної кривої іонного стану зміщено праворуч щодо мінімуму кривої молекули АВ (рис. 4.1, а), то вертикальний перехід (зображено стрілкою) на більш високий за енергією електронний рівень спричинює утворення молекулярного іона в різних збуджених коливальних станах. Якщо енергія іона АВ⁺ більша за його енергію дисоціації D₀ і потенціал іонізації атома А менший, ніж у В, то можлива дисоціація іона АВ⁺ з утворенням іона А⁺ (рис. 4.1, б). Процес називається *дисоціативною іонізацією*, тому що іонізація призводить до дисоціації. Отже, при проходженні цього процесу в мас-спектрі будуть присутні молекулярний іон АВ⁺, атомний іон А⁺ та атом В. Рис. 4.1, в ілюструє процес іонізації з переходом в антизв'язувальний стан, який призводить до утворення іона А⁺ та атома В. Мас-спектр при такому процесі не має молекулярного іона. Зазвичай, процеси дисоціативної іонізації двоатомних молекул проходять за час 10⁻¹³с – це порядок періоду коливання молекулярного іона.

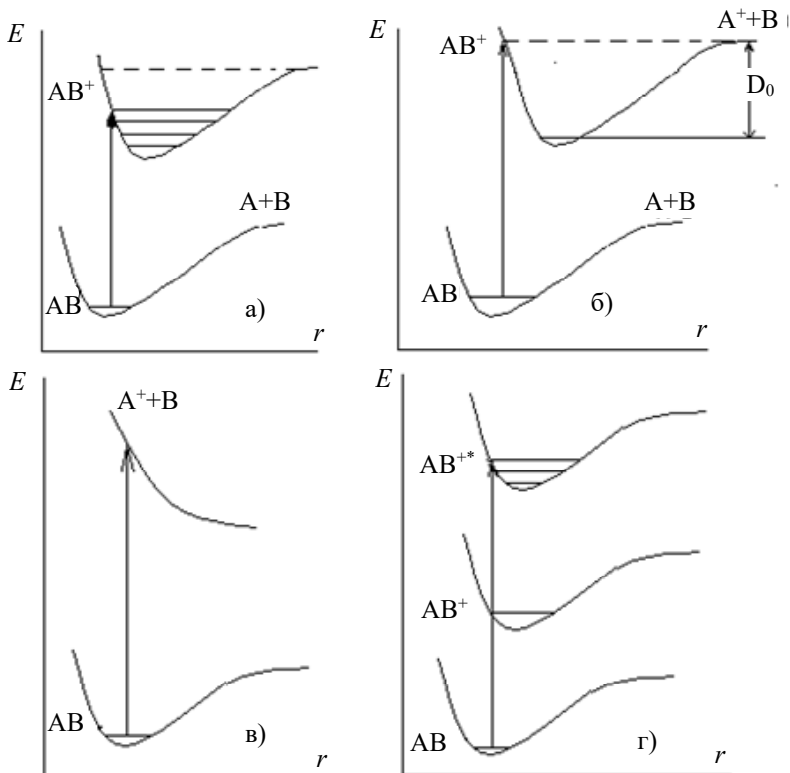


Рис 4.1. Потенціальні криві для двоатомних молекул і їхніх іонів у різних електронних станах:

- а) – іонізація без дисоціації; б) – іонізація з частковою дисоціацією;
 в) – іонізація з повною дисоціацією;
 г) – іонізація з утворенням збудженого іона

Нижчий електронний стан іона називають основним, інші – електронно-збуджені. Вертикальний перехід може також привести до електронно-збудженого стану AB^{+*} (рис. 4.1, г).

Процеси іонізації й дисоціації багатоатомних молекул більш складні. При видаленні одного електрона утворюється молекулярний іон $M^{+•}$. Крпка біля знаку (+) означає, що утворився катіон-радикал. Для багатоатомних молекул двовірну криву Морзе потрібно замінити потенційною поверхнею у просторі

$[3N-6]+1$ координат для нелінійних молекул і $[3N-5]+1$ координат для лінійних молекул (де N – кількість атомів у молекулі). Якщо поверхні потенційних енергій для різних електронних станів молекулярного іона перехрещуються, то можливий безвипромінювальний перехід із перерозподілом коливальної енергії. Молекулярний іон стійкий, якщо такий перерозподіл енергії не призводить до дисоціації за будь-яким зв'язком. У протилежному випадку проходить фрагментація іона. Розпад іона – це екзотермічний процес, тому що коливальна енергія переходить частково в поступальну фрагментів іона.

Таким чином, іонізація багатоатомних молекул призводить до складних процесів утворення декількох типів іонів.

4.2.1. Молекулярні іони

Це такі іони, маса яких дорівнює масі іонізованої молекули (без урахування маси електрона). На жаль, дотепер немає прямих методів визначення структури іонів. Тому в мас-спектрометричному аналізі часто використовують припущення про тотожність структури іона M^+ і молекули M . Інтенсивність піку молекулярного іона визначається способом іонізації зразка й будовою його молекули. Якщо іонізація відбувається методом електронного удару, то зі збільшенням енергії іонізуючих електронів інтенсивність піку молекулярного іона зменшується. Інтенсивність сигналів іонів із меншими значеннями m/z при цьому зростає. Цю властивість іноді використовують для виявлення піку молекулярного іона. Метод іонізації електричним полем сприяє зростанню піку молекулярного іона. А мас-спектри, отримані при польовій іонізації, часто містять лише сигнал молекулярного іона. Такі спектри зручно використовувати для визначення молекулярної маси речовини та її ідентифікації, проте вони не інформативні у плані вивчення процесів розкладу молекулярного іону.

Імовірність утворення молекулярного іона більша для простих, малих молекул. Із підвищенням кількості атомів у молекулі збільшується ймовірність фрагментації молекулярного іона. Так, вуглеводні з малою відносною молекулярною масою з більшою

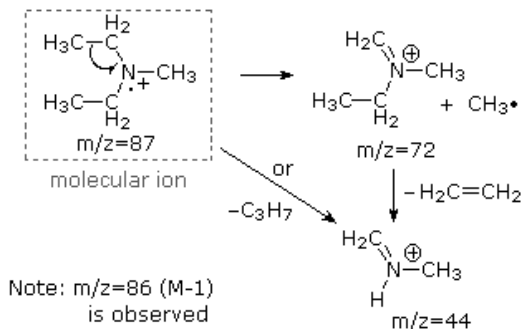
ймовірністю утворюють молекулярний іон, ніж вуглеводні з великою молекулярною масою. Такі стійкі угруповання, як бензольне кільце, сприяють утворенню молекулярного іона. Тому для ароматичних вуглеводнів імовірність утворення молекулярного іона вища, ніж для неароматичних.

Збільшення стабільності молекулярного іона може здійснюватися різними шляхами, наприклад, уведенням у молекулу угруповань атомів із низьким потенціалом іонізації чи заміною дестабілізуючих молекулярний іон угруповань такими, які підвищують його стійкість, наприклад, C_6H_5 -, CH_3O -, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -групи й ін. Такі групи й атоми як $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$, $-\text{ONO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ зменшують стабільність молекулярного іона M^+ . Збільшення температури зразка перед іонізацією може значно змінити мас-спектр, що пов'язано з підвищенням внутрішньої енергії молекулярного іона, який здатний до фрагментації. Наприклад, іонізація аліфатичних сполук за різних температур дає мас-спектри, що відрізняються один від одного. Так, із підвищенням температури зразка зменшується інтенсивність піку молекулярного іона. Однак для ароматичних сполук цей ефект малий.

4.2.2. Уламкові іони

Молекулярний іон може перетворюватися в різноманітних напрямках залежно від будови вихідної молекули та метода іонізації. Це мономолекулярний процес. У мас-спектрах деяких сполук практично відсутні молекулярні іони. Так, при іонізації CCl_4 утворюються іони CCl_3^+ , CCl_2^+ , Cl^+ , C^+ . Підвищення енергії іонізації частинок призводить до більш глибокого розкладу молекулярного іона. Ілюстрацією впливу будови молекул на мас-спектр можуть бути, наприклад, ізомери нітроаніліну. У ділянці високих масових чисел для мас-спектрів пара- та мета-нітроаніліну характерна поява іона $(\text{M}-16)^+$, тобто іона, який на 16 відносних масових одиниць менший за масу молекулярного іона. У той же час у спектрі орто-нітроаніліну є значний пік іона $(\text{M}-17)^+$.

Експериментальні дані для багатьох класів сполук можуть описуватися на основі ряду закономірностей фрагментації. Так, наприклад, фрагментацію диетилметиламіну можна зобразити такою схемою:



Загальна теорія розкладу молекулярного іона, на жаль, ще не розроблена. Для опису фрагментації в кожному випадку потрібне знання електронних станів іонів різних типів і ймовірностей переходів між ними. У якісній напівемпіричній уяві про напрямки фрагментації використовують принципи збереження структури молекули при її іонізації та мінімумі структурних змін унаслідок розриву зв'язків при фрагментації. Наприклад, появу іона $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ у спектрі естеру бензойної кислоти $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ пояснюють простим розривом зв'язку $\text{C}-\text{O}$.

Не завжди вдається з'ясувати, яким чином з'явився у спектрі конкретний уламковий іон. Тому за наявності великої кількості піків проводять аналіз лише деяких найбільш характерних або найбільш інтенсивних сигналів. При цьому характеристичними називають ті уламки, які характерні для конкретного класу сполук. Так, усі ароматичні сполуки містять фенольний замісник із m/z 77. Цей сигнал є характеристичним для таких сполук навіть у тому випадку, якщо його інтенсивність невелика порівняно з іншими піками. Частіше за все при обговоренні мас-спектрів не лише констатують наявність характеристичних іонів, але й обговорюють шляхи їхньої появи.

При фрагментації молекулярного іона найбільш важливим для розкладу є місце локалізації позитивного заряду. Тут часто діють закономірності, відомі з курсу органічної хімії. Так, у молекулах вуглеводнів позитивний заряд стабілізується на найбільш заміщеному атомі карбону. Це пов'язано з електронодонорним ефектом алкільних замісників. У ненасичених сполуках заряд локалізується на атомах, що містять кратні

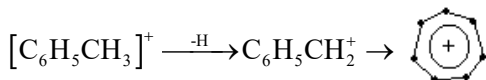
зв'язки, оскільки при цьому можлива стабілізація системи за рахунок декількох резонансних структур. За наявності в молекулі функціональних груп, заряд, зазвичай, локалізується на гетероатомі, тому що більша частина функціональних груп містить атоми, більш електронегативні, ніж карбон і водень.

4.2.3. Іони, які перегруповуються під час іонізації

Альтернативним шляхом фрагментації молекулярного іона є скелетні перебудови. Перегрупування атомів, які не включають атом водню, називаються *скелетними перегрупуваннями*.

Під час перебігу такого процесу якийсь атом або функціональна група в молекулярному іоні переміщуються від однієї частини іону в іншу. Подібні процеси перебігають тоді, коли результатом їхнього перебігу є стабілізація позитивного заряду або утворення нейтральних молекул із більш низьким запасом енергії, ніж у молекулярного іону.

Іонізація молекули та фрагментація молекулярних іонів, які утворилися, як встановлено в багатьох випадках, супроводжується розривом одних та утворенням інших зв'язків. Утворення іона тропілію є класичним прикладом перегрупування іона, який утворюється за схемою:



Цей самий іон спостерігається в багатьох похідних толуену. Циклічну будову, що призводить до рівноцінності всіх атомів вуглеводню, доведено за допомогою ізотопного заміщення.

Уява про механізм утворення перегрупованих іонів оснований на різних припущеннях, які потребують більш суворого теоретичного й експериментального підтвердження.

4.2.4. Ізотопні іони

Більшість хімічних елементів мають ізотопи. Заряд ядра в ізотопів однаковий, а маса різна. Тому при дослідженні мас-спектрів сполук, до складу яких входять такі елементи доводиться мати справу з іонами, що відповідають m/z усіх існуючих у елемента ізотопів. Найбільш інтенсивні ізотопні піки спостерігаються у спо-

лук, що містять хлор і бром. Хлор має два ізотопи з масами 35 і 37 у співвідношенні 3:1, а бром – практично рівні кількості ізотопів із масами 79 і 81. Відповідно до цього, в мас-спектрах органічних хлоридів усі іони, що містять атом хлору дають два сигнали зі співвідношенням інтенсивностей 3:1, а броміди – два рівноінтенсивних сигнали. За такими спектрами досить легко робити висновки щодо будови молекулярного іона і його фрагментів.

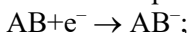
4.2.5. Метастабільні іони

У процесі іонізації утворюються нестійкі (метастабільні) іони. Такі іони з'являються в мас-спектрі у вигляді широких сигналів, що розтягуються відразу на декілька одиниць m/z . Якщо час розкладу іона складає $\approx 10^{-5}$ с, то це близько до часу знаходження іона в камері мас-спектрометра на шляху від джерела іонів до аналізатора. У цьому випадку на вході в мас-аналізатор іон має одну величину m/z , а на виході – іншу. Центр сигналу метастабільного іона має масу, яка пов'язана з масами первинного (m_1) і вторинного (m_2) іонів співвідношенням $m^* = (m_2)^2/m_1$. Це дозволяє використовувати метастабільні іони для з'ясування шляхів фрагментації хімічних сполук.

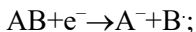
4.2.6. Негативно заряджені іони

Такі іони утворюються внаслідок:

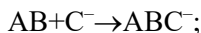
1) резонансного захоплення електрона:



2) дисоціативного резонансного захоплення:



3) іон-молекулярної реакції:



4) розкладу молекули на пару іонів:



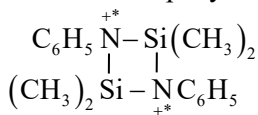
Резонансне захоплення електрона теж можна визначити як приєднання до молекули електрона, який володіє енергією у вузькому інтервалі значень, що відповідають стійкості від'ємного іона (до декількох електрон-вольт).

Імовірність утворення від'ємних іонів при електронному ударі дуже мала та становить приблизно 10^{-7} на одне зіткнення.

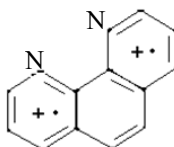
Ураховуючи, що ймовірність утворення позитивних іонів значно вища і становить близько 10^{-4} , маємо різницю в імовірності утворення від'ємних і позитивних іонів у декілька порядків. Мас-спектр від'ємних іонів набагато бідніший порівняно з мас-спектром позитивних іонів, але може надати важливу інформацію про молекулу. Так, мас-спектр від'ємних іонів значно чутливіший до будови молекули.

4.2.7. Багатозарядні іони

В експериментальних умовах імовірність утворення багатозарядних іонів мала, хоч для деяких класів сполук, таких, як ароматичні, утворення багатозарядних іонів є дуже поширеним. Умовою стабілізації двозарядного іона є максимальне розділення зарядів, яке проходить, наприклад, у молекул конденсованих ароматичних сполук. Розділення заряду показано таким чином:



чи



Двозарядні іони також можуть піддаватися фрагментації.

4.3. Методи отримання іонів

Іонізація молекул повинна проводитись у таких умовах, за яких утворений іон, незалежно від методу іонізації, не зазнавав би ніяких зіткнень з іншими молекулами чи іонами. Це необхідно для встановлення взаємозв'язку між властивостями іона та моле-

кули. Експериментально потік молекул без зіткнень можна отримати при молекулярній течії газу та в молекулярному пучку.

Однією з основних умов молекулярного потоку є витікання газу (чи пари) через отвір, діаметр якого значно менший за довжину вільного пробігу молекули λ_M , тобто $d \ll \lambda_M$ чи $30d \approx \lambda_M$. Оскільки довжина вільного пробігу обернено пропорційна тиску, для оптимальних умов роботи, при яких діаметр отвору змінюється в межах від декількох мікрометрів до 10 мм, тиск газу становить не більше 10 Па.

Іонізація може проводитися різними методами.

4.3.1. Метод електронної іонізації

Електронна іонізація (раніше вживався термін "електронний удар") – це найбільш старий, а також найбільш поширений метод одержання іонів у сучасній мас-спектрометрії через простоту й доступність джерела іонів і високу ефективність [3]. Електрони легкі, унаслідок зіткнень із молекулами, вони виривають із електронних оболонок електрони, перетворюючи молекули на позитивно заряджені іони. При цьому молекули можуть розпадатися на заряджені фрагменти за певним для кожної сполуки механізмом. Саме внаслідок цього процесу в кінці отримують мас-спектр, що несе інформацію про структуру молекули й часто настільки характерний для певної органічної сполуки, що його називають "відбитком пальців", тобто настільки ж індивідуальний як малюнок на пальцях людини [5]. Енергія іонізації електронів повинна перевищувати енергію іонізації молекули (порядку 10 еВ). Звичайно використовують електрони з енергією 50...100 еВ, тому що для цього інтервалу ймовірність іонізації багатьох молекул різних класів сполук має максимальне значення.

Кількість іонів, яка утворюється в одиницю часу при іонізації електронним ударом, визначає іонний струм, рівняння для якого має вигляд:

$$I_j = I_e n_j \sigma_j l, \quad (4.3)$$

де I_j – струм іонів типу j , I_e – електронний струм, n_j – кількість іонізованих атомів чи молекул типу j в одиниці об'єму, l – довжина шляху електронів у іонізаційному газі,

σ_j – переріз іонізації молекули, який залежить від енергії електронів у іонізованому пучку.

Імовірність іонізації молекул одним електроном на шляху l дорівнює

$$\frac{I_j}{I_e} = n_j \sigma_j l,$$

$$[\text{безрозм}] = \frac{\text{кільк.молекул}}{\text{см}^3} \cdot [?] \cdot \text{см} \Rightarrow [\sigma_j] = \text{см}^2 \quad (4.4)$$

Із рівняння (4.4) маємо, що розмірність σ_j дорівнює розмірності площі, тобто d^2 . Тому, спрощено, чим більший розмір атомів і молекул, тим більша величина σ_j . Через те, що іонізація може призвести до утворення одно- та багатозарядних іонів, то в загальному випадку переріз іонізації – це сума, хоч, безумовно, переважаючим буде переріз однозарядної іонізації. При дисоціативній іонізації струм уламкових іонів типу i з молекулами типу j виражатиметься рівнянням

$$I_{ij} = I_e n_j \sigma_{ij} l, \quad (4.5)$$

де σ_{ij} – парціальний переріз дисоціативної іонізації.

Перерізи іонізації атомів можуть бути розраховані з відносно високим наближенням, а також виміряні експериментально. Нині важко робити розрахунки σ_j та σ_{ij} для молекул. Спрощеним методом розрахунку молекулярного перерізу іонізації є адитивний метод:

$$\sigma_{\text{мол}} = \sum_k \sigma_k, \quad (4.6)$$

де σ_k – переріз іонізації атома k .

Однак помилка такого розрахунку може виявитися значною. Іноді розраховані значення відрізняються від експериментальних у 2–3 рази.

Переріз іонізації характеризує ймовірність іонізації молекул і залежить від типу молекул та енергій, які використовуються для іонізації методом електронного удару. Форми кривих залежності перерізу іонізації від енергії електронів (криві ефективності іонізації) мають схожий вигляд для різних молекул (рис. 4.2). Ця

функція близька до нуля в межах енергії іонізації, потім досягає максимуму і знову зменшується. Збільшення перерізу іонізації з підвищенням енергії електронів пояснюється збільшенням імовірності непружного розсіяння, але подальше підвищення енергії електронів зменшує час взаємодії їх з електронами молекули та, як наслідок, знижує ймовірність іонізації.

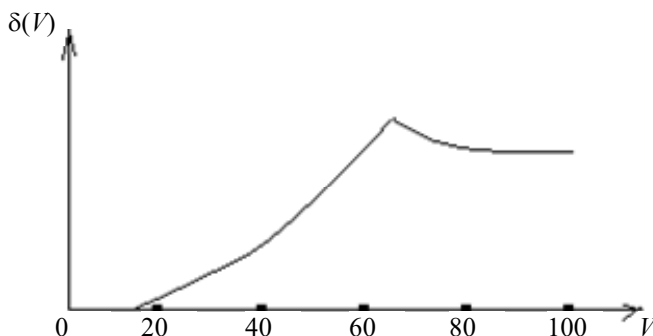


Рис. 4.2. Залежність перерізу іонізації від потенціалу іонізуючих електронів

Мінімальна енергія електронів, за якої з'являється іон, називається потенціалом появи іона та позначається ППІ. Вона відповідає точці перетину кривої $\delta(V)$ із віссю абсцис. Максимум $\delta(V)$ для багатьох молекул міститься в ділянці 70 В. Для іонізації використовують напругу від 5 до 100 В. За низьких енергій електронів, близьких до потенціалу іонізації молекули, мас-спектр складається, в основному, із молекулярних іонів. Збільшення енергії приводить до дисоціативної іонізації та відносного зменшення виходу молекулярних іонів.

Схему джерела іонів подано на рис. 4.3. Газоподібні та легколеткі речовини надходять до джерела із системи напуску. Нелеткі та термічно нестійкі речовини випаровують безпосередньо в іонізаційну камеру. Позитивні іони, які утворилися в іонізаційній камері, витягуються під напругою 1000–4000 В. Тиск у камері $\approx 10^{-3}$ Па. Основний недолік методу – це неповна монохроматичність іонізуючих електронів, що обумовлює зміщення та відхилення від лінійної кривої $\delta(V)$ у ділянці потенціалу іонізації чи появи іона.

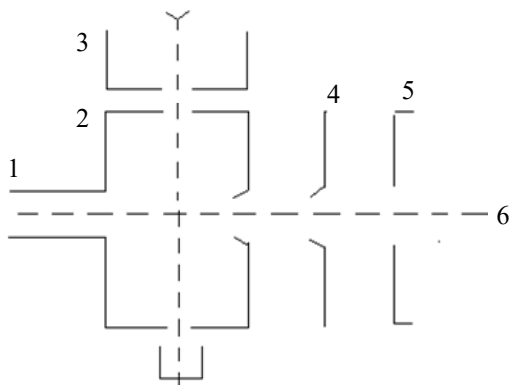


Рис. 4.3. Принципова схема джерела іонів:

1 – напускний канал; 2 – іонізаційна камера; 3 – електронна гармата; 4 – витягувальна лінза; 5 – фокусувальна лінза; 6 – іонний пучок

Метод електронного удару дозволяє отримувати й від'ємні іони. В іонізаційному джерелі змінюється полярність прискорювального, витягувального та фокусувального потенціалів. Інтенсивність від'ємних іонів на 3...4 порядки нижча за позитивні.

4.3.2. Метод фотоіонізації

Енергія іонізуючого випромінювання складає 7...15 eV, довжина хвилі перебуває в інтервалі $(800...1200) \cdot 10^{-10}$ м. Залежність ефективної іонізації від енергії фотонів в ділянці енергії іонізації має сходинковий характер, що, безумовно, забезпечує вищу точність для визначення потенціалу появи іона (рис. 4.4).

Крива інтенсивності іонного струму може мати декілька сходинок, які пов'язані з переходами на різні коливальні рівні іона, наприклад, переходом 0–0, 0–1, 0–2 тощо. Принципова схема іонізаційної камери така ж сама, як і для електронного удару. Для отримання монохроматичного іонізуючого світлового потоку використовують ультрафіолетове випромінювання розряду в благородних газах He, Ar, Kr, Xe, Rn і дифракційну решітку як монохроматор.

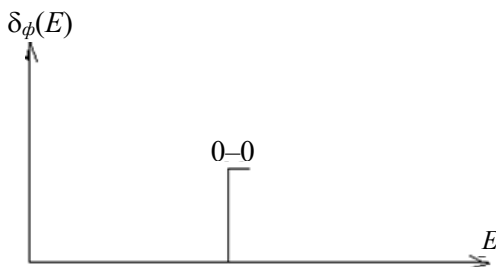


Рис. 4.4. Залежність перерізу іонізації $\delta_{\phi}(E)$ від енергії фотона E (дуже схематично), $E = h\nu$

Фотоіонізаційні джерела іонів мають більш високу монохроматичність випромінювання (до $\approx 0,01$ еВ), ніж у методиці електронного удару. Мас-спектрометри з використанням фотоіонізації мають значно меншу кількість смуг. Переваги цього методу реалізуються при подоланні значних технічних труднощів. Тому цей метод ще не такий розповсюджений, як іонізація електронним ударом.

4.3.3. Іонізація електричним полем

Іонізація цим методом досягається на електродах у вигляді вістря чи тонкого дроту при градієнті поля $\approx 10^7 \dots 10^8$ В/см. Під впливом такого сильного неоднорідного поля відбувається тунельний перехід електрона від молекули до аноду за 10^{-12} с та утворюється позитивний іон-радикал, який виштовхується цим полем. Звичайно при іонізації полем не відбувається значної фрагментації, і спостерігаються в основному молекулярні іони. Збільшення напруги призводить до дисоціативної іонізації. Недоліками методу є низьке значення іонного струму та погана відтворюваність мас-спектра.

4.3.4. Хімічна іонізація

Хімічна іонізація (CI – Chemical Ionization) належить до іонізації в іонно-молекулярних реакціях. Така іонізація відбувається при зіткненні іона газу-регенту з молекулою, що досліджується.

Іони газу-реагенту отримують в іонізаційній камері електронним ударом. При хімічній іонізації також знижена фрагментація молекулярного іона. Як газ-реагент використовують CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$. Із метану отримують реактивні іони CH_3^+ і C_2H_5^+ , із пропану C_2H_5^+ і C_3H_7^+ , а з ізобутану C_3H_7^+ і C_4H_9^+ . Ці іони є сильними кислотами Л'юїса. В іон-молекулярних реакціях вони чи приєднують протон до молекули з утворенням іона $(\text{M}+\text{H})^+$, чи відщеплюють гідрид-іон з утворенням іона $(\text{M}-\text{H})^+$, і є технічні труднощі при утворенні значного перепаду тиску в іонізаційній камері та поза нею.

Така іонізація в газовій фазі є "м'якою", тобто утворені іони не розпадаються на малі фрагменти, а скоріше залишаються крупними шматками, або трохи меншими, ніж сама молекула, або дещо більшими за рахунок приєднання інших іонів. Цей метод дає менше інформації про те, як влаштована структура молекули, проте з його допомогою легше визначити молекулярну масу. Це стосується, в основному, позитивно заряджених іонів.

4.3.5. Поверхнева іонізація

Методи іонізації, що описано вище, застосовуються для іонізації "м'яких" сполук, що складають органічну матерію. "М'яких" означає, що для того, щоб перевести молекули органіки в іони потрібні відносно невеликі енергії. Для іонізації неорганічних матеріалів (металів, сплавів, гірських порід) потрібно використовувати інші методи. Енергії зв'язків атомів у твердому тілі значно більші і, відповідно, більш жорсткі методи необхідно використовувати для того, щоб розірвати ці зв'язки і отримати іони.

Іонний потік можна отримати шляхом емісії позитивних іонів із поверхні, яка нагріта до високих температур. Як "робочий" метал (матеріал для нагріву) звичайно використовується тугоплавкий матеріал (вольфрам чи його оксид). За рахунок високої температури нанесена на дріт із тугоплавкого матеріалу речовина випаровується й іонізується. Температурна залежність іонних струмів у цьому методі дозволяє визначити потенціали іонізації іонів, молекул і радикалів.

4.3.6. Бомбардування швидкими атомами

Аж до 1980-х рр. електронна іонізація (EI) була основним способом іонізації для аналізу мас. Однак EI обмежувала хіміків і біохіміків малими молекулами, маса яких набагато нижча за маси більшості біоорганічних сполук. Це обмеження спонукало таких учених, як Дж. Б. Фенн, К. Танака, Ф. Хілленкамп, М. Карас, Г. Кукс і М. Барбер розробити нове покоління способів іонізації, включаючи бомбардування швидкими атомами чи іонами (FAB), лазерну іонізацію за допомогою матриці (MALDI) і іонізацію електроспреем (табл. 4.1). Ці способи зробили революцію в біомолекулярному аналізі, особливо для великих молекул.

Таблиця 4.1

Спосіб іонізації	Абревіатура	Події
Іонізація електроспреем	ESI	випаровування заряджених крапель
Іонізація наноелектроспреем	nanoESI	
Хімічна іонізація при атмосферному тиску	APCI	коронний розряд і перенесення протона
Лазерна десорбція / іонізація за допомогою матриці	MALDI	поглинання фотона / перенесення протона
Десорбція / іонізація на кремнії	DIOS	
Бомбардування швидкими атомами / іонами	FAB	десорбція іона / перенесення протона
Електронна іонізація	EI	пучок електронів / перенесення електрона
Хімічна іонізація	CI	перенесення протона

Метод бомбардування швидкими атомами був розроблений ще у 80-х рр. Іони інертного газу з потенціалом 6–8 кВ, що вилітають з атомної гармати й направляються на досліджувану речовину, утворюють потік іонів, який прямує на аналізатор. Як розчинник (матриці) у цьому методі може використовуватись широке коло нелетких речовин. Найбільш поширеним є гліцерин. Температурний діапазон роботи з гліцерином –20–40 °С. Оп-

тимальною є температура 25 °С. Ще однією сполукою, що широко використовується як розчинник, є м-нітробензиловий спирт. Схематично метод іонізації бомбардуванням швидкими атомами зображено на рис. 4.5.



Рис. 4.5. Утворення іонів шляхом бомбардування зразка швидкими атомами/іонами

4.3.7. Електроспрей (електророзпилення)

Уперше метод електророзпилення для введення рідкої проби в мас-аналізатор був запропонований Джоном Фенном на базі більш ранніх робіт Доуля. У 2002 р. Фенну присудили Нобелівську премію.

Потік рідини із хроматографа направляється на голку, діаметром 0,1 мм, на яку подається висока напруга 3,5–5 кВ. На виході з голки у джерелі іонів утворюється аерозоль із заряджених крапель із високим поверхневим зарядом. Ці краплі рухаються до протиелектроду, що має потенціал Землі. У цьому ж напрямку зменшується і тиск, хоча загалом у цій частині іонного джерела (до протиелектроду) тиск підтримується на рівні атмосферного. По мірі руху до вхідного отвору першого сепаратора краплі зменшуються в розмірі за рахунок випаровування розчинника. Досягаючи критичного розміру, коли сили поверхневого натягу не можуть протидіяти силам кулонівського відштовхування (межа Релея), крапля "вибухає" з утворенням дрібних краплин. Цей

процес повторюється. Урешті-решт виникають мікрокраплини, що містять усього одну заряджену частинку, яка може опинитися в газовій фазі після випаровування залишкових молекул розчинника. Альтернативний механізм передбачає викидання зарядженої молекули однойменною зарядженою краплиною. У будь-якому випадку в газовій фазі опиняються сольватовані молекули аналізованої речовини, які проходять через сепаратор і опиняються в аналізаторі.

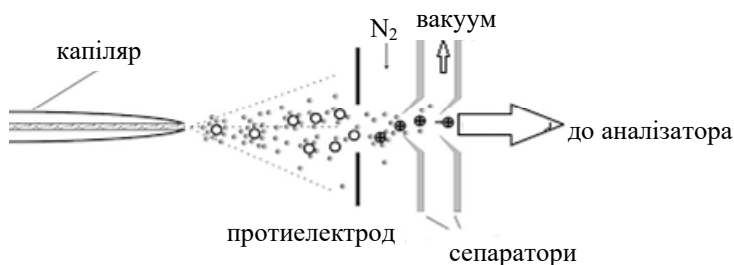


Рис. 4.6. Схематичне зображення іонізації методом електророзпилення

Потік газу (зазвичай, азоту), що подається між протиелектродом і першим сепаратором, а також коаксіального капіляру (газ-розпилювач) сприяє поліпшенню розпилення потоку рідини та кращим умовам для десольватації іонів. Таку модифікацію методу часто називають **іоноспреєм**. Цей варіант дозволяє також збільшувати швидкість потоку рідини у прилад до 200 мкл/хв, тоді як у звичайному варіанті швидкість потоку 1–40 мкл/хв.

4.3.8. Матрична лазерна десорбційна іонізація (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI)

Справжнім проривом в аналізі складних біоорганічних молекул була поява матричної лазерної десорбційної іонізації. Уперше метод описано в другій половині 80-х рр. XX ст. У 1988 р. були опубліковані результати аналізу білків із масами до 70000 Да, а в 1990 – уже до 116000 Да. Одному з першовідкривачів метода MALDI Коїчі Танака в 2002 р. присуджено Нобелівську премію в галузі хімії.

Метод полягає в опроміненні короткими лазерними імпульсами зразка, що представляє собою твердий розчин сполуки, що аналізується, в органічній матриці. Матриця підбирається таким чином, щоб її молекули активно поглинали фотони, що емітуються УФ- або ІЧ-лазером. Над поверхнею зразка утворюється щільна високотемпературна плазма, у якій поряд із молекулами й іонами матриці опиняються і аналізовані молекули сполуки. Іонізація останніх шляхом поглинання енергії фотонів чи внаслідок іонно-молекулярних реакцій приводить до утворення позитивних і від'ємних іонів, які витягуються високим потенціалом із зони іонізації й направляються до аналізатора. Метод характеризується інтенсивними піками молекулярних іонів різного типу й низькою фрагментацією.

Кількість змінних у методі MALDI значно більша, ніж в інших методах, тому аналіз нової сполуки є самостійним завданням, причому вибір умов експерименту може призвести як до успіху, так і до повного провалу. Найважливішими параметрами методу є:

- природа матриці;
- кількісне співвідношення матриця: аналізована сполука;
- довжина хвилі;
- тривалість імпульсу;
- потужність лазерного випромінювання;
- спосіб пробопідготовки.

Правильний вибір **матриці** є ключовим моментом для успішної реєстрації мас-спектра. Основні вимоги до матеріалу матриці полягають у його високій здатності поглинати лазерне випромінювання; кристалізації із включенням у структуру молекул аналізованої речовини; інертності відносно до аналізованої речовини; хорошій розчинності в розчинниках; низькій летучості в умовах вакууму, наявності рухомого протона. Найбільш широкого використання як матриці знайшли корична й нікотинова кислоти, 3-аміно-4-гідроксибензойна кислота, 3-гідроксипіколінова кислота і багато інших. Як розчинники використовують воду, етанол, ацетон, ацетонітрил, хлороформ й ін.

Вимогами до **лазера** є ефективна передача зразку контрольованої кількості енергії, яка повинна переноситись у короткий період часу. Найчастіше використовують азотний і вуглекислотний лазери. Азотний лазер є ультрафіолетовим, що характери-

зується довжиною хвилі від 0,1 до декількох наносекунд. Вуглекислотний лазер є інфрачервоним, що характеризується довжиною хвилі 10,6 мкм і енергією фотонів 0,12 еВ. Тривалість імпульсу складає від 100 нс до 1 мкс.

Молярне співвідношення матриця/аналізована речовина повинно складати від 100:1 до 50000:1 і оптимізуватись для кожного нового зразка. Крім співвідношення матриця/аналізована речовина, на якість спектру дуже впливає наявність домішок і добавок. При роботі з біологічними сполуками часто використовують буферні розчини, солі, поверхнево-активні речовини. Ці сполуки опиняються в розчині аналізованого зразка, і можуть вплинути на якість спектрів. Суттєвою перевагою MALDI порівняно з електроспреем є толерантність методу відносно домішок і добавок. Якість спектрів, зазвичай, не погіршується, а іноді чутливість може зрости за рахунок утворення іонів $[M + \text{катіон}]^+$. Тому, якщо кількість домішок не є надмірною, зразки можна аналізувати без попереднього очищення.

Короткий світловий імпульс лазера поглинається молекулами матриці й руйнує її кристалічну структуру. Частина молекул відривається від поверхні й утворює високотемпературний суперщільний газ (зона шлейфа), у якому крім молекул і іонів матриці присутні молекули аналізованої речовини (рис. 4.7). Оскільки енергія лазера поглинається матрицею, молекули зразка опиняються в зоні шлейфа, у газовій фазі, практично без приросту внутрішньої енергії, тобто зі збереженням вихідної структури. Спектри зразка виявляються дуже схожими при використанні як УФ-, так і ІЧ-лазерів. Цей факт свідчить на спільність механізмів іонізації для обох варіантів.

Зазвичай розділяють процеси на первинні та вторинні. Первинна іонізація включає процеси виникнення заряду в молекулах зразка у момент її переходу з конденсованої в газову фазу. Вторинна іонізація обумовлена взаємодією молекул зразка з іонами матриці в газовій фазі. Оскільки частка зразка порівняно з часткою матриці дуже мала, взаємодія молекул і іонів зразка один з одним малоімовірна й не має суттєвого значення.

Серед запропонованих механізмів первинної іонізації можна виділити взаємодію молекули зразка *A* з кластером молекул

збудженої матриці M^* і протонування молекул зразка збудженою молекулою матриці:

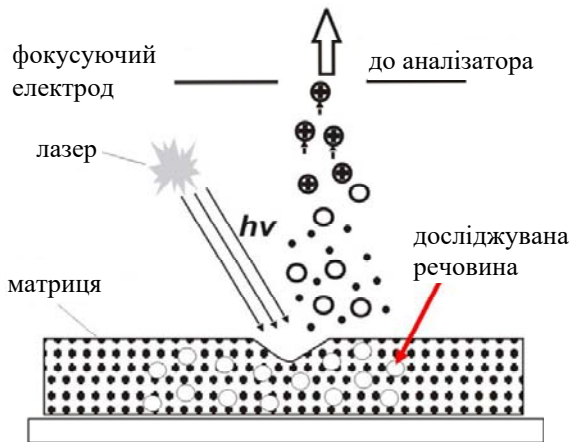
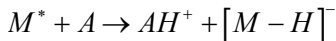
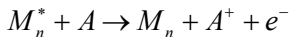


Рис. 4.7. Взаємодія лазерного імпульсу зі зразком

Одночасно з переходом молекули зразка в газову фазу може відбуватися її взаємодія з катіоном солі, що присутня у пробі випадково чи введена навмисне. У цьому випадку виникають іони $[A + \text{катіон}]^+$.

У зоні шлейфу утворюється газова плазма й перебігають процеси вторинної іонізації. Механізми цих процесів включають протонування і депротонування, перезарядку та приєднання аніону чи катіону. Утворені молекулярні катіони й аніони зразка (M^+ ; MH^+ ; $[M - H]^-$; $[M + \text{катіон}]^+$ і так далі) мають невисокий запас внутрішньої енергії, тому їхня фрагментація незначна.

Метод MALDI використовують насамперед для встановлення молекулярної маси сполуки. Оскільки повністю позбутися фрагментації не вдається, у спектрі часто спостерігаються малоінтенсивні піки фрагментарних іонів, що не мають значення для структурних досліджень.

ГЛАВА 5

Магнітний мас-спектрометр

5.1. Закономірності руху іонів у мас-спектрометрі

Розглянемо основні принципи, за якими іони розділяються в магнітному мас-спектрометрі.

Перший магнітний мас-спектрометр був сконструйований у 1928 р. Демпстером. Схема його використовується і в сучасних приладах (рис. 5.1). У джерелі іонів формується пучок моноенергетичних іонів у полі прискорювальної напруги E з енергією:

$$\frac{mv^2}{2} = eE, \quad (5.1)$$

де v – швидкість іона; m – його маса; e – одиничний заряд іона. Тут і далі у виведеннях рівнянь для спрощення матимемо справу з однозарядними іонами, заряд яких є ze при $z = 1$.

Пучок іонів, що спрямований перпендикулярно до магнітного поля, зазнає дії сили Лоренца $\vec{F}$:

$$\vec{F} = e[\vec{v} \times \vec{B}] \quad (5.2)$$

де $\vec{B}$ – індукція магнітного поля.

У магнітному полі іони рухаються по колах з різними радіусами. Для позитивних іонів цей рух підкорюється правилу лівої руки: долоня спрямована вздовж $\vec{v}$ і в неї входять магнітні силові лінії $\vec{B}$; великий палець показує напрям сили $\vec{F}$. Через взаємну перпендикулярність векторів рівняння для сили має простий вигляд (5.3):

$$F = evB. \quad (5.3)$$

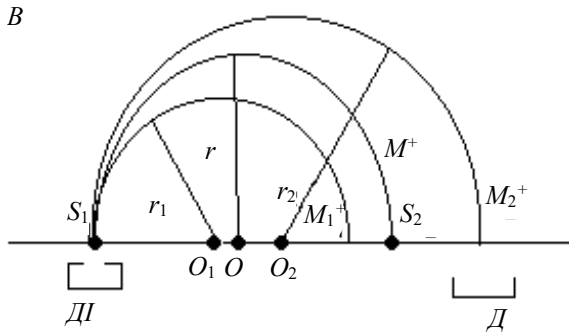


Рис. 5.1. Принципова схема мас-спектрометра:

$ДИ$ – джерело іонів, $Д$ – детектор іонів, S_1 – вихідна та S_2 – вхідна щілина, B – магнітне поле, яке перпендикулярно спрямовано до площини рисунка: O_1, O, O_2 – центри та r_1, r, r_2 – радіуси кіл, по яких рухаються іони M_1^+, M^+, M_2^+

Динамічний вираз сили Лоренца можна прирівняти до доцентрової сили в кінематичній формі:

$$\frac{mv^2}{r} = evB, \Rightarrow r = \frac{mv}{eB}, \quad (5.4; 5.5)$$

де r – радіус кривини траєкторії.

У сталому магнітному полі B не змінюється r , тобто, траєкторією руху іона є коло. Комбінуюємо рівняння (5.1) і (5.5), виключаючи v , та отримуємо вираз для однозарядних стабільних іонів

$$r = \frac{m}{e} \cdot \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2eE}{m}} = \frac{1}{B} \sqrt{2E \frac{m}{e}} \quad (5.6)$$

Для заданих величин r, B, E можна виміряти струм іонів масою m . Зміна прискорювального потенціалу E (електростатична розгортка) чи індукції магнітного поля B (магнітна розгортка), дає мас-спектр. Більш поширене використання магнітної розгортки. Експерименти з вивчення залежності іонного струму від енергії іонізуючих електронів проводять при фіксованих B та E .

Метастабільний іон M_0^+ дисоціює на шляху до входу в аналізатор на дві частинки: іон M_1^+ і нейтральну частинку $(M_0 - M_1)$, тобто

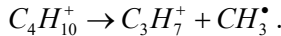
$$M_0^+ = M_1^+ + (M_0 - M_1). \quad (5.7)$$

Передбачають, що в цьому процесі виділяється незначна кількість внутрішньої енергії. Це означає, що початковий іон дисоціює так, що уламкові продовжують рухатися з цією ж швидкістю v , що й іон M_0^+ , тобто

$$eE = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{m_1 v^2}{2} + \underbrace{\frac{(m_0 - m_1) v^2}{2}}_{\text{нейтральна частинка}} \quad (5.8)$$

де m_0, m_1 – маси іонів M_0^+, M_1^+ . На нейтральну частинку магнітне поле не діє.

Прикладом може бути дисоціація іону $C_4H_{10}^+$:



Частинка $CH_3^\bullet$ не заряджена.

Розглянемо кривизну руху для іона M_0^+ :

$$\frac{m_0 v^2}{r} = evB \Rightarrow r = \frac{m_0 v}{eB}.$$

З іншого боку $\frac{m_0 v^2}{2} = eE \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2eE}{m_0}}$. Тоді, виключаючи швидкість руху іона з рівняння для радіусу кривизни, отримаємо

$$r_0 = \frac{m_0}{eB} \sqrt{\frac{2eE}{m_0}} = \frac{\sqrt{2em_0E}}{eB} \quad (5.9)$$

Для іона M_1^+ :

$$r_1 = \frac{m_1 v}{eB}.$$

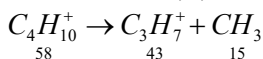
Підставляємо вираз для швидкості руху іона $v = \sqrt{\frac{2eE}{m_0}}$

і отримуємо радіус кривизни руху іона:

$$r_1 = \frac{m_1}{eB} \sqrt{\frac{2eE}{m_0}} = \frac{\sqrt{2eE} \frac{m_1^2}{m_0}}{eB} \quad (5.10)$$

Порівнюючи рівняння (5.9) і (5.10) маємо, що уламковий іон з'являється на площині колектора в тому самому місці, що й нормальний іон з ефективною масою $m^* = \frac{m_1^2}{m_0}$.

Так, у мас-спектрі н-бутану спостерігається дифузний пік із відносною молекулярною масою 31,9, що з'ясовують процеси:



тому що $43^2/58 = 31,9$.

5.2. Характеристики мас-спектрометра

Важливими характеристиками мас-спектрометра є:

- якість фокусування пучка іонів;
- роздільна спроможність;
- чутливість.

Магнітне поле має особливість здійснювати фокусування іонів за напрямком. На рис. 5.2 показано ідеальну картину виходу іонів із джерела через щілину "s" у напрямку, що паралельний до прискорювального електричного поля. Частина іонів вилітає під деяким невеликим кутом у напрямку поля, тобто має місце розходження пучка іонів. Так, іон, який вилетів вертикально догори, опише напівколо діаметром

$$SA = \frac{2mv}{eB} = 2r.$$

Другий іон, який вилетів під малим кутом α до напрямку першого, рухатиметься по колу, що перетинає коло для першого іона у точці С, а діаметр SA – і точці В. Так, повне фокусування за напрямком здійснюється в точці С. Однак на лінії SO:

$$AB = SA - SB = 2r(1 - \cos \alpha) \approx r\alpha^2,$$

оскільки

$$\cos \alpha = 1 - \frac{\alpha^2}{2!} + \frac{\alpha^4}{4!} - \frac{\alpha^6}{6!} + \dots + (-1)^n \frac{\alpha^{2n}}{2n!}.$$

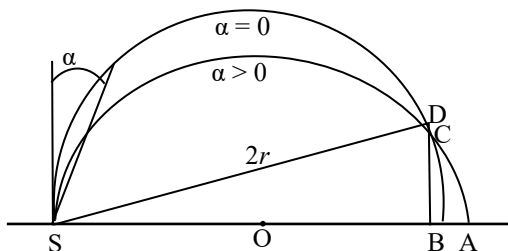


Рис. 5.2. Фокусування за напрямком у магнітному полі мас-спектрометра:

три кола радіуса r перетинаються в точці S ;

$\pm\alpha$ – кут вильоту іонів зі щілини S ; $SO = OA = r$; $SB = SD \cos\alpha$

Відрізок AB визначає помилку фокусування, яка становить мале значення через квадратичну залежність від α при малих α (порядку $1...2^\circ$). Формування зображення джерела та зменшення розходження потоку іонів у магнітному полі називається **фокусуванням за напрямком**. Хороше фокусування важливе для підвищення чутливості та роздільної спроможності приладу.

Роздільна спроможність R спектрометра описується рівнянням (5.11) і визначає можливість розділення двох сусідніх піків – для іонів із найбільшою масою m і масою $m + \Delta m$:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{r}{s_1 + \delta + s_2}, \quad (5.11)$$

де s_1 – ширина вихідної щілини; s_2 – ширина вхідної щілини; δ – розширення іонного пучка з причини недосконалого фокусування (через неоднорідність магнітного поля, нестабільність E й ін.). Так, наприклад, розділення 250 означає, що два однакових піки для іонів із відносними масами 251 і 250 мають розділені максимуми та в мінімумі поміж ними інтенсивність струму не перевищує 10 % повного іонного струму. Радіус кривизни r у різних приладах становить від 0,1 до декількох метрів і, безумовно, визначається розмірами приладу.

Прилади належать до класу з низькою роздільною здатністю, якщо R не перевищує 2000, і з високою, якщо R більша за 10000.

Роздільна здатність мас-спектрометру суттєво залежить від виду та якості фокусування.

Для зменшення впливу магнітного поля на іони у джерелі іонів і колекторі іонів широко використовуються мас-спектрометри секторного типу. У них магнітне поле утворюється поміж полюсними башмаками секторної форми, які можуть мати будь-який секторний кут. У приладі Демпстера цей кут складав 180° . На практиці часто використовується секторний кут, якій дорівнює 90° (рис. 5.3).

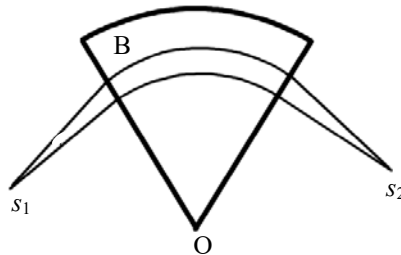


Рис. 5.3. Мас-спектрометр секторного типу:

s_1 – вихідна та s_2 – вхідна щілини; B – секторне магнітне поле;
O – центр сектора

Було показано: якщо пучок іонів, який розходиться, входить і виходить з однорідного магнітного поля та перпендикулярно до його меж, то він фокусується на прямій, яка проходить через вихідну щілину іонного джерела та центр кривизни траєкторії іонів, який збігається з вершиною сектора. На рис. 5.3 зображено фокусування за напрямками. Роздільна спроможність не залежить від секторного кута. У секторних спектрометрах зменшені розміри магніту, іонне джерело й колектор винесені з магнітного поля. Правда, це призводить до збільшення шляху іонів, що зумовлює ефекти розсіювання іона на цьому шляху. Маса магніту пропорційна r^3 . Тому із секторним магнітом можна досягнути значного розділення іонів при меншій його масі.

Суттєвим недоліком магнітного фокусування й розділення іонів є неможливість досягнути максимального розділення іонів на спектрі через розкид іонів за енергіями. Для збільшення розділення іонів на мас-спектрі використовують подвійне фокусу-

вання (рис. 5.4). Іони з іонного джерела проходять через циліндричний конденсатор із радіальним електричним полем, у якому відбувається фільтрація іонів за енергією та фокусування за напрямком для іонів з однаковою енергією. Потім потік іонів входить до поперекового магнітного поля, на виході з якого отримують мас-спектр. Подвійне фокусування підвищує роздільну здатність практично на порядок. Так, тільки з одним магнітним аналізатором роздільна здатність становить у різних приладах від 300 до 3000. Подвійне фокусування підвищує роздільну здатність до 30000, а у спеціальних приладах – до 10^6 .

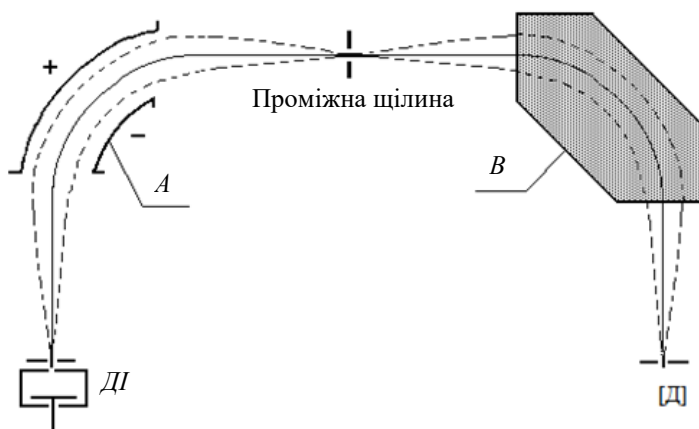


Рис. 5.4. Мас-спектрометр з подвійним фокусуванням:

ДІ – джерело іонів; *А* – електростатичний аналізатор;

В – магнітний аналізатор; *Д* – детектор іонів

Чутливістю приладу називається мінімальний тиск пари речовини, що вивчається, чи мінімальна маса цієї речовини. Для вивчення умов утворення іонів і їхнього розділення потрібен малий тиск пари речовин і високий вакуум у спектрометрі (до 10^{-6} Па), що визначає малий іонний струм (10^{-8} – 10^{-14} А), який реєструється на колекторі, і малі витрати речовини, що вивчаються. Чутливість мас-спектрометру досягає 10^{-14} Па по тиску чи при визначенні мікродомішок до 10^{-7} % (більш реально 10^{-3} – 10^{-4} %). Для отримання мас-спектра достатньо декількох мікро- чи нанограм речовини.

Результат мас-спектрометричного експерименту отримують у вигляді графіка залежності іонного струму від m/z (рис. 5.5).

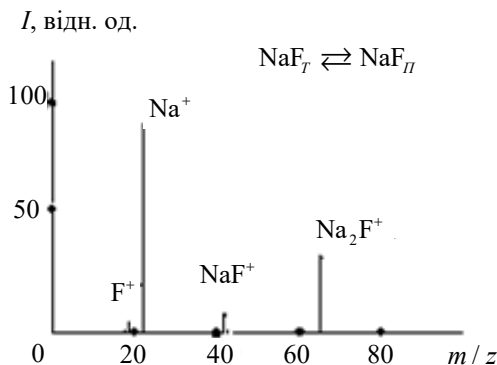


Рис. 5.5. Мас-спектр пари натрій фториду

При отриманні мас-спектру негативно заряджених іонів методика роботи така ж сама, за винятком зміни полярності електромагніту та прискорювального потенціалу у джерелі іонів.

Нові можливості перед мас-спектрометрією відкрились при одночасному використанні мас-спектрометра та хроматографа із створенням хромато-мас-спектрометрії. Основна мета, яка вирішується цим методом, – це поділ, ідентифікація та кількісний аналіз речовин.

5.3. Динамічні мас-спектрометри

Одним із недоліків магнітних статичних мас-аналізаторів є труднощі у приєднанні їх до вакуумної системи. Датчик такого приладу повинен не лише не змінювати складу відкачуваного газу в об'ємі, але й правильно вимірювати його. Для цього безпосередньо до вакуумної системи потрібно приєднувати мас-аналізатор, уникаючи з'єднувальних комунікацій, де можуть існувати перепади тисків. При використанні статичних мас-аналізаторів цю основну вимогу не завжди вдається виконати. Тому в останнє десятиріччя були створені більш зручні і прості прилади, які через наявність високочастотного електричного поля отримали назву динамічних.

Основними перевагами приладів динамічного типу є портативність, простота конструкцій і надійність у роботі.

5.3.1. Омегатронний мас-аналізатор (омегатрон)

Принцип роботи омегатрона заснований на використанні особливостей руху іонів під дією взаємно перпендикулярних постійного магнітного H і змінного електричного E полів. Коли частота обертання іонів у магнітному полі $\omega_i = eH/m$ збігається з частотою ω зміни електричного поля, настає циклотронний резонанс і відбувається розділення іонів за масами. У цьому випадку "резонансні" іони рухаються спіральними траєкторіями, віддаляючись від центра.

Схематичне зображення датчика омегатронного мас-аналізатора наведено на рис. 5.6.

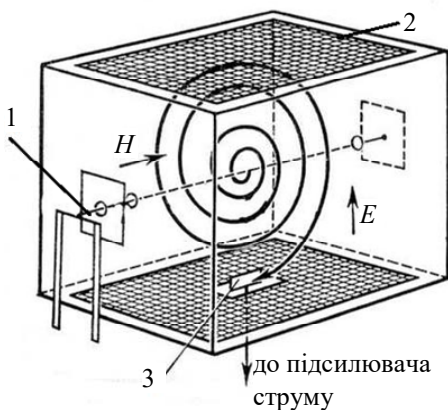


Рис. 5.6. Схематичне зображення омегатрона

Пучок електронів 1, прискорений до енергії в декілька сот електронно-вольт і сфокусований магнітним полем, потрапляє в камеру іонізації. Над і під пучком електронів розташовані пластини 2, до яких прикладена змінна високочастотна напруга. Резонансні іони, що утворюються на шляху електронного пучка, рухаються спіральними траєкторіями й потрапляють на колектор 3.

Якщо циклотронна частота іонів відрізняється від частоти змінної напруги, то залежно від початкової фази вони можуть або отримувати, або віддавати свою енергію високочастотному полю. При цьому іони будуть то віддалятися, то наближатися до

центра аналізатора й на колектор не потраплять. Плавню змінюючи частоту генератора, можна створити умови резонансу для іонів різної маси й отримати мас-спектр.

Роздільна спроможність омегатрона визначається за формулою

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{r_0 H^2}{2E_0 M}, \quad (5.12)$$

де r_0 – відстань від центра аналізатора до колектора іонів; H – напруженість магнітного поля; E_0 – амплітудне значення напруженості високочастотного електричного поля; M – масове число іона.

Із формули (5.12) бачимо, що чим менше масове число іона, тим вища роздільна спроможність омегатрона й навпаки.

Повна довжина шляху L резонансного іона до потрапляння на колектор визначається з рівняння:

$$L = \frac{r_0^2 H^2}{E_0 M} = 2r_0 \frac{M}{\Delta M}. \quad (5.13)$$

При роздільній спроможності ~ 20 і відстані від центра до колектора іонів $r_0 = 1,5$ см L досягає ~ 60 см. Тому омегатрон стійко працює лише при тисках нижче 10^{-5} мм. рт. ст. При більших тисках можуть мати місце зіткнення іонів з атомами залишкового газу, що призводитиме до розсіювання іонів.

5.3.2. Радіочастотний мас-аналізатор

У радіочастотному мас-аналізаторі розділення іонів за масами відбувається при проходженні останніх через систему електродів-сіток, до яких прикладена високочастотна напруга (рис. 5.7).

Іони, що вилітають із джерела 1 і мають початкову енергію E_0 , потрапляють у простір між декількома групами сіток (2) по три в кожній. Між крайніми й центральною сіткою кожної групи прикладена високочастотна напруга. При русі іонів у зоні дії високочастотного поля, залежно від початкової фази іона, одна частина їх відчуватиме додаткове прискорення, а інша, навпаки, буде гальмуватись. Пройти через усю систему сіток і досягти колектора 3 зможуть лише іони, які отримали у високочастотному полі певну додаткову енергію. Розрахунок показує, що

розгортка спектра мас у радіочастотному мас-аналізаторі здійснюється шляхом плавної зміни частоти, або шляхом зміни початкової енергії іонів:

$$M = 2\pi^2 E_0 / \omega^2 s^2, \quad (5.14)$$

де M – масове число іона; E_0 – початкова енергія іона; ω – кутова частота змінної напруги; s – відстань між крайніми і середньою сіткою.

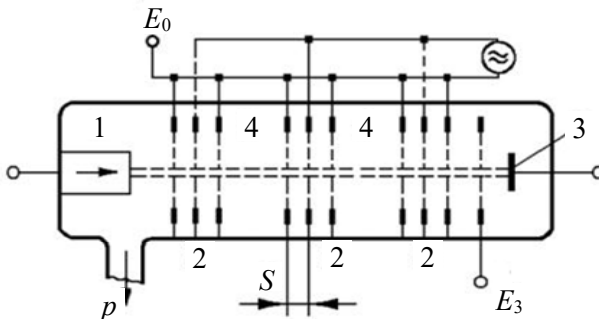


Рис. 5.7. Схематичне зображення датчика радіочастотного мас-аналізатора

Для підвищення роздільної спроможності приладу між групами сіток вводиться простір дрейфу 4, вільний від поля. Це приводить до того, що нерезонансні іони з масами, близькими до резонансної, що накопичили в першій групі сіток достатню енергію, потрапляють у наступні групи сіток уже не у фазі й не досягають колектора.

Роздільна спроможність радіочастотного мас-аналізатора визначається, в основному, розбіжностями у початкових швидкостях іонів і в трикаскадному варіанті змінюється в межах від 20 до 100. Робочий діапазон тисків 10^{-4} – 10^{-8} мм. рт. ст.

5.3.3. Часопролітний мас-спектрометр (хронотрон)

Принципова схема приладу відносно проста (рис. 5.8). Джерело іонів випромінює короткі імпульси іонів, тому що електронна гармата працює в імпульсному режимі (декілька мікросекунд). Якщо всі іони почали рух із джерела в моменті прискорювального імпульсу 0,01 мкс, то всі вони отримали однакову енергію eE .

Із рівності $\frac{mv^2}{2} = eE$ маємо, що швидкість іона $v = \sqrt{\frac{2eE}{m}}$. Тоді час руху вздовж ділянки дрейфу L дорівнює:

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2eE}}, \quad (5.15)$$

тобто іони різних мас пролітають ділянку дрейфу за різний час. Якщо детектор роблять чутливим тільки на малий відрізок часу, то точне вимірювання часу поміж моментом активації частинок і моментом початку роботи детектора дає інформацію про масу зареєстрованих іонів.

Іони, які утворюються в іонізаційній камері чотирма електродами, що вийшли з катоду 2, виштовхуються з неї під дією імпульсу напруги, що прикладена поміж електродами 1 і 3. Далі іони потрапляють у прискорювальне електричне поле поміж сітками 3 і 5. L – довжина дрейфу, 6 – детектор.

У деяких схемах підключають осцилограф, на екрані якого можна спостерігати послідовність піків (масовий спектр) з амплітудами, що пропорційні початковій кількості іонів із визначеною масою m у потоці. Період проходження імпульсів значно перевищує час прольоту самих важких іонів, що дозволяє уникнути накладки спектрів від різних імпульсів. Увесь спектр можна отримати за 10^{-3} с. Діапазон масових чисел практично необмежений.

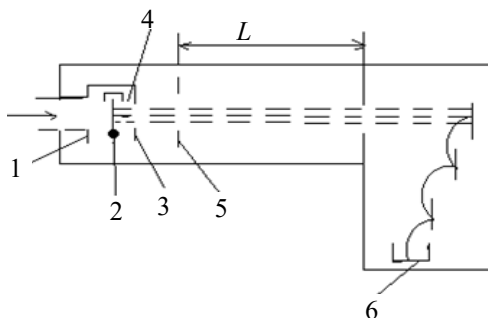


Рис. 5.8. Схема часопролітного мас-спектрометра

Ідея часопролітного мас-аналізатора належить Стівенсу, який запропонував конструкцію приладу в 1948 р. Перший аналізатор був описаний і побудований Уїллі і Мак Лареном у 1955 р.

Значним недоліком методики було обмеження роздільної спроможності приладу. Зараз маємо прилади з роздільною спроможністю в декілька тисяч.

Роздільна спроможність хронотрона

$$\frac{M}{\Delta M} = \tau / 2\Delta t, \quad (5.16)$$

де Δt – час, протягом якого іони певної маси приходять на колектор.

Роздільна спроможність часопролітних мас-аналізаторів 10–100, діапазон m/z 1–600, робочий діапазон тисків 10^{-4} – 10^{-9} мм. рт. ст.

5.3.4. Квадрупольний мас-спектрометр

Дослідники протягом тривалого часу шукали альтернативу магніту як мас-аналізатора. Першим успіху добився професор Стенфордського університету Robert Finnigan, який у 1967 р. побудував перший комерційний хромато-мас-спектрометр із квадрупольним мас-аналізатором.

Квадруполь – це чотири стержні, до яких попарно у протилежній полярності подається певна комбінація постійної й радіочастотної змінної напруги у формі $U + V_0 \cos \omega t$ на вісь x і $-(U + V_0 \cos \omega t)$ на вісь y (рис. 5.9).

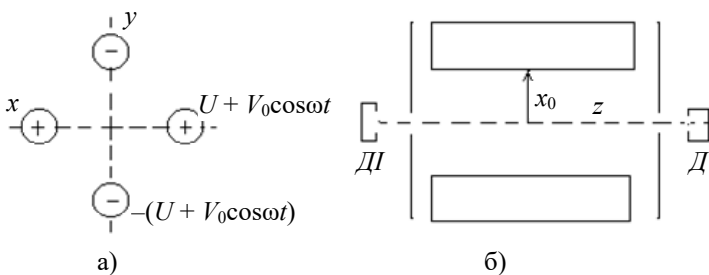


Рис. 5.9. Схема квадрупольного мас-спектрометра:

а – вид у площині xu ; б – вид уздовж осі z ;

ДИ – джерело іонів; Д – детектор іонів

Принцип роботи такого аналізатора заснований на тому, що при проходженні іонів через квадруполь частина іонів може ма-

ти обмежену амплітуду коливань, у той час як амплітуда коливань іншої частини іонів необмежено збільшується з часом. Перша частина іонів досягає детектора, утворюючи в ланцюзі колектора струм, сила якого пропорційна парціальному тиску. Друга частина іонів нейтралізуються на поверхні електродів за рахунок зростання амплітуди коливань і зіткнень з електронами. Режим роботи аналізатора вибирають так, щоб він діяв як фільтр мас. Для отримання розгортки мас-спектра змінюють напругу на електродах іонізатора. Схематично принцип роботи квадрупольного мас-спектрометра зображено на рис. 5.10.

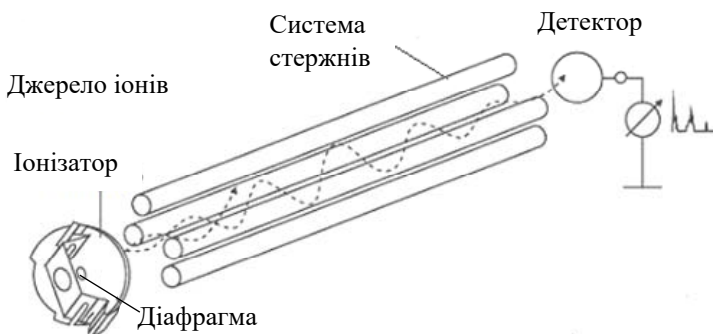


Рис. 5.10. Схематичне зображення принципу роботи квадрупольного мас-спектрометра

Прилад може працювати при відносно високих тисках газу до 0,1 Па. Усе це обумовлено тим, що рівняння руху іона у квадруполі задається такими параметрами, як U , V_0 , ω , r_0 , e та m , але не має енергії поля. Роздільна спроможність квадрупольного мас-спектрометра (до декількох тисяч) значною мірою визначає точність виготовлення електродів і їхньої установки (порядку мікрометра). Довжина квадруполя становить від 0,2 до 1,0 м. Розрахунки показали, якщо $\frac{U}{V} < 0,167$, масові числа іонів, які проходять через квадрупольний мас-спектрометр, визначаються за формулою:

$$m = \frac{aV}{r_0^2 \omega}, \quad (5.17)$$

де V і ω – амплітуда та частота змінної напруги, r_0 – відстань від осі до електродів, a – стала.

Різновидом квадрупольного мас-аналізатора є однополярний мас-аналізатор, який відтворює одну четверту квадруполя. Його електродна система складається зі стержня й кутового електрода, що імітує площину симетрії квадруполя (рис. 5.11)

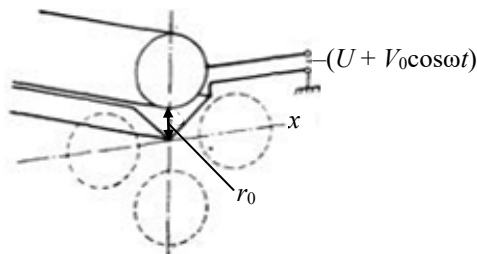


Рис. 5.11. Електродна система однополярного мас-аналізатора

До стержня прикладається постійна U і високочастотна напруга з амплітудою V_0 , а кутовий електрод заземлений. Аналіз розв'язку рівняння руху іонів у такій системі дає такі висновки:

- іони проходять через аналізатор, зберігаючи ту швидкість, яка була в них на виході із джерела;
- довжина хвилі та фаза коливань іонів не залежать від початкових умов для іонів певного виду;
- у середині хвилі мають місце високочастотні коливання.

Очевидно, іон зможе пройти поле аналізатора, якщо його максимальне відхилення від осі Oy буде меншим за r_0 , а довжина поля менша половини хвилі коливання іона.

Іони, що входять в аналізатор з іншими початковими фазами, вже через дуже малий проміжок часу, що відповідає одному чи двом періодам високочастотної напруги, потрапляють на стержень чи кутовий електрод.

Перевагою однополярного мас-аналізатора порівняно з квадрупольним фільтром мас є досить велика роздільна здатність (зазвичай >100) при менших значеннях U і V_0 , при чому висота піків спектра мас практично не залежить від співвідношення V_0/U . Це суттєво спрощує електронну апаратуру, проте дещо зменшує діапазон важких аналізованих мас.

5.3.5. Лінійний резонансний мас-аналізатор (фарвітрон)

За принципом дії фарвітрон нагадує омегатрон, оскільки в ньому розділення за масами відбувається внаслідок резонансного процесу між додатними іонами і високочастотним полем. Проте, якщо в омегатроні коливальний рух іонів відбувається внаслідок застосування магнітного поля, то у фарвітроні це досягається за рахунок електростатичного поля специфічної конфігурації.

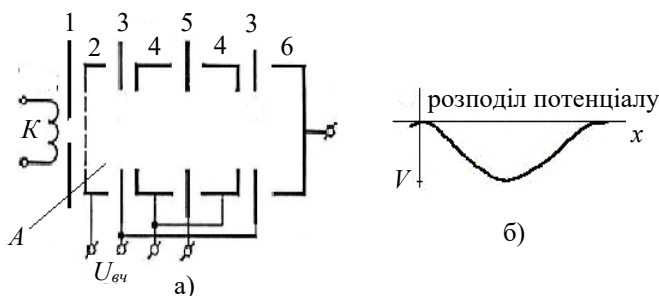


Рис. 5.12. Електродна система (а) і розподіл потенціалу (б) вздовж осі датчика фарвітрона

а – принципова схема фарвітрона, б – розподіл потенціалу вздовж осі системи електродів приладу

Електрони, емітовані катодом К, проходять через модульований електрод 1 і іонізують газ у камері А. Утворені іони прискорюються напругою, прикладеною до електродів 3 і 4, і через вибране розподілення потенціалів здійснюють коливальні рухи коло центрального електрода 5. Кожен вид іонів матиме характерну для нього частоту коливань.

Якщо імпульсно вводити нові порції іонів синфазно з коливаннями іонів певної маси, кількість їх зростатиме і з'явиться хмара додатного просторового заряду певної маси і в ланцюгу колектора 6 почне з'являтися індукований струм, що є мірою об'ємного заряду аналізованих іонів.

Для іонів інших мас (нерезонансних) умови синфазності при введенні нових порцій дотримані не будуть, тож вони утворюю-

ють постійний ("розмазаний") за густиною просторовий заряд, що створює слабкий фон у ланцюгу колектора.

Розгортку за масами отримують зміною частоти напруги, що подається на електрод 1.

Роздільна здатність лінійного резонансного аналізатора невелика (близько 10–20) і в першому наближенні пропорційна відношенню амплітуд постійної (на електроді 5) і змінної (на електроді 1) напруги.

Лінійний резонансний аналізатор не можна називати вимірювачем парціальних тисків, тому що за відносно великих парціальних тисках просторовий заряд дуже викривляє хід градувальних кривих. Ним можуть бути зареєстровані компоненти залишкових газів, тиск яких складає не менше ніж 3 % загального тиску в робочому інтервалі від 10^{-4} – 10^{-9} мм. рт. ст.

Незважаючи на невелику роздільну спроможність і зазначені недоліки, лінійний резонансний мас-аналізатор є зручним індикатором парціальних тисків і знаходить широке застосування у зв'язку з простотою конструкції й можливістю аналізу процесів, що швидко змінюються, коли відомий якісний склад залишкових газів.

5.3.6. Спектрометр іон-циклотронного резонансу

У магнітному полі, яке перпендикулярне до траєкторії руху іона, останній рухається по колу.

Через те, що іони із джерела іонів вилітають під різними кутами до магнітного поля, їхня траєкторія має форму циліндричної спіралі (рис. 5.13). Це збільшує час руху іона в аналізаторі до 5...10 мс, у той час як при русі по прямій це становило б частки мікросекунди. Якщо тепер прикласти змінне електричне поле перпендикулярно до магнітного поля, то на частотах $\omega = \omega_c$ відбуватиметься поглинання енергії, тому що матиме місце циклотронний ефект прискорення руху іона із розкручуванням спіралі. Функція поглинання енергії від частоти дає мас-спектр.

Для спектрометра іон-циклотронного резонансу не потрібний низький тиск, тому що частота циклотронного резонансу іона не залежить від його швидкості, випадкове зіткнення з молекулами не впливає на масу, що визначається. Тому іон-циклотронний резонанс може використовуватися для вивчення реакцій іонів і нейтральних частинок.

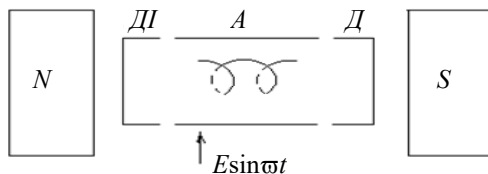


Рис. 5.13. Схема спектрометра іон-циклотронного резонансу:

N і S – полюси магніту; $ДІ$ – джерело іонів, $Д$ – детектор іонів;
 A – аналізатор; траєкторія іона показана у вигляді спіралі,
а напрямок змінного електричного поля – стрілкою

Негативно заряджені іони, які утворюються при зіткненні з повільними електронами, рухаються по спіралі у протилежному напрямку обертання. Вони також можуть бути зареєстровані при частоті, яка відповідає їхнім масам.

Перший прилад іон-циклотронного резонансу був сконструйований у 1958 р.

5.3.7. Orbitrap (орбітальна іонна пастка)

Теорію цього мас-аналізатора розроблено групою співробітників радіофізичного факультету за керівництва проф. Ю. К. Голікова, а технічну реалізацію приладу здійснено російським фізиком О. О. Макаровим, які працюють у Німеччині (Бремен), у компанії Thermo Fisher Scientific. Для комерційного використання прилади з Orbitrap доступні з 2005 р.

Відмінність від інших видів іонних пасток полягає в наявності центрального електроду спеціальної форми, до якого прикладений негативний потенціал, а також відсутність магнітних полів (як у мас-спектрометрах із подвійним фокусуванням і іон-циклотронного резонансу) і радіочастот (як у квадрупольних або квадрупольних іонних пастках).

Основою методу є симетричне статичне електричне поле між зовнішнім і внутрішнім електродами.

Іони вводяться з відносно високою швидкістю перпендикулярно центральному електроду й починають осцилювати навколо нього з постійною траєкторією. Частота осциляції може бути в принципі використана для регулювання m/z циркулюючих іонів. Хоча радіальна й кутова частоти залежать від m/z , гармонійна осциляція іонів уздовж осі електродів не залежить від цих частот.

При зміні напруги на електроді іони з конкретним значенням m/z викидаються з іонної пастки і не детектуються.

Іони також осцилюють у напрямку осі z подібно іон-циклотронному резонансу. На відміну від останнього для Orbitrap не потрібно детектувати іони в z напрямку.

Таким чином існує можливість існування двох типів мас-аналізу (рис. 5.14):

а) режим Фур'є-перетворення – потік іонів активується в напрямку до зовнішнього електрода (перпендикулярно центральному електроду). Іони детектуються як у мас-спектрометрі іонно-циклотронного резонансу за наявності струму на зовнішніх електродах. За допомогою Фур'є-перетворення виділяються частоти, що відповідають різним m/z , і конвертуються в мас-спектр.

б) За допомогою прикладеної напруги іони рухаються вздовж осі центрального електрода. При цьому детектуються тільки іони з конкретним m/z .

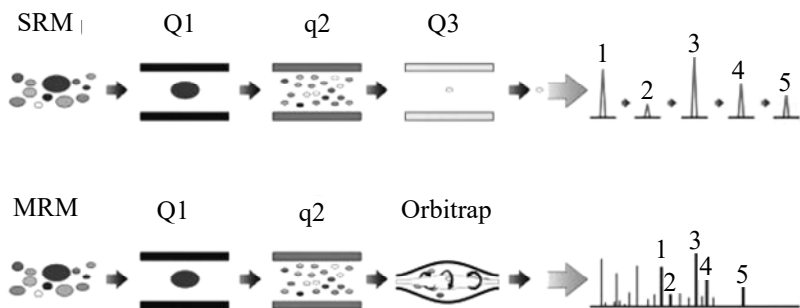


Рис. 5.14. Схематичне зображення двох типів мас-аналізу для Orbitrap:

SRM – Single Reaction Monitoring, MRM – Multiple Reaction Monitoring

Завдяки точності установки і стабільності електричного поля Orbitrap характеризується високою роздільною спроможністю – до 500000. Діапазон визначених мас до 50000. Проте Orbitrap вимагає підтримки тиску в межах 10^{-10} мм. рт. ст. і максимальної стабільності електроживлення.

ГЛАВА 6

Основні підходи до інтерпретації мас-спектрів

6.1. Основні закономірності фрагментації іонів

Аналіз мас-спектра проводиться з метою встановити речовину, мас-спектр якої одержано. Залежно від задачі, обираються різні методи іонізації. Наприклад, хромато-мас-спектрометричне підтвердження чистоти сполуки вимагає лише ідентифікації основного піку, і в таких випадках зазвичай обирають м'які методи іонізації, наприклад, електроспрей. У ESI-спектрах переважно спостерігатимуться псевдомолекулярні іони-аддукти вигляду $[M+H]^+$, $[M+Na]^+$, $[M+K]^+$, $[M+NH_4]^+$ тощо. Джерелом приєднувального іона, є *сенсibiliзатори* – солі, що спеціально додаються в розчинник у невеликій кількості для поліпшення іонізації. Зазвичай це формиати та ацетати натрію, калію та/або амонію, а також відповідні кислоти. На таких мас-спектрах практично немає фрагментних іонів, і задача аналізу спектра зводиться до співставлення молекулярної маси.

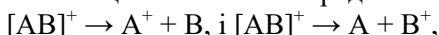
Значно цікавішою є ситуація встановлення невідомої сполуки. У такому випадку доцільно використовувати жорсткі методи іонізації, які дають багатий мас-спектр із різними фрагментними іонами. Насамперед ідеться про електронну іонізацію (EI), оскільки цей метод, з одного боку, дає найбагатші спектри, а з іншого – є одним із найстаріших методів, та історично накопичилася велика кількість спектрів, зібраних у бази даних. Відповідно, можна намагатися ідентифікувати речовину шляхом

пошуку схожого мас-спектру в базі. У будь-якому випадку, утворення фрагментних іонів підкоряється достатньо нескладним правилам, що дозволяє аналізувати також мас-спектри невідомих речовин і робити деякі висновки про їхню структуру.

Розглянемо це детальніше.

6.1.1. Втрата нейтральних частинок і вплив стабільності фрагментів на інтенсивність іонів у мас-спектрі

Будь-яку фрагментацію іона можна представити так:



де А та В – фрагменти структури вихідного іона. Заряд після фрагментації може залишитися на будь-якому з них, інший відлетить у вигляді незарядженої частинки. Це означає, що відстань між піками батьківського й дочірнього іонів у мас-спектрі дорівнюватиме масі цієї незарядженої частинки (однак ці піки не обов'язково будуть сусідніми у спектрі). Тут варто зауважити, що практично завжди на мас-спектрі спостерігатимуться обидва напрямки фрагментації, тобто як іон A^+ , так і іон B^+ будуть присутніми. При цьому співвідношення їхніх інтенсивностей залежатимуть від того, на якому із фрагментів вигідніше залишатися заряду. Іони A^+ та B^+ , у свою чергу, можуть піддаватися подальшій фрагментації. Таким чином, за характером фрагментів і масами втрачених нейтральних частинок в ідеалі можна повністю реконструювати оригінальну структуру іона та схему його фрагментації.

На інтенсивність певного іона в мас-спектрі, окрім стабільності фрагментного іона, також впливає стабільність нейтральної частинки, що відлітає. Наприклад, втрата 28 Да маси зазвичай означає, що нейтральною частинкою була молекула C_2H_4 (із алкільних фрагментів) або молекула CO. Натомість, втрата, наприклад, метильного радикалу CH_3 – високоенергетичної частинки – є не вигідним процесом і відбудеться з помітною швидкістю лише, якщо це компенсується високою стабільністю іону, що утворюється, наприклад, делокалізацією заряду по краєвих зв'язках.

Розглянемо це докладніше на прикладі двох спектрів алканів.

На ЕІ-спектрі *n*-декану $C_{10}H_{22}$, молекулярна маса 142 (рис. 6.1.) спостерігаються кластери піків (найбільш інтенсивні піки в кожному кластері: m/z 29, 43, 57, ...) із чіткою періодичністю через 14 m/z , що відповідає втраті CH_2 -групи. Частинка CH_2 є високоенергетичним бірадикалом, і її виділення вкрай не вигідне. Насправді, фрагментація іонів алканів перебігає так. Спершу в довільному місці розривається зв'язок C-C, наприклад:

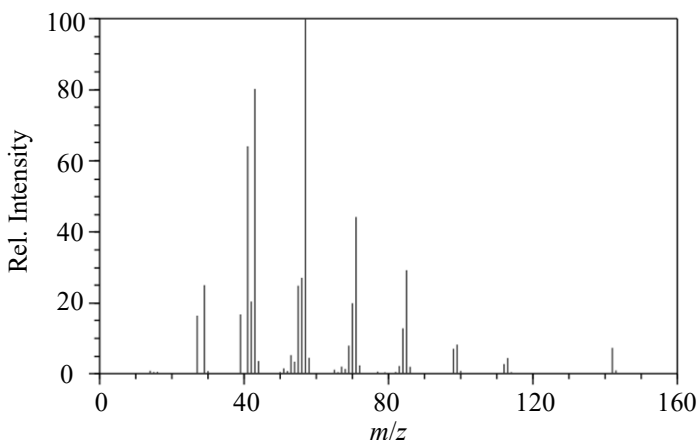
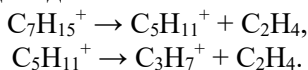
$$C_{10}H_{22}^+ (m/z\ 142) \rightarrow C_7H_{15}^+ + C_3H_7^+ (m/z\ 43).$$


Рис. 6.1. Мас-спектр електронної іонізації *n*-декану

При цьому утворюються одночасно всі варіанти первинних карбкатіонів, окрім двох. На спектрі відсутній іон CH_3^+ (m/z 15) і відсутній іон $C_9H_{19}^+$ ($[M-CH_3]^+$, m/z 127). Як утворення метильного катіону, так і метильного радикалу є вкрай не вигідним і в цьому випадку нічим не компенсується. Утворені первинні карбкатіони при подальшій фрагментації можуть поетапно втрачати етилен у вигляді стабільної низькоенергетичної нейтральної частинки, що відлітає:



Унаслідок вищевикладеного мас-спектри нерозгалужених алканів є статистичною сумішшю всіх карбкатіонів, яка має максимум інтенсивності в ділянці C_2 - C_6 . Відповідні іони в мас-

спектрі (m/z 29, 43, 57, 71, ...) є характеристичними для фрагментації алкільних ланцюгів.

Дещо іншою є картина на мас-спектрі ізомерного 2-метилнонану (рис. 6.2). Для цієї структури є переважні напрямки фрагментації молекулярного іона – ті, що призводять до утворення вторинних карбкатіонів:

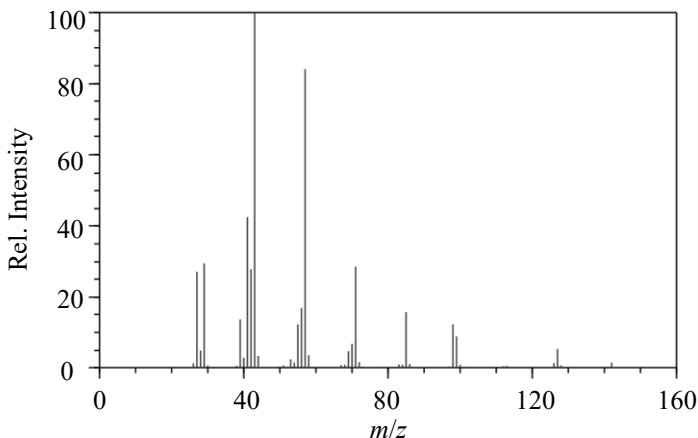
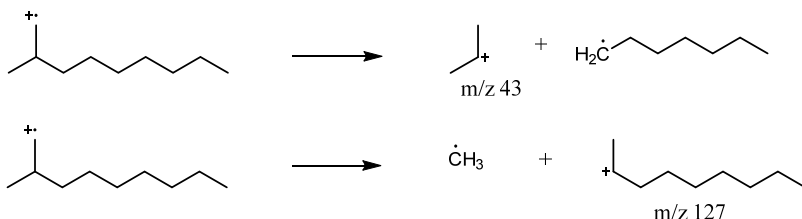


Рис. 6.2. Мас-спектр електронної іонізації 2-метилнонану

Утворення значно більш стабільного вторинного карбкатіону частково компенсує невідгідність втрати метилу, і відповідний іон з m/z 127, хоч і з малою інтенсивністю, але з'являється у спектрі. Відносна інтенсивність іону із m/z 43 також зростає порівняно із n -деканом. Натомість, іон $[M-C_2H_5]^+$ (m/z 113) зі спектру зникає, як найбільш невідгідний в утворенні.

Як інший яскравий приклад впливу стабільності іонів, що утворюються, на інтенсивність у мас-спектрі можна навести спектр 2,2-диметилпропан-1-олу (рис. 6.3).

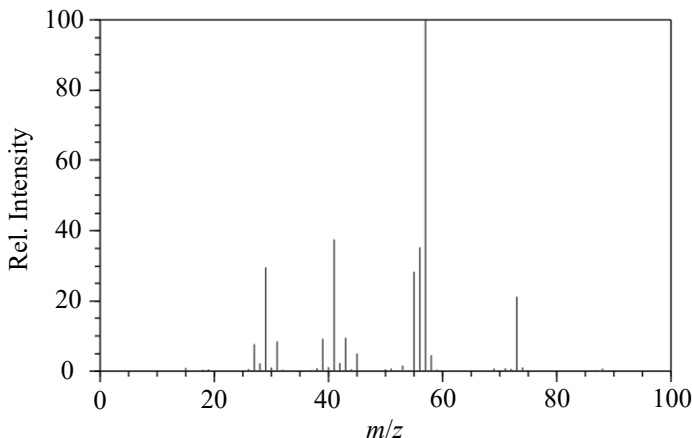
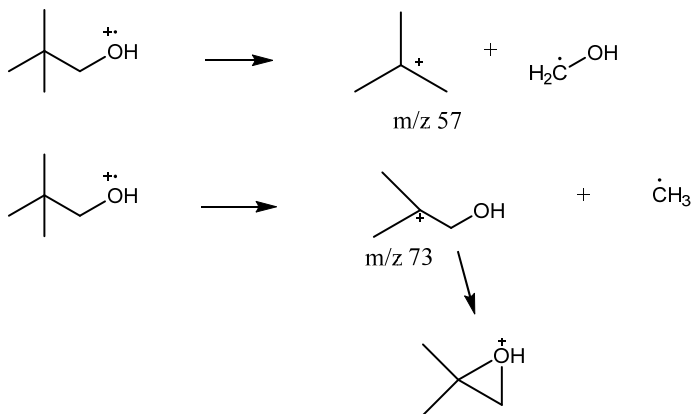


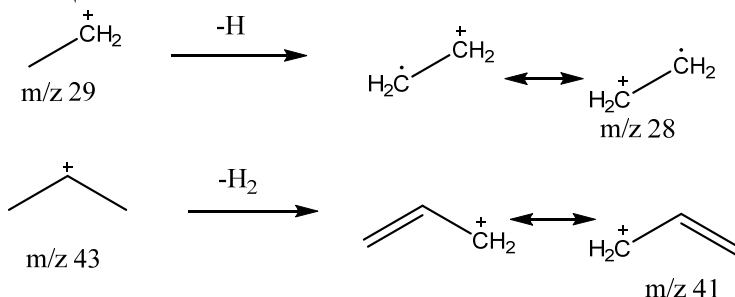
Рис. 6.3. Мас-спектр електронної іонізації 2,2-диметилпропан-1-олу

На спектрі основним є *трет*-бутильний карбкатион (m/z 57), і незвичайно високу інтенсивність має іон $[M-CH_3]^+$ (m/z 73), оскільки втрата метилу компенсується утворенням третинного карбкатиону, а також можна припустити утворення циклічного іона оксонію:



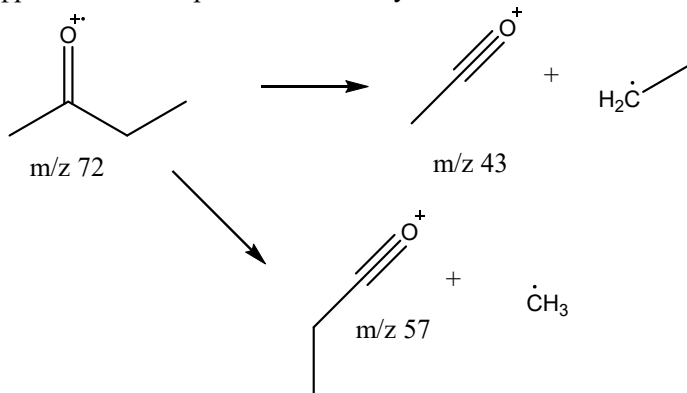
Натомість, типовий для спиртів стабільний іон $[\text{H}_2\text{C}=\text{OH}]^+$ (m/z 31) на цьому спектрі присутній із малою інтенсивністю – заряду вигідніше залишатися на *трет*-бутилї.

Варто також зазначити, що у випадку спектрів алкільних фрагментів завжди наявні кластери піків (див. рис. вище) – наприклад, поряд із m/z 43 обов'язково будуть піки із m/z 42 і 41 тощо. Це пояснюється втратою радикалу Н і молекул H_2 при подальшій фрагментації, з утворенням можливостей для деякої делокалізації заряду, і є характеристичним саме для вуглеводневих ланцюгів.



Зауважимо, що елімінуватися таким чином може не лише H_2 , а також H_2O з деяких спиртів, NH_3 із деяких амінів, галогеноводні.

Натомість, якщо, наприклад, іон із m/z 43 є присутнім без таких сателітних піків (див. рис. 6.4) – це гарантує, що цей іон не є пропільним катіоном, а має інше походження, а саме є продуктом фрагментації карбонільної сполуки:



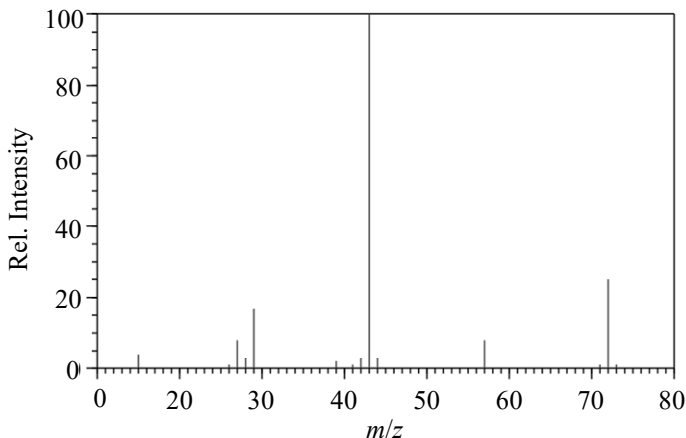


Рис. 6.4. Мас-спектр електронної іонізації бутан-2-ону

Зауважимо, що інтенсивність іону із m/z 57 є малою порівняно із m/z 43, що в цьому випадку (хімічні реакції однакові) пояснюється тим, що втрата метильного радикалу не вигідна навіть порівняно з втратою етильного.

6.1.2. Парність за електронами та азотне правило

Абсолютна більшість нейтральних молекул має парну кількість електронів. Відповідно, унаслідок електронної іонізації утворюється молекулярний іон, який є катіон-радикалом, тобто непарноелектронною частинкою. При його подальшому розпаді на дві частинки новий іон стає або парноелектронним (у випадку втрати радикалу) або залишається непарноелектронним (у випадку втрати нейтральної молекули).

Вуглець, кисень, сірка мають парну масу та парну валентність, що дає парну кількість атомів водню в молекулі і внаслідок – парну молекулярну масу для переважної більшості органічних сполук. Натомість азот має теж парну масу (14 Да), але непарну валентність. Тому поява у структурі одного атома азоту (наприклад, в аміні) призведе до того, що молекулярна маса стане непарною, і для непарноелектронного молекулярного іона цілочисельне m/z також стане непарним. Наприклад, для

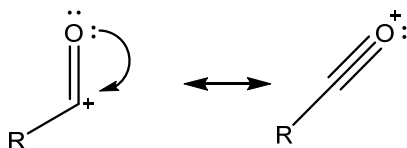
метиламіну молекулярний іон $[\text{H}_3\text{C-NH}_2]^+$ матиме m/z 31. За подальшої фрагментації всі непарноелектронні фрагментні іони (що утворилися з молекулярного через втрату нейтральної молекули) також матимуть непарне m/z , а всі парноелектронні (утворені втратою радикалу) – парне m/z .

Практичне використання азотного правила – *якщо непарноелектронний іон (насамперед – молекулярний) має непарне m/z , можна припустити наявність атому азоту (або 3, 5, іншої непарної кількості атомів азоту) у структурі іона.*

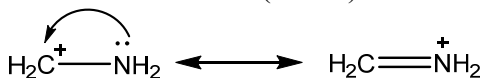
6.1.3. Характеристичні стабільні іони

При аналізі мас-спектрів надзвичайно допомагає знання про типові стабільні іони, що характеризують ті чи інші особливості складу та структури молекули речовини. Вище вже було зазначено ряд характеристичних іонів:

- "алкільна серія" m/z 29, 43, 57, ... (за наявності кластерів піків);
- за аналогією можна говорити про "алкенільну" серію m/z 27, 41, 55, ..., а у випадку алкінів – ще на 2 Да менше, тобто m/z 25, 39, ...;
- для карбонільних сполук – гомологічна серія з тими ж масами, що й алкільна, але у вигляді поодиноких піків високої інтенсивності:



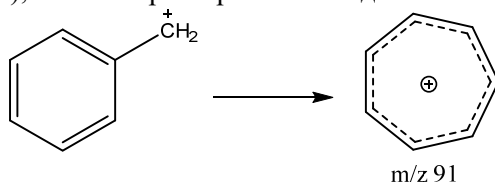
Аналогічно, утворення заряду поряд із будь-яким гетероатомом, що має неподілені електронні пари, приводить до стабілізації іонів через делокалізацію заряду. Наприклад, для амінів характеристичним є іон H_2CNH_2^+ (m/z 30):



За аналогією, для спиртів буде характеристичним H_2COH^+ (m/z 31), для галогеналканів – H_2CCl^+ (m/z 49/51), H_2CBr^+

(m/z 93/95), для тіосполук – H_2CSH^+ (m/z 47). Варто зауважити, що навіть для вторинних і третинних амінів і спиртів іони m/z 30 і 31 спостерігаються у спектрах. Прийнято припускати, що до них приводять енергетично вигідні перегрупування з міграцією радикалів Н.

Дуже стабільними є іони фенілу C_6H_5^+ (m/z 77) і тропілію C_7H_7^+ (m/z 91), який є характеристичним для бензильних сполук:



m/z 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$) свідчить про фенілові естери або фенілкетони.

При аналізі мас-спектрів також варто звертати увагу на відстані між піками та співставляти їх із масами типових нейтральних частинок, що можуть елімінуватися ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}$ – 28, H_2O – 18, NH_3 – 17, HBr – 80/82 тощо). Визначення характеристичних іонів, реконструкція принаймні частини схем фрагментації та інформація про молекулярний іон дозволяють отримати деяку інформацію про речовину. Також у цьому можуть допомогти аналізи ізотопних паттернів окремих іонів і за наявності мас-аналізатора високої роздільної здатності аналіз точних мас іонів.

6.2. Ізотопні паттерни, точні маси та їхній аналіз

6.2.1. Ізотопні паттерни

Біля кожного піку в мас-спектрі зазвичай присутні сусідні піки, m/z яких відрізняється на 1, 2, ... у більшу сторону. Їхня поява викликана природним вмістом інших стабільних ізотопів. Наприклад, поряд із іоном $^{12}\text{C}_2\text{H}_4^+$ (m/z 28) завжди будуть присутні іони $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4^+$ (m/z 29) і $^{13}\text{C}_2\text{H}_4^+$ (m/z 30). Природний вміст ізотопу ^{13}C складає близько 1,1 %, відповідно, інтенсивності цих

іонів у мас-спектрі відноситимуться як $100\%:1,1\%:(1,1\%)^2 = 100:1,1:0,012$. У випадку більш складних структур іонів інтенсивності кластеру піків у мас-спектрі, що відповідає певному іонові, відтворюватимуть статистичний розподіл ізотопів за конкретними іонами. Цей ізотопний паттерн є специфічним для кожного конкретного іона. Деякі його особливості дозволяють швидко оцінити наявність або відсутність певних елементів, а аналіз всього паттерну іноді дозволяє встановити навіть брутто-формулу іона.

За природнім вмістом ізотопів елементи можна умовно класифікувати на X-елементи (присутній лише один стабільний ізотоп), X+1-елементи (із помітним вмістом ізотопу з масовим числом, що на 1 більше за таке для основного ізотопу), X+2 елементи (із помітним вмістом ізотопу з масовим числом, що на 2 більше за таке для основного ізотопу). У табл. 6.1. наведений природний вміст ізотопів для основних елементів, що зустрічаються в органічних сполуках.

Основний вклад в інтенсивність піку X+1 ($m/z+1$) зазвичай дає вуглець. Для кожного атома вуглецю такий вклад складає близько 1,11 %. Відповідно, для іона, що містить, наприклад, 10 атомів вуглецю та не містить інших X+1 елементів, оскільки кожен атом вуглецю може з цією імовірністю бути ^{13}C , загальна інтенсивність $m/z+1$ відносно m/z складе близько 11,1 %. Зворотне також правильне: якщо в ізотопному паттерні інтенсивність X+1-піку, наприклад, 20 %, це означає, що цей іон містить не більше ніж $20/1,11 = 18$ атомів вуглецю (а у випадку, якщо він містить азот і/або кремній – то ще менше).

Тут варто зауважити, що такі розрахунки є дещо приблизними. Наприклад, для 10 атомів вуглецю в іоні точний розрахунок виглядатиме так.

Імовірність, що всі атоми вуглецю будуть ^{12}C (див табл. 6.1): $0.989^{10} = 0.895$

Імовірність складу $^{12}\text{C}_9^{13}\text{C}$: $0.989^9 \cdot 10 \cdot 0,011 = 0.0996$

Імовірність складу $^{12}\text{C}_8^{13}\text{C}_2$: $0.989^8 \cdot 10 \cdot 0,011 \cdot (10-1) \cdot 0,011/2 = 0.00498$

Імовірність складу $^{12}\text{C}_7^{13}\text{C}_3$: за аналогією, і т. д.

Таблиця 6.1

Елемент	Масове число ізоотопу	Точна маса ізоотопу	Природний вміст, %	Природний вміст, нормований на основний ізоотоп, %
Х-елементи				
H	1	1,007825	99,985	100
	2	2,014	0,015	0,02
P	31	30,97376	100	100
F	19	18,9984	100	100
I	127	126,9045	100	100
Х+1-елементи				
C	12	12 (точно)	98,9	100
	13	13,00335	1,1	1,11
N	14	14,00307	99,64	100
	15	15,00011	0,36	0,36
Si	28	27,97693	92,23	100
	29	28,97649	4,67	5,06
	30	29,97376	3,1	3,36
Х+2-елементи				
O	16	15,99491	99,76	100
	17	16,99913	0,04	0,04
	18	17,99916	0,2	0,20
Cl	35	34,96885	75,77	100
	37	36,965	24,23	31,98
Br	79	78,91834	50,69	100
	81	80,91629	49,31	97,28
Si	28	27,97693	92,23	100
	29	28,97649	4,67	5,06
	30	29,97376	3,1	3,36
S	32	31,97207	95	100
	33	32,97146	0,76	0,80
	34	33,96786	4,22	4,44
	36	35,96709	0,02	0,02

Співвідношення у мас-спектрі інтенсивностей $X:(X+1):(X+2) = 0.895:0.0996:0.00498 = 100:11.28:0.55$. Одержане число 11.28 дещо відрізняється від 11.1, але оцінку кількості атомів вуглецю все ж дозволяє провести. Різниця пояснюється тим, що рівність

$(1+a) \cdot (1+b) \approx 1+a+b$ має місце для $a \ll 1$ і $b \ll 1$, однак є приблизною, а не точною.

Передбачення ізотопного паттерну для певної бруutto-формули іону є, вочевидь, суто розрахунковою задачею. Задача є громіздкою для обчислення вручну, оскільки вимагає перебору всіх можливих ізотопних складів іона й розрахунку ймовірностей, що іон матиме саме такий склад. Для полегшення цієї задачі існує відповідне програмне забезпечення, яке прийнято називати ізотопними калькуляторами. У сучасній науковій літературі вважається, що збіг розрахованого ізотопного паттерну з експериментальним є доказом правильності встановлення складу іона, оскільки такий збіг практично не може бути випадковим.

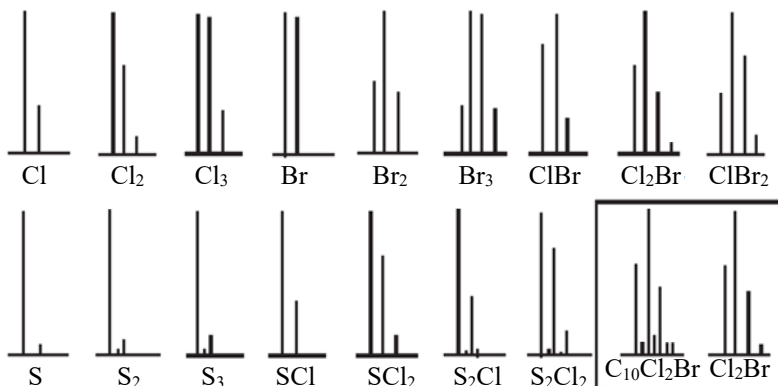
Вклад у $X + 2$ - пік є, в основному, сумою вкладів вуглецю (від двох ізотопів ^{13}C) і вкладів $X + 2$ - елементів, наявних у структурі іона.

Вклад вуглецю в $X + 2$ для іона, що містить n атомів вуглецю, описується як імовірність існування набору $^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{n-2}$, тобто $n \cdot 0.011 \cdot (n-1) \cdot 0.011/2 \approx 0.00006n^2$, або $0.006n^2$ у відсотках від основного піку. Наприклад, для наведеного вище прикладу з 10 атомами вуглецю такий розрахунок дасть 0.6 % (точний розрахунок – 0.55 %, як наведено вище), що порівнювано із вкладом від трьох атомів кисню, але значно менше, ніж вклад від лише одного атома будь-якого іншого $X + 2$ -елемента. Для 20 атомів С такий вклад буде близько 5.4 % – порівняно із вкладом від 1 атома S. Таким чином, за загальною інтенсивністю $X + 2$ - піку можна оцінити наявність або відсутність таких елементів, як S, Si, але важко одразу оцінити наявність O.

Окремо необхідно розглянути хлор і бром. Їхні вклади в $X + 2$ - піку є настільки великими (близько 32 і 97 % від інтенсивності X - піку, відповідно), що наявність цих галогенів у структурі іона визначається одразу. Більше того, наявність наприклад двох атомів хлору призведе до появи помітної інтенсивності $X + 4$ - піку. Для Cl_2 розрахунок дає:

- імовірність $^{35}\text{Cl}_2 \cdot 0.7577^2 = 0.5741$
- імовірність $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl} \cdot 2 \cdot 0.7577 \cdot 0.2423 = 0.3672$
- імовірність $^{37}\text{Cl}_2 \cdot 0.2423^2 = 0.0587$,
- співвідношення інтенсивностей $X:(X+2):(X+4) = 0.5741:0.3672:0.0587 = 100:63.96:10.22$.

Типові ізотопні паттерни для наявності кількох атомів хлору або броду наведено на рис. 6.5.



**Рис. 6.5. Ізотопні паттерни
для деяких наборів $X + 2$ - елементів**

Підсумовуючи вище викладене, ефективною буде така послідовність дій при аналізі ізотопного паттерна:

- у випадку високих інтенсивностей $X + 2$ ($X + 2n$) оцінити наявність галогенів та/або сірки;
- після відрахування вкладу цих елементів оцінити за $X + 1$ можливу кількість атомів вуглецю; урахувати вклад від них у $X + 1$ і $X + 2$;
- за залишками вкладу $X + 1$ і $X + 2$ оцінити можливу наявність інших $X + 1$ елементів і кисню;
- за залишками маси оцінити, чи можливо, що вся ця маса пояснюється воднем та іншими $X -$ елементами (F, I).

Розглянемо це детальніше на прикладі (рис. 6.6)

Виміряні інтенсивності складають: $X + 1$ 5.89 %, $X + 2$ 5.19 %.

До речі, одразу зауважимо, що непарна маса 153 найбільш імовірно пояснюється наявністю непарної кількості атомів азоту.

Складемо таблицю.

Крок	Гіпотеза, що перевіряємо	m/z , що залишився від X	Інтенсивність $X+1$	Інтенсивність $X+2$
0	—	153	5.89	5.19

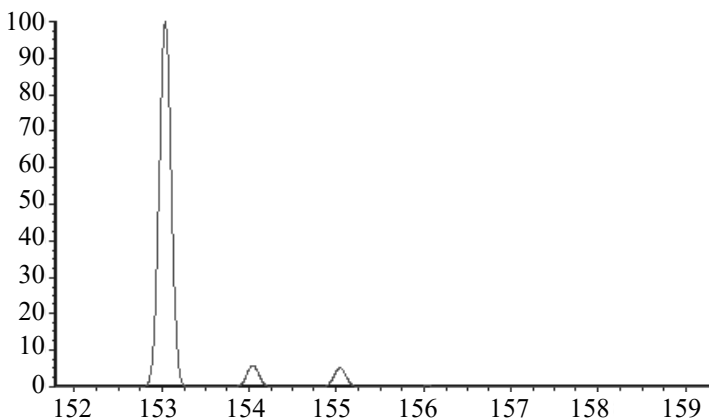


Рис. 6.6. Ізотопний паттерн невідомого іона, моноізотопна маса m/z 153

Виходячи з інтенсивності $X + 2$, можна виключити наявність хлору та бром, однак не можна виключити наявність сірки (0.80, 4.44) і кремнію (5.06, 3.36). Однак при перевірці припущення про кремній залишкова інтенсивність $X + 1$ лишається замалою навіть для одного атома вуглецю:

Крок	Гіпотеза, що перевіряємо	m/z X, що залишився	Інтенсивність $X + 1$	Інтенсивність $X + 2$
0	–	153	5.89	5.19
1	–Si	–28	–5.06	–3.36
		125	0.83	1.83

Це малоймовірно. Перевіряємо сірку:

Крок	Гіпотеза, що перевіряємо	m/z X, що залишився	Інтенсивність $X+1$	Інтенсивність $X+2$
0	–	153	5.89	5.19
1	–S	–32	–0.80	–4.44
		121	5.09	0.75

Залишкової інтенсивності $X + 1$ у 5.09 % достатньо для того, щоб передбачити чотири атоми С у структурі (але не 5!). Вклад від них у $X + 2$ буде $0,006 \cdot 4^2 = 0.10$, і навіть залишається вкладу $X + 1$ ще на 1 атом N:

Крок	Гіпотеза, що перевіряємо	m/z X, що залишився	Інтенсивність X + 1	Інтенсивність X + 2
0	—	153	5.89	5.19
1	—S залишилося:	—32 121	—0.80 5.09	—4.44 0.75
2	—C ₄ залишилося:	—48 73	—4·1.11 0.65	—0.10 0.65
3	—N залишилося:	—14 59	—0.36 0.29	----- 0.65

На цьому етапі, оскільки залишковий вклад X + 2 ще може пояснюватися трьома атомами O, і більше не може бути пояснений вже жодним X + 2 елементом, і залишилося цілих 59 Да маси, можна припустити наявність трьох атомів O у структурі іона. Після цього останні 11 Да маси X можна пояснити, наприклад, наявністю 11 атомів водню (інші X - елементи є важчими за 11).

Крок	Гіпотеза, що перевіряємо	m/z X, що залишився	Інтенсивність X + 1	Інтенсивність X + 2
0	—	153	5.89	5.19
1	—S залишилося:	—32 121	—0.80 5.09	—4.44 0.75
2	—C ₄ залишилося:	—4·12 73	—4·1.11 0.65	—0.10 0.65
3	—N залишилося:	—14 59	—0.36 0.29	--- 0.65
4	—O ₃ залишилося:	—3·16 11	—3·0.04 0.17	—3·0.20 0.05
5	—H ₁₁ залишилося:	—11 0	--- 0.17	--- 0.05

Таким чином, моноізотопній масі 153 і такому ізотопному паттерну може відповідати іон C₄H₁₁NO₃S. Залишкова інтенсивність X + 1 і X + 2 ніколи не буде нульовою, оскільки інтенсивності, що віднімалися у процесі розгляду, були нормовані на 100 % інтенсивність основного ізотопу цього ж елементу, а інтенсивності в ізотопному паттерні іону нормуються на моноізотопний пік цього іона. Таким чином, необхідно досягти мінімальної залишкової інтенсивності при збереженні здорового хімічного глузду в одержаній брутто-формулі.

Значним ускладненням такого аналізу може бути накладання ізотопних паттернів від сусідніх іонів, наприклад, M^+ і $[M-H]^+$ у випадку, якщо останній є стабільним. На такий випадок у сучасному програмному забезпеченні для обробки мас-спектрів (зазвичай тому, що поставляється разом із найсучаснішими мас-спектрометрами) існують алгоритми, які дозволяють спробувати провести деконволюцію ділянки спектру.

6.2.2. Точні маси та роздільна здатність

Різні типи мас-аналізаторів мають різну роздільну здатність і точність визначення m/z . Наприклад, квадрупольний мас-аналізатор дає напівширину піку у мас-спектрі в декілька десятих m/z , тобто впевнено визначити можна лише цілочисельні значення m/z . Однак деякі мас-аналізатори, наприклад, магнітно-секторний із подвійним фокусуванням та Orbitrap, дозволяють одержати значення m/z із точністю в декілька знаків після коми.

Оскільки кожен ізотоп кожного елемента має свою унікальну точну масу (див. табл. 6.1) – будь-який іон матиме також свою унікальну точну масу. Маючи значення m/z , визначене достатньо точно, можна за допомогою комп'ютерних програм розрахувати можливі брутто-формули, що відповідають такому m/z ; маючи точні відстані між іонами у мас-спектрі, можна впевнено говорити про те, які саме нейтральні частинки було втрачено. Наприклад, для m/z 28 можливі три основні варіанти: CO^+ , N_2^+ , $C_2H_4^+$. Точні маси цих іонів складають 27.9949, 28.0061 і 28.0313, відповідно, (без урахування маси електрона). Таким чином, для того, щоб впевнено відрізнити їх між собою, необхідно вимірювання m/z хоча б з двома (краще – із трьома) точними знаками після коми. Значно складнішою ситуація є для більш важких іонів, однак комп'ютерна симуляція може видати достатньо короткий список можливих брутто-формул для кожного достатньо точно виміряного значення m/z . На рис. 6.7 і 6.8 представлено такі симуляції для модельного іона m/z 240.15 у двох варіантах: із допуском за $m/z \pm 0.10$, а також ± 0.01 .

Mass To Formula

Mo. mass:

Charge:

Tolerance:

☐ Da ☐ ppm

Minimal formula:

Maximal formula:

Composition rules: ☒ H/C ☒ NOPS/C ☒ NOPS ☐ RDBE ☐ Integer RDBE ☒ Check isotopic pattern

neutral formula	mass	m/z	error	H/C	rdbe	pattern
C10H10NO6	240.0508	240.0503	0.0997	1.0	6.5	n/a
C10H12N2O5	240.0746	240.0741	0.0759	1.2	6.0	n/a
C10H14N3O4	240.0984	240.0979	0.0521	1.4	5.5	n/a
C10H16N4O3	240.1222	240.1217	0.0283	1.6	5.0	n/a
C10H18N5O2	240.1460	240.1455	0.0045	1.8	4.5	n/a
C10H20N6O	240.1699	240.1693	-0.0193	2.0	4.0	n/a
C10H26NO5	240.1811	240.1805	-0.0305	2.6	-1.5	n/a
C10H28N2O4	240.2049	240.2044	-0.0544	2.8	-2.0	n/a
C10H30N3O3	240.2287	240.2282	-0.0782	3.0	-2.5	n/a
C10H6N7O	240.0634	240.0628	0.0872	0.6	11.5	n/a
C11H14NO5	240.0872	240.0866	0.0634	1.3	5.5	n/a
C11H16N2O4	240.1110	240.1105	0.0395	1.5	5.0	n/a
C11H18N3O3	240.1348	240.1343	0.0157	1.6	4.5	n/a
C11H20N4O2	240.1586	240.1581	-0.0081	1.8	4.0	n/a
C11H22N5O	240.1824	240.1819	-0.0319	2.0	3.5	n/a

Рис. 6.7. Симуляція можливих складів іона для m/z 240.15±0.10

Mass To Formula

Mo. mass: Charge: Tolerance: ☐ Da ☐ ppm

Minimal formula: Maximal formula:

Composition rules: ☒ H/C ☒ NOPS/C ☒ NOPS ☐ RDBE ☐ Integer RDBE ☒ Check isotopic pattern

neutral formula	mass	m/z	error	H/C	rdbe	pattern
C10H18NSO2	240.1460	240.1455	0.0045	1.8	4.5	n/a
C11H20N4O2	240.1586	240.1581	-0.0081	1.8	4.0	n/a
C12H20N2O3	240.1474	240.1468	0.0032	1.7	4.0	n/a
C13H22NO3	240.1600	240.1594	-0.0094	1.7	3.5	n/a
C7H20N4O5	240.1434	240.1428	0.0072	2.9	0.0	n/a
C8H16N8O	240.1447	240.1442	0.0058	2.0	5.0	n/a
C8H22N3O5	240.1559	240.1554	-0.0054	2.8	-0.5	n/a
C9H18N7O	240.1573	240.1567	-0.0067	2.0	4.5	n/a
C9H22NO6	240.1447	240.1442	0.0058	2.4	-0.5	n/a

Рис. 6.8. Симуляція можливих складів іона для m/z 240.15±0.01

ГЛАВА 7

Адсорбція

7.1. Основні закономірності адсорбції на межі поділу тверде тіло – газ

Адсорбцією називається підвищення концентрації речовини на межі поділу фаз відносно до об'єму. **Адсорбент** – речовина, на поверхні якої перебігає процес адсорбції. **Адсорбат** – речовина, що сорбується. Отже, адсорбція належить до явищ, що відбуваються на межі поділу фаз, що особливо чітко проявляється в гетерогенному каталізі. Адсорбцію поділяють на *хемосорбцію* та *фізичну* адсорбцію, які важко чітко розділити. Існує набір критеріїв, що дозволяє приблизно провести межу між явищами фізичної та хімічної адсорбції. Цей набір критеріїв наведений у табл. 7.1.

Фізична адсорбція використовується для визначення питомої поверхні зразків, хемосорбція важлива для розуміння механізмів гетерогенно-каталітичних реакцій.

Оскільки при адсорбції зменшується кількість ступенів вільності адсорбованих молекул, то $\Delta S^0 < 0$. За від'ємних значень ΔS^0 вільна енергія адсорбції $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ може набувати від'ємних значень (це необхідно, щоб процес адсорбції перебігав самочинно) лише за умови $\Delta H^0 < 0$, тобто адсорбція повинна бути екзотермічним процесом. Вона ефективно перебігає за низьких температур, коли вплив ентропійного фактора малий. Із зростанням температури рівновага зміщується в бік зворотного ендотермічного процесу – *десорбції*. Прогрівання за високих температур дає можливість звільнити поверхню від адсорбованих часточок, "почистити" її.

Таблиця 7.1

Критерії для розмежування типів адсорбції

Критерій	Фізична адсорбція	Хемосорбція
Теплота адсорбції	Близька до теплоти конденсації, 8–80 кДж/моль	Більше за 80 кДж/моль
Кінетика адсорбції	Процес, що не потребує активації	Процес, що потребує активації
Ділянка температур	До температури кипіння адсорбату	Вище та нижче температури кипіння адсорбату
Сили взаємодії	Вандерваальсові	Хімічні (в основному, ковалентні)
Специфічність взаємодії адсорбент – адсорбат	Адсорбент діє як центр конденсації, характерна полімолекулярна адсорбція	Залежить від хімічної природи адсорбату та адсорбенту, характерна адсорбція в моношарі
Приклади	Ag, N ₂ на SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ; H ₂ O, NH ₃ на SiO ₂	N ₂ , O ₂ , H ₂ на металах

Залежність кількості адсорбату від температури за фіксованого тиску називається *ізобарою адсорбції*. Її наведено на рис. 7.1

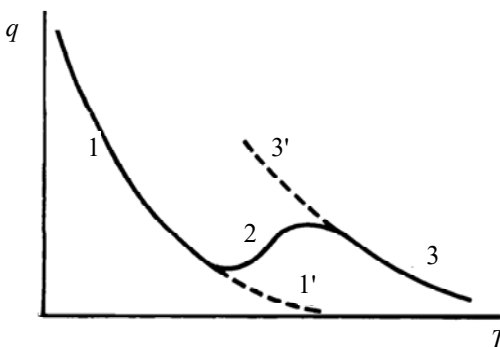


Рис. 7.1. Ізобара адсорбції

Ця залежність має поліекстремальний характер. Це пов'язано з існуванням двох форм адсорбції: *фізичної* та *хімічної* (*хемосорбції*). Фізична адсорбція (q – мала величина) реалізується за низьких температур, із підвищенням температури інтенсивно

перебігає десорбція (крива 1). За відсутності хемосорбції (наприклад, адсорбція інертних газів) ізобара фізичної адсорбції асимптотично наближається до осі абсцис (крива 11'). Для хемосорбції характерні більші значення q і для десорбції хемосорбованих часточок необхідні високі температури (крива 3). Хемосорбція – процес, що потребує активації. Наявність високої енергії активації робить процес хемосорбції за низьких температур повільним, тому частина рівноважної кривої 33' для хемосорбції за низьких температур не реалізується. Крива 2 відповідає переходу з фізичної адсорбційної (1) гілки ізобари на хемосорбційну (3). Цей перехід визначається кінетикою процесу хемосорбції та відповідає зростанню швидкості хемосорбції з підвищенням температури.

Розглянемо на прикладі хемосорбції X_2 на перехідному металі природу потенціального бар'єру. Це було зроблено вперше Леннард – Джонсом методом потенційних кривих (рис. 7.2).

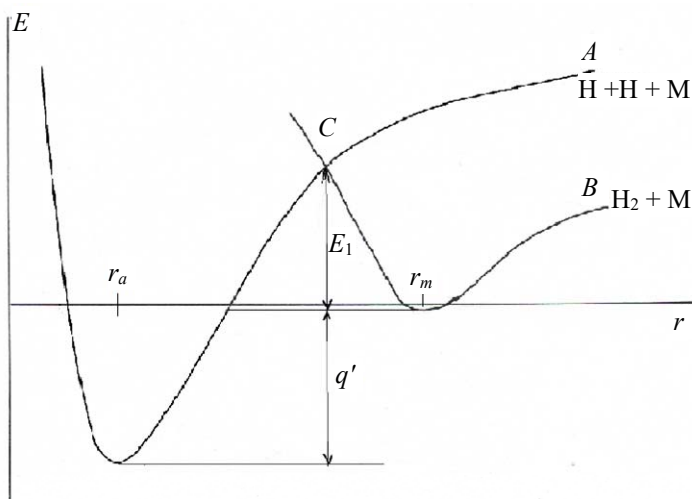


Рис. 7.2. Потенціальні криві хемосорбції та вандерваальсової адсорбції

Крива B відповідає слабкій фізичній адсорбції з малою теплою адсорбції q_m і відносно великим вандерваальсовим радіусом

r_m – відстанню між поверхнею та фізично адсорбованою частинкою. Крива A відповідає хемосорбції, має глибокий мінімум, якому відповідає велика теплота адсорбції q_a . Положення мінімуму на осі абсцис визначає ковалентний радіус $r_m \gg r_a$.

За $r \rightarrow \infty$ крива A розташована значно вище кривої B , відстань між ними дорівнює енергії дисоціації молекули X_2 на атоми. Навпаки, за малих r крива A розташована значно нижче кривої B . Точка перетину цих кривих C визначає висоту потенціального бар'єра при адсорбції E_a . Потенціальний бар'єр для десорбції E_d є більшим на величину q_a , тобто:

$$E_d = E_a + q_a. \quad (7.1)$$

Таким чином, процес десорбції завжди має потенціальний бар'єр, навіть якщо адсорбція не є активованою і $E_a = 0$.

На рис. 7.3 зображені три криві Леннарда – Джонса, які запропоновані Ганрі й Томпкінсом для опису адсорбції водню на залізі.

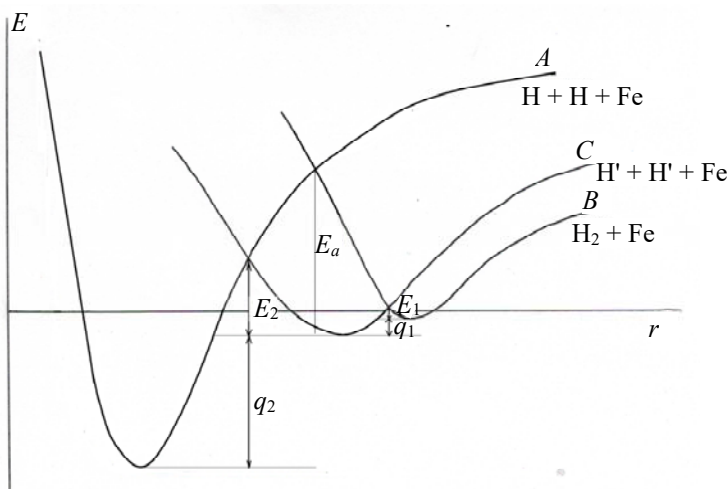


Рис. 7.3. Потенціальні криві адсорбції водню на залізі

Крива B характеризує взаємодію молекули водню з Fe , крива C – слабку адсорбцію атомів водню поверхнею, а крива A – міцну хемосорбцію. Очевидно, що для безпосереднього переходу від H_2 у газовій фазі до міцнохемосорбованих атомів H необхід-

на в цій моделі дуже велика енергія активації (E_a). Однак за наявності перехідного стану (крива С) енергія активації знижується (див. E_1 і E_2). Ганрі і Томпкінс запропонували, що два хемосорбованих стани утворюються в одному випадку за рахунок d -орбіталей атомів поверхні, а в іншому – за рахунок гібридних dsp -орбіталей.

7.2. Узагальнена модель взаємодії частинки газової фази із твердим тілом

Цей розділ присвячений узагальненим моделям адсорбції – десорбції й містить відповідні експериментальні дані, з урахуванням яких обговорюються деякі аспекти моделей [1].

При зіткненні молекули газу з поверхнею твердого тіла можливі процеси, які схематично представлені на рис. 7.4 і перераховані нижче. У цьому розділі термін "молекула" охоплює всі частинки, що існують у газовій фазі.

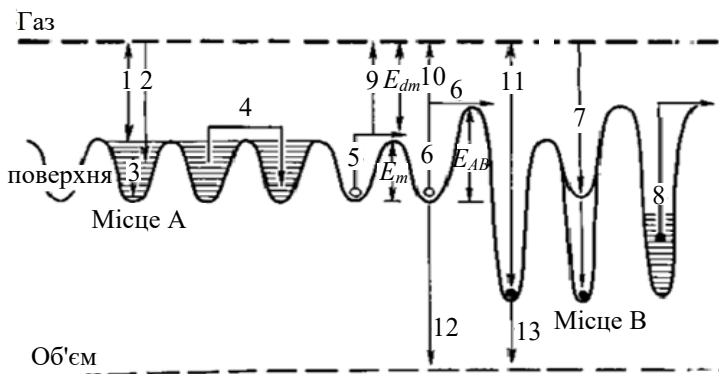


Рис. 7.4. Схематичне зображення можливих процесів взаємодії частинки з поверхнею твердого тіла

1. Молекула може відчувати пружне розсіювання та повернутися в газову фазу (стадія 1, рис. 7.4). Як і при пружному розсіюванні електронів, цей процес може призвести до ефектів дифракції.

2. Молекула може передати твердому тілу частину своєї кінетичної енергії й бути утриманою центром слабкої адсорбції (стадія 2). Цей стан, який ми позначимо, як стан А, відповідає не глибоким потенційним ямам (рис. 7.4), і зазвичай називається фізичною адсорбцією. Процес обміну енергії між твердим тілом і молекулою при зіткненні називають **акомодацією**.

3. Коли молекула спочатку утримується твердим тілом у стані А, зв'язок між молекулою та поверхнею коливально збуджений, але при подальшому обміні енергією з твердим тілом молекула може опинитися на нижньому рівні потенційної ями А (стадія 3).

4. Молекула може потрапити на нижній рівень потенційної ями А не при початковому зіткненні з поверхнею, як у випадку 3, а перескочивши на сусідній центр і втратити при цьому енергію збудження (стадія 4).

5. Молекула, що розташована на нижньому рівні потенційної ями А, може переміститись до сусіднього центру А, отримавши від кристалічної решітки теплову енергію, достатню для подолання енергетичного бар'єра E_m (стадія 5).

6. Якщо на поверхні є інший стан В із більш високою енергією зв'язку, що відповідає хемосорбції, то молекула сусіднього центра А може переміститися у стан В, отримавши енергію активації E_{AB} (стадія 6). У цьому випадку стан А є *рухомим попередником* стану В.

7. Можливо також, що стани А і В містяться практично в одній і тій самій точці поверхні і молекула, що потрапляє у стан А з газової фази, переходить прямо в стан В без переміщення по поверхні (стадія 7). У цьому випадку стан А називають *нерухомим попередником* стану В.

8. При утворенні міцних хемосорбованих зв'язків молекул адсорбату з поверхнею звільняється велика кількість енергії, яка не поглинається повністю центром В (стадія 4), на якому відбулася початкова хемосорбція. Тоді молекула буде дифундувати з одного стану В в інший до того часу, поки не передасть кристалічній решітці достатню кількість енергії, щоб затриматися на певному центрі (стадія 8).

9. Молекула може десорбуватися в будь-який момент часу. Варто відрізнити десорбцію в ході дифузії (міграції), що вимагає

енергії активації E_{dm} (стадія 9), від десорбції із станів А і В з енергіями активації E_{dA} і E_{dB} відповідно (стадії 10 і 11).

10. На перераховані вище стадії можуть впливати взаємодії між адсорбованими частинками, які до цих пір ми вважали незалежними один від одного.

11. Не виключена можливість переміщення молекул із станів А і В у об'єм твердого тіла з утворенням шару тримірної сполуки з адсорбентом (стадії 12 і 13). У цій главі ця можливість не розглядається.

ГЛАВА 8

Метод термодесорбції

Безліч досліджень каталітичних процесів, до складу яких входять стадії адсорбції, реакції на поверхні каталізатора й десорбції, вказує на складний характер взаємодії газів із поверхнею твердого тіла. Навіть при використанні каталізаторів із відмінно дослідженою поверхнею, (наприклад, монокристали металів) інтерпретація даних, які одержані в умовах стаціонарного проходження реакції, дуже складна. Тому вивчення кінетики й механізму таких процесів нестационарними методами викликає інтерес у дослідників [6]. Одним із таких методів є термодесорбційне дослідження енергетичних параметрів взаємодії простих газів із поверхнею металів. Першою у використанні цього методу в каталізі була робота Аменомія та Цветановича, яку було виконано у 60-х рр. [7].

Принцип методу полягає:

- в адсорбції досліджуваної речовини на поверхні каталізатора за заданих умов;
- у видаленні молекул речовин, що слабо (фізично) адсорбувались (за допомогою вакуумування, або газ, який адсорбувався, видувається інертним газом);
- у подальшому нагріванні каталізатора з постійною швидкістю з одночасним аналізом продуктів, які виділяються.

Залежно від способу видалення продуктів із поверхні каталізатора в газову фазу та їхнього аналізу основні експериментальні підходи можливо поділити на дві групи:

- 1) хроматографічний варіант, у якому видалені речовини хроматографічно аналізують із використанням інертного газу-носія;

2) вакуумний варіант, у якому здійснюють вакуумування зразка та проводять мас-спектрометричний аналіз десорбованих речовин при подальшому нагріванні.

У першому випадку продукти десорбції направляються разом із потоком газу-носія до детектора за теплопровідністю, або в полум'яно-іонізаційний детектор. При цьому реєструється залежність концентрації десорбованих речовин від часу, або від температури. Такий метод простий і надійний, якщо виділяється лише один продукт реакції. У протилежному випадку необхідний періодичний відбір проб газової суміші, яка виділяється, і хроматографічний аналіз кожної проби. При цьому втрачається частина інформації щодо температурної залежності швидкості десорбції для кожного піку.

Безперервний мас-спектрометричний аналіз газової фази дає можливість уникнути цих труднощів, тому що можливо прослідкувати зміну концентрації кожної речовини. Однак мас-спектрометри, які використовуються для цієї мети, мають відповідати деяким умовам:

- діапазон реєстрації мас повинен охоплювати всі досліджувані речовини;
- час реєстрації всього мас-спектра має бути достатньо малим (0,1–1,0 с), щоб можна було одержати повний спектр фактично при одній температурі.

Маючи залежність мас-спектра газової фази над зразком від температури, можна для інтенсивності кожного іона у мас-спектрі побудувати температурну залежність і таким чином одержати термодесорбційні піки, аналіз яких може надати інформацію про кінетику процесу десорбції і, відповідно, про енергетику процесу адсорбції.

До реактора, де міститься зразок, особливих вимог не пред'являють. Необхідно враховувати лише, що об'єм реактора повинен бути таким, щоб кількість зразка, з одного боку, відповідала чутливості реєстрації іонів у системі, і, з іншого – була мінімальною, щоб уникнути реадсорбції. Температура зразка вимірюється термомпарою, яка міститься в шарі каталізатора.

8.1. Матеріальний баланс у реакційній ємності

Для більш точного визначення E та інших параметрів десорбції потрібно розглянути повний вираз для швидкості зміни тиску в реакційній ємності. При цьому одночасно можуть відбуватися різні процеси, у тому числі такі:

- Регульоване натікання молекул у реакційну ємність із резервуару з газом зі швидкістю L [мм рт. ст. · л/с].
- Втрати молекул, обумовлені різними причинами: при відкачуванні насосами й іонізаційними монотрами (S_{pump} [л/с]), за рахунок адсорбції на стінках (S_{wall} [л/с]) і т. і.
- Втрати молекул за рахунок повторної адсорбції зразком зі швидкістю S [л/с].

- Десорбція зі зразка зі швидкістю $-AkT \frac{d\sigma}{dt}$ [мм. рт. ст. · л/с],

де A [см²] – площа поверхні зразка, а σ [молекула/см²] – концентрація адсорбованих частинок на поверхні.

Якщо P – тиск, а n [молекула/см³] – концентрація молекул у газовій фазі в реакційній ємності в будь-який момент часу, то можна написати співвідношення:

$$V \frac{dP}{dt} = kT \frac{dn}{dt} = L - (S_{\text{pump}} + S_{\text{wall}} + S_{\text{read}})P - AkT \frac{d\sigma}{dt} \quad (8.1)$$

Для спрощення таких міркувань зробимо два припущення.

1. Можна знехтувати повторною адсорбцією на зразку ($S_{\text{read}} = 0$). Це зазвичай справедливо, за виключенням тих випадків, коли швидкість відведення газу з реакційної ємності (S_{pump}) мала. Крім того, якщо на поверхні існують різні хемосорбовані стани, то варто очікувати, що найбільш міцно зв'язаний стан заповнюватиметься першим, а найменш міцно зв'язаний стан – останнім. При десорбції справедливим буде зворотне, тому, коли з поверхні видалені найбільш слабо зв'язані стани, то стани, що характеризуються більшою теплою десорбції, будуть ще повністю зайнятими, і в цих станах будуть відсутні вільні центри для повторної адсорбції [55].

2. Припускається також, що адсорбція на стінках, у манометрах мала ($S_{wall} = 0$). На практиці це може не виконуватись, але зазвичай указані ефекти можна звести до мінімуму, а їхній внесок оцінити з допустимою точністю.

Перед початком нагрівання система перебуває у стані рівноваги під тиском P_{eq} . Адсорбція на зразку зупинена, і швидкість подачі газу L точно збалансована швидкістю відкачування насосами, тобто

$$L = S_{pump} P_{eq} \text{ [мм рт. ст. л/с]}. \quad (8.2)$$

Розв'язуючи сумісно рівняння (8.1) і (8.2) і враховуючи наведені вище спрощення, отримаємо вираз для швидкості зміни тиску при десорбції:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{S_{pump}}{V} P_{eq} - \frac{S_{pump}}{V} P - A \frac{kT}{V} \frac{d\sigma}{dt} \quad (8.3)$$

Розглянемо два можливих випадки.

8.2. Види кривих десорбції

1. Якщо швидкість відкачування дуже мала ($S_{pump} \approx 0$), або внаслідок того, що система навмисне відключена від насоса, або через дуже швидке збільшення температури, або за рахунок обох цих причин, то швидкість десорбції вимірюватиметься першою похідною тиску.

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \frac{S_{pump} (P_{eq} - P)}{V} - A \frac{kT}{V} \frac{d\sigma}{dt} \\ S_{pump} \approx 0 &\rightarrow \frac{dP}{dt} = -A \frac{kT}{V} \frac{d\sigma}{dt} \rightarrow \Delta P = -A \frac{k}{V} \Delta \sigma T \end{aligned} \quad (8.4)$$

На кривій залежності тиску від температури спостерігатиметься декілька плат, по одному на кожен десорбований стан (рис. 8.1). Ці криві можна аналізувати безпосередньо або диференціювати й одержати часові залежності швидкості процесу. У таких умовах як адсорбат краще за все використовувати інертні гази.

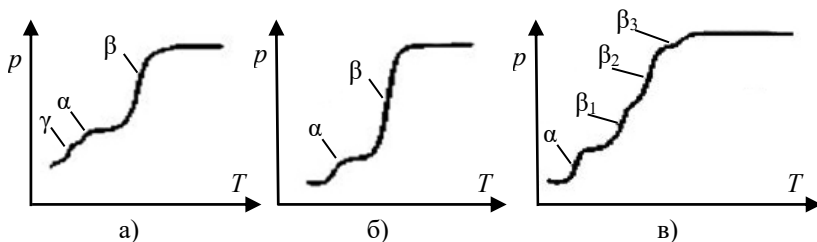


Рис. 8.1. Спектри імпульсної десорбції:
а – N_2/W , 115 K; б – N_2/W , 298K; в – CO/W , 298K [2,3]

2. Якщо швидкість відкачування велика ($S_{pump} \gg \frac{dP}{dt}$), то швидкість десорбції пропорційна різниці тисків ($P - P_{eq}$):

$$-\frac{d\sigma}{dt} = \frac{S_{pump}(P - P_{eq})}{AkT}$$

$$(P - P_{eq}) = \frac{AkT}{S_{pump}} \left(-\frac{d\sigma}{dt} \right) \quad (8.5)$$

У цьому випадку крива залежності тиску від часу міститиме декілька піків, кожен із яких відповідає одному адсорбованому стану (рис. 8.2). Такі умови більш сприятливі для роботи з хімічно активними газами. Зазвичай при великих швидкостях відкачування важко точно визначити S_{pump} , тому абсолютні висоти піків десорбції недостовірні. Проте можна провести їхнє відносне порівняння; на положення піків за шкалою температур і їхні форми ця похибка не впливає.

Звичайно, умови проведення досліду можуть перебувати між цими двома граничними випадками, але дані легше аналізувати, якщо задовольняються умови 1 або 2.

Якщо реакційну ємність ізолювати, то при підвищенні температури часто спостерігають декілька стрибків тиску; класичним прикладом є показана на рис. 8.1 десорбція азоту з полікристалічного вольфраму після адсорбції при 115 K [2]. Якщо ж реакційна ємність неперервно відкачується під час десорбції, то спектр складається з декількох окремих піків; розраховані Редхедом [55] криві (рис. 8.3) показують, як впливає швидкість відкачки на форму окремого піку десорбції.

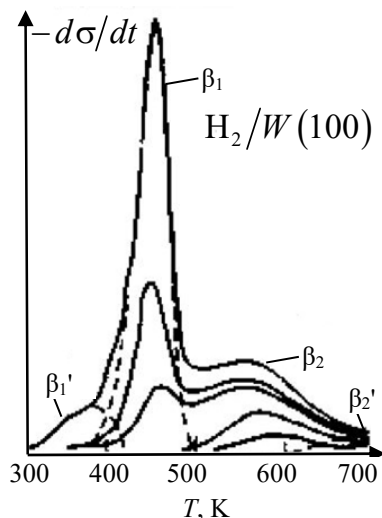


Рис. 8.2. Криві імпульсної десорбції після адсорбції різних кількостей H_2 на грані (100) W при 300 К.

Криві для станів β_1 і β_2 представляють собою розрахункові криві для імпульсної десорбції; криві β_1' і β_2' відповідають додатковим станам, можливо пов'язаними з ребрами кристала

Таким чином, термодесорбцію з мас-спектрометричним аналізом десорбованих частинок проводять двома різними способами:

- підвищення температури можна проводити досить швидко, менше за 0,5 с, так що швидкість десорбції набагато більша, ніж швидкість відкачування газів із системи. Такий метод називають імпульсною десорбцією (англійський термін "flash desorption") і він аналізується так, ніби десорбція проводилася в замкненій системі без відкачування;
- підвищення температури може бути досить повільним, наприклад, від декількох хвилин до декількох годин, і в цих умовах частинки, що виділяються при різних температурах, швидко відкачують із системи. У цьому разі десорбція з кожного зв'язаного стану виявляється на кривій залежності тиску від температури не як плато, а у вигляді піків. Цей тип кривих називають температурно-програмованою десорбцією (ТПД).

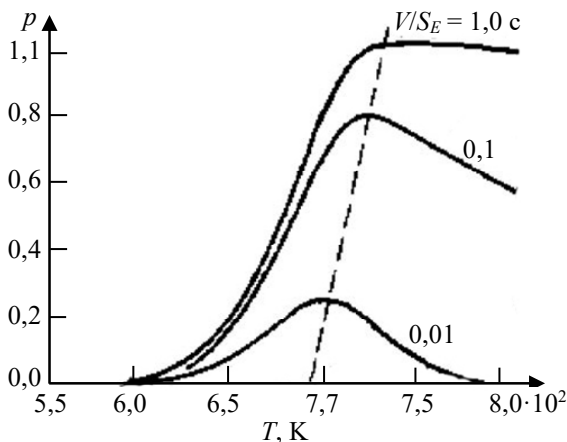


Рис. 8.3. Вплив зміни швидкості S_E на форму піку спектра термічної десорбції:
 V – об'єм ємності, P – нормований тиск

Різницю між цими двома методами добре видно на рис. 8.4, де наведені результати вивчення десорбції монооксиду карбону з вольфраму у двох режимах, які описані вище.

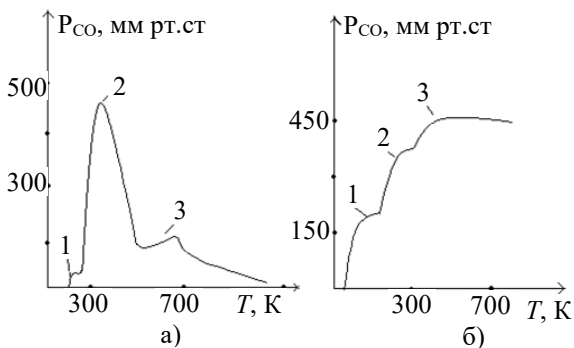


Рис. 8.4. Криві десорбції, які показують стан
 1 – α , 2 – β_1 і 3 – β_2 CO на W:
 а – термодесорбція; б – імпульсна десорбція

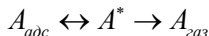
8.3. Рівняння Поляні – Вігнера

Однією із задач термодесорбції є визначення кінетичних параметрів процесів десорбції. Хоча методи їхнього визначення різноманітні, але всі вони ґрунтуються на рівнянні Поляні – Вігнера:

$$r = -\frac{d\theta}{dt} = \nu\theta^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = k\theta^n, \quad (8.6)$$

де r – швидкість десорбції; t – час; ν – передекспоненціальний множник; θ – ступінь заповнення поверхні; n – кінетичний порядок десорбції; E – енергія активації десорбції; T – температура поверхні каталізатора.

Задача визначення кінетичних параметрів процесів десорбції зводиться до визначення енергії активації десорбції і передекспоненціального множника. Перш ніж переходити до вирішення поставленої задачі, розберемось із фізичним змістом передекспоненціального множника. Можна уявити, що частинка десорбується через утворення проміжної сполуки:



Тоді для константи рівноваги можна записати вираз:

$$K = \frac{[A^*]}{[A_{\text{адс}}]} = \frac{Q^*}{Q_{\text{адс}}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (8.7)$$

де $[A^*]$ і $[A_{\text{адс}}]$ – концентрації відповідно частинок у перехідному стані і в адсорбованому, Q^* і $Q_{\text{адс}}$ – суми станів, відповідно для перехідного стану й адсорбованого, E – енергія активації десорбції; T – температура поверхні каталізатора, R – газова стала.

Зі статистичної термодинаміки відомо, що

$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{оберт}} \cdot Q_{\text{колив}} \cdot Q_{\text{електр}}.$$

Якщо порівняти всі складові статистичних сум для перехідного стану й адсорбованого, то отримаємо таке:

$$\begin{aligned} Q_{\text{пост}} &= Q_{\text{пост}}^*; & Q_{\text{оберт}} &= Q_{\text{оберт}}^*; \\ Q_{\text{колив}} &\neq Q_{\text{колив}}^*; & Q_{\text{електр}} &= Q_{\text{електр}}^*. \end{aligned} \quad (8.8)$$

Таким чином статистичну суму станів для активного комплексу можна записати:

$$Q^* = Q_{\text{колив}} \cdot Q^{\times} \quad (8.9)$$

де $Q^{\times}$ – статистична сума станів для активного комплексу без коливальної суми станів.

Отже, потрібно більш детально розібрати коливальну суму станів.

$$\begin{aligned} Q_{\text{колив}} &= \sum_0^{\infty} e^{\frac{-ih\nu}{kT}} = 1 + e^{\frac{-h\nu}{kT}} + e^{\frac{-2h\nu}{kT}} + \dots = \\ &= (1 + x^{-1} + x^{-2} + \dots) = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}}}, \end{aligned}$$

де $i = 0, 1, 2, 3, \dots$

Розглянемо можливі варіанти:

1. $h\nu \gg kT$. Подібна ситуація описує високі частоти, низькі температури. Тоді $e^{\frac{-h\nu}{kT}} \ll 1 \Rightarrow Q_{\text{колив}} \approx 1$. Високо розташовані рівні при низьких температурах не збуджуються, усі частинки перебувають в основному стані.

2. $h\nu \ll kT$. Високі температури – низькі частоти. У цьому випадку експоненту розкладаємо в ряд і залишаємо лише перші члени ряду $e^{\frac{-h\nu}{kT}} \approx 1 - \frac{h\nu}{kT}$. Тоді $Q_{\text{колив}} = \frac{1}{1 - 1 + \frac{h\nu}{kT}} = \frac{kT}{h\nu}$. Закон

рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності у випадку коливального руху діє за відносно високих температур, тобто при $h\nu \ll kT$.

3. $h\nu \approx kT$. Обидва наближення $Q_{\text{колив}} = \frac{kT}{h\nu}$ і $Q_{\text{колив}} = 1$ недійсні і потрібно користуватись формулою $Q_{\text{колив}} = \frac{1}{1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}}}$.

З урахуванням розглянутих варіантів для коливальної суми станів, а також із рівнянь (8.7) і (8.9) можна записати таке:

$$\frac{[A^*]}{[A_{adc}]} = \frac{kT}{h\nu} \frac{Q^\times}{Q_{adc}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Зробивши певні перетворення, отримаємо

$$\underbrace{[A^*]}_{\text{швидкість десорбції}} \cdot \nu = \frac{kT}{h} \frac{Q^\times}{Q_{adc}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot [A_{adc}],$$

або

$$r_d = \frac{kT}{h} \frac{Q^\times}{Q_{adc}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \theta^n. \quad (8.10)$$

Повертаючись до співвідношення (8.8), бачимо, що $Q^\times = Q_{adc}$, якщо з останньої винести коливальну суму станів для адсорбованої частинки. Таким чином рівняння (8.10) можна переписати

$$r_d = b \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \theta^n, \quad (8.11)$$

де $b = \frac{kT}{h} \frac{1}{Q_{adc}^{kol}}.$

Коли $Q_{adc}^{kol} = 1$, то

$$r_d = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \theta^n,$$

отже

$$\frac{kT}{h} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 500 \text{ К}}{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Коли $Q_{adc}^{kol} = \frac{kT}{h\nu}$, то

$$r_d = \frac{kT}{h} \cdot \frac{h\nu}{kT} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \theta^n = \nu \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \theta^n.$$

І в першому, і в другому випадках передспоненційний множник виконує роль частоти коливань.

Розглянемо декілька методів визначення енергії активації десорбції.

8.4. Методи обрахунку енергії активації з кривих десорбції

8.4.1. Форма десорбційних піків при різних кінетичних порядках десорбції

Для випадку лінійного нагрівання маємо

$$T = T_0 + \beta t; dT = \beta dt;$$

тоді рівняння Поляні – Вігнера переписється як

$$\frac{r}{\beta} = -\frac{d(\theta)}{dT} = \frac{\nu}{\beta} \theta^n e^{-\frac{E_d}{RT}} = \frac{k}{\beta} \theta^n.$$

Звідти можна вивести рівняння, яке описує форму десорбційної кривої.

Для першого кінетичного порядку ($n = 1$) маємо

$$-\frac{d\theta}{\theta} = \frac{k}{\beta dT},$$

для другого ($n = 2$) маємо

$$-\frac{d\theta}{\theta^2} = \frac{k}{\beta dT}.$$

Інтегруємо за θ від 1 (початкове значення) до θ (поточне значення в певний момент часу), а за T від T_0 (початок експерименту) до T . Маємо для першого порядку:

$$\begin{aligned} -\int_1^{\theta} \frac{d\theta}{\theta} &= \frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT, \quad \ln \theta = -\frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT, \\ \theta &= \exp \left(-\frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \right). \end{aligned} \quad (8.12a)$$

Аналогічно для другого порядку одержимо

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT}. \quad (8.12б)$$

Залишилося підставити вирази для θ у рівняння Полянї – Вігнера

$$r = k\theta = v e^{-E/RT} \exp\left(-\frac{v}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT\right), \quad (8.13a)$$

$$r = k\theta^2 = v e^{-E/RT} \frac{1}{\left(1 + \frac{v}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT\right)^2}. \quad (8.13б)$$

Тепер ми маємо залежність r від T , що описує десорбційний пік для випадку лінійного нагрівання для першого та другого порядку десорбції.

На жаль, інтеграли вигляду $\int e^{-a/x} dx$ не беруться аналітично, тому для інтегралів із рівнянь (8.13) можливий лише чисельний розрахунок. Чисельне моделювання кривих (8.13) показує, що десорбційні піки для першого порядку мають асиметричну форму, із пологим підйомом і різким спуском, а для другого порядку – майже симетричну (рис. 8.5).

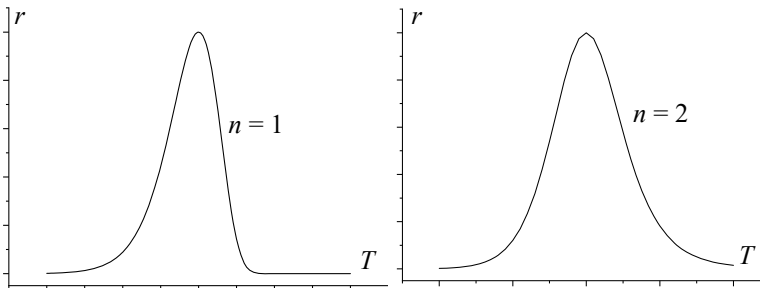


Рис. 8.5. Форма термодесорбційних піків для $n=1$ і $n=2$

8.4.2. Метод напіввисоти

На десорбційній кривій беруть дві точки, для яких швидкості десорбції однакові (рис. 8.6). Умова рівності швидкостей запишеться так:

$$(r_d)_1 = (r_d)_2 = v\theta_1^n \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) = v\theta_2^n \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right), \quad (8.14)$$

де T_1 і T_2 – відповідні температури, звідки

$$E = R \ln\left(\frac{\theta_1}{\theta_2}\right)^n \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1}. \quad (8.15)$$

Зауважимо, що формула (8.15) є коректною для довільної швидкості нагрівання та для довільного закону зміни температури. Відношення ступенів заповнення $\frac{\theta_1}{\theta_2}$ дорівнює відношенню площ під ТПД піками праворуч від прямих $x = T_1$ і $x = T_2$.

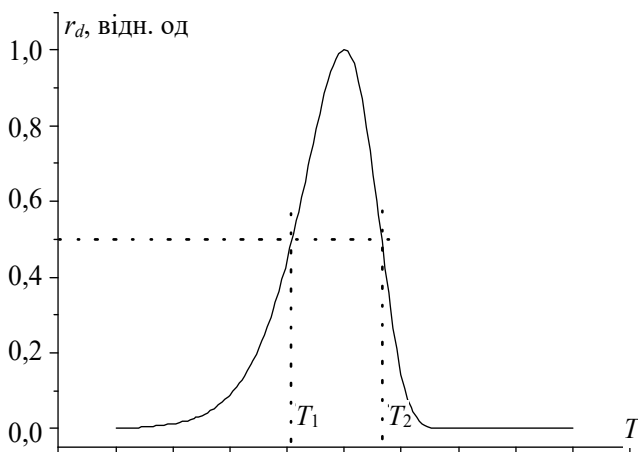


Рис. 8.6. До методу швидкої оцінки E

Відповідні площі можна знайти графічним інтегруванням або розрахувати чисельно, для чого має бути відомою функція залежності швидкості десорбції від температури. Для випадку лінійного нагрівання такі функції відомі (див. рівняння 8.13). Зручно брати дві точки на термодесорбційному профілі, яким відповідає половина максимальної швидкості десорбції (тобто половина висоти піку). Для такого випадку можна чисельно розрахувати коефіцієнти

$R \ln \left(\frac{\theta_1}{\theta_2} \right)^n$. Оскільки форма термодесорбційних профілів залежить

від енергії активації десорбції, співвідношення $\frac{\theta_1}{\theta_2}$ також залежить

від її значення. Графіки на рис. 8.7 ілюструють залежності цих коефіцієнтів від значення приведеної енергії активації десорбції

$\varepsilon = \frac{E}{RT_M}$ для 1-го та 2-го кінетичних порядків десорбції.

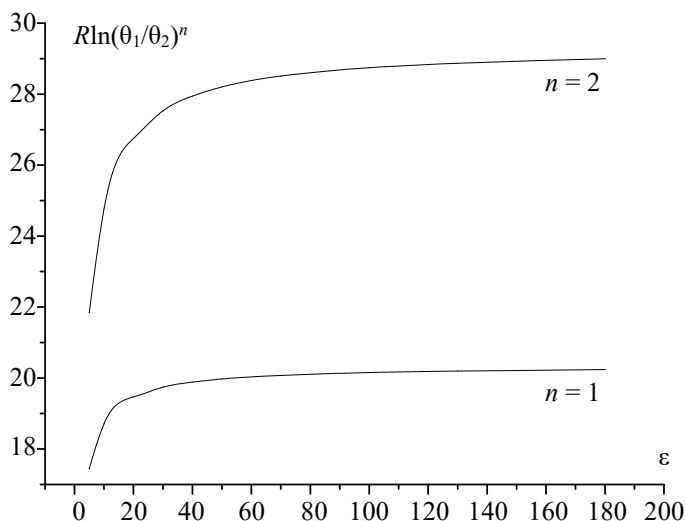


Рис. 8.7. Залежність значення $R \ln(\theta_1/\theta_2)^n$ для розрахунку енергії активації десорбції за методом напіввисоти від приведеної енергії активації

Із графіків бачимо, що для 1-го кінетичного порядку десорбції для значень $\varepsilon > 20$ можна використовувати значення коефіцієнта 20 Дж/(К·моль), а для другого кінетичного порядку для значень $\varepsilon > 30$ – значення коефіцієнта 28,5 Дж/(К·моль). Тут варто зауважити, що для типового значення передекспоненційного множника 10^{13} с^{-1} типові значення ε складають як раз 25–30. Це приводить до простих формул:

$$E = 20 \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \quad (8.15)$$

для 1-го порядку і

$$E = 28.5 \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \quad (8.16)$$

для 2-го порядку.

Ці формули дозволяють для випадку ТПД-кривих, отриманих при лінійному законі нагрівання, швидко оцінити енергію активації десорбції лише за двома точками, узятими на половині висоти піка. Оскільки існує нижнє обмеження по ε , дані формули придатні для оцінки E високотемпературних десорбційних піків. Для оцінки E низькотемпературних десорбційних піків за цим методом необхідно використовувати експериментальне значення $R \ln(\theta_1/\theta_2)^n$, одержане графічним інтегруванням піку. Метод є не дуже точним, однак швидким і зручним у використанні.

8.4.3. Метод Цветановича

Значно більш точним методом оцінки E є метод, що полягає в апроксимації всього десорбційного піку теоретичним рівнянням і підборі значень параметрів цього рівняння, що відповідають найкращій апроксимації. Параметрами є власне енергія активації E і передекспоненційний множник ν . Варто зауважити, що положення максимуму піку взаємно однозначно пов'язане з цими двома параметрами. Розглянемо це докладніше.

Для випадку лінійного нагрівання маємо

$$T = T_0 + \beta t; dT = \beta dt;$$

тоді рівняння Полянї – Вігнера переписується як

$$\frac{r}{\beta} = -\frac{d(\theta)}{dT} = \frac{\nu}{\beta} \theta^n e^{-\frac{E_d}{RT}} = \frac{k}{\beta} \theta^n.$$

Якщо узяти рівняння Полянї – Вігнера у точці максимуму десорбційного піку та продиференціювати його за температурою (похідна в точці максимуму дорівнює нулю), одержимо:

$$\frac{1}{\beta} \frac{dr_M}{dT} = 0 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{dk_M}{dT} \theta_M^n + n \theta_M^n k_M \frac{d\theta}{dT} \right); \quad \frac{dk_M}{dT} \theta_M^n = n \theta_M^n k_M \frac{d\theta_M}{dT}$$

(тут і далі значення величин у точці максимуму швидкості десорбції позначені індексом M). Урахувавши рівняння Арреніуса для k_M та взявши від останньої похідну, матимемо

$$\frac{E}{RT_M^2} v e^{-\frac{E}{RT_M}} \theta_M^n = \frac{d\theta_M}{dt} \frac{1}{\beta} \left(-n \theta_M^{n-1} v e^{-\frac{E}{RT_M}} \right);$$

$$\frac{E}{RT_M^2} r_M = r_M \frac{n \theta_M^{n-1} v}{\beta} e^{-\frac{E}{RT_M}}; \quad v = \frac{\beta}{n \theta_M^{n-1}} \frac{E}{RT_M^2} \exp\left(\frac{E}{RT_M}\right). \quad (8.17)$$

Останнє рівняння показує зв'язок між кінетичними параметрами десорбції та положенням точки максимуму піку. Варто зауважити, що для першого кінетичного порядку ($n = 1$) залежність від ступеня заповнення в рівнянні (8.17) зникає, а для другого кінетичного порядку ($n = 2$), оскільки пік є майже симетричним (див. рис. вище), можна вважати $\theta_M = 0,5$, і тоді $n \theta_M^{n-1} = 1$.

Оскільки інтеграли із (8.13) можна розраховувати лише чисельно, це значно ускладнює спроби апроксимації експериментальних термодесорбційних залежностей. В оригінальній роботі Аменомія та Цветановича [1] було висловлено ідею переходу в приведені координати, нормовані на точку максимуму:

$$r' = \frac{r}{r_M}, \quad T' = \frac{T}{T_M}.$$

У точці максимуму, очевидно, $r' = 1$, $T' = 1$. При цьому в подальших розрахунках зникає передекспонента v :

$$r' = \frac{r}{r_M} = \frac{v e^{-E/RT} \theta^n}{v e^{-E/RT_M} \theta_M^n} = (e^{E/RT_M - E/RT}) \left(\frac{\theta}{\theta_M} \right)^n =$$

$$= e^{(E/RT_M)(1 - T_M/T)} \left(\frac{\theta}{\theta_M} \right)^n = e^{(E/RT_M)(1 - 1/T')} \left(\frac{\theta}{\theta_M} \right)^n. \quad (8.18)$$

Залишається лише один параметр – енергія активації десорбції E , яка має розмірність. При переході в безрозмірні приведені координати потрібно замінити його на відповідний безрозмірний приведений параметр. Із формули (8.18) бачимо, що логічним є введення параметра $\varepsilon = E/RT_M$. Також можна ввести

змінну $x = (E/RT_M)(1-1/T') = \varepsilon(1-1/T')$, що є функцією приведеної температури T' . Тоді рівняння (8.17) перепишеться як

$$r' = e^x (\theta/\theta_M)^n \quad (8.19)$$

Вирази для θ залишаються тими ж самими (рівняння (8.12)), але необхідним є перехід від розмірних до приведених величин. Розглянемо це докладніше.

При переході від змінної T до змінної $x = \varepsilon(1-1/T')$, яка в точці максимуму піку при $T' = 1$ зануляється, зручно змінити одну з меж інтегрування рівняння Поляні – Вігнера на T_M (при інтегруванні за T) і на 0 (при інтегруванні за x). Тоді (8.12) переписеться так:

$$-\int_{\theta_M}^{\theta} \frac{d\theta}{\theta} = \frac{\nu}{\beta} \int_{T_M}^T e^{-E/RT} dT, \quad (8.20)$$

Далі, ураховуючи, що $x = \varepsilon(1-1/T')$, а

$$dT = \frac{T_M}{\varepsilon} \frac{dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} = \frac{T_M}{\varepsilon} (T')^2 dx,$$

маємо

$$\begin{aligned} E/RT &= \varepsilon \frac{T_M}{T} = \varepsilon \left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right) = \varepsilon - x; \\ \frac{\nu}{\beta} \int_{T_M}^T e^{-E/RT} dT &= \frac{\nu}{\beta} \int_{T_M}^T e^{-E/RT} \frac{T_M}{\varepsilon} (T')^2 dx = \\ &= \frac{\nu}{\beta} \int_0^x e^{-E/RT} \frac{T_M}{\varepsilon} (T')^2 dx = \frac{\nu}{\beta} \int_0^x e^{x-\varepsilon} \frac{T_M}{\varepsilon} (T')^2 dx. \end{aligned}$$

Тепер, узявши значення ν/β із (8.17), маємо

$$\frac{\nu}{\beta} = \frac{1}{n\theta_M^{n-1}} \frac{\varepsilon}{T_M} \exp(\varepsilon).$$

Підстановка цього виразу в попереднє рівняння призводить до такого:

$$\frac{\nu}{\beta} \int_0^x e^{x-\varepsilon} \frac{T_M}{\varepsilon} (T')^2 dx = \frac{1}{n\theta_M^{n-1}} \frac{\varepsilon}{T_M} \exp(\varepsilon) \int_0^x e^{x-\varepsilon} \frac{T_M}{\varepsilon} (T')^2 dx =$$

$$= \frac{1}{n\theta_M^{n-1}} \int_0^x e^x (T')^2 dx.$$

І, нарешті, фінальний вигляд (8.20) стає таким:

$$-\int_{\theta_M}^{\theta} \frac{d\theta}{\theta} = \frac{1}{n\theta_M^{n-1}} \int_0^x e^x (T')^2 dx.$$

Для $n=1$ маємо після інтегрування

$$\frac{r}{r_m} = e^{x-I}, \text{ де } I = \int_0^x e^x (T')^2 dx.$$

Підстановка цього в (8.19) урешті дає:

$$r' = \exp\left(x - \int_0^x (T')^2 e^x dx\right) = \exp(x - I). \quad (8.21a)$$

Для $n=2$ маємо після інтегрування

$$\frac{\theta}{\theta_M} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \int_0^x (T')^2 e^x dx} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} I},$$

а підстановка в (8.19) дає

$$r' = e^x \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{2} \int_0^x (T')^2 e^x dx\right)^2} = e^x \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{2} I\right)^2}. \quad (8.21б)$$

Рівняння (8.21), таким чином, є аналогами рівнянь (8.13), але для приведених координат замість абсолютних, та описують термодесорбційний пік для випадку лінійного нагрівання.

Інтеграл $I = \int_0^x (T')^2 e^x dx$ є похідним інтегралу $\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT$

з рівнянь (8.13) і, звісно, також не береться аналітично. Однак, він дає другу перевагу процедури переходу в приведені координати (першою перевагою було залишення лише одного параметра – приведеної енергії активації, замість двох, оскільки передекс-

понента скоротилася): розклад у ряд експоненти під інтегралом I дає ряд, що дуже швидко збігається:

$$\begin{aligned}
 I &= \int_0^x (T')^2 e^x dx = \\
 &= e^x (T')^2 \left(1 - 2! \frac{T'}{\varepsilon} + 3! \left(\frac{T'}{\varepsilon} \right)^2 - 4! \left(\frac{T'}{\varepsilon} \right)^3 + \dots \right) - \\
 &\quad - \left(1 - \frac{2!}{\varepsilon} + \frac{3!}{\varepsilon^2} - \frac{4!}{\varepsilon^3} + \dots \right)
 \end{aligned} \tag{8.22}$$

За типових значень $\varepsilon \approx 25\text{--}30$, ураховуючи, що T' у межах піку змінюється зазвичай не ширше, ніж від 0.5 до 1.5, достатньо обмежитись усього лише першими трьома членами ряду для досягнення дуже високої точності наближення. Це дозволяє, після підстановки (8.22) у (8.21), отримати рівняння, що не містять інтегралів, придатні для комп'ютерної апроксимації ними експериментального термодесорбційного піку, що дозволяє оцінити значення ε з максимальною точністю. Для цього придатні будь-які комп'ютерні програми, у яких можна задавати власні нелінійні функції для апроксимації за методом найменших квадратів; наприклад, для Windows зручно користуватися програмою *Origin*, а для Linux існує *qtiplot* та інші подібні.

8.4.4. Метод за однією точкою

Суть методу полягає в тому, що задаються певним значенням передекспоненти ν , оціненим із теоретичних міркувань (наприклад, значення $\nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ є типовим для простої реакції першого порядку без значної зміни структури активованого комплексу порівняно з вихідною структурою). Використовуючи рівняння (8.17) і підставивши в нього конкретне значення передекспоненти, відомі з експерименту швидкість нагрівання та температуру максимуму десорбційного піку, можна безпосередньо з цього рівняння розрахувати E .

Рівняння (8.17) переписується як:

$$\frac{\nu}{\beta} = \frac{1}{n\theta_M^{n-1}} \frac{\varepsilon}{T_M} \exp(\varepsilon),$$

звідки, ураховуючи, що $n\theta_M^{n-1} \approx 1$ (див. вище коментарі до 8.17), маємо

$$\ln\left(\frac{\nu}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{\varepsilon}{T_M}\right) + \varepsilon, \quad (8.23)$$

що для типових значень β близько 10–20 К/хв і T_M близько 400–600 К дає значення $\varepsilon \approx 25$ –35. Таким чином, приблизною оцінкою буде $E = 30RT_M$.

8.4.5. Метод розрахунку із використанням різних швидкостей нагрівання

Суть методу полягає, знову ж таки, у використанні рівняння (8.17). Із одним і тим самим зразком проводиться декілька термодесорбційних експериментів із різною швидкістю нагрівання β .

У координатах $\ln\left(\frac{T_M^2}{\beta}\right) - \left(\frac{1}{T_M}\right)$ рівняння (8.17) спрямляється ($n\theta_M^{n-1} \approx 1$) і набуває вигляду:

$$\ln\left(\frac{T_M^2}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{E}{\nu R}\right) + \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_M}\right). \quad (8.24)$$

Таким чином, визначивши точку максимуму одного й того самого піку при різних швидкостях нагрівання, можна побудувати пряму (8.24) у координатах, що наведені вище, та оцінити E/R за нахилом цієї прямої, а потім ν за відрізком, що вона відтинає. Однак для одержання добрих результатів за цим методом необхідно змінювати швидкість нагрівання в широких межах, що не завжди зручно експериментально.

8.4.6. Розділення піків, що перекриваються

Досить поширеним при термодесорбційних дослідженнях є випадок, коли адсорбат знаходиться на поверхні в декількох формах і, відповідно, з'являється декілька десорбційних піків. При цьому ці піки можуть перекриватися між собою, що робить практично неможливим їхній аналіз будь-яким із наведених

вище методів – змінюється і форма піку, і положення максимумів унаслідок перекривання.

У такому випадку доцільно аналізувати повнопрофільним аналізом криву загалом, вважаючи, що кожен пік окремо описується відомою теоретичною функцією. У цій ролі можуть виступати, наприклад, функції (8.21). Для двох піків десорбції першого порядку матимемо:

$$r'_a = \exp(x_a - I_a), \quad r'_b = \exp(x_b - I_b), \quad r = (r_M)_a \cdot r'_a + (r_M)_b \cdot r'_b \quad (8.25)$$

де індекси a та b позначають різні форми десорбції. Тоді для двох піків за повнопрофільної апроксимації оптимізуватиметься шість параметрів: для піку a координати точки максимуму $(r_M)_a$ і $(T_M)_a$, для піку b координати точки максимуму $(r_M)_b$ і $(T_M)_b$, а також приведені енергії активації десорбції ε_a та ε_b . Для більшої кількості піків розв'язок задачі є аналогічним, але рівняння (8.25) відповідно міститиме більше доданків. Виконання цієї задачі можливе в сучасному програмному забезпеченні, яке підтримує створення власних функцій для апроксимації методом найменших квадратів (наприклад, *Origin* версій 7.5 і вище). Приклад такої повнопрофільної апроксимації наведено на рис. 8.8.

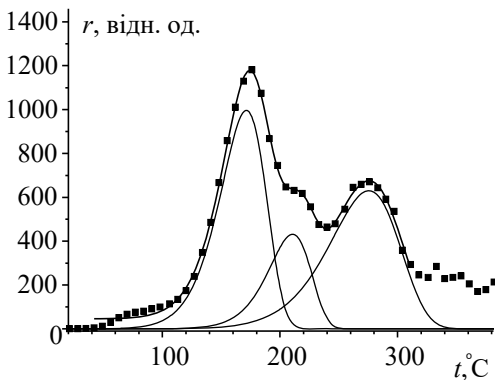


Рис. 8.8. Термодесорбційний профіль CO_2 після його попередньої адсорбції на поверхні каталізатора на основі CuO , і його розклад на компоненти шляхом апроксимації рівнянням типу (8.25) із трьома доданками.
Точки – експериментальні дані

ГЛАВА 9

Використання термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом десорбованих частинок у гетерогенному каталізі

9.1. Синтез аміаку

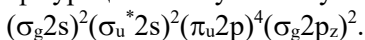
9.1.1. Особливості перебігу реакції синтезу аміаку на металічних каталізаторах

Передбачення каталітичної дії та синтез каталізаторів є складною проблемою. Каталізатор повинен поєднувати високу селективність із великою швидкістю утворення продуктів і зберігати ці властивості протягом усього періоду роботи. Основним фактором, що визначає ці якості, є природа каталітично активної фази, а також матеріалу носія та присутність промоторів.

Реакція синтезу аміаку – це відома реакція гетерогенного каталізу, вивчаючи яку можна наблизитись до з'ясування природи активного центру. З іншого боку синтез аміаку – це промислово важлива реакція, що потребує дешевих каталізаторів, які б працювали за низьких температур і тисків.

Вивчення взаємозв'язку фізико-хімічних характеристик системи з її каталітичними властивостями – це одне з основних напрямків з'ясування каталітичної дії. Активація молекули азоту має важливе значення для зв'язування атмосферного азоту через аміак.

Електронна конфігурація молекули азоту така [1]:



Електрони зв'язувальних $\sigma_g 2s$ орбіталей у сукупності з анти-зв'язуючими $\sigma_u^* 2s$ електронами практично не дають внесків в утворення зв'язку між атомами азоту. Для молекулярних орбіталей, утворених з 2р-атомних, ситуація найбільш сприятлива для міцного зв'язку: зв'язуючі орбіталі ($\pi_u 2p$ і $\sigma_g 2p_z$) повністю заповнені електронами, а антизв'язуючі ($\pi_g^* 2p$ і $\sigma_u^* 2p_z$) – вільні. Це приводить до дуже високої міцності зв'язку – 941,4 кДж/моль [1] у молекулі азоту. Молекула азоту – це найміцніша серед усіх відомих гомоядерних двоядерних молекул, за міцністю $N \equiv N$ -зв'язку вона поступається лише гетероядерній молекулі СО. Висока міцність обумовлена тим, що на малих відстанях (рівноважне між'ядерна відстань у молекулі азоту складає всього 0,11 нм) різко збільшується міцність π -зв'язку через ефективне перекриття р-орбіталей за π -типом [1].

Суттєвою обставиною, що пояснює хімічну інертність азоту, є також висока міцність першого π -зв'язку, що треба розірвати. У молекулі азоту на розрив першого зв'язку витрачається набагато більша енергія (450 кДж/моль), ніж на розрив наступного (200 кДж/моль). Тому стадія, яка пов'язана з розривом першого π -зв'язку, і є лімітуючою, а подальше гідрування адсорбованого азоту перебігає швидко.

На чистих поверхнях таких металів як титан, цирконій, ніобій, молібден, лантан, тантал, вольфрам молекулярний азот хемосорбується навіть за кімнатної температури [2].

Багато елементів спроможні утворювати нітриди. Нітриди поділяються за типом хімічного зв'язку на іонні, ковалентні та металоподібні (тверді розчини занурення). Електропозитивні елементи першої та другої груп періодичної системи утворюють іонні нітриди, які можна описати звичайними хімічними формулами (Li_3N , Mg_3N_2 та інші) і є похідними від $[N^{3-}]$. Ці нітриди гідролізуються водою до аміаку та відповідних гідроксидів.

Елементи головної підгрупи третьої групи Періодичної системи утворюють ковалентні нітриди. Нітрид бору має структуру графіту чи алмазу (боразон), а нітриди інших елементів цієї підгрупи – структуру вюртциту, яка дуже близька до алмазу.

Перехідні метали третьої, четвертої та п'ятої груп утворюють нітриди типу MN (M-Sc, Ce, La, Pr, Zr, Hf, V, Nb, Ta), а для ме-

талів шостої, сьомої та восьмої груп більш типові нітриди типу M_xN ($x > 1$), наприклад: Mo_2N , W_2N , Ni_3N , Co_3N , Mn_4N , Fe_4N та ін. Металоподібні нітриди перехідних елементів мають кубічну ґратку зі структурою $NaCl$ і характеризуються виключно високими температурами плавлення, високою твердістю, металічною провідністю й металічним блиском, а також хімічною інертністю (особливо нітриди металів четвертої та п'ятої груп). Ці сполучення занурення, у яких азот міститься в міжвузловому просторі ґратки металу, схожі на карбіди та бориди занурення. Синтезуються вони нагрівом (при 1100–1300 °C) порошкоподібного металу в середовищі азоту чи аміаку.

Елементи побічної підгрупи четвертої групи Періодичної системи проявляють високу спорідненість до азоту, із яких лише залізо, кобальт і нікель можуть утворювати нітриди, причому тільки при взаємодії з аміаком. Наприклад, Fe_4N і Fe_2N утворюються за реакцією з аміаком при 400–500 °C. Утворення цих нітридів супроводжується збільшенням об'єму металічної ґратки внаслідок занурення атомів азоту в її міжвузля. Деякі метали утворюють нітриди при взаємодії з N_2 , тоді як інші можна отримати тільки непрямим шляхом. Метали, що активні в синтезі аміаку, розташовані в побічних підгрупах шостої-восьмої груп Періодичної системи Менделєєва.

Теплоти утворення нітридів корелюють із теплотами адсорбції азоту на відповідних металах. За низьких температур (–180 °C) спостерігається рухлива молекулярна адсорбція азоту на поверхні заліза з початковою теплотою 40 кДж/моль, яка зменшує роботу виходу електрона [1]. За кімнатної температури азот адсорбується більш міцно з початковою теплотою 290 кДж/моль.

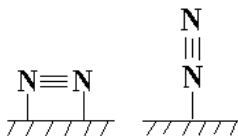
За даними [2] азот на поверхні заліза адсорбується, в основному, на грані {111}, а не на {100} чи {110}. У роботі [3] дослідили адсорбцію азоту на гранях {100}, {111} і {110} металічного заліза і прийшли до висновку, що при температурах, що вище за кімнатну, перебігає дисоціативна адсорбція азоту, яка встановлена методом УФС за появою у спектрі хемосорбованого рівня $N2p$ -стану. Цей тип адсорбції характеризується початковими значеннями коефіцієнта прилипання 10^{-7} і початковими енергіями активації 21,0 і 29,4 кДж/моль для гра-

ней $\{100\}$ і $\{111\}$, відповідно. Причому зазначені величини підвищуються зі зростанням ступеня заповнення поверхні хемосорбованим азотом. Енергії активації десорбції для граней $\{100\}$, $\{111\}$ і $\{110\}$ складають 210–250 кДж/моль. За даними методу дифракції повільних електронів на грані Fe $\{100\}$ реалізується структура $c(2 \times 2)$, а на гранях $\{111\}$ і $\{110\}$, за думкою авторів, відбувається перебудова поверхні.

У роботі [4] автори при вивченні реакції синтезу аміаку на мікрочастинках заліза спостерігали, що після обробки каталізаторів у середовищі аміаку при 400 °С переважно утворюються грані Fe $\{111\}$.

Автори роботи [4] встановили, що адсорбція азоту перебігає на гранях Fe $\{111\}$, і ці грані мають активність на 2–3 порядки вищу, ніж щільно упакована в α -структурі заліза грань $\{111\}$.

Утворення двох форм адсорбованого азоту за температур, нижчих кімнатної, відмічалось у роботі [4]. Ці стани були віднесені до молекулярно адсорбованих частинок:



Перша з цих частинок характеризується $N(1s_{1/2})$ – лінією у РФ спектрі за 400,2 еВ, друга – за 405,3 еВ. Адсорбція азоту за більш високих температур перебігає з дуже низькою ймовірністю прилипання ($\leq 10^{-6}$) і супроводжується появою $N(1s_{1/2})$ – лінії за 397,2 еВ. Цьому стану відповідає дисоціативно хемосорбована частинка:



Для дестабілізації молекули азоту можна або видалити електрон зі зв'язувальної орбіталі (іонізація), або перемістити його на антизв'язуючу [1]. Вигідно також перенести електрони зі зв'язувальної на антизв'язувальну орбіталь молекули азоту. Це можна зробити, використовуючи каталізатор. Для цього повинні існувати одночасно два типи зв'язку: донорно-акцепторний і дативний. Такі зв'язки можуть утворювати метали з незаповненим

d-підрівнем, наприклад, залізо, яке має електронну конфігурацію валентних оболонок – $3d^6 4s^2$.

Утворення π -зв'язку молекули азоту з окремим атомом заліза можна представити у вигляді, наведеному на рис. 9.1.

Відбувається, з одного боку, взаємодія зв'язувальних орбіталей азоту з вакантними (чи частково зайнятими) орбіталями металу за донорно-акцепторною схемою (N_2 – донор, M – акцептор). З іншого боку – вакантні антизв'язувальні π_g^* -орбіталі молекули азоту взаємодіють із заповненими d_{xz} і d_{yz} орбіталями за дативною схемою та відбувається перенос електронної густини з металу на азот.

Окрім π -комплексу можливе утворення лінійного (при взаємодії одного атома азоту з одним атомом металу) комплексу (рис. 9.2).

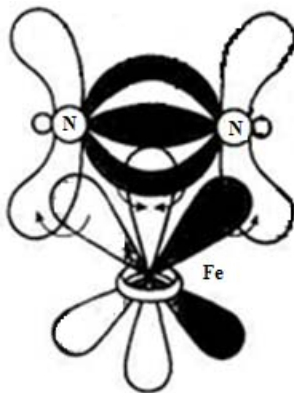


Рис. 9.1. Схематичне зображення π -комплексу [5]

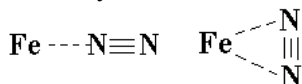


Рис. 9.2. Схематичне зображення δ -комплексу [5]

Дативна взаємодія також відбувається при перекриванні d_{xz} і d_{yz} орбіталей атома металу з π_g^* -орбіталею молекули азоту. Однак у донорно-акцепторній взаємодії з боку азоту бере основну участь неподілена пара $2s$ електронів азоту.

Подібна взаємодія приводить, з одного боку, до більш міцного зв'язку метал-азот за рахунок зміцнення донорно-акцепторного зв'язку, але, з іншого – до меншої дестабілізації $N \equiv N$ ніж у π -комплексі. Це добре узгоджується з проведеними в роботі [6] розрахунками взаємодії молекули азоту з окремим атомом заліза у нульвалентному

стані. Розрахунок показав, що енергетично більш вигідний стійкий лінійний комплекс, але у π -комплексі:



дестабілізація зв'язку $\text{N} \equiv \text{N}$ більша. На реальному каталізаторі молекулярний азот взаємодіє не з окремим атомом металу, а з цілою групою атомів – кластером. При цьому спочатку утворюється більш стійкий лінійний комплекс, а потім по мірі "занурення" молекули азоту у ґратку металу до взаємодії підключаються бокові атоми, які діють на молекулу азоту за " π -типом". Усе це разом приводить до ефективної дестабілізації $\text{N} \equiv \text{N}$ зв'язку.

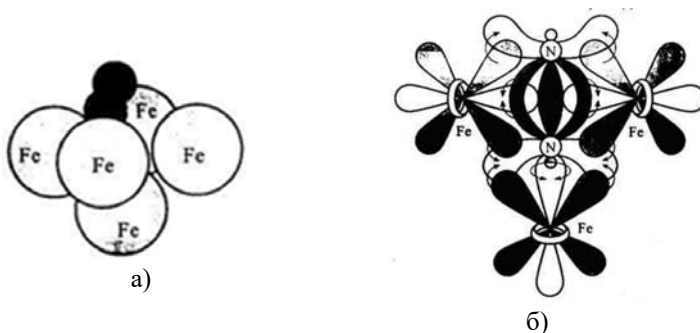


Рис. 9.3. Взаємодія молекули азоту з кластером заліза:
а – модель; б – перекривання орбіталей [5]

Стан азоту, що адсорбується на залізній фользі, вивчався також методом Оже спектроскопії [7]. Форма та положення піків в Оже спектрах показують оточення атома, особливо коли валентні електрони беруть участь в Оже-процесі. Оже-спектри, що отримані за низьких (100°C) і більш високих (400°C) температур, відрізняються один від одного. У першому випадку Оже спектр схожий зі спектром молекулярного азоту, у другому – зі спектром нітриду чи дисоціативно хемосорбованого азоту.

У роботі [8] на основі вивчення ізотопного обміну також дійшли висновку, що при температурі до 100°C азот адсорбується на залізній плівці в молекулярному вигляді.

Для з'ясування природи хемосорбованого азоту вивчався вплив попередньої адсорбції азоту на наступну хемосорбцію монооксиду вуглецю [9]. Адсорбція азоту на залізі при 500 °С не зменшує кількість хемосорбованого СО при (-223) і (-200 °С). Однак в інтервалі температур 30–300 °С адсорбція азоту гальмує наступну хемосорбцію СО, причому цей ефект зростає зі зменшенням температури. Із цих дослідів було зроблено висновок, що азот хемосорбується на залізі у двох формах: молекулярній (до 200 °С) і дисоціативній (вище 400 °С). Було також показано [10], що швидкість гідрування адсорбованого азоту сильно залежить від температури адсорбції азоту. Дослідження проводились за фіксованих температур, кількості адсорбованого азоту та парціальних тисках водню. На основі залежності реакційної здатності адсорбованого азоту від температури адсорбції автори [10,11] дійшли висновку про існування двох різних адсорбованих станів азоту на залізі (L- і H-форми). Із цих двох станів L-форма, що спостерігалась при адсорбції азоту за 210 °С, проявляє більш високу реакційну здатність відносно до молекулярного водню при 200 °С, ніж H-форма, що відповідає хемосорбції азоту при 440 °С. Енергія активації гідрування азоту у H-формі складає 50–62 кДж/моль, достатньо добре збігається з відповідним значенням для гідрування нітриду заліза, що додатково свідчить на користь дисоціативного характеру адсорбції азоту в цій формі. Узагальнення даних із хемосорбції азоту на поверхні різних металів, що наведені в роботі [12], приводить до висновку про схожість у адсорбційній поведінки молекулярного азоту та монооксиду вуглецю – молекули, що ізoeлектронна молекулі азоту, і має аналогічний тип молекулярних орбіталей.

Останнім часом багато уваги приділяють вивченню рутенієвих каталізаторів синтезу аміаку. Автори роботи [13] дослідили позитивний вплив барію та цезію на каталітичні властивості Ru-Cs/MgO. Було показано, що цезій є електронним промотором, а барій виступає структурним промотором. Запропоновано модель можливих активних центрів адсорбції азоту на кластерах рутенію. Активний центр моделюється кластерами Ru_n (n=6,7), які стабілізовані у вуглецевій нанотрубці. У роботі наведено розрахунки молекулярно-адсорбованих та атомарно-адсорбованих

форм азоту. Показано, що дисоціативна адсорбція супроводжується деформацією металічної наночастинки. Проведені розрахунки показали, що у процесі дисоціації молекули азоту відбувається зміна не лише довжини зв'язку N-N, але й параметрів кластера рутенію, який "перебудовується" у процесі дисоціації молекули азоту. Показано, що атоми цезію виявляють позитивний вплив на електронну структуру активного центру рутенію, знижуючи активаційний бар'єр.

У роботі [14] вивчалась реакція синтезу аміаку на $(\text{Ru}+\text{Cs})/\text{C}$ зразках. Методом термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом вивчались десорбовані форми аміаку з поверхні каталізаторів. Показано, що дефектна поверхня активних частинок і велика кількість приповерхневого водню сприяють утворенню аміаку за температури, вищих за $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, з адсорбованого азоту та приповерхневого водню.

9.1.2. Fe–Co масивні каталізатори

Залізо – відомий компонент аміачних каталізаторів. Вибір другого компонента – кобальту, обумовлено такими міркуваннями. Можна очікувати, що в системі Fe–Co реалізується каталізатор оптимальний за енергією зв'язку хемосорбованого азоту з поверхнею, тому що при переході від заліза до кобальту характер хемосорбції азоту змінюється з переважно дисоціативного на переважно молекулярний. За своїми магнітними й рядом інших фізико-хімічних властивостей система залізо-кобальт може викликати суттєвий інтерес із погляду з'ясування ролі електронного фактору в каталізі на металах. Можливість варіювання способів отримання Fe–Co металічних каталізаторів робить цю систему цікавою з погляду з'ясування впливу умов формування на фізико-хімічні властивості каталізаторів і їхню активність [15].

Зразки для досліджень готувалися так. Для усунення впливу неконтрольованих домішок були використано особливо чисте залізо й кобальт. Метали розчиняли в азотній кислоті (марки ос. ч.), потім осаджували у вигляді гідроксидів, осади висушували та кальцинували.

Дослідження активності каталізаторів проводили на установці проточного типу при атмосферному тиску з використанням ретель-

но очищеної азотоводневої суміші стехіометричного складу. Формування зразків проводилось у цій самій азотоводневій суміші за ступеневим збільшенням температури.

Поверхня зразків вимірювалась під час каталітичного експерименту хроматографічно за низькотемпературною адсорбцією азоту. Методика, яку було використано в роботі, дозволяла отримувати інформацію на всіх етапах дослідження про питому каталітичну активність (A). За активність швидкості каталітичної реакції було вибрано кількість синтезованого аміаку, віднесена до одиниці часу та до одиниці поверхні поділу метал-газ.

На рис. 9.4 наведено ізотеру питомої каталітичної активності для всієї сукупності досліджених зразків. На ізотері спостерігається яскраво виражений максимум при вмісті кобальту 14 мас. %.

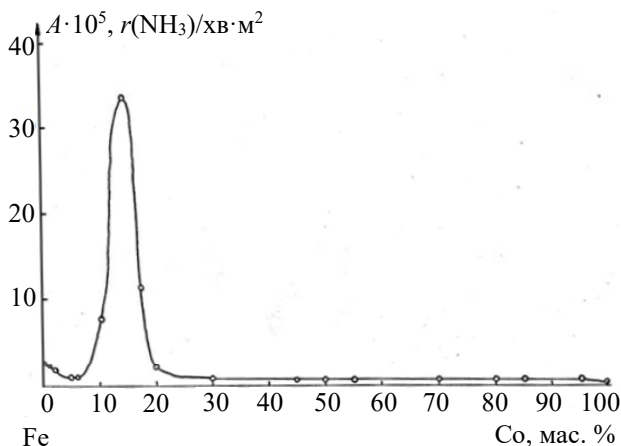


Рис. 9.4. Каталітична активність (A) Fe–Co сплавів при 420 °C

Відомо, що в каталітичному синтезі аміаку вирішальну роль відіграє характер взаємодії азоту з каталізатором. Для вивчення стану хемосорбованого під час каталітичної реакції азоту було використано метод програмованої термодесорбції з використанням мас-спектрометра (ТДМС) як індикатора десорбованих частинок.

Для Fe–Co зразків на ТД спектрах азоту, хемосорбованого за різних температур із реакційного середовища, спостерігається ряд піків: низькотемпературні – α і високотемпературні – β .

За асиметричним характером α -піків можна зробити висновок, що вони відповідають молекулярній формі хемосорбованого азоту. Азот, що хемосорбований у цій формі, як бачимо з рис. 9.5, зафіксовано лише на чистому кобальті.

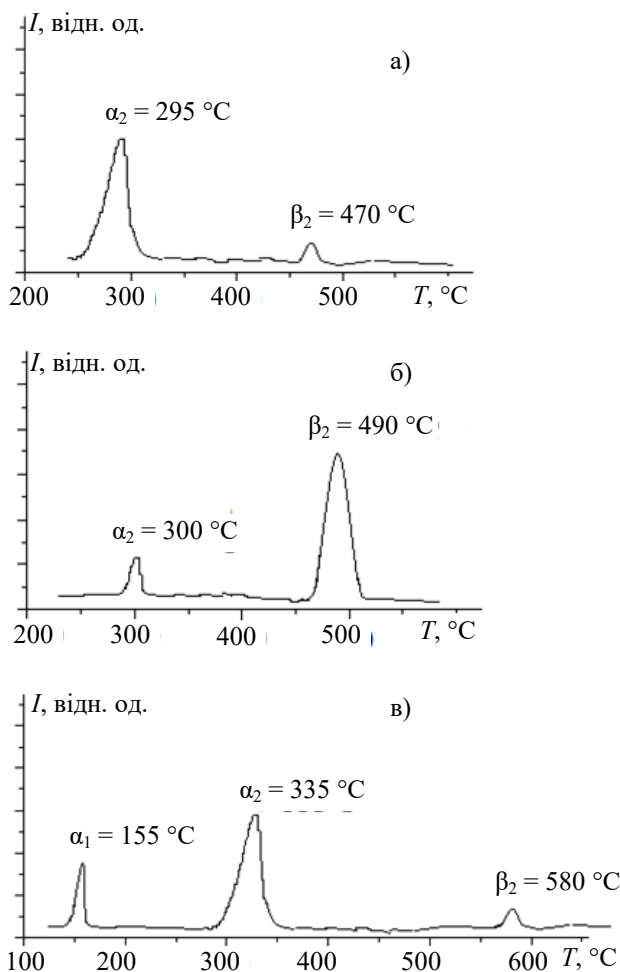


Рис. 9.5. ТД спектри азоту з поверхні зразка 100 мас.% Со:
а – $T_{adc} = 300$ °C; б – $T_{adc} = 400$ °C; в – $T_{adc} = 470$ °C

Піки β -форми – симетричні та відповідають дисоціативно хемосорбованому азоту. β_3 -форма, для якої температура максимуму (T_m) більша за 400 °С, знайдена лише на зразках із високим вмістом заліза. На рис. 9.6 наведено ТД спектри азоту з поверхні зразка 100 мас.% Fe.

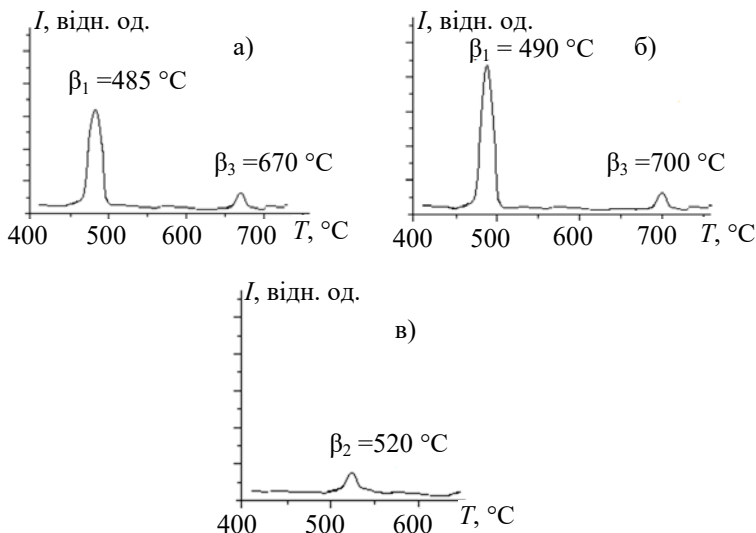


Рис. 9.6. ТД спектри азоту з поверхні зразка 100 мас.% Fe:
а – $T_{адс} = 300$ °С; б – $T_{адс} = 400$ °С; в – $T_{адс} = 470$ °С

Кількість азоту в цій формі в каталізаторах мала. β_3 -форма, мабуть, відповідає азоту, що розчинений у приповерхневому шарі каталізатора. Це бачимо зі співставлення термодесорбційного спектра азоту з поверхневого шару заліза та спектра термічного розкладу Fe_2N (рис. 9.7).

У ділянці T_m від 300 до 600 °С на Fe-Co каталізаторах можна розрізнити дві: β_1 - і β_2 -форми азоту з різною енергією зв'язку.

На рис. 9.8 наведено термодесорбційні спектри зразків із найвищою каталітичною активністю (14 мас. % Co). За температури адсорбції 400 °С знайдено всі три: β_1 -, β_2 і β_3 -форми. За більш високої температури адсорбції, що відповідає 470 °С, (рис. 9.8) у термодесорбційному спектрі залишається лише β_2 -форма. Цікаво, що β_2 -форма азоту з'являється тільки в умовах, коли зразок починає достатньо активно працювати як каталізатор синтезу аміаку.

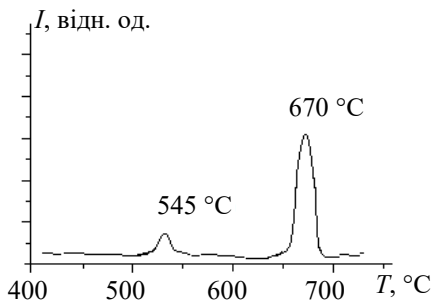
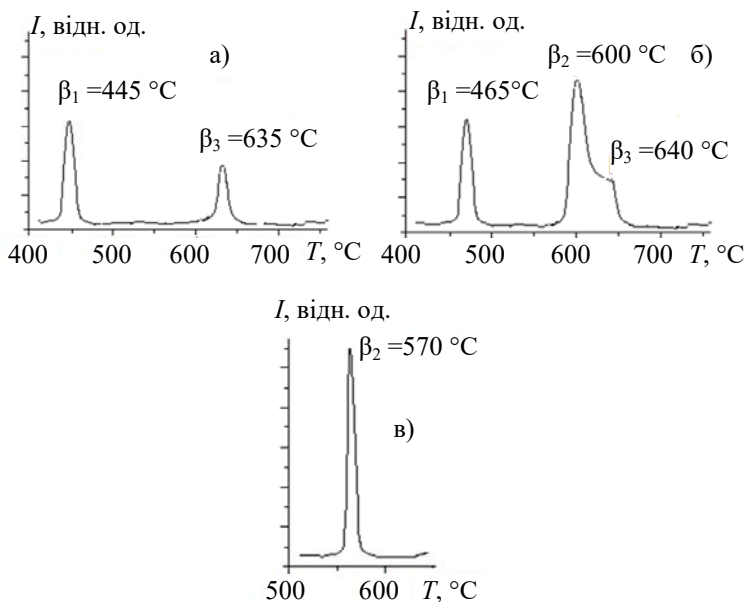


Рис. 9.7. Спектр термічного розкладу ϵ - Fe_2N



**Рис. 9.8. ТД спектри азоту з поверхні зразка
14 мас. % Co 86 мас. % Fe:**

а - $T_{ad\epsilon} = 300$ °C; б - $T_{ad\epsilon} = 400$ °C; в - $T_{ad\epsilon} = 470$ °C

Можна припустити, що β_2 -форма відповідає поверхневому атомарному азоту, який перебуває в рівновазі з аміаком, що синтезується, і воднем газової фази. Справді, кількість β_2 -форми (рис. 9.9) змінюється симбатно з активністю Fe-Co каталізаторів.

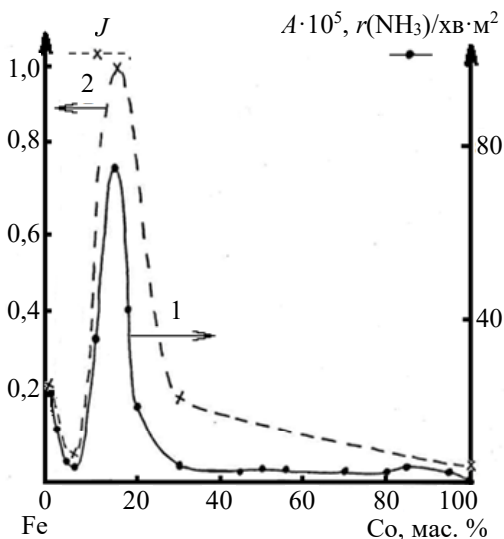


Рис. 9.9. Активність (А) Fe-Co каталізаторів (кр.1) і відносна кількість (J) β_2 -форми азоту на поверхні Fe-Co каталізаторів (кр.2) при $T_{адс} = 470^\circ\text{C}$

Для кількісної характеристики енергетичного стану різних форм хемосорбованого азоту було розраховано енергії активації десорбції.

Для β_2 -форми азоту, що відповідає за каталіз, значення енергії активації десорбції найбільш близьке до оптимального (рис. 9.10).

Енергія активації десорбції азоту з поверхні Fe-Co каталізаторів можна розрахувати за формулою (7.1) із розділу 7:

$$E_d = E_a + q = 85 + 162 = 247 \text{ кДж/моль},$$

де $E_a = 85 \text{ кДж/моль}$ [16], $q_{орт} = 162 \text{ кДж/моль}$ [17].

Однак, заповнення валентного шару – це не єдиний прояв ролі електронного фактору в цій системі. Розумно вважати, що більш легке перенесення електрона по d-орбіталям каталізатора повинно посилити процес дисоціативного розпаду молекули азоту, яка зв'язана з активним центром. У цьому зв'язку привертає на себе увагу той факт, що відповідно до літературних даних [15] чітко в межах 14 мас. % Co спроможність до перенесення електрона по d-підрівням максимальна. Таким чином, проявля-

ється кореляція між каталітичною активністю Fe–Co сплавів у синтезі аміаку та збільшенням їхньої спроможності до перенесення електронної густини по d -орбіталям.

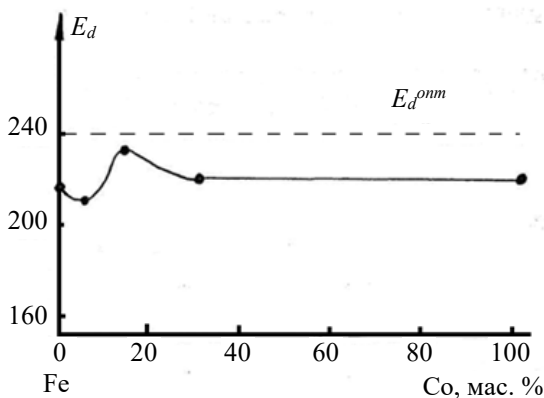


Рис. 9.10. Енергія активації десорбції азоту з поверхні Fe-Co каталізаторів

Таким чином, хімічна природа металічних сплавів, які працюють як каталізатори, (наприклад, залізо-кобальтова система) проявляється в тому, що з підвищенням концентрації другого компонента (в нашому прикладі – це кобальт) у сплаві відбувається поступове заміщення більш міцно хемосорбованих форм азоту на менш міцно зв'язані форми, а кількість оптимальної форми хемосорбованого азоту з проміжним значенням енергії активації десорбції проходить через максимум. На електронному рівні це, у першу чергу, пов'язано з поступовим заповненням зовнішнього валентного рівня при переході від заліза до кобальту, і, відповідно, у зміні в характері й міцності донорно-акцепторного та дативного зв'язків азоту з металом.

Однак, каталізатор повинен мати не лише оптимальну хімічну природу (електронну будову), але також мати відповідну структуру, яка б забезпечувала оптимальну геометрію активного центра для ефектної взаємодії з реагентом.

Для з'ясування впливу структурних особливостей на активність Fe–Co сплавів відновлені зразки піддавались відпалу при температурі 750 °C в азотно-водневій суміші протягом 6 год. Після

відпалу температура знижувалась і вимірювалась поверхня й активність зразків.

Значення активності відпалених зразків на порядок менші за невідпалених (рис. 9.11).

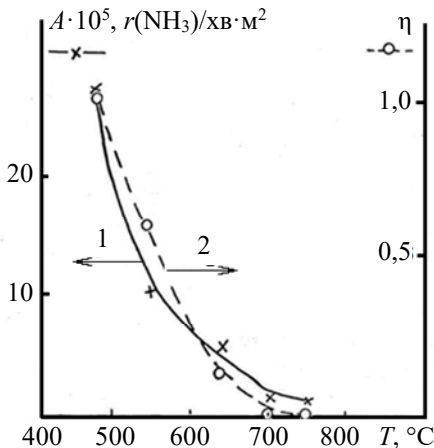


Рис. 9.11. Залежність питомої каталітичної активності (A) заліза (кр. 1) і відносної кількості величини піку десорбції азоту (η) (кр. 2) із поверхні залізного зразка від температури формування каталізатора

Необхідно зазначити, що максимальне зниження активності при відпалі спостерігається в межах концентрацій 14–18 мас. % Со (рис. 9.11). Для цих же складів, як було показано рентгеноструктурним дослідженням, характерна максимальна неупорядкованість структури невідпалених зразків. Значить, неупорядкованість ґратки каталізатора, яка сприяє підвищенню його каталітичної активності, особливо ефективно проявляється в каталізаторах оптимального складу.

Вплив неупорядкованості структури повинен проявлятися на спроможності каталізаторів до хемосорбції азоту. Дослідження цього ефекту проводилось на зразках чистого заліза, які формувались за різних температур. Як бачимо з даних, наведених на рис. 9.11 кількість відповідальної за каталіз β_2 -форми азоту за-

кономічно зменшується зі збільшенням температури формування каталізаторів і корелює із їхньою каталітичною активністю.

Таким чином, каталізатор з оптимальним хімічним складом повинен мати і оптимальні структурні характеристики, які забезпечуються кристалічною ґраткою, в основному за рахунок присутності нерівноважних високоіндексних граней. На таких гранях реалізуються активні ділянки з оптимальними електронними й геометричними параметрами. Збільшення числа активних ділянок повинно приводити до зростання каталітичної активності.

9.1.3. Fe–Ni масивні каталізатори

Розглянемо тепер іншу активну в реакції синтезу аміаку Fe–Ni металічну систему. Для Fe–Ni каталізаторів у межах існування α -твердого розчину (в інтервалі 0–15 мас.% Ni) спостерігається зниження каталітичної активності в реакції синтезу аміаку (рис. 9.12). Як зазначалось раніше, у реакції синтезу аміаку визначальну роль відіграє процес дисоціативної хемосорбції азоту на поверхні каталізатора, тому важливим є вивчення властивостей азоту, що хемосорбується на поверхні Fe–Ni каталізатора у процесі каталітичної реакції [18].

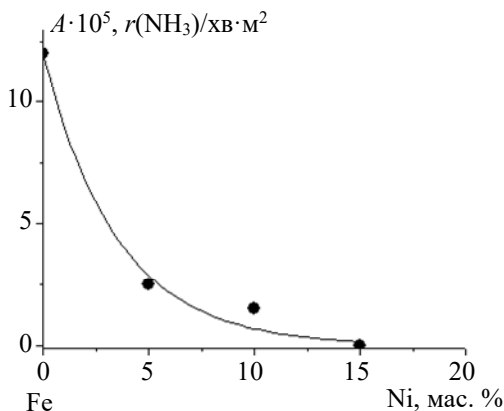


Рис. 9.12. Каталітична активність Fe–Ni зразків

Fe–Ni каталізатори готувались розчиненням заліза й нікелю в азотній кислоті з подальшим висушуванням і прожарюванням при 500 °С до повного розкладу нітратів з утворенням оксидів. Відновлення оксидів проводилось в азотоводневій суміші стехіометричного складу на установці проточного типу при атмосферному тиску протягом 12 год при ступінчастому підйомі температури від 250 до 450 °С. Каталітична активність Fe–Ni каталізаторів вимірювалась на цій установці. Дані з каталітичної активності наведено на рис. 9.12. Поверхня зразків вимірювалась хроматографічно за низькотемпературною адсорбцією азоту на кожному етапі експерименту. За активність (А) було вибрано швидкість каталітичної реакції, що віднесена до одиниці поверхні розділу тверде тіло – газ. Після вимірювання активності каталізатори переносились у кварцову кювету, витримувались в азотоводневій суміші при 400 °С. Для вивчення хемосорбованого на поверхні каталізаторів азоту використовувався метод термодесорбції з мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок (МІ 1309) (рис. 9.13).

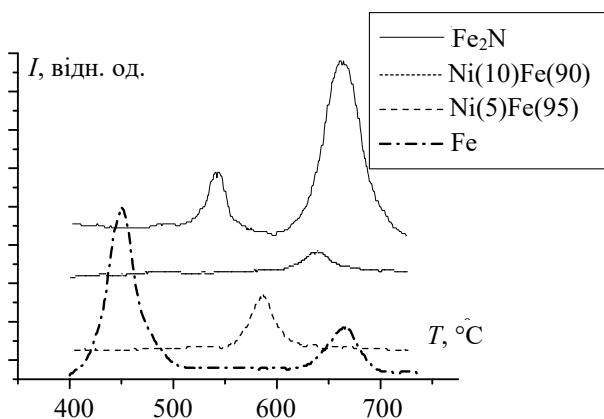


Рис. 9.13. ТД спектр N₂ із поверхні Fe–Ni каталізаторів

За симетричним характером десорбційних спектрів азоту можна зробити висновок, що молекула азоту утворюється у приповерхневому шарі шляхом рекомбінації десорбованих із

поверхні атомів азоту. На залізі спостерігаються дві форми азоту: β_1 і β_2 , що відрізняються за T_m і для кожної системи каталізаторів значення містяться у визначених межах. β_2 -Форма, для якої температура максимуму десорбції (T_m) більша за 700 °С, відповідає азоту, розчиненому у приповерхневому шарі заліза, що бачимо зі співставлення ТД спектра азоту з поверхні заліза зі спектром термічного розкладу $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$.

β_1 -формі азоту відповідає ТД спектр із T_m в інтервалі від 300 до 700 °С (рис. 9.13). Із даних, наведених на рис. 9.13 і табл. 9.1 бачимо, що на поверхні Fe–Ni каталізаторів існує лише β_1 -форма азоту та її кількість зменшується зі збільшенням вмісту Ni.

Таблиця 9.1

**Температури максимумів піків десорбції (T_m)
та енергії активації десорбції (E_d) для Fe–Ni каталізаторів**

Вміст Ni, мас. %	Форма азоту	η^*	$T_m, ^\circ\text{C}$	$E_d, \text{кДж/моль}$
0	β_1	1.00	450	198
	β_2	0,30	670	260
5	β_1	0,12	580	230
10	β_1	0,06	630	249
15	β_1	-	-	-

Таким чином, ТД дані для Fe–Ni сплавів підтверджують зв'язок між кількістю та формою дисоціативно хемосорбованого азоту й каталітичною активністю зразків.

9.1.4. Нанесені каталізатори синтезу аміаку

Синтез аміаку відбувається за відносно жорстких умов: високі температури та тиск. Тому каталітично активні матеріали потребують захисту. Крім традиційного промотування аміачного каталізатора цікавим виявився шлях його стабілізування через використання носіїв, зокрема на основі вуглецевих матеріалів, що мають розвинену поверхню, а також дозволяють широке фізико-хімічне модифікування поверхневого шару.

Зазначимо також, що застосування вуглецевих матеріалів як носіїв для каталізаторів окиснення СО обмежено тим, що в надлишку кисню за відносно високих температур можливо вигорян-

ня вуглецю. При синтезі аміаку це неможливо, незважаючи на високі тиск і температуру, оскільки газова реакційна суміш не містить окисників (відносно до водню азот звичайно є окисником, але з вуглецем він за цих умов не реагує).

Вивчення бінарних сплавів на основі заліза в реакції синтезу аміаку показало необхідність стабілізації питомої поверхні отриманих каталізаторів, яка під час роботи об'ємних зразків значно зменшується, що призводить до зниження активності зразків. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми – це використання носіїв різної хімічної природи. Як носії використовували активовану вуглецеву волокнисту тканину (ВВТ) із питомою поверхнею 1400 м²/г та алюмогель із питомою поверхнею 410 м²/г [19–21]. Зразки готувались просочуванням носіїв нітратом заліза з подальшим відновленням азотоводневою сумішшю стехіометричного складу. Кількість нанесеного на носії заліза була 4 мас.%. Продуктивністю (С) була швидкість хімічної реакції, що віднесена до одиниці маси каталізатора, при фіксованому часі контакту газової суміші з каталізатором.

На залізі, нанесеному на алюмогель, спостерігається дві форми дисоціативно хемосорбованого азоту: β_1 і β_2 (рис. 9.14). На залізі, нанесеному на ВВТ, зафіксовано лише β_1 -форма азоту з енергією активації десорбції, що наближається до оптимальної (248 кДж/моль) (табл. 9.2).

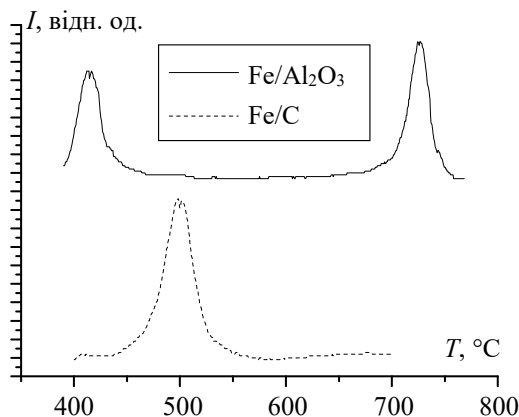


Рис. 9.14. ТД спектр N_2 із поверхні нанесеного заліза

Таблиця 9.2

Температури максимумів піків десорбції (T_m),
енергії активації десорбції (E_d) і продуктивність (C)
для нанесених залізних каталізаторів

Зразок	$C \cdot 10^5$, $z(\text{NH}_3)/(\text{хв} \cdot z_{\text{кат.}})$ при 550 °С	Форма азоту	T_m , °С	E_d , кДж/моль
Fe/C	17,6	β_1	595	248
Fe/Al ₂ O ₃	8,0	β_1	415	195
		β_2	727	285

Висока продуктивність заліза, нанесеного на вуглецеву тканину, забезпечується відносно великою кількістю відповідальної за каталітичний синтез аміаку β_1 -форми азоту з оптимальною енергією активацією десорбції

Таким чином, використання ВВТ як носія для вивчених бінарних металічних каталізаторів (Fe–Co, Co–Mo, Fe–Mo) [20–25] у реакції синтезу аміаку є перспективним.

Зразки готувалися просочуванням ВВТ відповідно розрахованими кількостями нітратів заліза й кобальту та парамолібдатом амонію. Загальна кількість активної компоненти, що наносилась, становила 10 %. Відновлення нанесених на ВВТ каталізаторів проводилось азотоводною сумішшю стехіометричного складу при ступінчатому підйомі температури від 350 до 550 °С. За активність каталізаторів було вибрано швидкість хімічної реакції, що віднесена до одиниці поверхні поділу метал – газ. Загальна поверхня зразків визначалась під час каталітичного експерименту за низькотемпературною адсорбцією азоту.

Після вимірювання активності зразки переносили у кварцову кювету в потоці азотоводною суміші та витримували в реакційній суміші при 400 °С протягом 1 год. ТД спектри знімалися при лінійному нагріві (33 К/с) із використанням мас-спектрометра МІ 1309 як реєстратора часточок, що десорбуються.

На рис. 9.15 наведені результати визначення каталітичної активності Fe–Co зразків при 450 °С. Невелике збільшення каталітичної активності спостерігається при концентрації кобальту 10–14 мас.%. На рис. 9.16 представлено ТД спектри азоту з поверхні Fe–Co каталізаторів, які нанесені на ВВТ. Отримані ре-

зультати відповідають даним, що були отримані для масивних Fe–Co зразків [15]. Симетричний характер піків у ТД спектрах вказує на хемосорбцію азоту в атомарній формі на поверхні нанесених Fe–Co зразків. Азот хемосорбується у двох формах: β_1 і β_2 . β_1 -форма відповідає азоту, який перебуває в рівновазі із синтезованим аміаком і воднем у газовій фазі. β_2 -Форма відповідає азоту, який розчинений у приповерхневому шарі каталізатора.

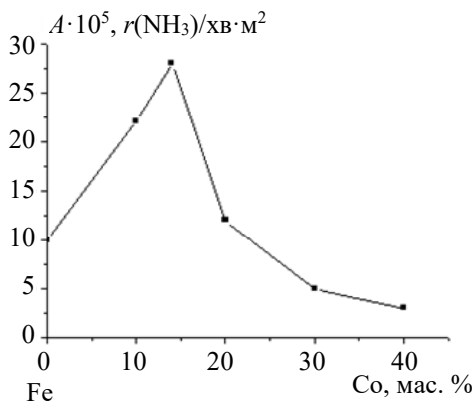


Рис. 9.15. Каталітична активність Fe–Co нанесених на ВВТ зразків при 450 °C

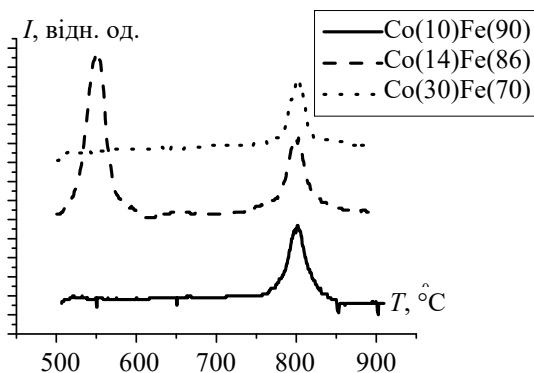


Рис. 9.16. ТД спектр N₂ із поверхні нанесених на ВВТ Fe–Co зразків

На рис. 9.17 представлені результати з активності Со–Мо нанесених на ВВТ каталізаторів. Значення наведених даних із каталітичної активності на порядок менша, ніж та, що спостерігалась для Fe–Со каталізаторів (рис. 9.15) і Fe–Мо (рис. 9.19). Для зразка складу 85 мас. % Мо і 15 мас.% Со був знятий ТД спектр азоту (рис. 9.18). Із наведених на ТД спектрі даних бачимо, що азот на поверхні цього зразка перебуває у двох міцно зв'язаних формах: β_2 і β_3 .

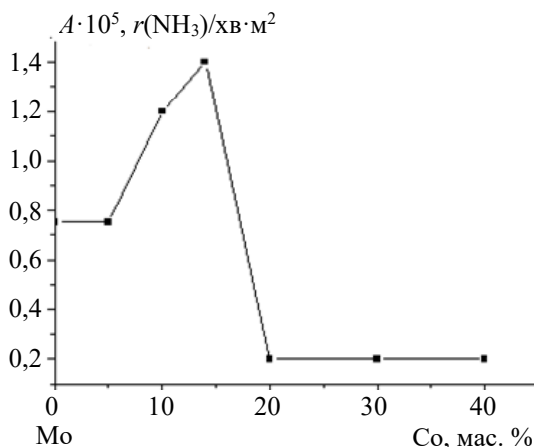


Рис. 9.17 .Каталітична активність Со–Мо нанесених на ВВТ зразків при 450 °С

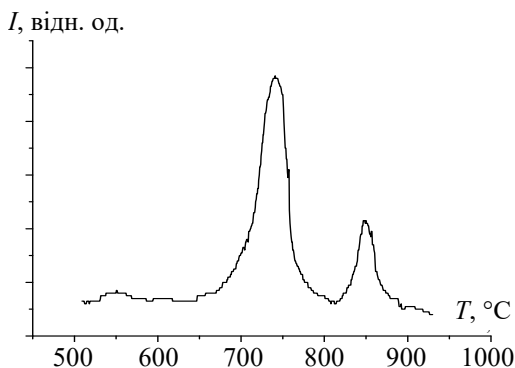


Рис. 9.18. ТД спектр N₂ із поверхні нанесеного на ВВТ зразка складу 15 мас% Со–85 мас.% Мо

На рис. 9.19 представлені дані з каталітичної активності для Fe–Mo нанесених на ВВТ каталізаторів. Залежність залишається аналогічною з масивними зразками з двома чітко вираженими максимумами при 40 і 70 мас % Мо.

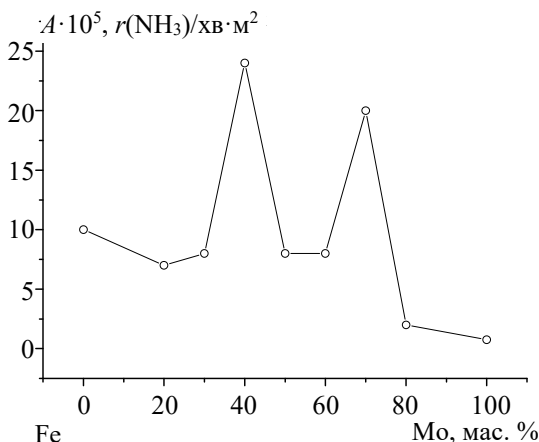


Рис. 9.19. Каталітична активність Fe–Mo нанесених на ВВТ зразків при 450 °C

Для цих зразків були зняті ТД спектри азоту (рис. 9.20). За ТД даними на поверхні Fe–Mo нанесених каталізаторів азот перебуває у трьох атомарних формах: β_1 , β_2 і β_3 . Якщо порівняти отримані спектри зі спектрами нанесеного залізного та Со–Мо каталізаторів, то β_1 -форму азоту можна віднести до азоту, хемосорбованого на залізі, а β_2 і β_3 – це форми азоту, що хемосорбуються на молібдені. Причому, на нашу думку, більш міцно зв'язана β_3 -форма відповідає азоту, що десорбується з Mo_2N . Висока активність двох Fe–Mo нанесених каталізаторів визначається наявністю на їхній поверхні атомарно хемосорбованого азоту β_1 -форми з оптимальними значеннями енергії активації десорбції (рис. 9.20).

За літературними даними [2] кобальт хемосорбує азот тільки в молекулярній слабо зв'язаній формі. Тому можна вважати, що β_2 -форма – це атомарно хемосорбований азот на поверхні молібдену, а β_3 – це азот, що десорбується з Mo_2N . Оскільки на поверхні азот хемосорбований лише в міцно зв'язаних формах, то й каталітична активність нанесених Со–Мо зразків зменшується на порядок порівняно з Fe–Со та Fe–Мо нанесеними каталізаторами.

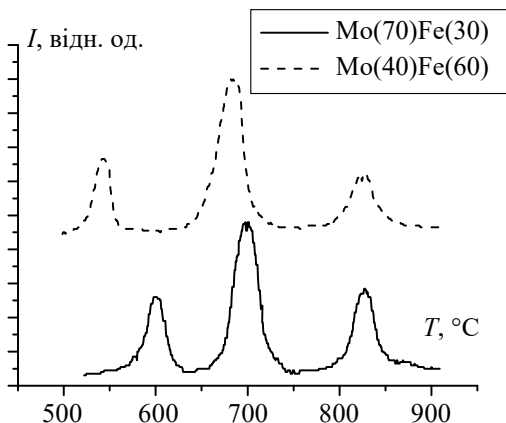


Рис. 9.20. ТД спектр N2 із поверхні нанесених на ВВТ Fe–Мо зразків

Таким чином, вивчення каталітичної активності та стану азоту на поверхні металічних зразків дає можливість зробити висновки про перспективність використання системи Fe–Co як активної маси для нанесених каталізаторів. Також є цікавим подальший пошук вуглецевих матеріалів для використання їх як носіїв для цієї системи.

При дослідженні каталітичної активності в реакції синтезу аміаку та вивченні стану поверхні нанесених на вуглецевий носій Fe–Co, Co–Mo та Fe–Mo сплавів показано, що високій каталітичній активності сприяє перебування на поверхні вивчених зразків дисоціативної форми хемосорбованого азоту з оптимальними значеннями енергії зв'язку.

9.2. Гетерогенно-каталітичне окиснення CO

9.2.1. Pd і Pd–Ag каталізатори

Реакції окиснення CO – це також поширена реакція гетерогенного каталізу, вивчення якої може наблизити розуміння природи активного центру. Монооксид вуглецю знешкоджується

шляхом окиснення його киснем до діоксиду вуглецю. Каталітичне окиснення СО є ефективним способом усунення шкідливих викидів в атмосферу. Крім того каталітичне окиснення СО є одним із важливих процесів екологічного каталізу, а також може широко використовуватись у промисловості для очищення газів від домішок СО [26, 27].

Окиснення СО є одним із достатньо вивчених процесів у гетерогенному каталізі та зручним для моделювання реакцій глибокого окиснення в газовій фазі з участю молекулярного кисню [26].

Окиснення СО є практично необоротною реакцією в широкому температурному інтервалі. Основний внесок у вільну енергію Гіббса реакції окиснення СО дає велике від'ємне значення ентальпії ($\Delta H^{\circ}_{298} = -282,8$ кДж/моль). Хоча реакція окиснення СО супроводжується зменшенням ентропії $\Delta S^{\circ} < 0$ і $(-T\Delta S^{\circ}) > 0$, велике від'ємне значення ΔH° робить $\Delta G^{\circ} < 0$.

Проблема передбачення оптимального складу каталізатора пов'язана з питанням про відносну роль "колективних" і локальних властивостей металу і сплаву. Для сплавів металів VIII і ІВ груп вказані властивості повинні привести до різних залежностей активності від складу. Якщо визначну роль в активності відіграють вакансії в d-зоні, тоді при заповненні d-зони ("колективні властивості") при 55–60 мол.% ІВ металу, активність повинна різко зменшуватись [26]. У роботі [28] основними вважаються локальні властивості і для передбачення оптимального складу сплаву Pd–Ag використана кластерна модель. Оптимальними кластерами в цій роботі вважаються кластери одноатомні за паладієм. Це пов'язано з тим, що на них неможлива багатоточкова адсорбція СО (оскільки СО не хемосорбується на сріблі), яка на індивідуальному Pd дає міцно зв'язані неактивні форми СО. Розрахунок за допомогою кластерної моделі показує, що оптимальна концентрація Pd у каталітично активному кластері дорівнює 0,10–0,13 % мас. Про правильність підходу до "локальних" властивостей як визначальних і про можливість використання кластерної моделі для передбачень говорить той факт, що в експерименті найбільшу активність виявили багаті на срібло сплави із вмістом Pd 5–15 %, даючи 100 % перетворення за кімнатної температури.

У Pd–Ag каталізаторах срібло не є пасивним компонентом, а необхідне для активації кисню [28]. Оскільки в одноатомному за

паладієм кластері срібло присутнє в надлишку й міцніше адсорбує кисень, то, найбільш імовірно, що кисень пов'язаний з одним із атомів срібла в безпосередній близькості від адсорбованого на паладії монооксиду вуглецю.

Для каталітичних досліджень були приготовлені порошки паладію, срібла та паладій-срібного каталізатору складу 10 % Pd + 90 % Ag. Питома поверхня зразків становила $\sim 15 \text{ м}^2/\text{г}$.

Каталітичну активність одержаних масивних металічних зразків досліджено в суміші 1 % CO + 10 % O₂. Як бачимо з рис. 9.21, паладій-срібний сплав (крива 1) виявив значно вищу активність, ніж індивідуальні паладієвий і срібний каталізатори (криві 2 і 3, відповідно): температура повного перетворення CO для Pd–Ag становила 54 °C, тоді як для Pd – 130 °C, а на Ag при 365 °C спостерігається ступінь перетворення лише 94 %.

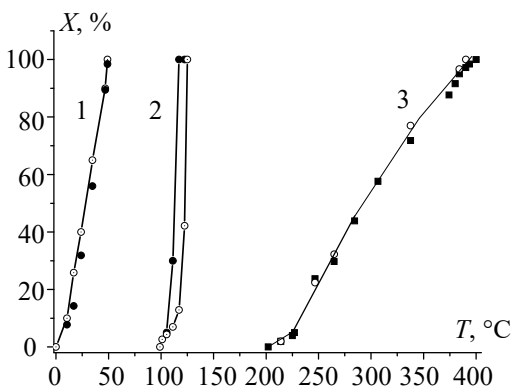


Рис. 9.21. Залежність ступеня перетворення CO від температури для масивних каталізаторів:
1 – Pd-Ag, 2 – Pd, 3 – Ag

За своїм характером температурна залежність активності масивного паладію відрізняється від таких для Ag і Pd–Ag. На ній спостерігаються два стаціонарні стани – низькоактивний і високоактивний, зі стрибкоподібними переходами між ними при певних критичних температурах і гістерезисом. Подібна поведінка описана раніше для нанесених паладієвих каталізаторів. Як показано в [29], ці явища значною мірою зумовлені перебігом реа-

кції окиснення CO на паладії в надлишку кисню за гетерогенно-гомогенним механізмом. На температурних залежностях ступеня перетворення CO для Pd–Ag і Ag відсутні гістерезиси.

Проведені нами ТД дослідження показали, що на чистому Pd існують три форми CO з температурами максимумів десорбції 240, 320 і 690 °C (молекулярні: двоточкова, триточкова, і дисоціативна форма, відповідно), E_d яких дорівнюють, відповідно: 145, 169 і 278 кДж/моль (рис. 9.22). На сплаві Pd–Ag знайдено лише одну молекулярна форма CO, що має температуру максимуму десорбції 70 °C ($E_d = 96$ кДж/моль) (лінійна форма) (рис. 9.23).

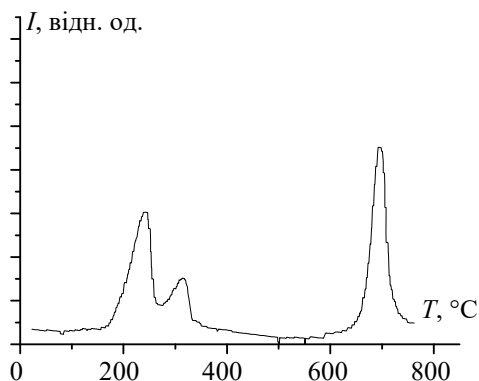


Рис. 9.22. ТД спектр CO з поверхні Pd каталізатора

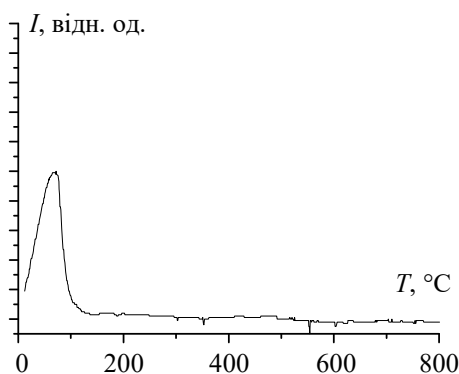


Рис. 9.23. ТД спектр CO з поверхні Pd–Ag каталізатора

У гетерогенно-каталітичних процесах реакційна здатність нанесених металів залежить від їхнього стану на поверхні. На нього впливають умови одержання, склад реакційного середовища, природа носія й самого металу. Метою цього дослідження було з'ясування впливу природи носія на каталітичну активність нанесеного паладію [30].

У ролі носіїв використовувалися речовини з різною природою хімічного зв'язку у твердому стані: металоподібна сполука $\text{TiN}_{0,65}$, оксиди: перехідного металу – TiO_2 і неперехідного металу – Al_2O_3 . Використано зразки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\text{TiN}_{0,65}$, що синтезовані в ІПМ НАНУ, та оксид титану (рутил) марки "ос. ч".

Питома поверхня носіїв визначалася за низькотемпературною адсорбцією аргону і становила: $\text{TiN}_{0,65}$ – $0,15 \text{ м}^2/\text{г}$, TiO_2 – $0,9 \text{ м}^2/\text{г}$, Al_2O_3 – $48 \text{ м}^2/\text{г}$.

Оскільки носій сам по собі може бути активним учасником каталітичного процесу, виник інтерес у дослідженні каталітичної активності носіїв, тому потрібно було вивчити залежності ступеня перетворення CO в CO_2 від температури при постійному складі робочої суміші. Одержані залежності наведені на рис. 9.24. Нітрид титану (крива 1) набагато активніший за оксид титану (крива 2) як за температурою початку каталітичної реакції (207°C для $\text{TiN}_{0,65}$ на відміну від 310°C для TiO_2), так і за ступенем перетворення в межах температур $310\text{--}420^\circ\text{C}$. Оксид алюмінію виявився неактивним у цій реакції аж до 500°C .

Для носіїв (без паладію) отримано такий порядок зміни активності



Саме таке розташування носіїв у цьому ряду можна пояснити з позицій, запропонованих раніше в роботі [31], згідно з якими ступінь металічності хімічного зв'язку у сполуці визначає рухливість електронів зв'язків $\text{Me}\text{--}\text{Me}$ та $\text{Me}\text{--}\text{X}$, а отже, потенційну можливість каталізатора компенсувати валентними електронами зв'язків надлишковий позитивний (у разі хемосорбції кисню) і негативний (при хемосорбції оксиду вуглецю) заряди на атомах металу, що й визначатиме каталітичну активність. Тоді як оксид алюмінію – типовий діелектрик, то TiO_2 має властивості напівпровіднику n -типу, а $\text{TiN}_{0,65}$ має металоподібний характер. Тому в

ряду Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{TiN}_{0,65}$ зростають металічність, хемосорбційна здатність стосовно CO , активація зв'язку $\text{C}-\text{O}$, а відтак і каталітична активність сполуки.

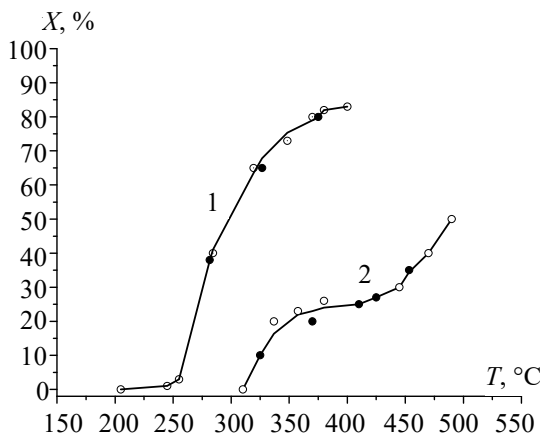


Рис. 9.24. Залежність ступеня перетворення CO в CO_2 (X) від температури для: 1 – $\text{TiN}_{0,65}$; 2 – TiO_2

В аналогічних умовах досліджували каталітичну активність паладієвих каталізаторів, нанесених на згадані носії в кількості 0,5 мас. %. Результати наведено на рис. 9.25. Температурні залежності ступеня перетворення CO для нанесених Pd каталізаторів мають вигляд, характерний для всіх паладієвих каталізаторів.

Із підвищенням температури ступінь перетворення спочатку плавно зростає. На цьому інтервалі температур спостерігається стаціонарний стан системи, який характеризується повторюваністю залежності в обох напрямках зміни температури. Із досягненням певної критичної температури швидкість реакції різко зростає і ступінь перетворення стрибком сягає 100 %. При зниженні температури ступінь перетворення також стрибкоподібно знижується, але цей "стрибок вниз" відбувається за нижчої температури. Таким чином, спостерігається гістерезис "проти годинникової стрілки" залежності від ступеня перетворення CO від температури з наявністю двох стаціонарних станів системи: низькоактивного і високоактивного й існуванням критичних переходів між ними. Порівнюючи рис. 9.24 і 9.25, бачимо, що порядок

зміни активностей нанесених каталізаторів є протилежним до ряду активностей носіїв:

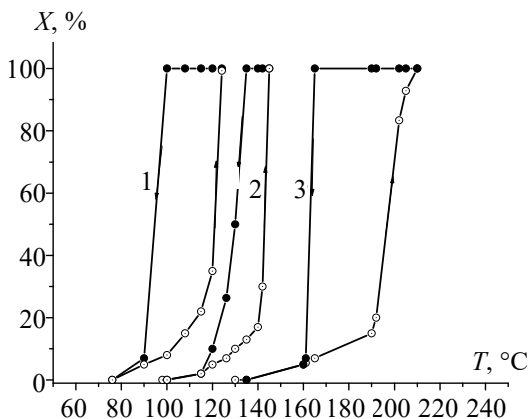


Рис. 9.25. Залежність ступеня перетворення CO в CO_2 (X) від температури для Pd , нанесеного на:
1 – Al_2O_3 , 2 – TiO_2 , 3 – $\text{TiN}_{0,65}$

Порівняння температурних залежностей для носіїв і нанесених каталізаторів показує, що останні значно відрізняються за своєю каталітичною активністю від носіїв. Тобто, практично весь CO_2 утворюється на паладії, а не на носіїві. Таким чином, роль носія зводиться до впливу на властивості паладію. Зі збільшенням металічного характеру зв'язків у ряду Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{TiN}_{0,65}$ збільшується перенесення електронної густини з паладію на носій. Зі зниженням електронної густини на d-рівні паладій міцніше хемосорбує CO , а збільшення частки міцно зв'язаного CO на Pd несприятливе для каталізу.

Додатково проведено експерименти зі змочування вищезгаданих носіїв (Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{TiN}_{0,65}$) паладієм показали, що на оксиді алюмінію Pd плавиться при 1550°C , тобто, практично без контактного плавлення. На оксиді та нітриді титану температура плавлення Pd складала 1500 і 1400°C , відповідно, тобто в ряду Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{TiN}_{0,65}$ зростає здатність до контактного плавлення Pd . Кут змочування у системі $\text{Pd}/\text{TiN}_{0,65}$ склав 84° , що набагато менше, ніж в оксидах (110 – 120°).

Таким чином, взаємодія паладію з металоподібною сполукою сильніша, ніж з оксидами. Інформацію про характер цієї взаємодії з погляду перенесення електронної густини було отримано для нанесених каталізаторів методом РФС. Згідно з одержаними даними, вміст паладію в поверхневому шарі для систем Pd/Al₂O₃, Pd/TiO₂, Pd/TiN_{0,65} складав 2,8; 5,6; 5,6 мол.%, відповідно. Для систем Pd/Al₂O₃ і Pd/TiO₂ енергія зв'язку 3d_{5/2}-електронів паладію дорівнює 335,0 еВ, що практично збігається з відповідним значенням для масивного паладію [172]. Проте для системи Pd/TiN_{0,65} це значення складає 335,5 еВ, тобто, спостерігається збільшення енергії зв'язку 3d_{5/2}-електронів на 0,5 еВ, що свідчить про перенесення електронної густини з паладію на металоподібний носій і, таким чином, підтверджує запропонований вище механізм впливу носія на адсорбційні й каталітичні властивості паладію.

Це пояснення підтверджується також даними термодесорбційних досліджень властивостей монооксиду вуглецю, що хемосорбується на представлених каталізаторах. Усі ТД спектри СО з поверхні цих зразків мали асиметричний вигляд, що свідчить про молекулярну десорбцію СО (рис. 9.26). Для зразка Pd/Al₂O₃ спостерігались дві молекулярні форми СО з E_d рівними 116 і 128 кДж/моль, для Pd/TiO₂ одна молекулярна форма СО з $E_d = 128$ кДж/моль і Pd/TiN_{0,65} теж одна молекулярна форма СО з $E_d = 148$ кДж/моль. Тобто при адсорбції СО на паладії, що нанесений на TiO₂, залишається більш міцна форма СО, а на TiN_{0,65} утворюється ще більш міцна форма СО, що не сприяє перебігу реакції окиснення СО відповідно до висловленого пояснення.

Більш детально були досліджені нанесені каталізатори на основі Al₂O₃ – класичного носія з розвиненою поверхнею [32–36].

На рис. 9.27 представлено дані термодесорбційних досліджень. Термодесорбційні (ТД) спектри монооксиду вуглецю показали, що на нанесених паладієвому та паладій-срібному каталізаторах міститься п'ять форм адсорбованого монооксиду вуглецю з температурами максимумів піків десорбції (T_m): 90 °С (α_1), 140 °С (α_2), 180 °С (α_3), 260 °С (α_4), 340 °С (α_5). Відповідні значення енергії активації десорбції (E_d) кДж/моль: 102(α_1), 116 (α_2), 128 (α_3), 151 (α_4), 175 (α_5).

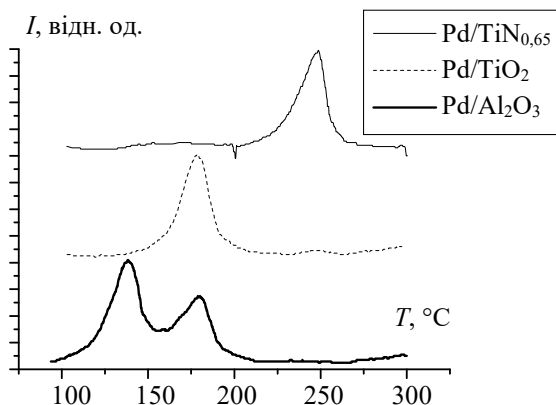


Рис. 9.26. ТД спектри СО з поверхні Pd, нанесеного на різні носії

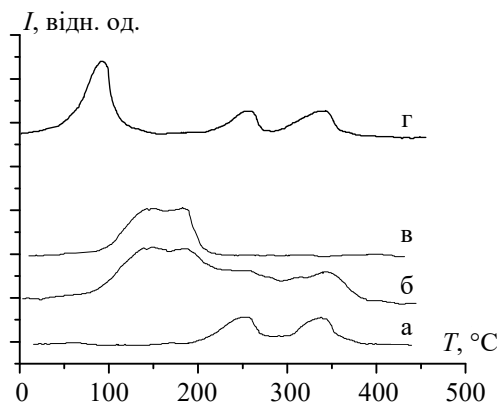


Рис. 9.27. Термодесорбційні спектри СО з поверхні зразків:
а – γ - Al_2O_3 ; б – Pd/γ - Al_2O_3 ; в – Pd/γ - Al_2O_3 – прогрітий до 400 °С;
г – $(\text{Pd-Ag})/\gamma$ - Al_2O_3

Виходячи з асиметричного характеру десорбційних кривих, можна зробити висновок, що монооксид вуглецю адсорбується в молекулярному вигляді. Із наведених даних випливає, що α_4 - і α_5 -форми є на всіх зразках і відповідають монооксиду вуглецю, що десорбується з оксиду алюмінію (рис. 9.27 а). Той факт, що α_4 - і α_5 -форми монооксиду вуглецю відсутні на поверхні паладію, що нанесений на оксид алюмінію, після його про-

грівання до 400 °С (рис. 9.27 в), також підтверджує припущення, що α_4 - і α_5 -форми монооксиду вуглецю адсорбовані на носії – оксиді алюмінію. α_2 - і α_3 -Форми спостерігаються тільки під час десорбції з поверхні паладію, що нанесений на оксид алюмінію (рис. 9.27 б). Низькотемпературна α_1 -форма знайдена тільки при десорбції з поверхні паладій-срібного каталізатора, що нанесений на оксид алюмінію (рис. 9.27 г). На нанесеному срібному каталізаторі крім α_4 - і α_5 -форм, що відповідають СО, що десорбується з поверхні оксиду алюмінію, інших форм хемосорбованого СО не було знайдено (рис. 9.27 а).

Дані ІЧ – спектроскопії показали існування на нанесених на оксид алюмінію паладієвого, паладій-срібного каталізаторів таких смуг поглинання: 2060, 1996, 1987, 1963, 1943 см^{-1} (рис. 9.28 а, б, в). На рис. 9.29 (криві 1–4) наведено залежності зміни інтенсивності смуг поглинання в різних середовищах і за різних температур. Смуги 1963 і 1943 см^{-1} можна віднести до монооксиду вуглецю, що адсорбований на оксиді алюмінію, (форми α_4 і α_5 за даними термодесорбційних спектрів монооксиду вуглецю з поверхні зразків). Зі зміною середовища або температури експерименту (рис. 9.28) інтенсивність цих смуг залишається постійною на всіх досліджених зразках.

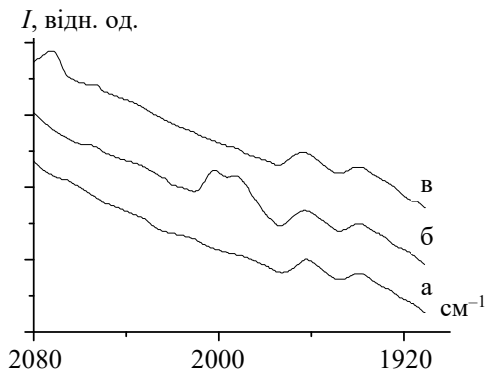


Рис. 9.28. ІЧ-спектри СО, що хемосорбований на поверхні:

а – $-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; б – $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; в – $(\text{Pd-Ag})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Смуги 1996 і 1987 см^{-1} знайдені тільки на паладії, що нанесений на оксид алюмінію (рис. 9.28).

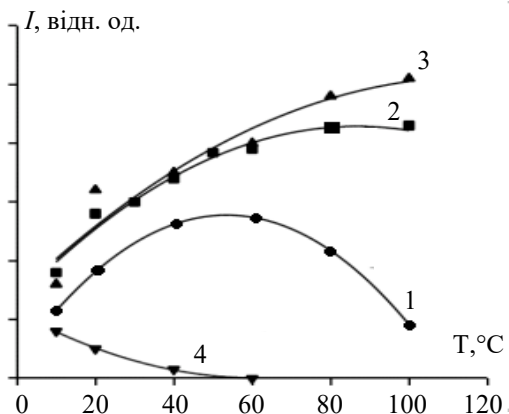


Рис. 9.29. Зміна інтенсивності смуг поглинання в ІЧ-спектрах від температури для Pd/ Al₂O₃:

крива 1 – смуга 1996 см⁻¹(stechіометрична суміші CO та O₂ і в надлишку O₂); крива 2 – смуга 1996 см⁻¹ (у надлишку CO);

крива 3 – смуга 1987 см⁻¹ (у будь-якій суміші);

крива 4 – смуга 2060 см⁻¹ для Pd-Ag/Al₂O₃
(у стехіометричній суміші CO та O₂ і в надлишку O₂)

Можна припустити, що вони відповідають монооксиду вуглецю, що адсорбований у двоточковій формі (за даними ТД – це α₂- і α₃-форми CO). На Pd інтенсивність смуги 1996 см⁻¹ збільшується з підвищенням температури до 60 °С, а потім зменшується у стехіометричній суміші, коли температура наближається до 100 °С (рис. 9.29, крива 1). У надлишку CO інтенсивність цієї смуги збільшується з підвищенням температури до 60 °С і залишається незмінною (рис. 9.29, крива 2). Інтенсивність смуги 1987 см⁻¹ у всіх середовищах збільшується з підвищенням температури (рис. 9.29, крива 3).

Смуга 2060 см⁻¹ знайдена тільки на (Pd-Ag)/Al₂O₃ каталізаторі (рис. 9.28 в). Можна припустити, що ця смуга відповідає CO, який адсорбований в одноточковій формі (за даними термодесорбційних спектрів це α₁-форма хемосорбованого монооксиду вуглецю). Із наведених даних на рис. 9.29 (крива 4) інтенсивність цієї смуги зменшується майже до нуля при 40 °С у стехіометричній суміші й у надлишку кисню, коли спостерігається повне перетво-

рення монооксиду вуглецю у діоксид вуглецю (рис. 9.29, крива 1). У надлишку монооксиду вуглецю та в атмосфері чистого монооксиду вуглецю інтенсивність цієї смуги не змінюється.

Монооксид вуглецю на металічному срібному каталізаторі, нанесеному на оксид алюмінію, взагалі хімічно не адсорбується [29].

Таким чином, на поверхні нанесених на оксид алюмінію паладієвого та паладій-срібного каталізаторів спостерігається три форми хемосорбованого монооксиду вуглецю.

На паладій-срібному каталізаторі виявлена слабо зв'язана форма монооксиду вуглецю, яка відповідає смузі 2060 см^{-1} за даними ІЧ – спектроскопії і α_1 -формі CO ($E_d = 102\text{ кДж/моль}$), за даними термодесорбції. Можна вважати, що це монооксид вуглецю, адсорбований на одноатомному центрі Pd в одноточковій формі. На паладієвому каталізаторі спостерігаються дві форми монооксиду вуглецю: менш міцно зв'язана форма CO відповідає смузі 1996 см^{-1} за даними ІЧ – спектроскопії та α_2 -форма монооксиду вуглецю ($E_d = 116\text{ кДж/моль}$) за даними термодесорбції; більш міцно зв'язана форма монооксиду вуглецю відповідає смузі 1987 см^{-1} за даними ІЧ – спектроскопії та α_3 -формі CO ($E_d = 128\text{ кДж/моль}$) за даними термодесорбції. Можна вважати, що це монооксид вуглецю, який адсорбується у двоточковій формі.

Таким чином, проведені дослідження показали, що:

- порядок зміни активності нанесених каталізаторів $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd/TiO}_2 > \text{Pd/TiN}_{0,65}$ є протилежним до ряду активності носіїв;
- взаємодія паладію з металоподібним носієм сильніша, ніж з оксидами, що призводить до більш міцної адсорбції CO на паладії і не сприяє високій активності каталізаторів;
- порівняння даних, що були отримані методами ІЧ-спектроскопії та термодесорбції показало, що на поверхні Pd, Pd–Ag, Ag каталізаторів, нанесених на Al_2O_3 , існує декілька форм хемосорбованого CO, причому α_1 -форма є найбільш сприятливою для каталітичного окиснення CO;
- також треба зазначити, що проведення дослідження методом ІЧ-спектроскопії у режимі *in situ* дає результати, ідентичні з більш простим методом термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом десорбованих частинок.

9.2.2. Оксидні каталізатори окиснення СО

9.2.2.1. Fe–Mn оксидна система

Оксиди марганцю відомі, як активні каталізатори окиснення СО. Оксид марганцю (IV) поводить себе, як активний компонент в оксидних каталізаторах, а оксид заліза (III) відіграє позитивну роль у будові високорозвиненої поверхні каталізаторів. Тому було проведено систематичні дослідження каталітичної активності та стану поверхні залізо-марганцевої оксидної системи в реакції окиснення СО в СО₂[37].

Зразки готувалися розчиненням суміші чистого заліза (ос. ч.) та оцтовокислого марганцю (х. ч.) в азотній кислоті (х. ч.), із подальшим випаровуванням і висушуванням протягом 36 год при 200 °С. Отримані зразки формувалися в реакційній суміші протягом 1 год при 200 °С. За каталітичну активність було вибрано температуру 100 %-го (t^{100}) перетворення СО в СО₂ (t^{100}).

Із даних про залежність температури 100 %-го ступеня перетворення СО (t^{100}) від складу каталізаторів (рис. 9.30) бачимо, що поступове додавання оксиду марганцю до оксиду заліза приводить до підвищення каталітичної активності. Зниження активності в межах 95 і 10 мас. % Fe обумовлено відносно малими значеннями питомої поверхні цих зразків.

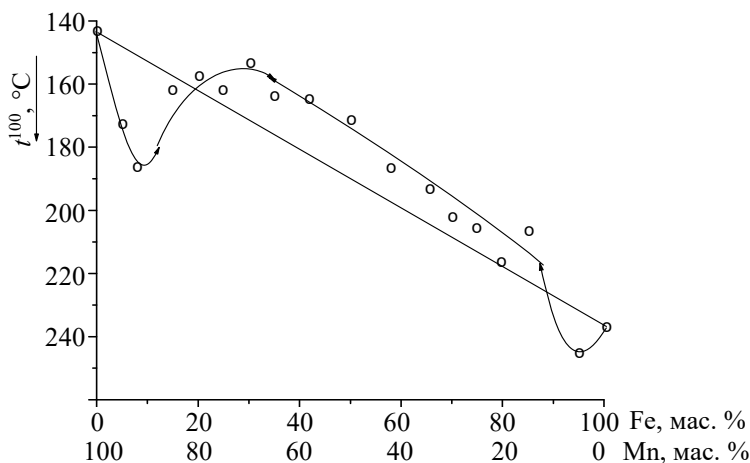
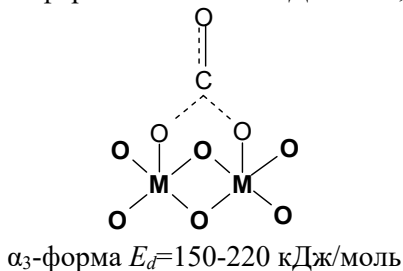
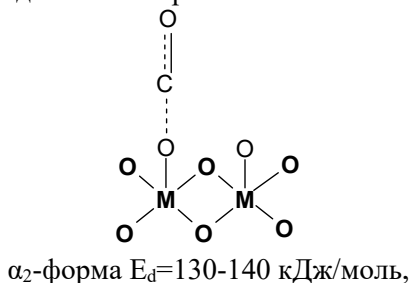


Рис. 9.30. Залежність t^{100} від складу оксидної Fe–Mn системи

Після проведення каталітичного експерименту зразки переносились у кварцову кювету, вакуумувалися, проводилася адсорбція CO при 100 °C і знімався термодесорбційний (ТД) спектр. Дослідження показали, що газ-адсорбат (CO) відсутній у ТД спектрах, реєструється лише CO₂, який утворюється при взаємодії CO з киснем каталізатора. Отримані α -піки на ТД спектрах – асиметричні, що свідчить про мономолекулярну десорбцію CO₂. За ТД даними можна виділити чотири форми сорбованого CO₂: α_1 -форма малої інтенсивності з енергією активації десорбції (E_d) до 100 кДж/моль відповідає фізично адсорбованому CO₂. Інші форми утворюються за рахунок взаємодії CO з поверхневими атомами кисню:



і рекомбінаційна β -форма $E_d > 220$ кДж/моль. Дані ТД спектрів наведено у табл. 9.3.

Порівнюючи дані табл. 9.3 і рис. 9.30 бачимо, що чим більш інтенсивна α_2 -форма відносно до α_3 -форми, тим більша каталітична активність зразків. Для каталізаторів із мінімальною активністю відсутня α_2 -форми (95 мас. % Fe) або її дуже мало відносно до α_3 -форми (10 мас. % Fe).

Таблиця 9.3

**Енергія активації десорбції (E_d) CO₂
з поверхні оксидних Fe–Mn зразків**

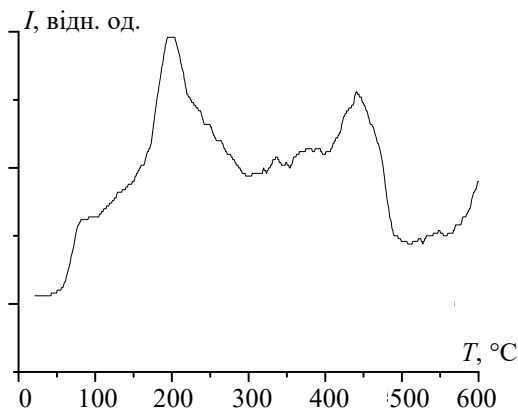
№	Зразок, мас. %		E_d , кДж/моль			
	Fe	Mn	α_1	α_2	α_3	β
1	100	0	100	—	150 , 170	—
2	95	5	100	—	150 , 175	230
3	90	10	100	—	150 , 190	240
4	80	20	100	—	150, 170, 200	240
5	70	30	100	140	150, 200	240
6	50	50	100	140	150, 190, 220	240
7	45	55	100	140	150, 200 , 210	—
8	35	65	100	140	200	—
9	30	70	100	130 , 140	190	—
10	20	80	100	140	190, 200	280
10	10	90	100	140	200	280
11	5	95	100	140	150, 190, 220	270
12	0	100	100	130	200	280

Жирним шрифтом у табл. 9.3 вказані більш інтенсивні піки для десорбованого CO₂.

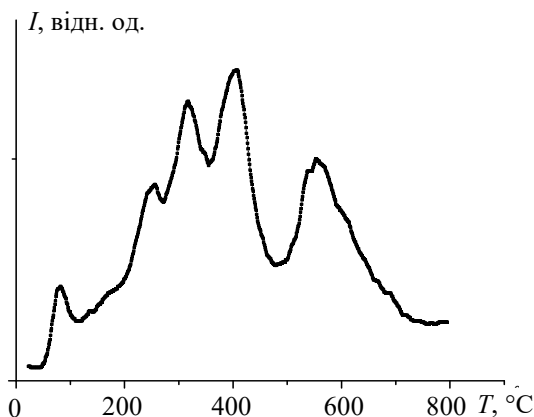
Із даних, що наведені на рис. 9.31 і рис. 9.32, бачимо, що активність каталізаторів визначається не лише положенням α_2 -форми, але і кількістю цієї форми відносно до α_3 -форми: чим інтенсивніша α_2 -форма, тим більша каталітична активність зразка. Якщо розглянути зразок із 100 мас.% Mn (рис. 9.31), то на ньому α_2 -форма більш інтенсивна відносно до α_3 -форми, унаслідок цього цей зразок має найбільшу каталітичну активність порівняно з іншими каталізаторами, його температура 100 %-го перетворення CO в CO₂ дорівнює 146 °C.

Для зразка 20 мас. % Fe–80 мас. % Mn (рис. 9.32) α_2 -форма має малу інтенсивність порівняно з α_3 -формою, унаслідок цього, спостерігаємо зниження каталітичної активності, температура 100 %-го ступеня перетворення дорівнює 158 °C.

Таким чином, згідно з ТД даних відхилення активності для оксидних залізо-марганцевих зразків від адитивності при малих кількостях заліза можна пояснити наявністю малої кількості α_2 -форми CO₂, чи її відсутністю. Для цих зразків більш інтенсивною є α_3 -форма.



**Рис. 9.31. ТД спектр CO_2
з поверхні оксидного зразка 100 мас. % Mn**



**Рис. 9.32. ТД спектр CO_2
з поверхні зразка 20 мас.% Fe–80 мас. % Mn**

На залежності ступеня перетворення CO в CO_2 від температури експерименту для всіх зразків за винятком зразка з 95 мас.% Fe спостерігався температурний гістерезис проти годинникової стрілки (рис. 9.33).

Наявність чи відсутність гістерезисів для Fe–Mn зразків (і, як буде показано нижче, і для інших оксидних каталізаторів) [40] виявилася тісно пов'язаною з характером адсорбції кисень-

водневих частинок. Методом ТД із мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок було встановлено таку закономірність. Термодесорбційні піки води мають симетричний характер. Це свідчить про те, що молекули води утворюються поблизу поверхні рекомбінаційним шляхом.

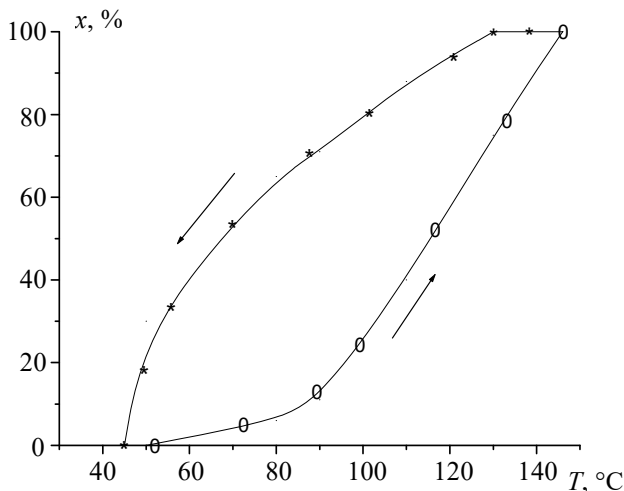


Рис. 9.33. Залежність ступеня перетворення CO в CO₂ від температури для зразка 30 мас. % Fe-70 мас. % Mn (1 – нагрівання, 2 – охолодження)

Можна чітко розрізнити дві β -форми: β_1 – вода, що утворюється при рекомбінації слабо зв'язаних із поверхнею фрагментів ($E_d < 150$ кДж/моль) і β_2 – із міцно зв'язаних ($E_d > 150$ кДж/моль). Відповідні дані наведені в табл. 9.4.

На ТД спектрах зразків, для яких був зафіксований гістерезис, були також знайдені асиметричні піки H_3O^+ ($m/e = 19$) і HO_2^+ ($m/e = 33$). Асиметричність піків H_3O^+ та HO_2^+ свідчить про десорбцію першого порядку, тобто з поверхні десорбуються зареєстровані частинки без рекомбінації (рис. 9.35).

Гістерезиси спостерігались *лише* за наявності *слабко зв'язаних* форм води та при *обов'язковій* реєстрації часточок H_3O^+ і HO_2^+ . Якщо на ТД спектрах спостерігається слабо зв'язана вода за відсутності часток H_3O^+ і HO_2^+ , то на залежності ступеня перетворення від

температури експерименту гістерезис відсутній. Зазначимо також, що гістерезиси спостерігались лише при дослідженнях у проточно-му реакторі, а в проточно-циркуляційному вони відсутні.

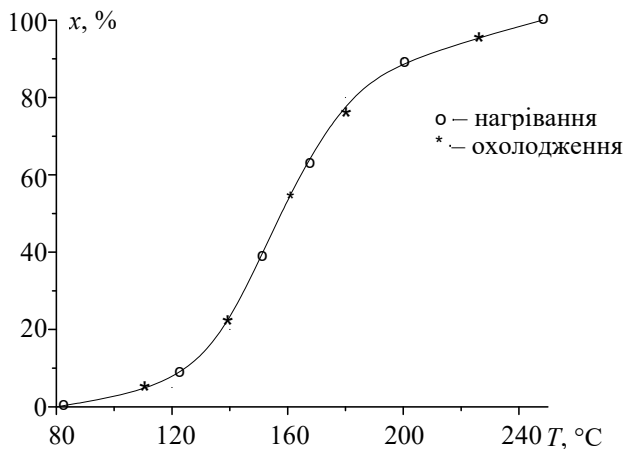


Рис. 9.34. Залежність ступеня перетворення CO в CO_2 від температури для зразка 95 мас.%Fe-5 мас. % Mn

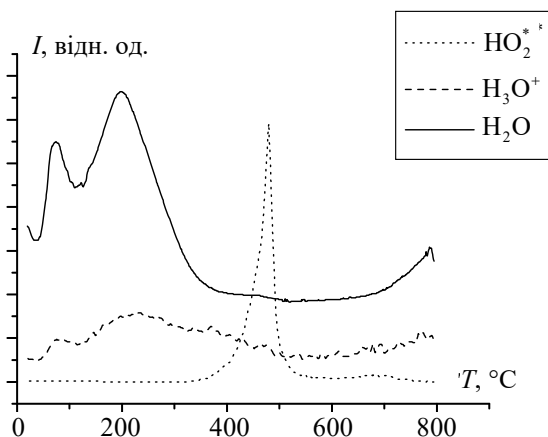


Рис. 9.35. ТД спектр для зразка 50 мас.%Fe-50 мас. % Mn

Таблиця 9.4

**E_d для двох форм десорбції води
та наявність температурного гістерезису**

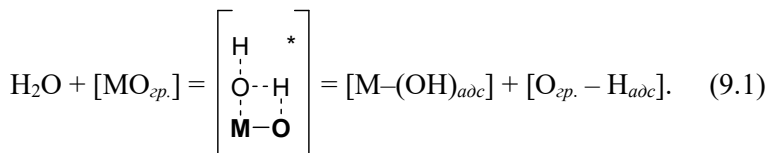
Склад зразків, мас. %		$t^{100}, ^\circ\text{C}$	$E_d^{\text{H}_2\text{O}}, \text{кДж/моль}$		Гістерезис
Fe	Mn		<145	>145	
100	0	236	100, 123	–	+
95	5	248	99, 118, 128	164, 172	–
90	10	226	102, 125	182	+
85	15	207	102	–	+
80	20	219	97, 131, 143	–	+
70	30	203	102, 122	–	+
57	43	188	102, 122, 133	162	+
50	50	171	97, 123, 141	179	+
45	55	192	95, 135	165	+
35	65	165	95, 123, 138	153, 187	+
30	70	154	97, 123	148	+
20	80	158	101, 134	184	+
10	90	186	100, 135	237	+
5	95	172	98, 137	182	+
0	100	146	99, 113	178	+

Примітка: Жирним шрифтом в табл. 3.1 вказано більш інтенсивні піки для десорбованого H_2O .

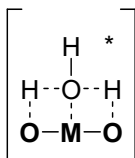
Однією з гіпотез, яка, на наш погляд, пояснює існування гістерезисів, є наявність на поверхні оксидних каталізаторів слабко зв'язаного водню, що обумовлює вихід в об'єм радикалів, які є ініціаторами ланцюгової реакції окиснення CO в газовій фазі [39, 40].

Вихідна газова суміш (2 % CO, 20 % O_2 і 78 % He) спеціально очищувалась від домішок води, але мас-спектрометричний аналіз реакційної суміші показав наявність слідів води.

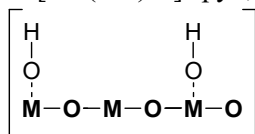
На поверхні оксидів експонуються атоми (іони) металу (M) і атоми (іони) кисню (O) (в оксидах природа зв'язку є проміжною поміж іонною та ковалентною, тому строго говорити про атоми чи іони не можна, у подальшому використовуватимемо термін "атоми"). Взаємодію каталізатора з домішками парів води, що є в газовій фазі, можна уявити так:



При термодесорбції вода у газовій фазі з'являється за реакцією, яка є зворотною до реакції (9.1.). У поверхневому комплексі $[\text{O}_{ep} - \text{H}_{adc}]$ водень не дуже міцно зв'язаний із поверхнею каталізатора його рекомбінація з $[\text{M}-(\text{OH})_{adc}]$ і безпосередньо приводить до появи піку води (β_1) із відносно низькою енергією активації десорбції. Про це свідчить той факт, що в ТД спектрах присутня невелика кількість часточок із масою 19, які не можуть бути чимось іншим, ніж H_3O^+ :



Утворення H_3O^+ звичайно відбувається за рахунок неподіленої пари електронів молекули води та вакантної орбіталі H^+ іона, тобто утворюється іон гідроксонію H_3O^+ , а водень у поверхневому комплексі $[\text{O}_{ep}-\text{H}_{adc}]$ повинен бути достатньо протонованим. Десорбція води з високою енергією активації десорбції (β_2) відбувається при рекомбінації $[\text{M}-(\text{OH})_{adc}]$ груп, що залишилися:



Це потребує розриву досить міцного ОН-зв'язку в адсорбованій ОН-групі й міграції атома водню до сусіднього комплексу $[\text{M}-(\text{OH})_{adc}]$.

Окиснення CO у CO_2 – сильно екзотермічна реакція. Оскільки каталітичний процес перебігає у проточному реакторі, то енергія, що виділяється, не встигає відводитися від поверхні каталізатора (при проведенні реакції у проточних умовах існує зовнішньо дифузійне гальмування) і виникає перегрівання поверхні. Це сприяє виходу в газове середовище радикалів, які є іні-

ціаторами ланцюгової реакції, оскільки утворення радикалів у газовій фазі з поверхневих груп звичайно є ендотермічним процесом. Зазначимо, що при окисненні CO на вивчених системах у проточно-циркуляційному реакторі гістерезис на температурній залежності оксидних зразків відсутній. Це можна пояснити тим, що у проточно-циркуляційному реакторі знімається зовнішнє дифузійне гальмування, що приводить до відсутності перегрівання поверхні, а це не дає можливості зародження ланцюгового процесу окиснення CO у газовій фазі. Згідно з гіпотезою, у роботах [41–45] перегрів поверхні є вирішальним і єдиним фактором утворення гістерезисів, але якщо б для цих оксидних зразків було суттєвим *лише перегрів* поверхні, то всі б зразки, у всіх вивчених нами системах, мали б гістерезиси. Однак у Fe–Mn, Fe–Cu і Fe–Co–Cu оксидних системах є зразки, у яких на температурних залежностях відсутній гістерезис (усі зразки вивчалися в однакових умовах). Таким чином, перегрів поверхні є корисним додатковим фактором, що сприяє виникненню гістерезисів, але не єдиним і вирішальним.

Утворення радикалів і перебіг окиснення CO за ланцюговим механізмом у газовій фазі можна уявити таким чином. Кисень газової фази взаємодіє з поверхнею каталізатора з утворенням молекулярно зв'язаного кисню $[O_2]$ за реакцією

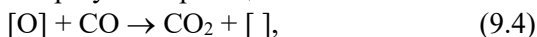


Логічно припустити, що взаємодія кисню з поверхнею проходить у місцях експонування поверхневих атомів перехідного металу $[M]$. Молекулярний $[O_2]$ може перетворюватися в атомарний $[O]$ при взаємодії з CO



(чи самостійно: $[O_2] + [] \rightarrow 2[O]$).

Каталітичний цикл завершується реакцією



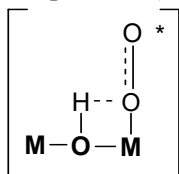
(якщо враховувати, що вихідна поверхня каталізатора практично повністю вкрита хемосорбованим киснем, то цикл треба починати з цієї стадії, із неї ж можна починати, якщо допустити відновлення кисню кристалічної ґратки монооксидом вуглецю).

Можливість виходу радикалів у об'єм із твердої поверхні відмічалось у роботах [180–182] причому це було пов'язано з десорбції-

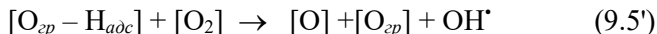
єю в газову фазу $\text{HO}_2^\bullet$ радикала (на мас-спектрах спостерігається $\text{HO}_2^{+\bullet}$). Цей радикал спостерігався нами на ТД спектрах для тих зразків, для яких знайдено гістерезис. Утворення цього радикала можливо при взаємодії слабо зв'язаного водню з молекулярно адсорбованим киснем за схемою (9.5):



(при цій взаємодії відбувається енергетична компенсація – розрив зв'язку OH у поверхневому комплексі $[\text{O}_{ep} - \text{H}_{adc}]$ компенсує утворення OH зв'язку в $\text{HO}_2^\bullet$ радикалі):

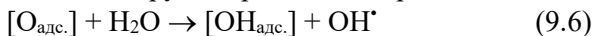


Зазначимо, що взаємодія слабо зв'язаного водню $[\text{O}_{ep} - \text{H}_{adc}]$ із $[\text{O}_2]$ може також генерувати вихід в об'єм газової фази радикалів $\text{OH}^\bullet$:

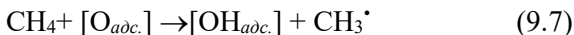


(у стадії (9.5') відбувається утворення міцно зв'язаних із поверхнею атомів кисню, що компенсує енергетичні затрати на вихід $\text{OH}^\bullet$ радикала в об'єм).

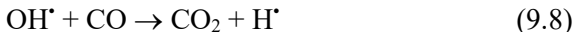
Зазначимо, що якщо поверхня вкрита майже повністю атомарно-хемосорбованим киснем (атоми M закриті), то її взаємодія з парами води може також генерувати радикали за реакцією:



Подібний механізм розглядався в роботі О. В. Крилова [50] при взаємодії метану з поверхневим киснем як стадія, що ініціює гетерогенно-гомогенний механізм в окиснювальній гідрогенізації метану:

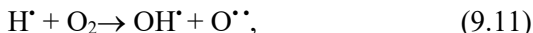


Далі реакція може перебігати в газовій фазі

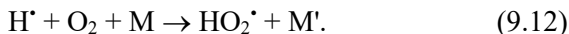


Стадія (9.8) перебігає відносно легко та її перебіг не викликає сумнівів.

Стадія (9.9) звичайно розглядається як стадія розгалуження ланцюга



або як тримолекулярний процес з утворенням малоактивного радикала $\text{HO}_2^\bullet$



Перебіг стадії (9.11) можливий при температурах від 600–700 °С і вище, при температурах каталізу (100–200 °С) це мало ймовірно та, відповідно, у газовій фазі *не перебігає розгалужений ланцюговий* процес. У той же час можливий перебіг реакції окиснення СО в об'ємі як *нерозгалуженого ланцюгового* процесу. Треба звернути увагу на різницю між процесами (9.9) і (9.12). При тримолекулярному зіткненні (9.12) утворюється малоактивний радикал $\text{HO}_2^\bullet$, і перебіг стадії (9.10) ускладнений, у той же час радикал $\text{HO}_2^\bullet$, що утворюється на стадії (9.9), має надлишок енергії та є збудженою частинкою – HO_2^* , і тоді він відносно легко вступає в реакцію (9.10). Участь збуджених частинок у продовженні та розгалуженні ланцюгових процесів неодноразово відмічалась у літературі, наприклад, при реакції водню із фтором [46].

У роботі [44] при вивченні окиснення водню показано, що якщо третьою частинкою (М) у реакції (9.12) є кисень, то можливо утворення достатньо стійкої частинки $\text{HO}_4^\bullet$. Навпаки, із відновником (H_2) високоенергетичний $\text{HO}_2^\bullet$ радикал достатньо легко взаємодіє за реакцією:



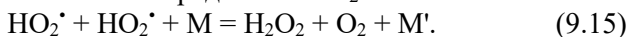
У нашому випадку аналогом процесу (9.13) (відновлення $\text{HO}_2^\bullet$ воднем) є реакція відновлення цього радикалу монооксидом вуглецю (9.10).

У роботах [46–48] відзначалась участь малоактивного радикала $\text{HO}_2^\bullet$ у подовженні ланцюга за такою реакцією:



Комбінація реакцій (9.14) і (9.8) призводить якраз до реакції (9.10). Варто, однак, зазначити, що крім реакції (9.10) при взаємодії $\text{H}^\bullet$ і $\text{HO}_2^\bullet$ паралельно може утворюватися H_2O_2 або сукупність H_2 та O_2 .

Обрив ланцюга, за умовою перебігу реакції при достатньо високому тиску (атмосферному), повинен відбуватися в об'ємі за взаємодії найменш активних радикалів $\text{HO}_2^\bullet$



Вироджене розгалуження ланцюга за реакцією $\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{OH}^\bullet$ малоймовірно знову ж таки через відносно низькі температури перебігу реакції.

Гетерогенно-гомогенний механізм дає, так би мовити, додаткові можливості для перебігу реакції окиснення СО паралельно з суто гетерогенно-каталітичним процесом, за різними оцінками внесок гетерогенно-гомогенного механізму в загальний синтез продуктів може сягати 30 % і вище [49].

Таким чином, дві гіпотези пояснення температурного гістерезису: локальне перегрівання та перебіг реакції за гетерогенно-гомогенним механізмом можна об'єднати в одну, оскільки вихід радикалів в об'єм полегшується за локальних перегрівань каталізатора. Справедливість запропонованого пояснення підкріплюється отриманими нами даними з термодесорбції.

9.2.2.2. *Fe–Co оксидна система*

Систематичне вивчення залізо-кобальтової оксидної системи пов'язано з відомою високою активністю оксидів кобальту в реакції окиснення СО. Оксид заліза (III) відіграє структуруючу роль у цій системі. Каталізатори готувались розчиненням відповідних металів у чистій азотній кислоті з подальшим випаровуванням і висушуванням при 200 °С протягом 36 год [40].

На залежностях ступеня перетворення СО в CO_2 від температури для всіх зразків оксидної Fe–Co системи спостерігається гістерезис. На ТД спектрах для всіх зразків цієї серії спостерігались також піки β_1 -форми води зі слабко зв'язаних із поверхнею фрагментів і реєструвались частинки H_3O^+ і $\text{HO}_2^\bullet$, що дає можливість реакції окиснення СО перебігати за гетерогенно-гомогенним механізмом.

Дані про всі вивчені зразки наведені на рис. 9.36, де показано залежність температури 100 %-го ступеня перетворення СО в CO_2 (t_m^{100}) від складу каталізаторів. Додавання кобальту

різко підвищує каталітичну активність залізо-кобальтових оксидних каталізаторів. Найактивнішим зразком є зразок складу: Fe – 85 мас. %, Co – 15 мас. %.

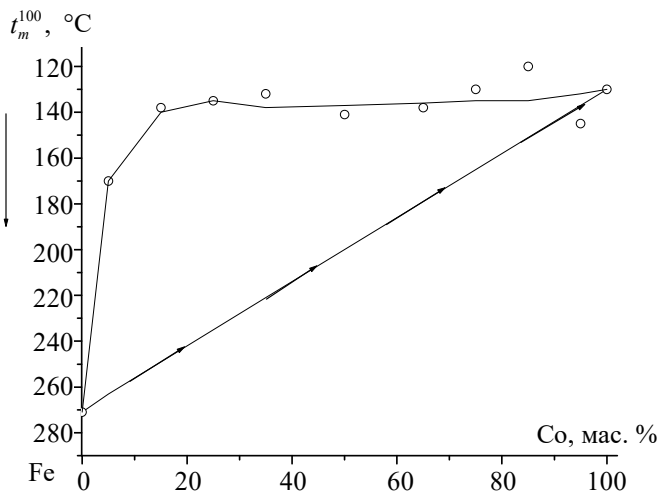


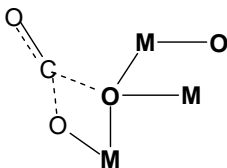
Рис. 9.36. Залежність температури 100 %-го перетворення CO в CO₂ від складу оксидних Fe–Co каталізаторів

Після проведення каталітичного експерименту зразки вакуувувалися та проводилась адсорбція CO при 100 °C протягом 1 год. Після повільного охолодження знімалися ТДС CO₂. Отримані після проведення каталітичного експерименту термо-десорбційні дані показали, що в ТД спектрах відсутній газ-адсорбат CO, а реєструється лише CO₂.

Оскільки після адсорбції CO монооксид вуглецю в ТД спектрах не спостерігається, то логічно припустити, що CO адсорбується на поверхневих атомах кисню оксидів з утворенням досить стійких інтермедіатів. За енергією активації десорбції з поверхні Fe–Co оксидних каталізаторів десорбуються чотири форми CO₂ (значення енергії активації десорбції менші за ті, що спостерігалися для Fe–Mn оксидної системи):

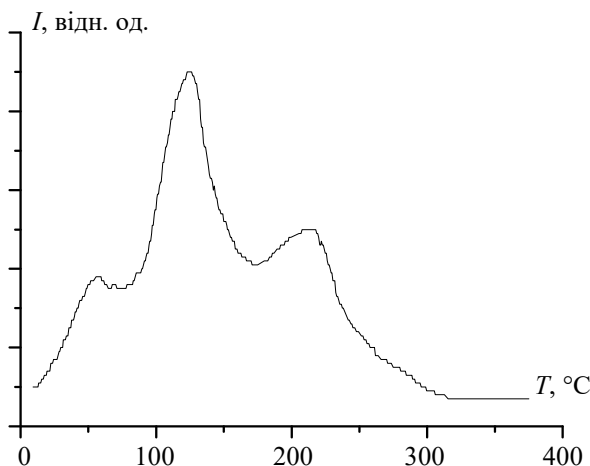
α₁-форма, E_d до 100 кДж/моль (T_m до 90 °C),

α₂-форма, E_d = 100–120 кДж/моль (T_m = 90–151 °C),



α_3 -форма, $E_d = 121\text{--}220$ кДж/моль ($T_m = 152\text{--}140$ °C),

α_4 -форма, $E_d > 230$ кДж/моль ($T_m > 142$ °C).



**Рис. 9.37. ТД спектр CO_2 з поверхні зразка
складу 15 мас. % Fe–85 мас. % Co**

На рис. 9.37 представлений типовий ТДС CO_2 для оксидної залізо-кобальтової системи. Асиметричність піків свідчить, що CO_2 десорбується з поверхні в молекулярному вигляді та CO_2 в газовій фазі утворюється з поверхневого інтермедіату, а не внаслідок рекомбінації часточок під час десорбції, наприклад, хемосорбованого атома кисню та хемосорбованого СО.

У табл. 9.5 наведено дані про енергію активації десорбції (E_d) CO_2 для всіх оксидних Fe–Co зразків.

α_2 -Форма спостерігається майже на всіх зразках. α_4 -Форма присутня на ТД спектрах тільки разом з α_2 і α_3 -формами та у зразках, збагачених кобальтом. Наявність α_2 -форми з $E_d = 111\text{--}116$ кДж/моль

з більшою інтенсивністю, ніж інші форми CO₂, характерно для найбільш активних зразків, тобто ця форма не міцно зв'язаного хемосорбованого СО найбільш сприятлива для каталізу.

Таблиця 9.5

**Значення енергії активації десорбції CO₂
з поверхні оксидних Fe–Co каталізаторів**

Склад зразків, мас.%		t_m^{100} , °C	E_d , кДж/моль			
Fe	Co		α_1	α_2	α_3	α_4
100	0	272	100	—	151, 165	—
95	5	167	87	128	150	—
86	14	135	88	114	—	—
75	25	132	88	116,128	—	—
65	35	126	87	111,123	—	—
50	50	142	97	120,128	—	—
35	65	136	93	116,124	—	—
25	75	126	90	111,128	—	—
15	85	120	90	111,140	—	—
5	95	146	90	129	—	298
—	100	130	105	124,148	—	265;305

9.2.2.3. Fe–Cu оксидна система

Оксид міді (II) один із найактивніших каталізаторів реакції окиснення СО серед оксидів. Відносно до оксидів міді оксид заліза (III) відіграє структуруючу роль. Fe–Cu зразки готувалися розчиненням суміші чистого заліза та міді (ос. ч.) в азотній кислоті (х. ч) із подальшим випаровуванням і висушуванням протягом 36 год при 200 °C [50]. Зразки також додатково формувалися в реакційній суміші. За каталітичну активність була температура 100 %-го перетворення СО в CO₂ (t^{100}).

Для чистих оксидів заліза, міді та для зразків із великим вмістом заліза спостерігається гістерезис на залежностях ступеня перетворення СО в CO₂ від температури експерименту.

Для зразків із малим вмістом заліза (від 5 до 35 мас. % Fe) на залежностях ступеня перетворення СО в CO₂ від температури експерименту гістерезис відсутній.

Наявність чи відсутність гістерезисів для Fe–Cu зразків (аналогічна тим, як було показано вище для систем Fe–Mn і Fe–Co) виявилася тісно пов'язаною з характером адсорбції кисень-водневих частинок. За ТД даними десорбційні піки води мають симетричний характер, тобто десорбція є рекомбінаційною. Можна чітко розрізнити дві β -форми: β_1 – вода, що утворюється при рекомбінації слабо зв'язаних із поверхнею фрагментів ($E_d < 145$ кДж/моль) і β_2 – з міцно зв'язаних ($E_d > 150$ кДж/моль). Відповідні дані наведено у табл. 9.6. Також для всіх зразків, де спостерігався гістерезис, знайдені асиметричні піки H_3O^+ ($m/e=19$) і HO_2^+ ($m/e=33$). Для зразків із вмістом заліза від 5 до 35 мас. % Fe, у яких гістерезис відсутній, цих мас не зафіксовано.

Характерний ТД спектр води зразків, для яких гістерезиси не зафіксовані, представлений на рис. 9.38.

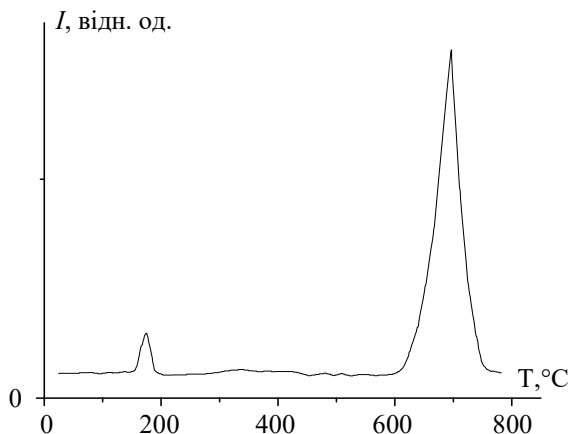


Рис. 9.38. ТД спектр води для зразка 5 мас. % Fe – 85мас. % Cu

Дані ТД наведено в табл. 9.6. Для цієї системи підтверджується встановлена вище закономірність про зв'язок між наявністю гістерезисів і β_1 -піків води з малою E_d , і, відповідно, перебігом окиснення СО за гетерогенно-гомогенним механізмом.

При вивченні каталітичної активності окисної Fe–Cu системи було встановлено різке відхилення від адитивності (рис. 9.39).

Таблиця 9.6

Температура 100%-го перетворення CO в CO₂,
енергії активації десорбції (E_d) для двох форм води
та наявність гістерезисів для зразків оксидної Fe-Cu системи

Склад зразків, мас. %		t^{100} , (°C)	E_d , кДж/моль		Гістерезис
Fe	Cu		<145	>145	
100	0	272	100,124	150	+
85	15	163	86, 108 ,131	—	+
75	25	165	88 ,120,137	—	+
35	65	165	94,125	241,267	—
15	85	134	131	276	—
5	95	150	122	273	—
0	100	192	100, 114 ,128,143	—	+

Примітка: жирним шрифтом указані більш інтенсивні піки для десорбованої води.

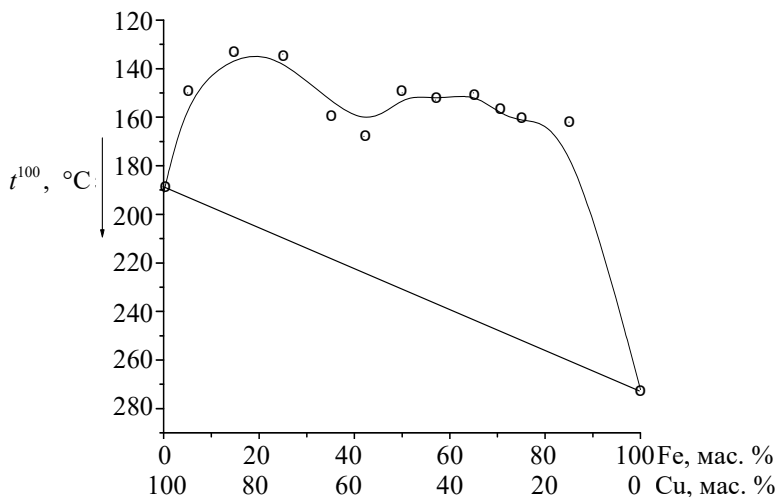


Рис. 9.39. Залежність температури 100-го перетворення CO в CO₂ від складу оксидної залізо-мідної системи

Із цієї залежності бачимо, що всі залізо-мідні оксидні зразки мають більшу каталітичну активність, ніж чисті оксиди. Це явище синергізму насамперед може обумовлюватися різною природою провідності контактуючих оксидів, а саме, оксид міді

є напівпровідником *p*-типу, а оксид заліза є напівпровідником *n*-типу. Логічно припустити, що в місцях контакту напівпровідників різного типу виникають сприятливі умови для швидкого перебігу реакції окиснення CO.

Після проведення каталітичного експерименту зразки переносились у кварцову кювету, проводилась адсорбція CO при 100 °С протягом 1 год і знімався ТД спектр. Під час адсорбції молекула CO з'єднується з атомами кисню, які містяться на поверхні оксидних каталізаторів, тому при десорбції на ТД спектрах спостерігаємо виділення молекул CO₂. Усі піки десорбції діоксиду вуглецю мають асиметричний вигляд, що свідчить про молекулярну десорбцію CO₂ з поверхні Fe-Cu оксидних зразків. Характерні ТД спектри CO₂ для всіх зразків Fe-Cu оксидної системи представлені на рис. 9.40–9.42.

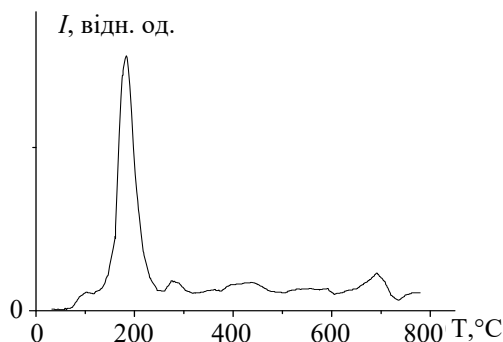


Рис. 9.40. ТД спектр CO₂ для зразка 15 мас. % Fe – 85 мас. % Cu

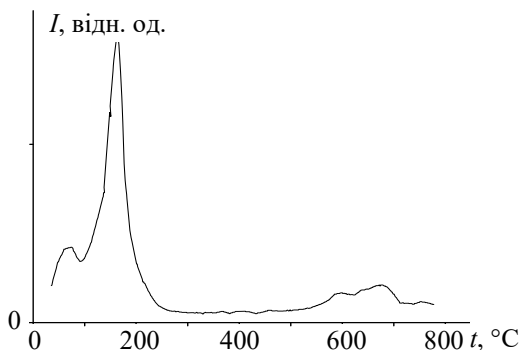


Рис. 9.41. ТД спектр CO₂ для зразка 75 мас. % Fe – 25 мас. % Cu

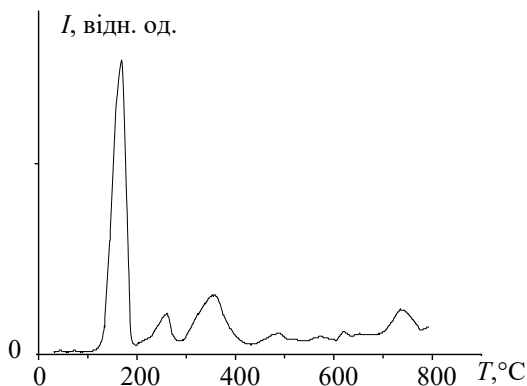


Рис. 9.42. ТД спектр CO_2 для зразка 5 мас. % Fe – 95 мас. % Cu

Для всіх зразків Fe-Cu оксидної системи також спостерігались всі чотири α -форми CO_2 :

α_1 -форма, E_d = до 105 кДж/моль,

α_2 -форма, E_d = 108–148 кДж/моль, (T_m в межах 110–250 °C)

α_3 -форма, E_d = 150–222 кДж/моль, (T_m – 250–500 °C)

α_4 -форма, E_d > 237 кДж/моль, (T_m > 500 °C).

Як бачимо з наведених на рис. 9.43 і 9.44 даних, для оксиду міді спостерігається α_4 -форма CO_2 при високих температурах із набагато більшою інтенсивністю, ніж α_3 -форма CO_2 . Для оксиду заліза спостерігаються лише інтенсивні піки α_3 -форми CO_2 з меншими значеннями енергії активації десорбції. Усі зразки Fe-Cu оксидної системи мають більш інтенсивні піки α_2 -форми CO_2 , тобто додавання заліза до міді в Fe-Cu оксидній системі приводить не лише до збільшення питомої поверхні (прояв структуруючих властивостей заліза), але й до утворення на поверхні активних центрів, які можуть хемосорбувати CO_2 у α_2 -формі з меншими значеннями E_d (прояв хімічного фактора).

Значення енергії активації десорбції (E_d) CO_2 з поверхні оксидної залізо-мідної системи наведено в табл. 9.7.

Із даних, наведених на рис. 9.45, бачимо, що для найактивнішого зразка (15 мас. % Fe – 85 мас. % Cu) діоксид вуглецю й молекулярний кисень десорбується майже з однаковою енергією десорбції (E_d = 134 кДж/моль). Причому кисню десорбується

значно більше, ніж діоксиду вуглецю. Це свідчить про те, що на поверхні зразка утворюються активні центри, на яких адсорбується кисень, а потім адсорбується молекула CO з подальшою десорбцією у вигляді CO_2 .

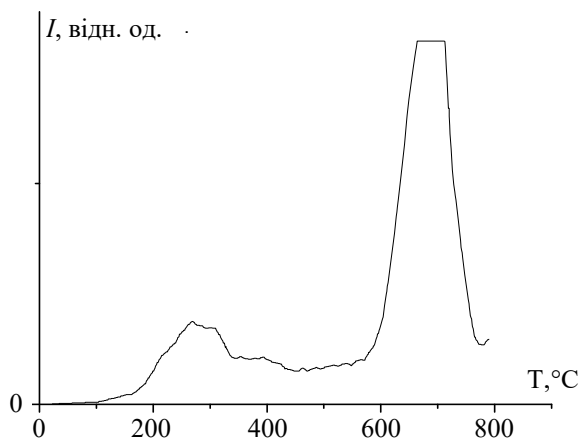


Рис. 9.43. ТД спектр CO_2 для зразка 100 мас. % Cu

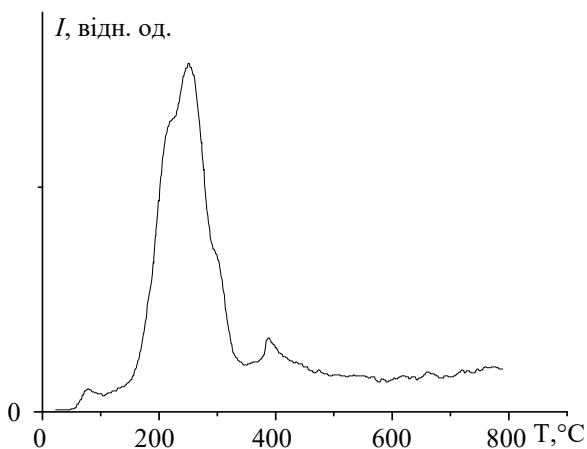


Рис. 9.44. ТД спектр CO_2 для зразка 100 мас.%Fe

Таблиця 9.7

Каталітична активність каталізаторів та енергія активації десорбції (E_d) CO₂ з поверхні Fe-Cu оксидних зразків

Склад зразків, мас.%		$t^{100}, ^\circ\text{C}$	E_d , кДж/моль			
Fe	Cu		α_1	α_2	α_3	α_4
100	0	272	100	—	150,170	—
85	15	160	—	128,142	—	—
75	25	164	96	123	—	275
65	35	150	105	128,140	—	—
57	43	154	102	127	—	—
42	58	168	—	119,130	—	—
35	65	162	96	127	—	—
15	85	134	105	134	153,196	281
5	95	150	—	123	151,181	298
0	100	192	—	128	150,160	237,266,269

Примітка: Жирним шрифтом вказані більш інтенсивні піки десорбції CO₂.

Із поверхні менш активного зразка (75 мас. % Fe – 25 мас. % Cu) (рис. 9.46) O₂ та CO₂ десорбуються з різною енергією, а це, у свою чергу, призводить до зниження каталітичної активності.

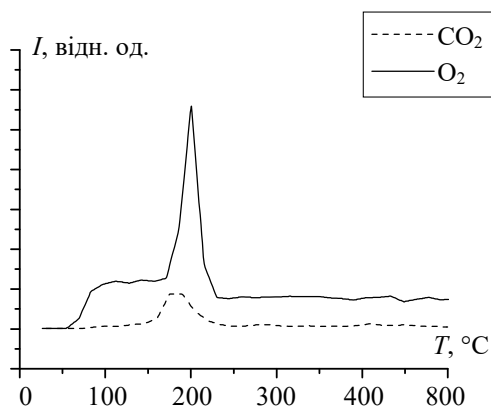


Рис. 9.45. ТД спектр CO₂, O₂ для зразків: 15 мас.%Fe-85 мас. % Cu

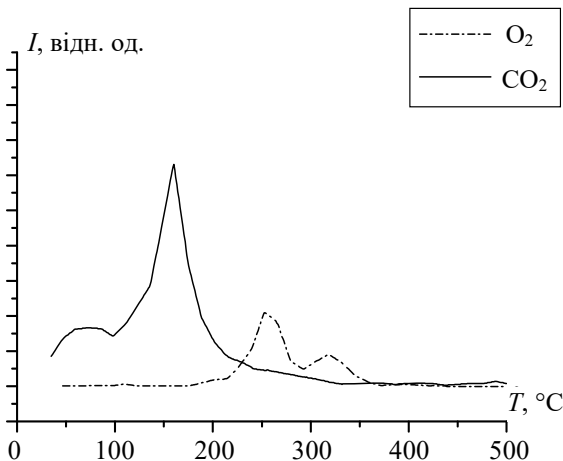
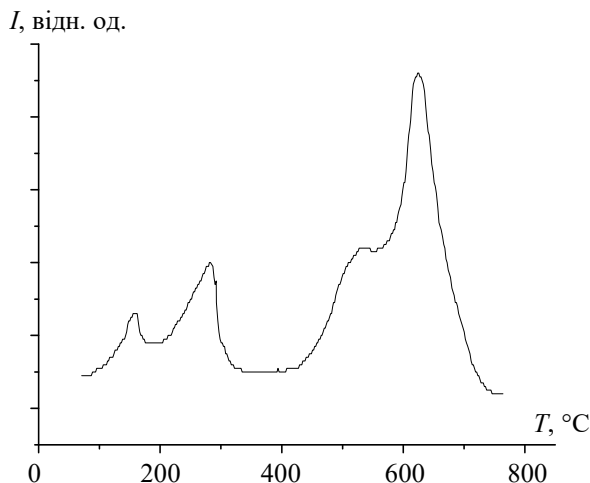


Рис. 9.46. ТД спектр CO₂, O₂ для зразка 75 мас. % Fe–25 мас. % Cu

9.2.2.4. Cu–Co оксидна система

Оксиди міді та кобальту найактивніші індивідуальні оксиди в реакції окиснення СО. Цікаво було дослідити активність Cu–Co оксидних каталізаторів у всьому діапазоні концентрацій [51]. Мідно-кобальтові оксидні каталізатори готувались розчиненням відповідних металів в азотній кислоті з подальшим випаровуванням і висушуванням при 200 °С із подальшим формуванням у реакційному середовищі. За каталітичну активність було вибрано температуру 100 %-го ступеня перетворення СО в СО₂.

Після каталітичного експерименту зразки вакуумувалися та проводилась адсорбція СО при 100 °С протягом 1 год. Після повільного охолодження знімалися ТД спектри СО₂. При адсорбції на поверхні оксидних каталізаторів, монооксид вуглецю зв'язується з киснем, тому на ТД спектрах спостерігається лише СО₂. На рис. 9.47 представлений типовий ТД спектр СО₂ для оксидної мідно-кобальтової системи. Асиметричність піків свідчить, що СО₂ десорбується з поверхні в молекулярному вигляді.



**Рис. 9.47. ТД спектр CO₂ з поверхні оксидного зразка
65 мас. % Cu – 35 мас. % Co**

Таблиця 9.8

**Каталітична активність (t^{100}) та енергія активації
десорбції (E_d) для зразків Co–Cu оксидної системи**

Склад зразків, мас. %		t^{100} , °C	E_d , кДж/моль			
Cu	Co		α_1	α_2	α_3	α_4
100	0	192	—	128	150,160	237; 266; 269
95	5	120	—	121	155	250
85	15	150	—	128	—	281
75	25	148	—	136	—	269
65	35	138	—	119	155,220	265
50	50	137	90	130	148	289
35	65	145	—	124	—	240
25	75	135	102	123	—	240
15	85	143	102	126	—	278
5	95	128	102	126	—	230
—	100	130	105	124	148	265; 305

У табл. 9.8 наведено дані енергії активації десорбції (E_d) для всіх оксидних Cu–Co зразків. За температурами максимумів піків CO₂ можна виділити 4 форми CO₂:

α_1 -форма, E_d до 105 кДж/моль,
 α_2 -форма, $E_d = 108\text{--}148$ кДж/моль, (T_m у межах 110–250 °С),
 α_3 -форма, $E_d = 150\text{--}222$ кДж/моль, ($T_m = 250\text{--}500$ °С),
 α_4 -форма, $E_d > 237$ кДж/моль, ($T_m > 500$ °С).

Як бачимо з наведених у табл. 9.8 даних, у зразках, що мають температуру 100 %-го ступеня перетворення СО в СО₂ меншу за 150 °С, присутня α_2 -форма СО₂. Зразок складу 5 мас.% Со – 95 мас. % Си має інтенсивний пік α_2 -форми СО₂ з найменшим значенням енергії активації десорбції (121 кДж/моль), і цієї форми більше, ніж інших α -форм СО₂. Тобто, як було показано для попередніх двокомпонентних систем, наявність α_2 -форми СО₂ сприяє підвищенню активності каталізаторів.

9.2.2.5. Cu–Co–Fe оксидна система

Вивчення оксидних двокомпонентних Fe–Co, Co–Cu, Cu–Fe систем показало перспективність дослідження Cu–Co–Fe оксидної системи в реакції окиснення СО. Тому було систематично досліджено каталітичну активність, адсорбційні властивості поверхні і фазовий склад оксидної Cu–Co–Fe системи. У роботі [52, 53] зазначалася висока активність двокомпонентного оксидного Cu–Co каталізатора з вмістом Cu = 95,00 мас. %; Co = 5,00 мас. % у реакції окиснення СО. Було показано, що максимальна активність спостерігається в ділянці, що багата на мідь. Додавання великої кількості Fe до Co чи Cu приводить до зменшення каталітичної активності. В оксидних системах оксиди заліза є структуруючим фактором [54]. Тому концентрація Fe змінювалась від 0 до 15,00 мас. %.

Зразки оксидної Fe–Co–Cu системи готувалися розчиненням заданих кількостей металів у азотній кислоті, випаровуванням, висушуванням і формуванням у реакційній суміші.

Були синтезовані такі серії зразків: у першій серії співвідношення Co:Cu = 5:95, у другій серії співвідношення Co:Cu = 95:5; а в третій – Co:Cu = 50:50. У цих трьох серіях співвідношення між кобальтом і міддю зберігали сталим, а концентрацію заліза змінювали в межах 1–15 мас.%. За каталітичну активність була температура 100 %-го перетворення СО в СО₂ (t^{100}).

Таблиця 9.9

Склад оксидних Fe-Co-Cu систем

№ зразка	Склад, мас.%		
	Cu	Co	Fe
I серія			
1	94.05	4.95	1.00
2	93.81	4.94	1.25
3	90.25	4.75	5.00
4	85.50	4.50	10.00
5	80.75	4.25	15.00
II серія			
6	4.90	93.10	2.00
7	4.75	90.25	5.00
8	4.47	85.00	10.53
9	4.25	80.75	15.00
10	4.00	76.00	20.00
III серія			
11	47.50	47.50	5.00
12	45.00	45.00	10.00
13	40.00	40.00	20.00
14	33.33	33.33	33.33
IV серія			
15	92.00	3.00	5.00
16	85.00	10.00	5.00
17	80.00	15.00	5.00
18	75.00	20.00	5.00
V серія			
19	90.25	4.75	5.00
20	90.25	4.75	5.00

I серія (співвідношення Cu:Co = 95:5)

Для зразків № 1, 3, 5 серії I (співвідношення Co:Cu = 5:95) на залежностях ступеня перетворення CO в CO₂ від температури не спостерігається гістерезис, а для зразків № 2, 4 гістерезис зафіксовано. Для цієї системи також підтверджується встановлена вище закономірність про зв'язок між наявністю гістерезисів і β₁-піків води, з малою E_d, частинок H₃O⁺ і NO₂[•] і, відповідно, перебігом окиснення CO за гетерогенно-гомогенним механізмом. На рис. 9.48 і 9.49 наведено відповідні спектри.

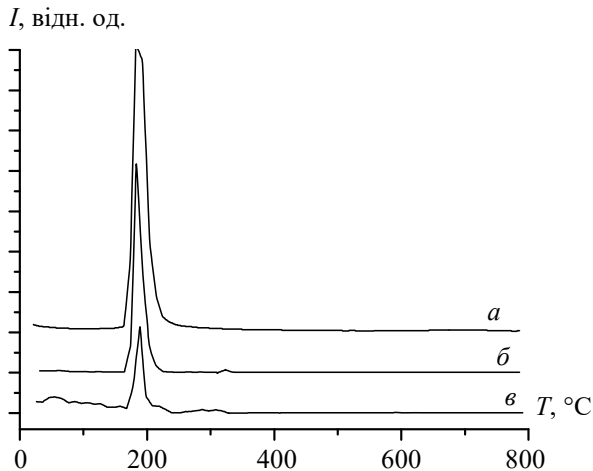


Рис. 9.48. ТД спектр H_2O (*a*), H_3O^+ (*б*) і $\text{HO}_2^\bullet$ (*в*) для зразка № 1 ($\text{Fe} = 1,00$ мас.%, $\text{Co} = 4,95$ мас.%, $\text{Cu} = 94,05$ мас. %)

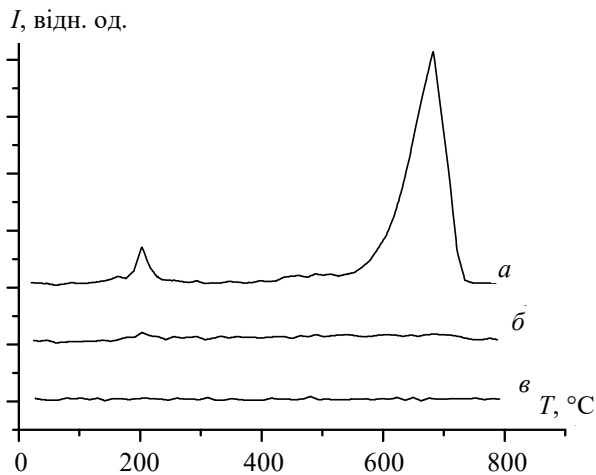


Рис. 9.49. ТД спектр H_2O (*a*), H_3O^+ (*б*) і $\text{HO}_2^\bullet$ (*в*) для зразка № 4 ($\text{Fe} = 10,00$ мас.%, $\text{Co} = 4.50$ мас.%, $\text{Cu} = 85.50$ мас.%)

Як бачимо з наведених даних із поверхні зразка № 1 (рис. 9.48), на якому присутній температурний гістерезис, реєструються H_2O

(β_1 -форма), H_3O^+ і $\text{HO}_2^\bullet$. Із поверхні зразка № 4, для якого відсутній температурний гістерезис, реєструються лише інтенсивна β_2 -форма H_2O та β_1 -форма H_2O малої інтенсивності (рис. 9.49).

У табл. 9.10 наведено температури 100 %-го перетворення CO в CO_2 для зразків І серії (співвідношення $\text{Co}:\text{Cu} = 5:95$).

Як бачимо з даних, наведених у табл. 9.10, найактивнішим серед каталізаторів цієї серії виявився зразок № 3 із вмістом $\text{Fe} = 5,00$ мас. %, $\text{Cu} = 90,25$ мас. %, $\text{Co} = 4,75$ мас. %. Температура 100 %-го перетворення CO в CO_2 для цього зразка дорівнює 102°C . Варто зазначити, що для інших каталізаторів цієї серії температури 100 %-го перетворення CO в CO_2 теж є невисокими порівняно з двокомпонентними $\text{Co}-\text{Cu}$ каталізаторами. Для порівняння в табл. 9.10 внесений двокомпонентний каталізатор із співвідношенням $\text{Co}:\text{Cu} = 5:95$.

За даними рентгенофазового аналізу зразок № 3 ($\text{Fe} = 5,00$ мас.%, $\text{Cu} = 90,25$ мас. %, $\text{Co} = 4,75$ мас.%) містить 85 % $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (параметри ґратки: $a = 0.55941$, $b = 0.69195$, $c = 0.60871$ нм, $\gamma = 94,117^\circ$) і 15 % CuO ($a = 0.46850$, $b = 0.51320$, $c = 0.34230$ нм, $\gamma = 99,520^\circ$). Усі інші зразки І серії (співвідношення $\text{Co}:\text{Cu} = 5:95$) також складаються з цих фаз. Кількість фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ проходить через максимум, який спостерігається у зразку № 3 (табл. 9.11).

Таблиця 9.10

**Температури 100 %-го перетворення CO в CO_2
на каталізаторах І серії (співвідношення $\text{Co}:\text{Cu} = 5:95$)**

№ п/п	Склад зразків, мас. %		$t^{100}, ^\circ\text{C}$
	$\text{Cu}:\text{Co}$	Fe	
	95:5	0,00	120
1	95:5	1,00	121
2	95:5	1,25	116
3	95:5	5,00	102
4	95:5	10,00	116
5	95:5	15,00	121

Таблиця 9.11

Дані рентгенофазового аналізу зразків І серії
(співвідношення Cu:Co = 95:5)

№ п/п	Склад зразків, мас. %		Cu ₂ (OH) ₃ NO ₃ , мас. %	CuO, мас. %
	Cu:Co	Fe		
	95:5	–	78	22
1	95:5	1,00	40	60
2	95:5	1,25	50	50
3	95:5	5,00	85	15
4	95:5	10,00	70	30
5	95:5	15,00	50	50

ТД спектри CO₂ для зразків І серії наведено на рис. 9.50.

Отримані після проведення каталітичного експерименту термодесорбційні дані показали, що в ТД спектрах відсутній газ-адсорбат CO, а реєструється лише CO₂. Для зразків оксидної Fe–Co–Cu системи теж було знайдено чотири форми адсорбованого CO₂:

α₁-форма, E_d до 105 кДж/моль;

α₂-форма, E_d = 108–148 кДж/моль, (T_m у межах 110–250 °С);

α₃-форма, E_d = 150–222 кДж/моль, (T_m – 250–500 °С);

α₄-форма, E_d > 237 кДж/моль, (T_m > 500 °С).

Можна вважати, що α₂-форма утворюється при взаємодії CO з відносно слабо зв'язаним із поверхнею оксиду надстехіометричним хемосорбованим атомом кисню (одноточкова адсорбція). α₃-форма відповідає більш міцно зв'язаній карбонатній структурі [11] (двоточкова адсорбція), яка утворюється при взаємодії CO з хемосорбованим і сусіднім атомами кисню ґратки. α₄-Форма проявляється на ТД спектрах разом з α₂- та α₃-формами при високих температурах і, на нашу думку, не бере участі в каталітичному процесі. Можливо, ця форма хемосорбованого CO₂ утворюється при взаємодії CO з киснем ґратки з утворенням відносно більш міцного карбоксилатного комплексу (атом С координований до кисню ґратки й до атома металу ґратки).

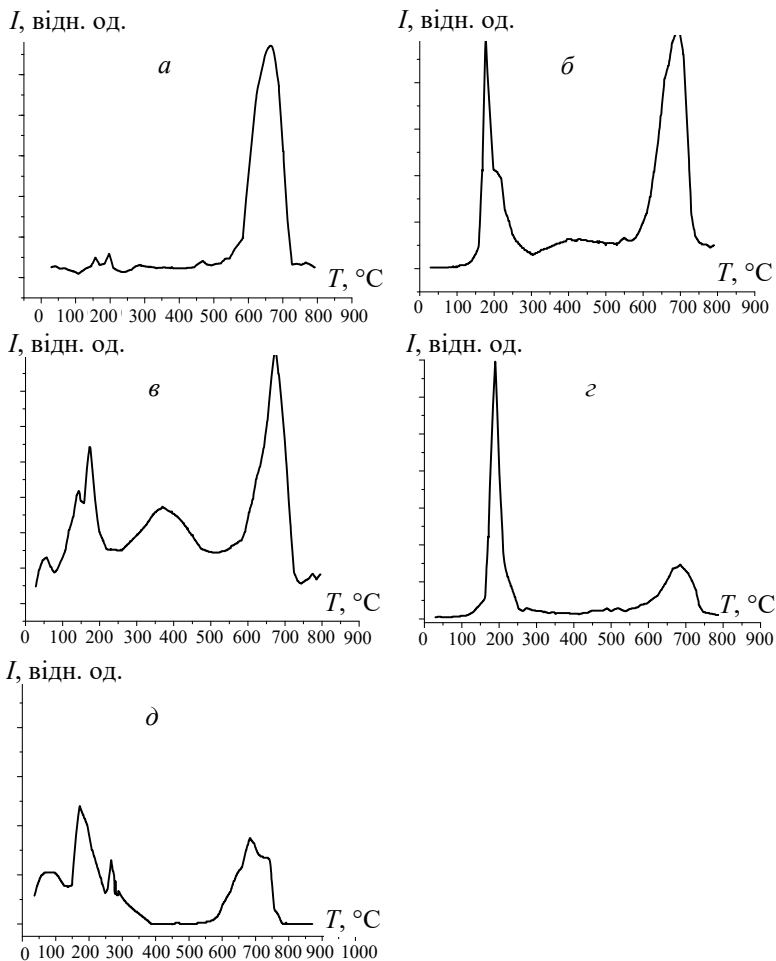


Рис. 9.50. ТДС CO_2 для зразків І серії:

- а) Fe = 1,00 мас.%, Co = 4,95 мас.%, Cu = 94,05 мас.%;
- б) Fe = 1,25 мас.%, Co = 4,94 мас.%, Cu = 93,38 мас.%;
- в) Fe = 5,00 мас.%, Co = 4,75 мас.%, Cu = 90,25 мас.%;
- г) Fe = 10,00 мас.%, Co = 4,50 мас.%, Cu = 85,50 мас.%;
- д) Fe = 15,00 мас.%, Co = 4,25 мас.%, Cu = 80,25 мас.%

Таблиця 9.12

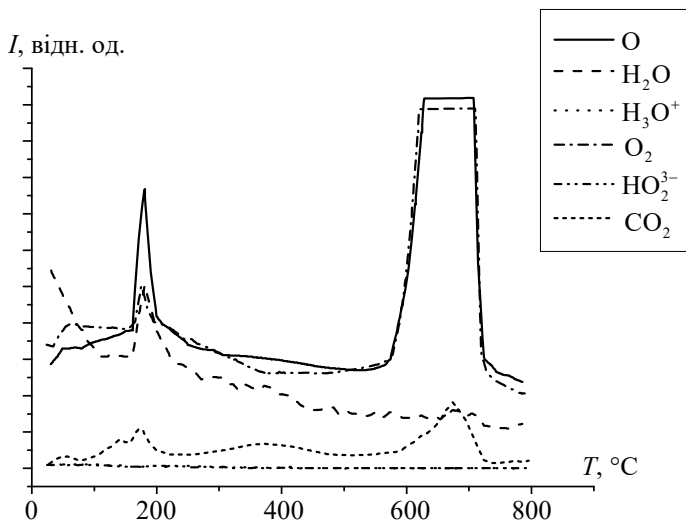
**Значення енергії активації десорбції CO₂
з поверхні катализаторів I серії (співвідношення Co:Cu = 5:95)**

№ п/п	Склад зразків, мас.%		E _d , кДж/моль			
	Cu:Co	Fe	α ₁	α ₂	α ₃	α ₄
1	95:5	1,00	98	122, 134	210	265
2		1,25	—	128, 140	—	281
3		5,00	90	116, 126	185	265
4		10,00	—	130	—	278
5		15,00	98	130	153	275, 290

У табл. 9.12 наведено значення енергій активації десорбції CO₂ з поверхні катализаторів I серії.

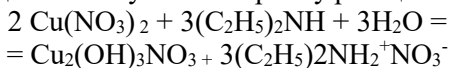
Варто зазначити, що для зразка № 3 на повному термодесорбційному спектрі спостерігається одночасне знаходження термодесорбційних піків CO₂, H₂O, O₂ і атомарного кисню в районі 170 °С з однаковим значенням енергії активації десорбції. Це є досить важливим моментом для каталізу і спостерігається лише для зразка № 3.

На рис. 9.52 наведено повні ТД спектри для зразків № 1, 2, 4 і 5. З ТД спектрів бачимо, що жоден із наведених зразків не повторює зразок № 3 (рис. 9.51). Для зразків № 1, № 2, № 4 (рис. 9.52 (а, б, в)) на ТД спектрах спостерігається багато води, тому про походження атомарного кисню однозначно судити не можна. Температури максимумів піків десорбції зсунуті в бік високих температур (200 °С) і активності зразків менші (t^{100} дорівнюють відповідно 121, 116 і 116 °С). Для зразка № 5 (рис. 9.52, г) на ТД спектрі не спостерігається одночасного знаходження піків CO₂, H₂O, O₂ і атомарного О в межах однієї температури. Пік CO₂ зсунутий у бік низьких температур, а пік H₂O – у бік високих температур. Активність зразка зменшується до 121 °С. Для зразка № 1 (рис. 9.52, а) ТД пік молекулярного кисню не розташований на одній лінії з піками CO₂, H₂O і атомарного О, зсунутий у бік низьких температур.



**Рис. 9.51. Термодесорбційний спектр зразка № 3
(Fe = 5,00 мас.%, Cu = 90,25 мас. %, Co = 4,75 мас.%)**

Природним є інтерес до каталітичних властивостей зразка, який містив би лише фазу $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Такий зразок було синтезовано за методикою. До 100 мл 0.1 М водного розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при помірному перемішуванні додавали еквівалентну кількість (150 мл) 0.1 М розчину діетиламіну. Після перебігу реакції:



випав блакитний осад, який після декантації та фільтрування висушували при 120 °C протягом 2 год. Рентгенофазовий аналіз підтвердив існування 100 % фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ у приготовленому зразку.

При проведенні каталітичного експерименту зразок не виявив каталітичної активності в межах температур, за яких трикомпонентні Co–Cu–Fe оксиди активні ($t^{100}=102\text{--}121$ °C). Температура 100 %-го перетворення для чистого $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ сягає 270 °C. При зниженні температури зразок залишався активним до температури 170 °C. Надалі зразок себе поведив як той, який містить лише фазу CuO.

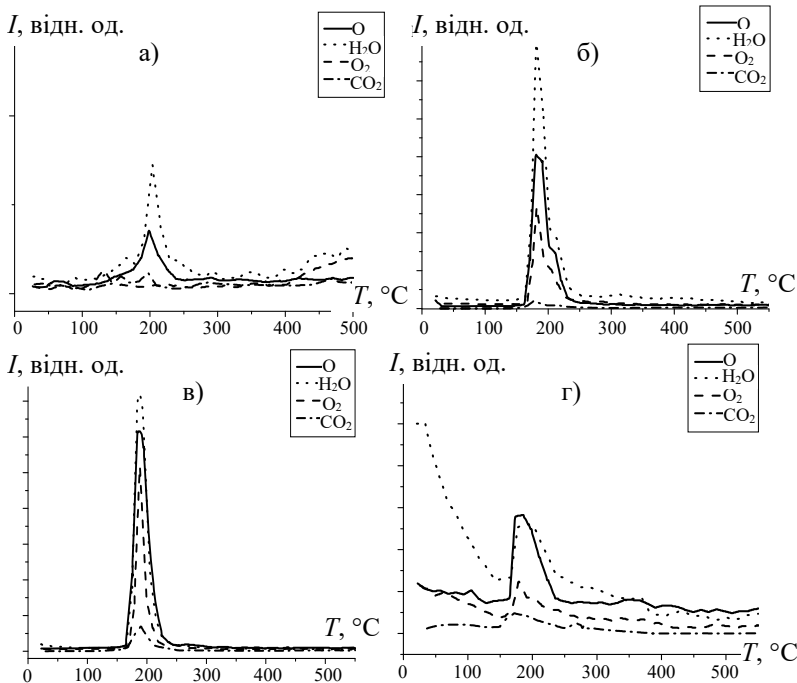


Рис. 9.52. Термодесорбційні спектри для зразків I серії:

- а) Fe = 1,00 мас. %, Co = 4,95 мас. %, Cu = 94,05 мас. %;
- б) Fe = 1,25 мас. %, Co = 4,94 мас. %, Cu = 93,38 мас. %;
- в) Fe = 10,00 мас. %, Co = 4,50 мас. %, Cu = 85,50 мас. %;
- г) Fe = 15,00 мас. %, Co = 4,25 мас. %, Cu = 80,25 мас. %

Таким чином, з отриманих результатів можна зробити висновок, що не індивідуальна фаза $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, а фаза $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, у якій атоми міді частково заміщені на атоми заліза та кобальту, підвищує активність каталізаторів у реакції окиснення CO. Потрібно ще підкреслити, що власне гетерогенна система, у якій разом із фазою $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ існує фаза CuO , які у своїй основі містять Cu і невеликі домішки Co та Fe (у заданій кількості) є активною в реакції окиснення CO.

II серія (співвідношення Co:Cu = 95:5)

Дослідження каталітичної активності зразків II серії показало, що, на відміну від каталізаторів I серії, для II серії зразків на

залежностях ступеня перетворення CO в CO₂ спостерігається гістерезис для всіх зразків.

Варто зазначити, що порівняно зі зразками I серії (співвідношення Co:Cu = 5:95) зразки II серії проявляють меншу каталітичну активність в окисненні CO в CO₂, тобто мають вищі температури 100 %-го перетворення CO в CO₂ (табл. 9.13).

Таблиця 9.13

**Температури 100 %-го перетворення CO в CO₂
для каталізаторів II серії**

№	Склад зразків, мас.%		t ¹⁰⁰ , °C
	Cu:Co	Fe	
	5:95	0,00	135
6	5:95	2,00	135
7	5:95	5,00	150
8	5:95	10,50	116
9	5:95	15,00	127
10	5:95	20,00	158

Як бачимо з табл. 9.13 у цій серії найменшу температуру 100 %-го перетворення CO в CO₂ має зразок № 8 (t₁₀₀ = 116 °C) із вмістом Fe = 10,50 мас.%, Co = 85,00 мас.%, Cu = 4,50 мас.%. Уведення в систему до 2,00 мас.% заліза не впливає на каталітичну активність. Збільшення кількості заліза до 5,00 мас.% призводить до зменшення каталітичної активності: температура 100 %-го перетворення CO в CO₂ збільшується від 135 °C до 150 °C. Подальше збільшення кількості заліза до 10,00 мас.% призводить до зменшення температури 100 %-го перетворення CO в CO₂ від 150 °C до 116 °C і, відповідно, до збільшення каталітичної активності. Збільшення кількості заліза від 10,00 мас.% до 20,00 мас.% призводить до зменшення каталітичної активності (табл. 9.13).

На рис. 9.53 (а, б, в, г, д) і 9.54 наведено термодесорбційні спектри CO₂ для зразків II серії.

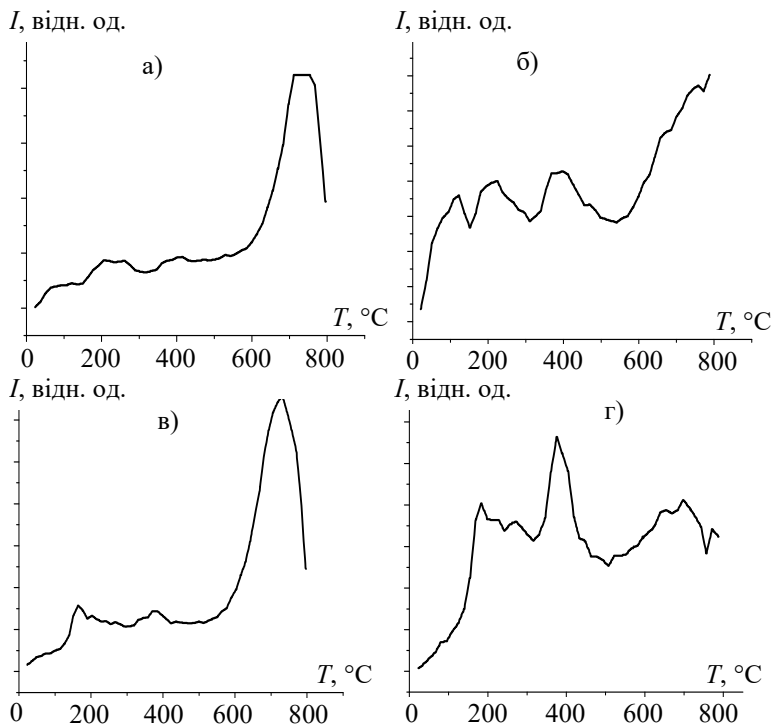


Рис. 9.53. ТДспектри CO_2 для зразків:

- а) Fe = 2,00 мас. %, Co = 93,10 мас. %, Cu = 4,90 мас. %;
- б) Fe = 1,25 мас. %, Co = 90,25 мас. %, Cu = 4,75 мас. %;
- в) Fe = 10,53 мас. %, Co = 85,00 мас. %, Cu = 4,47 мас. %;
- г) Fe = 15,00 мас. %, Co = 80,75 мас. %, Cu = 4,25 мас. %

Варто зазначити, що для каталізаторів I серії на ТД спектрах спостерігалися піки великої інтенсивності CO_2 з $E_d = 120\text{--}148$ кДж/моль. Для каталізаторів II серії піки CO_2 з такими E_d або не спостерігаються, або мають дуже малу інтенсивність. Проте з'являються піки з $E_d = 150\text{--}230$ кДж/моль, які відповідають більш міцно зв'язаному CO_2 з поверхнею, і інтенсивність цих піків більша, ніж низькотемпературних. Для каталізаторів I серії піки десорбції CO_2 з $E_d = 150\text{--}230$ кДж/моль не спостерігалися. Після адсорбції CO в ТД спектрах не спостерігається, а утворені інтермедіати можна розділити на різні групи, E_d яких наведено в табл. 9.14.

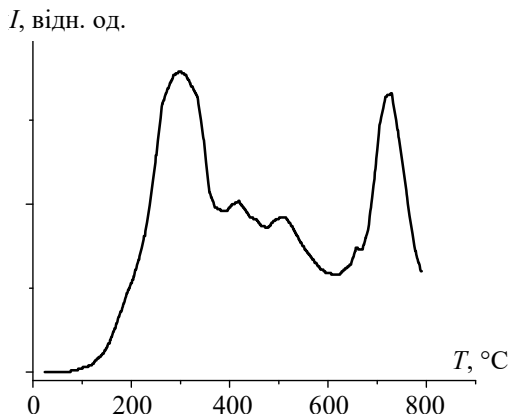


Рис. 9.54. Термодесорбційні спектри CO_2 для зразка Fe = 20,00 мас.%, Co = 76,00 мас. %, Cu = 4,00 мас. %

Таблиця 9.14

Значення енергії активації десорбції CO_2 з поверхні каталізаторів II серії

№	Склад зразків, мас.%		E_d , кДж/моль			
	Cu:Co	Fe	α_1	α_2	α_3	α_4
6	5:95	2,00	101	134, 148	192	281
7		5,00	105	134	183	281
8		10,50	—	123	153, 185	281
9		15,00	98	125	160, 200	281, 265
10		20,00		—	160, 200, 228	290

ТД спектр води для зразка № 7 наведено на рис. 9.55.

Термодесорбційні спектри води для інших каталізаторів II серії аналогічні. На ТД спектрах води для всіх зразків II серії спостерігаються низькотемпературні піки води з $T_m < 250^\circ\text{C}$ великої інтенсивності, що підтверджує закономірність присутності гістерезису на температурних залежностях CO в CO_2 за наявності слабко зв'язаної води на ТД спектрах. На рис. 9.56 наведено повні термодесорбційні спектри для каталізаторів II серії.

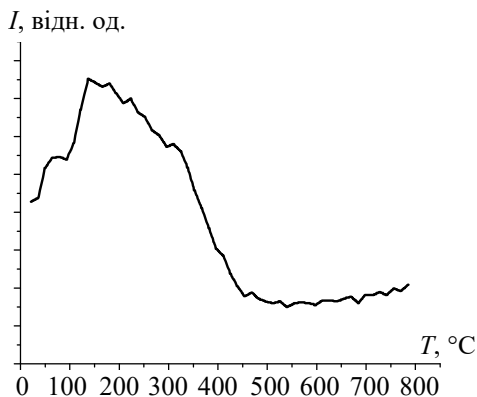


Рис. 9.55. Термодесорбційний спектр води для зразка № 7 з вмістом Fe = 1,25 мас. %, Co = 90,25 мас. %, Cu = 4,75 мас. %

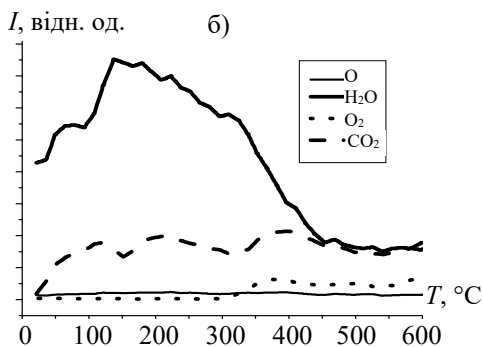
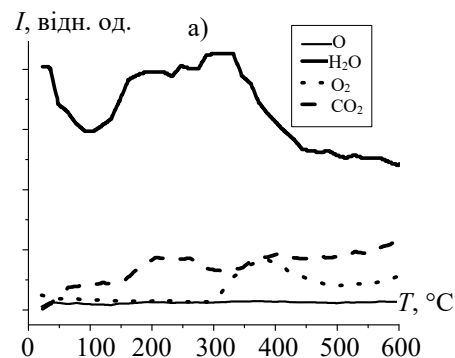


Рис. 9.56. Повні термодесорбційні спектри для зразків II серії:

а) Fe = 2,00 мас. %, Co = 93,10 мас. %, Cu = 4,90 мас. %

б) Fe = 1,25 мас. %, Co = 90,25 мас. %, Cu = 4,75 мас. %

Як бачимо з рис. 9.55 і 9.56 для всіх зразків II серії спостерігаються низькотемпературні піки води високої інтенсивності, тому однозначно говорити про походження атомарного кисню не можна. Пік атомарного кисню для всіх зразків II серії з'являється при високих температурах. Відносно менша активність каталізаторів II серії порівняно з каталізаторами I серії підтверджується і відсутністю одночасного знаходження піків десорбції CO_2 , O_2 , H_2O і атомарного кисню в межах $E_d = 150$ кДж/моль (рис. 9.57).

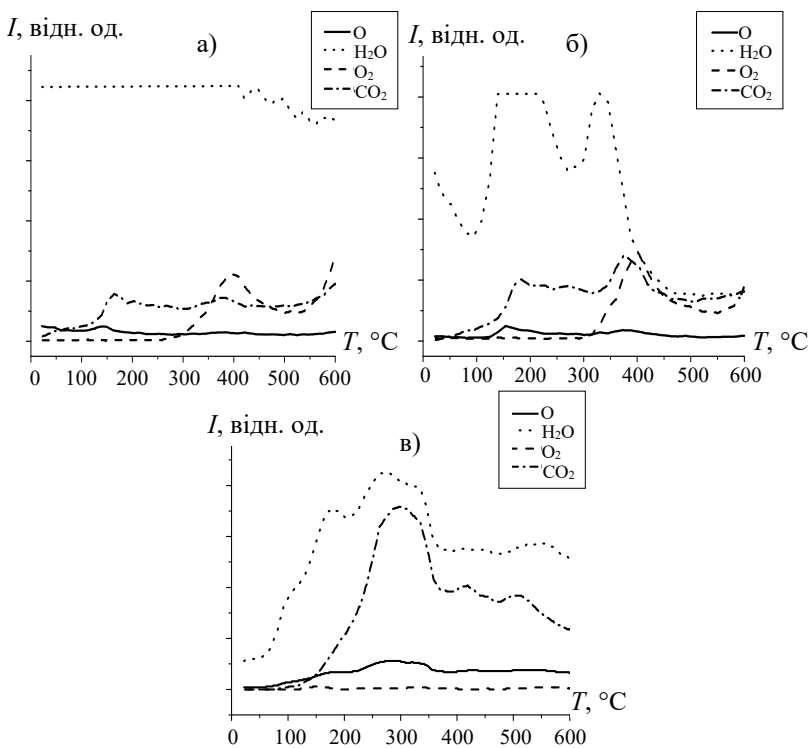


Рис. 9.57. Повні термодесорбційні спектри для зразків II серії:

- а) Fe = 10,53 мас. %, Co = 85,00 мас. %, Cu = 4,47 мас. %
- б) Fe = 15,00 мас. %, Co = 80,75 мас. %, Cu = 4,25 мас. %
- в) Fe = 20,00 мас. %, Co = 76,00 мас. %, Cu = 4,00 мас. %

III серія (співвідношення Co:Cu = 50:50)

У зразках серії III на залежностях ступеня перетворення CO в CO₂ від температури гістерезис спостерігався для всіх зразків. Температури 100 %-го перетворення CO в CO₂ наведено в табл. 9.15. Із табл. 9.15 бачимо, що збільшення концентрації заліза не дуже впливає на каталітичну активність зразків цієї серії.

Таблиця 9.15

**Температури 100 %-го перетворення CO в CO₂
на каталізаторах III серії**

№	Склад зразків, мас. %		$t^{100}, ^\circ\text{C}$
	Cu:Co	Fe	
	50:50	0,00	140
11	50:50	5,00	139
12	50:50	10,00	123
13	50:50	20,00	127
14	50:50	33,33	130

На рис. 9.58 наведено ТД спектри для зразків № 11, 13 III серії.

Інші зразки III серії мають аналогічні спектри.

Варто зазначити, що для зразків III серії, як і для зразків II серії спостерігаються низькотемпературні піки води великої інтенсивності, тому про походження атомарного кисню однозначно говорити не можна. Існування низькотемпературного піка води на ТД спектрах підтверджує факт присутності гістерезису на залежності ступеня перетворення CO в CO₂ для всіх зразків III серії, причому пік води має найбільшу інтенсивність. Каталізатори III серії проявляють меншу активність в окисненні CO порівняно з каталізаторами I серії. Термодесорбційні спектри пояснюють зниження каталітичної активності: одночасна поява піків CO₂, H₂O й атомарного кисню спостерігається при більш високій температурі ~230 °C з енергією активації десорбції більшою за 150 кДж/моль.

У табл. 9.16 наведено значення енергії активації десорбції CO₂ для каталізаторів III серії.

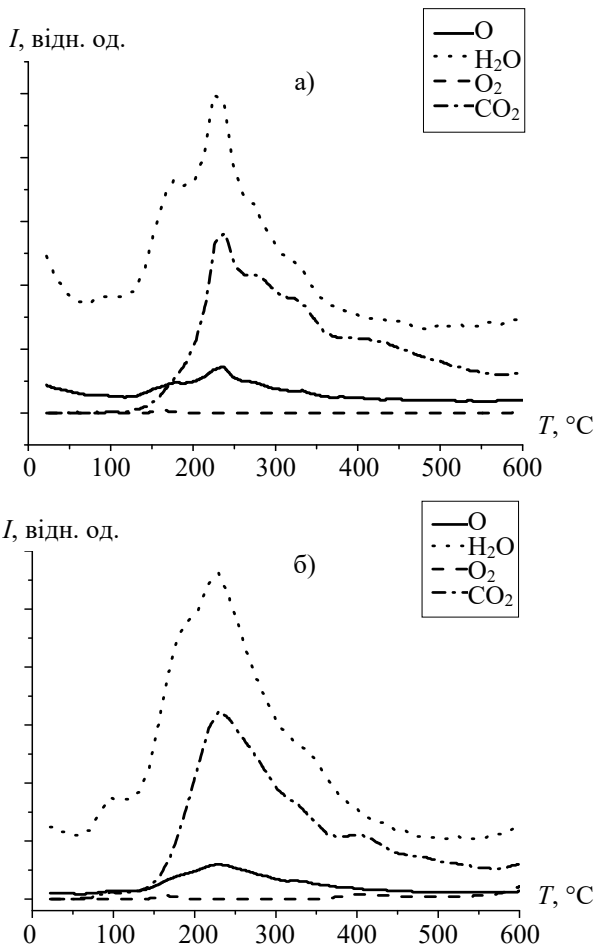


Рис. 9.58. Термодесорбційні спектри для каталізаторів III серії:

а) Fe = 5,00 мас. %, Co = 47,50 мас. %, Cu = 47,50 мас. %

б) Fe = 20,00 мас. %, Co = 40,00 мас. %, Cu = 40,00 мас. %

Аналіз трьох серій показав, що найвищу активність в окисненні CO проявляють каталізатори I серії (співвідношення Cu:Co = 95:5), а найактивнішим є каталізатор № 3 із вмістом Fe = 5,00 мас.%, Cu = 90,25 мас. %, Co = 4,75 мас. %. Варто зазначити, що каталізатори I серії мають найменшу питому по-

верхню. Лише на активному каталізаторі № 3 серії I спостерігається максимальна кількість фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Тому було вирішено прослідкувати, як змінюватиметься активність каталізаторів, якщо зафіксувати вміст Fe, а змінювати співвідношення Co і Cu з великою кількістю Cu. Була приготовлена IV серія (Fe = 5,00 %, а співвідношення Co і Cu змінне).

Таблиця 9.16
Значення енергії активації десорбції CO_2 для зразків III серії

№	Склад зразків, мас.%		$t^{100}, ^\circ\text{C}$
	Cu:Co	Fe	
	50:50	0,00	140
11	50:50	5,00	139
12	50:50	10,00	123
13	50:50	20,00	127
14	50:50	33,33	130

Серія IV (Fe = 5 %, а співвідношення Co і Cu змінне)

У табл. 9.17 наведено склад каталізаторів IV серії і температура 100 %-го перетворення CO в CO_2 .

Таблиця 9.17
Температури 100 %-го перетворення CO в CO_2
на каталізаторах IV серії
(Fe = 5,00 мас.%, а співвідношення Co і Cu змінне)

№	Склад зразків, мас.%			$t^{100}, ^\circ\text{C}$
	Fe	Cu	Co	
15	5,00	92,00	3,00	169
3	5,00	90,25	4,75	102
16	5,00	85,00	10,00	131
17	5,00	80,00	15,00	143
18	5,00	75,00	20,00	126

На температурній залежності ступеня перетворення CO в CO_2 для зразка № 15 (Fe = 5,00 мас.%, Co: Cu = 3:92) гістерезис не спостерігається. Цей каталізатор має найбільшу температуру 100 %-го перетворення CO в CO_2 серед усіх досліджених зразків, яка дорівнює 169 $^\circ\text{C}$. Для всіх інших зразків № 16, 17, 18 цієї серії на температурних залежностях ступеня перетворення CO

в CO_2 спостерігається гістерезис, причому для зразка № 16 петля гістерезису дуже широка.

Із табл. 9.17 бачимо, що найактивнішим серед зразків цієї серії є зразок із вмістом $\text{Fe} = 5,00$ мас. %, $\text{Cu} = 90,25$ мас. %, $\text{Co} = 4,75$ мас. %. Збільшення кількості Co до 15,00 мас.% призводить до зменшення каталітичної активності. При вмісті $\text{Co} = 20,00$ мас.% $t^{100} = 126$ °C.

На рис. 9.59 наведено повні ТД спектри для каталізаторів IV серії.

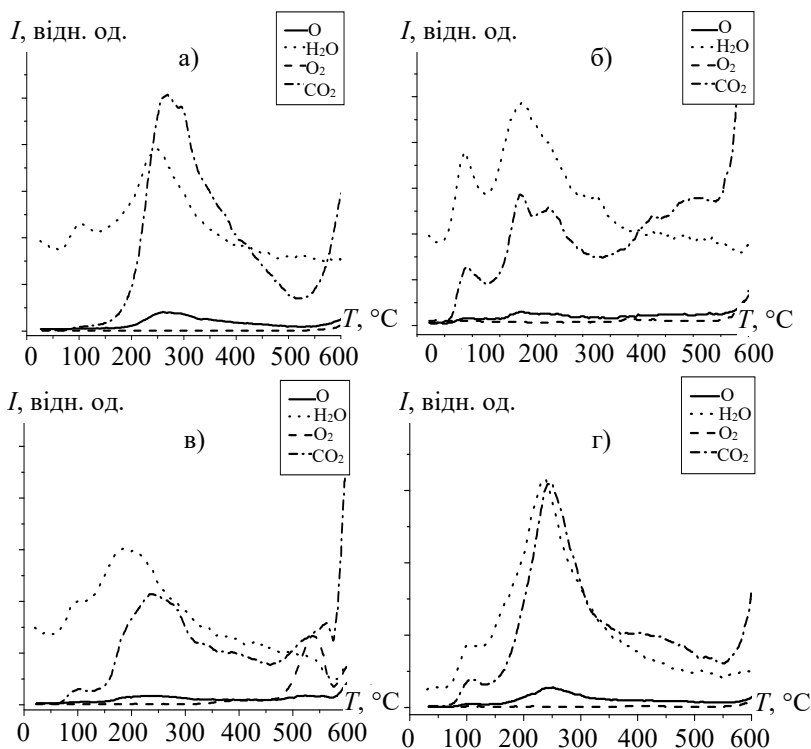


Рис. 9.59. Термодесорбційні спектри для зразків IV серії:

а) $\text{Fe} = 5,00$ мас. %, $\text{Co} = 3,00$ мас. %, $\text{Cu} = 92,00$ мас. %

б) $\text{Fe} = 5,00$ мас. %, $\text{Co} = 10,00$ мас. %, $\text{Cu} = 85,00$ мас. %

в) $\text{Fe} = 5,00$ мас. %, $\text{Co} = 15,00$ мас. %, $\text{Cu} = 80,00$ мас. %

г) $\text{Fe} = 5,00$ мас. %, $\text{Co} = 20,00$ мас. %, $\text{Cu} = 75,00$ мас. %

Серед каталізаторів цієї серії найменшу каталітичну активність має зразок № 15 ($T_m = 169\text{ }^{\circ}\text{C}$). На термодесорбційному спектрі цього зразка відсутня низькотемпературна форма CO_2 і присутній пік CO_2 з $E_d = 134\text{ кДж/моль}$. Для зразка № 16 на термодесорбційному спектрі спостерігаються піки CO_2 з $E_d = 127\text{ кДж/моль}$, але не спостерігається піків атомарного й молекулярного кисню при цій температурі, тому активність цього зразка в окисненні CO менша за активність зразка № 3. Для інших зразків цієї серії α_2 -форма CO_2 , яка відповідає, на нашу думку, за каталіз, зсунута в бік високих температур.

На термодесорбційних спектрах усіх зразків IV серії спостерігаються низькотемпературні піки води великої інтенсивності, H_3O^+ та HO_2^* , що не суперечить наявності гістерезису для цих зразків. Із поверхні зразка № 15 не реєструються H_3O^+ та HO_2 , тому температурний гістерезис не спостерігається. Збіг десорбційних піків H_2O , CO_2 і атомарного кисню за значеннями температури максимумів десорбції спостерігається лише для зразків № 16 і 18. Однак температура, за якої спостерігається цей збіг піків, зсунута в бік високих температур. Про походження атомарного кисню говорити важко, тому що на термодесорбційних спектрах спостерігається велика кількість H_2O .

У табл. 9.18 наведено значення енергій активації десорбції CO_2 для каталізаторів IV серії.

Таблиця 9.18

**Значення енергії активації десорбції для зразків IV серії
(Fe = 5,00 мас. %, співвідношення Co:Cu змінне)**

№	Склад зразків, мас. %			E_d , кДж/моль			
	Co	Cu	Fe	α_1	α_2	α_3	α_4
5	3,00	92,00	5,00	—	134	151, 172	181
6	10,00	85,00	5,00	102	127, 142	198, 220	298
7	15,00	80,00	5,00	105	140	151	237, 300
8	20,00	75,00	5,00	105	145	162	291

Серед досліджених зразків особливо цікавим виявився зразок № 3, який вже при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ майже повністю перетворює CO в CO_2 . Особливістю цього зразка є те, що він на 85 % складається з основної солі $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

V серія

Для з'ясування впливу фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ на активність Cu-Co-Fe оксидного каталізатора № 3 вирішено було приготувати зразок із таким самим масовим вмістом металів, як і зразок № 3, але вихідними були не чисті метали, а солі цих металів: $\text{Fe}(\text{HCOO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ і $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Температура 100 %-го перетворення CO в CO_2 для зразка № 19 дорівнює 147°C , що значно вище, ніж для зразка № 3. Проте на залежності ступеня перетворення CO в CO_2 від температури для зразка № 19, як і для зразка № 3, гістерезису не спостерігається.

Для з'ясування ролі фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ зразок № 3 прогріли при 300°C протягом 3 год. Це призвело до руйнування фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (зразок № 20). Згідно з даними рентгенофазового аналізу зразок № 20 складається з 95 % CuO (параметри ґратки: $a = 0,46903$ нм, $b = 0,51338$ нм, $c = 0,34316$ нм, $\gamma = 99,767^\circ$) і лише 5 % $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ($a = 0,56132$ нм, $b = 0,69560$ нм, $c = 0,60986$ нм, $\gamma = 92,350^\circ$).

Майже повне зникнення фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ призводить до зменшення каталітичної активності зразка № 20 порівняно зі зразком № 3 – температура 100 %-го перетворення CO в CO_2 для зразка № 20 дорівнює 160°C .

На рис. 9.60 і 9.61 наведено ТД спектри для ацетатно-карбонатного зразка № 19 і для зразка № 20, відповідно. Із наведених даних бачимо, що ТД спектри зразків № 19 і № 20 зовсім не схожі на спектр зразка № 3 (рис. 9.51). Після прогрівання при 300°C вода спостерігається у великій кількості (рис. 9.61), а піки CO_2 , O_2 , H_2O і атомарного кисню при 172°C зникають і, відповідно, зменшується каталітична активність. Для ацетатно-карбонатного зразка (рис. 9.60) теж не спостерігається збіг піків десорбції CO_2 , O_2 , H_2O і атомарного кисню в межах 172°C . Для обох зразків на ТД спектрах не спостерігається фізично адсорбованого CO_2 . Активна форма CO_2 (α_2) має такі значення енергії активації десорбції: для зразка № 19 (ацетатно-карбонатного) 126, 146 кДж/моль; для зразка № 20 (співвідношення між Fe, Co, Cu таке саме, як у зразка № 3, прогрітий при 300°C) 142 кДж/моль. α_3 -форма CO_2 для обох зразків не спостерігається. Високотемпературна форма CO_2 має енергію активації десорбції ~ 252 кДж/моль.

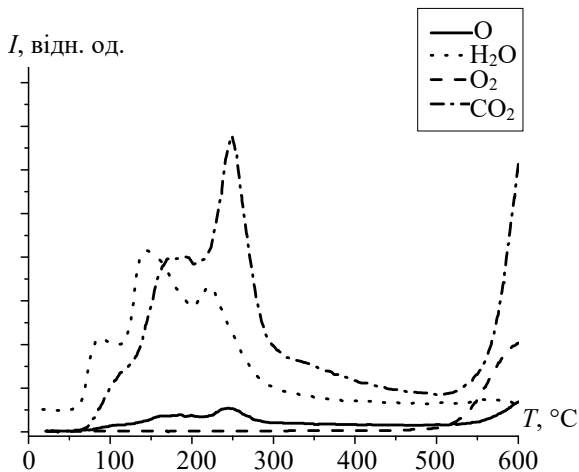


Рис. 9.60. Термодесорбційний спектр для зразка № 19
із вмістом Fe = 5,00 мас. %, Cu = 90,25 мас. %, Co = 4,75 мас. %, синтезованого із солей металів:
 $(HCOO)_2Fe$, $(CH_3COO)_2Co$ і $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

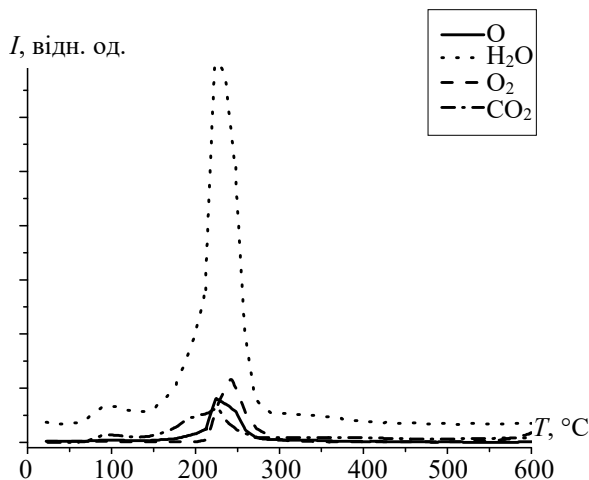


Рис. 9.61. Термодесорбційні спектри для зразка № 20,
який є зразком № 3, прогрітим при 300 °C

Таким чином, при вивченні фізико-хімічних характеристик Fe–Mn, Fe–Cu, Fe–Co, Cu–Co, Cu–Co–Fe оксидних зразків і їхньої каталітичної активності в реакції окиснення CO, показано, що:

- знаходження кисню в поверхневому шарі активного каталізатора у складі гідроксильної групи позитивно впливає на підвищення каталітичної активності. Покриття поверхні атомарно хемосорбованим киснем сприяє перебігу реакції окиснення CO за відносно низьких температур;

- у Cu–Co–Fe оксидних зразках при співвідношенні Co:Cu = 5:95 існує фаза $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, яка обумовлює високу активність трикомпонентних оксидних каталізаторів;

- для оксидних каталізаторів встановлено температурний гістерезис спостерігається лише за наявності на термодесорбційних спектрах рекомбінаційних β_1 -форм води зі слабо зв'язаних з поверхнею киснево-водневих фрагментів і за обов'язкової реєстрації частинок H_3O^+ і HO_2^* . Існування температурних гістерезисів пов'язується з можливістю перебігу реакції окиснення CO за гетерогенно-гомогенним механізмом;

- висока активність оксидних каталізаторів окиснення CO пов'язана з існуванням у поверхневому шарі відносно слабо зв'язаних α -форм CO, яка зв'язується з поверхнею через кисень і десорбується у вигляді CO_2 .

9.3. Метанування CO_2

Стрімкий розвиток промисловості призводить до поступового підвищення концентрації вуглекислого газу в атмосфері планети, що погіршує екологічну ситуації на Землі та спричиняє кліматичні зміни. Ця глобальна проблема спонукає до створення та дослідження багатьох різноманітних методів утилізації діоксиду вуглецю. З іншого боку тепер розгортається пошук альтернативних відновлюваних шляхів отримання енергії. Широко розповсюджене використання сонячної енергії та енергії вітру відкрило проблему акумулювання отриманої енергії, оскільки існуючі типи акумуляторів не дають можливості повністю пог-

линути всю вироблену енергію. Існуюча концепція "Power-to-Methane", включає в себе перетворення вуглекислого газу на метан, використовуючи надлишок енергії з вітро- та сонячних електростанцій і дає можливості вирішення як енергетичних, так і екологічних питань. Однак висока хімічна стабільність молекули діоксиду карбону спонукає шукати нові концепції та підходи до полегшення умов перебігу процесу метанування. Розробка ефективних каталізаторів є одним із найбільш важливих аспектів у цій галузі дослідження.

9.3.1. Co–Ni каталізатори

9.3.1.1. Co–Ni масивні каталізатори

Вивчення особливостей поведінки Co–Ni масивної системи пов'язано з відомою високою каталітичною активністю цих металів у реакції метанування CO_2 . Також очікується, що присутність кобальту у складі зразків усуне ряд недоліків, притаманних нікелевим каталізаторам, таких як спікання або дезактивація активних центрів унаслідок утворення карбонільних сполук [55, 56].

Склад каталізаторів наведено в табл. 9.18.

Таблиця 9.18

Склад каталізаторів і кількості CH_4 (%) при 325 °C

Зразок	Склад зразків за металами, мас. %		$W(\text{CH}_4)$, % $T = 325\text{ °C}$
	Co	Ni	
Ni ₁₀₀	0	100	4,4
Co ₁₀ Ni ₉₀	10	90	38,2
Co ₁₅ Ni ₈₅	15	85	51,1
Co ₂₀ Ni ₈₀	20	80	48,2
Co ₂₅ Ni ₇₅	25	75	55,4
Co ₃₀ Ni ₇₀	30	70	59,6
Co ₃₅ Ni ₆₅	35	65	40,1
Co ₆₀ Ni ₄₀	60	40	53,5
Co ₇₅ Ni ₂₅	75	25	60,0
Co ₈₀ Ni ₂₀	80	20	65,0
Co ₈₅ Ni ₁₅	85	15	62,5
Co ₉₀ Ni ₁₀	90	10	60,5
Co ₁₀₀	100	0	54,3

На рис. 9.62 показано ізотерма каталітичної активності (325 °С) вивчених каталізаторів. Як бачимо з наведених даних найактивніші зразки розташовані в межах низьких концентрацій нікелю. За каталітичну активність було вибрано вихід метану за фіксованої температури. Найвищу активність серед вивчених зразків показав каталізатор $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ – близько 65 % виходу метану. Зі зростанням кількості нікелю вихід метану дещо зменшується (найменш активний зразок $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ дає утворення метану близько 40 %). Найактивніший зразок характеризується швидким збільшенням кількості утвореного CH_4 із зростанням температури та виходом на насичення (60 %) при 250 °С.

З отриманих даних можна зробити висновок, що найвищу активність проявляють зразки з концентраціями кобальту більше 60 %.

Згідно з фазовою діаграмою стану системи Co–Ni (рис. 9.63) у цьому діапазоні концентрацій існує ділянка неоднорідності. Очікується, що найбільш активні зразки розташовані в гетерогенній зоні й міститимуть α - та ε -фази.

Зразки після каталізу було досліджено методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним (ТПДМС) аналізом десорбованих частинок [58].

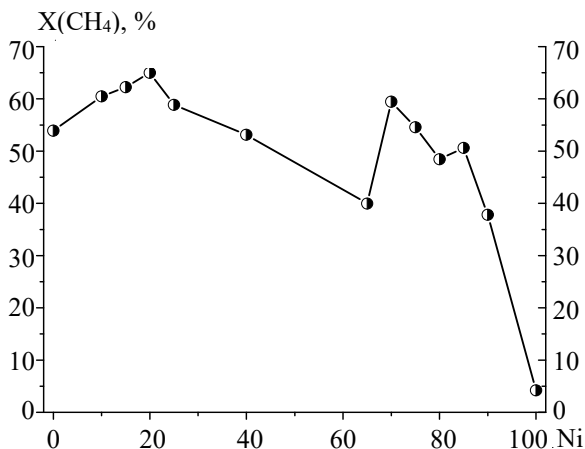


Рис. 9.62. Залежність кількості CH_4 за температури 325 °С від вмісту Co (мас. %)

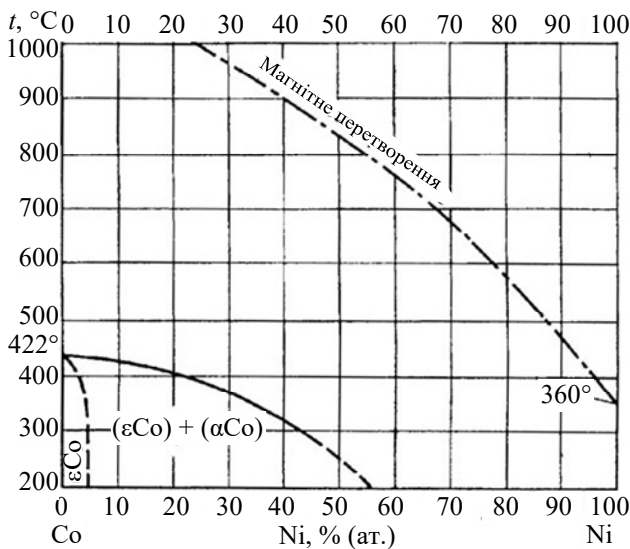


Рис. 9.63. Діаграма стану системи Co-Ni [57]

ТД дослідження для зразка Ni_{100} (рис. 9.64) показують інтенсивну десорбцію CO_2 ($m/z = 44$) у межах від 200 до 400°C . Крива CO_2 має більшу інтенсивність за криву CO в інтервалі $200\text{--}350^\circ\text{C}$.

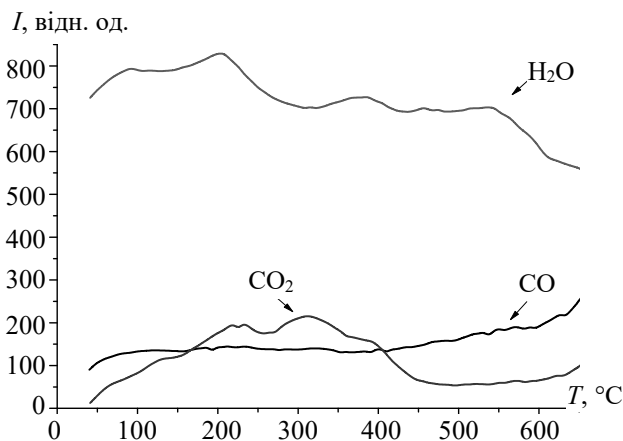


Рис. 9.64. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) для зразка Ni_{100} після каталізу

Наявні два чітко виражені максимуми при $T_m = 225$ і $T_m = 325$ °С. Десорбція СО відбувається практично рівномірно протягом усього температурного діапазону дослідження. Для цього зразка за температур 150–250 °С, 350–450 °С і від 500 до 600 °С спостерігаються піки десорбції води.

ТД спектри цього зразка (рис. 9.65–9.66) показують дуже малу інтенсивність десорбованих частинок $\text{CHO}^*(m/z = 29)$, $\text{CH}_2\text{O}^*(m/z = 30)$ і $\text{HCOOH}^*(m/z = 46)$.

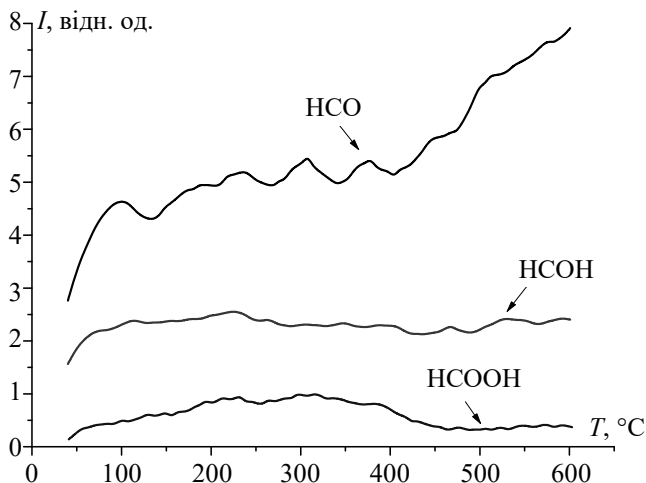


Рис. 9.65. ТД профілі $\text{CHO}^*(m/z = 29)$, $\text{CH}_2\text{O}^*(m/z = 30)$, $\text{HCOOH}^*(m/z = 46)$ зразка Ni_{100} після каталізу

Дані ТПДМС дослідження показують, що для зразка чистого кобальту (рис. 9.67) спостерігається три піки десорбції води ($m/z = 18$): фізично-сорбована ($T_m = 110$ °С), слабо зв'язана ($T_m = 290$ °С) і широкий пік міцно зв'язаної форми ($T_m = 430$ °С). ТД-профілі CO ($m/z = 28$) і CO_2 ($m/z = 44$) мають схожий вигляд. На обох кривих можна виділити два десорбційних піки при $T_m = 180$ °С і $T_m = 280$ °С. Десорбція частинок, що відповідають проміжним інтермедіатам не спостерігається.

Для малоактивного зразка $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ також зафіксована десорбція CO_2 з $T_m = 100, 200, 270, 430, 510$ °С і CO з $T_m = 200, 270, 430, 510$ °С (рис. 9.68). Інтенсивність піків CO при $T_m = 200, 270$ °С перевищує

інтенсивність CO_2 . Можна припустити, що поверхня неактивного зразка блокується CO та процес перетворення CO_2 на форміатні залишки й метан гальмується. Також зареєстровано десорбцію води протягом усього температурного діапазону дослідження.

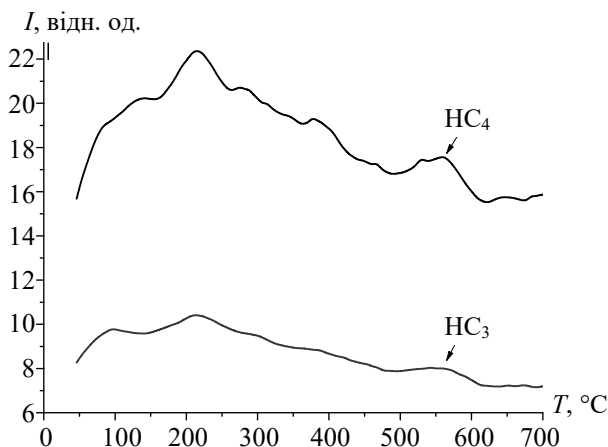


Рис. 9.66. ТД профілі CH_4 ($m/z = 16$), CH_3^+ ($m/z = 15$) зі зразка Ni_{100} після каталізу

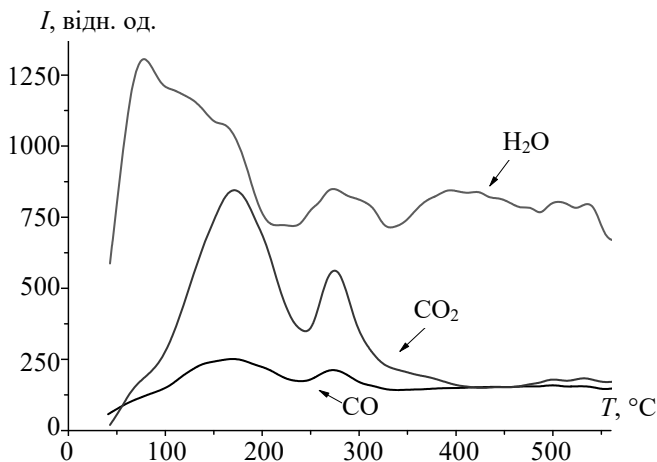


Рис. 9.67. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) зі зразка Co_{100} після каталізу

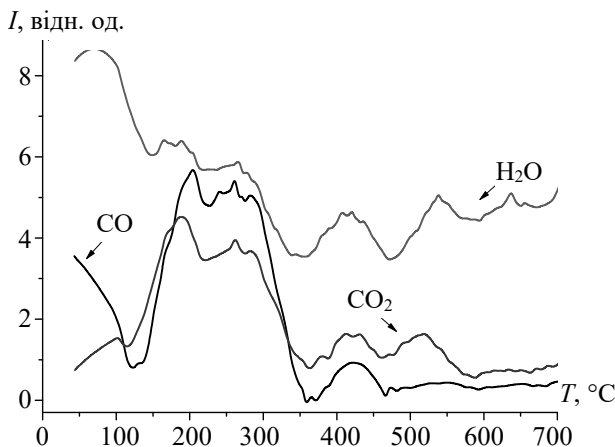


Рис. 9.68. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) зі зразка $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ після каталізу

Щодо форміатних залишків (рис. 9.69), варто зазначити, що всі три термодесорбційні криві частинок CHO^* ($m/z = 29$), CH_2O^* ($m/z = 30$) і HCOOH^* ($m/z = 46$) повторюють форму одна одної. Хоча десорбція CHO^* ($m/z = 29$) значно більша порівняно до інших частинок для цього зразка. На ТД-профілях цих частинок можна виділити лише один чітко виражений максимум при 130°C , який збігається для частинок HCO^+ , HCON^+ , HCOOH^+ , однак цей максимум не належить робочому температурному діапазону каталізатора.

ТД дослідження зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ (рис. 9.70), що проявив найвищу активність у процесі гідрогенування CO_2 , показало, що з його поверхні десорбуються CO_2 з $T_m = 134, 280, 430^\circ\text{C}$ і CO з $T_m = 134, 280^\circ\text{C}$, причому інтенсивність CO втричі менша за інтенсивність CO_2 .

Мала кількість CO на активному $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ каталізаторі говорить про те, що процес гідрогенування CO відбувається швидко. ТД-профіль десорбції води показує наявність двох поверхневих форм: фізично-адсорбованої $T_m = 72^\circ\text{C}$ і слабо зв'язаної $T_m = 290^\circ\text{C}$. Крім того, із поверхні цього зразка можна спостерігати десорбцію частинок CHO^* ($m/z = 29$), CH_2O^* ($m/z = 30$), HCOOH^* ($m/z = 46$) (рис. 9.71), які є інтермедіатами процесу поступової заміни атома кисню на атоми водню на активному центрі каталізатора.

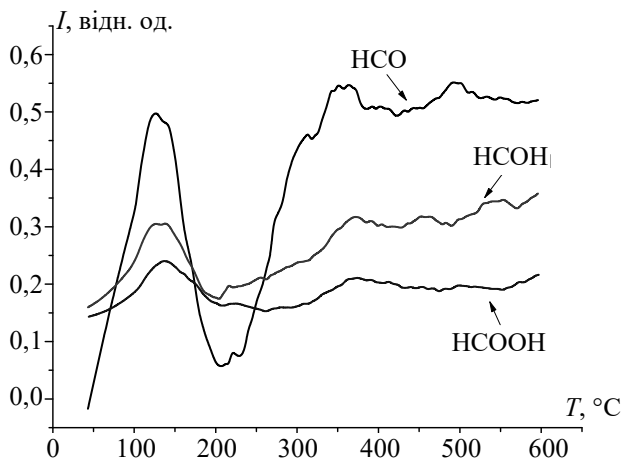


Рис. 9.69. ТД профілі CHO^* ($m/z = 29$), CH_2O^* ($m/z = 30$), HCOOH^* ($m/z = 46$) зразка $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ після каталізу

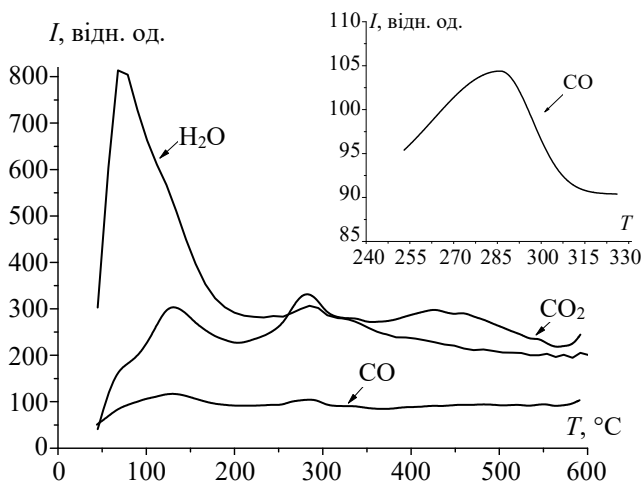


Рис. 9.70. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) зі зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ після каталізу

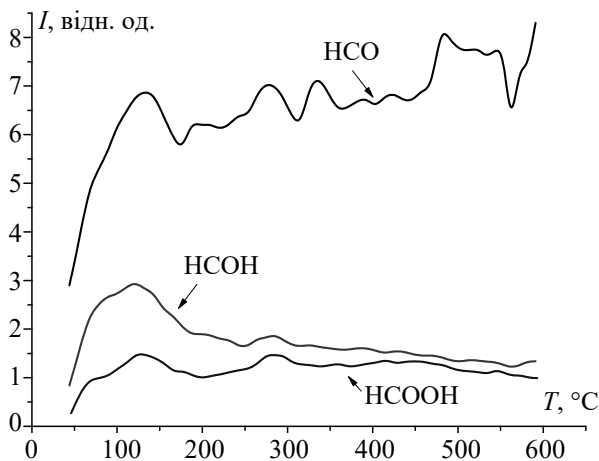


Рис. 9.71. ТД профілі HCO^* ($m/z = 29$), CH_2O^* ($m/z = 30$), HCOOH^* ($m/z = 46$) зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ після каталізу

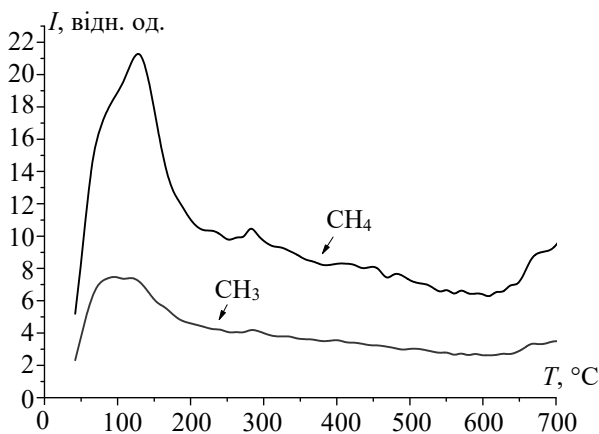


Рис. 9.72. ТД профілі CH_4^+ ($m/z = 16$), CH_3^+ ($m/z = 15$) зі зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ після каталізу

Також було зареєстровано десорбцію частинок CH_4^+ ($m/z = 16$) і CH_3^+ ($m/z = 15$), які є кінцевими продуктами реакції метанування (рис. 9.72). ТД-профілі всіх цих частинок мають два пікиз $T_m = 130^\circ\text{C}$, що збігаються для всіх частинок, і $T_m = 280^\circ\text{C}$.

Температура другого максимуму належить робочому діапазону каталізатора.

Одним із перших етапів перебігу реакції гідрогенування CO_2 є адсорбція молекули діоксиду вуглецю на поверхні Co-Ni каталізаторів. Ця адсорбція може перебігати на різних активних центрах із різною енергією активації. Після адсорбції молекула CO_2 дисоціює з утворенням CO і O . За T_m можна виділити такі форми CO :

- до 120°C – фізично адсорбовані α_1 -форми (E_d до 110 кДж/моль);
- $120\text{--}200^\circ\text{C}$ – слабо хемосорбовані α_2 -форми ($E_d = 110\text{--}130$ кДж/моль);
- $200\text{--}350^\circ\text{C}$ – хемосорбовані α_3 -форми ($E_d = 130\text{--}180$ кДж/моль);
- вище 350°C – α_4 міцно хемосорбовані форми (E_d вище 180 кДж/моль).

Отримані результати ТД досліджень дають можливість припустити, що інтенсивність десорбції α_2 та α_3 -форм CO корелює з каталітичною активністю зразків у процесі гідрогенування CO_2 до CH_4 через форміатні залишки. Причому, якщо спостерігається десорбція CO у α_3 -формі із $T_m = 280^\circ\text{C}$ і при цьому CHO^* , CH_2O^* , НСООН^* і CH_4 десорбуються теж із $T_m = 280^\circ\text{C}$, то зразок має вищу каталітичну активність. Якщо десорбція всіх зафіксованих частинок спостерігається з різними T_m , то активність знижується.

Із літературних даних відомо, що найповільнішим процесом повинен бути відрив атома кисню від адсорбованої молекули CO . Для активного зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ хемосорбований CO десорбується з $T_m = 280^\circ\text{C}$. Також за цих температур спостерігається десорбція й інтермедіатів: CHO^* , CH_2O^* , НСООН^* . За цієї ж температури десорбується і продукт – CH_4 .

Для неактивного зразка $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ спостерігається інша картина. Із поверхні каталізаторів десорбується CO при $200\text{--}300^\circ\text{C}$, інтермедіати CHO^* , CH_2O^* , НСООН^* із $T_m = 130^\circ\text{C}$.

Оскільки поверхня вкрита хемосорбованим воднем, то поява атомарного кисню приводить до утворення води. На всіх спектрах спостерігається вода в широкому інтервалі температур від 100 до 700°C .

Схематично процес перебігу реакції метанування CO_2 на Co–Ni каталізаторах можна дати в такому вигляді на рис. 9.73:

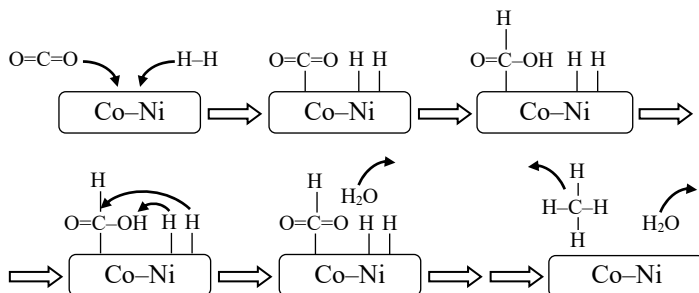


Рис. 9.73. Запропонований механізм перебігу реакції метанування для Co–Ni каталізаторів

9.3.1.2. Нанесені на Al_2O_3 Co–Ni каталізатори

Носіями для нанесення Co–Ni системи було обрано три різні за фізико-хімічними властивостями матеріали: оксид алюмінію (Al_2O_3), карбід силіцію (SiC) і терморозширений графіт (надалі TRG). Кожен з обраних носіїв має ряд індивідуальних особливостей: площа поверхні, температурна стійкість, спорідненість до металу або реагенту. Ще одним важливим моментом, який впливає на фізико-хімічні властивості каталізатора є метод нанесення. Тому порівняння впливу таких факторів на реальний перебіг реакції метанування є дуже важливим кроком для створення активного й універсального каталізатора [59].

Нанесені на оксид алюмінію каталізатори, синтезовані методом відновлення в емульсії

Перша серія зразків була синтезована за такою методикою. Частинки металів одержували внаслідок реакції між емульсіями. Для утворення емульсії відновника до розчину цетилтриметиламонію бромід у толуолі при інтенсивному перемішуванні додавали водний розчин гідразину (за необхідності доводили рН до 13 водним розчином аміаку). Так само одержували емульсію солей Co і Ni в розрахованому співвідношенні. Емульсії солей металів і відновника змішували, додавали задану кількість Al_2O_3 й утримували при температурі 70°C близько 1 год. Колір розчину поступово змінювався на чорний. Для осадження металів

додавали надлишок етанолу й кілька разів промивали дистильованою водою.

Носієм було обрано $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{num}} = 68 \text{ м}^2/\text{г}$). Склад за металами й дані з кількості утвореного метану наведено у табл. 9.19, вміст активної фази зразків становить 5 % від маси носія, позначення *Em* у назві зразків означає, що зразки було синтезовано методом відновлення в емульсії.

Таблиця 9.19
Склад каталізаторів і кількості CH_4 (%) при 325 °С

Зразок	Склад за металами, мас. %		<i>W</i> , % <i>T</i> = 325 °С
	Со	Ni	
$\text{Co}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$	100	0	93,7
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$	80	20	12,9
$\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$	60	40	10,7
$\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$	20	80	24,8
$\text{Ni}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$	0	100	68,5

Зразки з високим вмістом нікелю після каталізу було досліджено методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним аналізом десорбованих частинок.

Для зразка $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$ (рис. 9.74) спостерігається низькотемпературна десорбція H_2O ($m/z = 18$) із $T_m = 75 \text{ °С}$, яка насамперед обумовлена властивостями носія. Також варто зазначити наявність широких піків CO ($m/z = 28$) і CO_2 ($m/z = 44$) в інтервалі температур 475–650 °С. Цей діапазон температур відповідає десорбції хемосорбованих частинок. Зареєстрована інтенсивність CO в цих межах температур вища, що може пояснюватися вивільненням монооксиду вуглецю хемосорбованого на поверхні.

Також, із поверхні цього зразка спостерігаються десорбційні піки частинок CH_3^+ ($m/z = 15$) і CH_4^+ ($m/z = 16$) (рис. 9.75). Криві мають схожу форму, що свідчить про ідентичність процесу походження. Інтенсивності десорбції обох інтермедіатів збільшуються починаючи з 300 °С і сягають максимуму при $T_m = 575 \text{ °С}$, що повністю збігається з температурним діапазоном утворення метану для цього каталізатора.

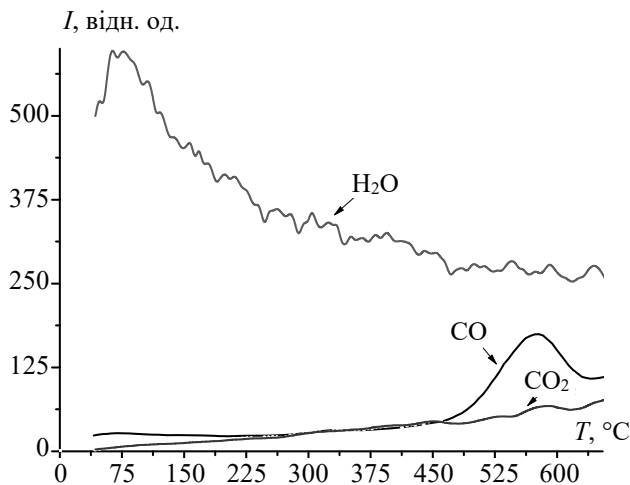


Рис. 9.74. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) зі зразка $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$ після каталізу

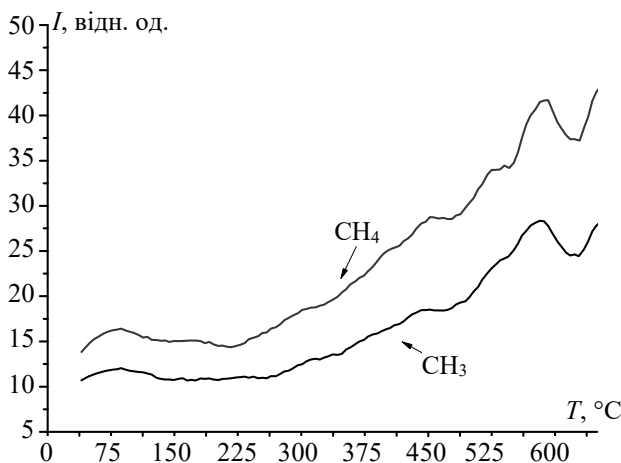


Рис. 9.75. ТД профілі CH_4^+ ($m/z = 16$), CH_3^+ ($m/z = 15$) зі зразка $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$ після каталізу

Дані ТПДМС дослідження показують, що для зразка $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$ (рис. 9.76) спостерігається чотири піки десорбції води ($m/z = 18$): фізично-сорбована ($T_m = 100^\circ\text{C}$), слабо

зв'язана ($T_m = 365^\circ\text{C}$) і два близько розташовані широкі піки міцно зв'язаної форми ($T_m = 510, 565^\circ\text{C}$). ТД-профілі CO ($m/z = 28$) та CO₂ ($m/z = 44$) є подібними. Піки максимумів десорбції обох кривих для CO і CO₂ відповідають аналогічним для H₂O. Також необхідно відмітити, що інтенсивність десорбції CO значно вища ніж CO₂.

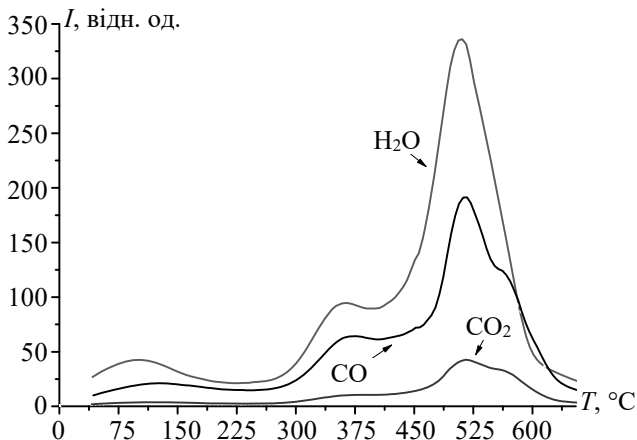


Рис. 9.76. ТД профілі CO₂ ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H₂O ($m/z = 18$) зі зразка Co₂₀Ni₈₀/Al₂O₃/Em після каталізу

Із поверхні цього зразка також було зафіксовано доволі інтенсивну десорбцію частинок CH₄ ($m/z = 16$), CH₃⁺ ($m/z = 15$), SOH* ($m/z = 29$) (рис. 9.77), максимума яких відповідають тим самим температурам, що і для CO. Збіг форм піків термодесорбції наявних молекулярних мас може свідчити про те, що ці частинки утворюються внаслідок одного процесу на поверхні. Температурний діапазон десорбції цих уламків збігається з діапазоном роботи каталізатора.

ТД-дослідження для зразка Ni₁₀₀/Al₂O₃/Em показують наявність двох чітко виражених піків інтенсивної десорбції для CO₂ ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$) і H₂O ($m/z = 18$) (рис. 9.78). Перший пік відповідає низько температурній десорбції фізично зв'язаних α_1 -форм ($T_m = 125^\circ\text{C}$), другий – α_4 – міцно хемосорбованих форм ($T_m = 535^\circ\text{C}$). Також можна виділити незначний уширений пік у межах 335°C , однак його інтенсивність значно менша ніж для попередніх зразків.

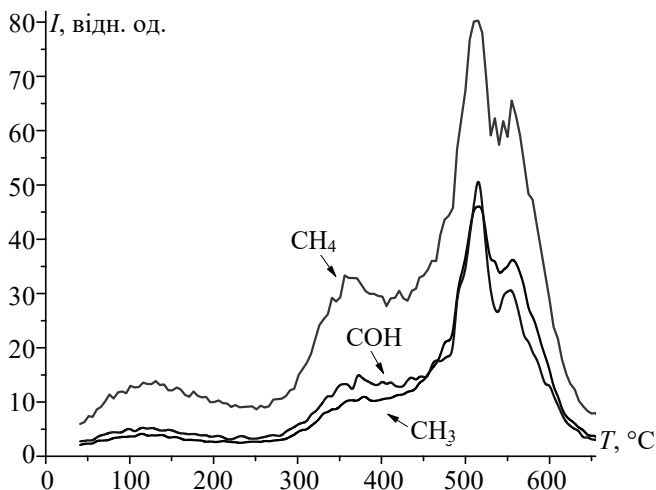


Рис. 9.77. ТД профілі CH₄ ($m/z = 16$), CH₃⁺ ($m/z = 15$), COH* ($m/z = 29$) зі зразка Co₂₀Ni₈₀/Al₂O₃/Em після каталізу

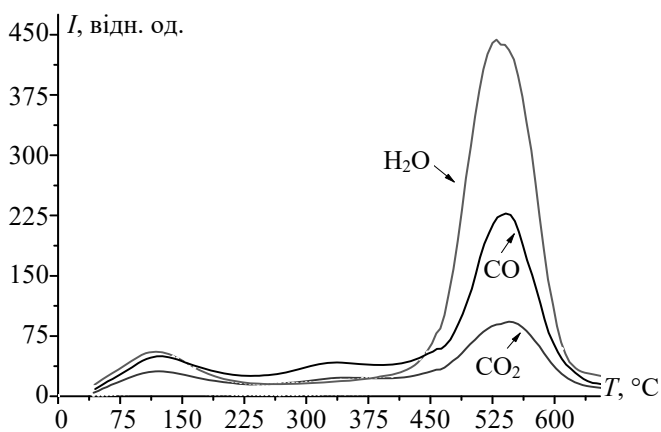


Рис. 9.78. ТД профілі CO₂ ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H₂O ($m/z = 18$) зі зразка Ni₁₀₀/Al₂O₃/Em після каталізу

Максимуми десорбції проміжних продуктів CH₄ ($m/z = 16$), CH₃⁺ ($m/z = 15$), COH* ($m/z = 29$) спостерігається за тих самих температур (рис. 9.79). Однак варто зазначити, що для цих частинок пік,

який відповідає десорбції слабо зв'язаних поверхневих сполук виражений набагато чіткіше. Цей факт є ще одним підтвердженням того, що поверхня зразків, збагачених нікелем, блокована карбонільними сполуками, утвореними у процесі реакції. І лише дія високих температур вивільняє хемосорбований СО.

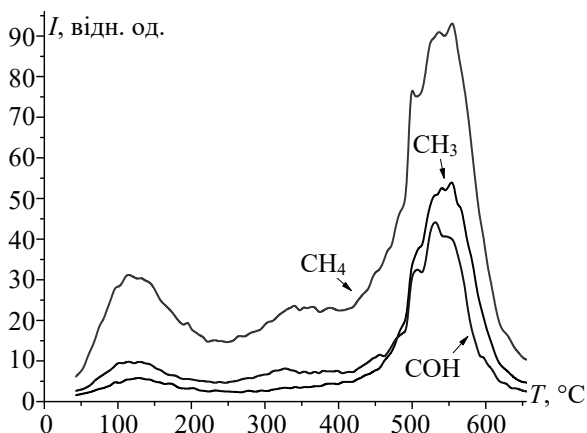


Рис. 9.79. ТД профілі CH_4 ($m/z = 16$), CH_3^+ ($m/z = 15$), COH^* ($m/z = 29$) зі зразка $\text{Ni}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$ після каталізу

Нанесені на оксид алюмінію каталізатори, синтезовані методом розкладу цитратів

Друга серія зразків була синтезована за такою методикою. До 15 г суміші порошків металів у заданому співвідношенні додавали розчин цитратної кислоти (50 г, 0,26 моль) у 200 мл дистильованої води. Реакційну суміш кип'ятили зі зворотним холодильником до утворення прозорого гомогенного розчину (близько 5 год). Упарювали до сухого залишку й додавали надлишок етанолу. Осад фільтрували та перекристалізували з етанолу. Водним розчином цитратів просочували задану кількість Al_2O_3 і розкладали при температурі 215 °С в атмосфері аргону з отриманням частинок металу.

Носієм було обрано $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{num}} = 68 \text{ м}^2/\text{г}$). Склад за металами активної фази й дані з кількості метану наведено у табл. 9.20, вміст активної фази зразків становить 5 % від маси носія, позна-

чення Ст у назві зразків означає, що зразки синтезовано методом розкладу цитратів металів.

Таблиця 9.20

Склад каталізаторів і кількості CH_4 (%) при 325 °С

Зразок	Склад за металами, мас. %		$W, \%$ $T = 325^\circ\text{C}$
	Co	Ni	
$\text{Co}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$	100	0	87,1
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$	80	20	30,0
$\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$	60	40	99,3
$\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$	20	80	97,1
$\text{Ni}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$	0	100	98,6

Результат ТД дослідження найактивнішого зразка серії $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$ приведено на рис. 9.80 і 9.81. Із поверхні спостерігається високотемпературна десорбція CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$) в інтервалі температур 425–750 °С. На ТД-профілі CO можна виділити широкий пік із $T_m = 520$ °С. Також спостерігається значна десорбція води ($m/z = 18$) на всьому температурному інтервалі дослідження.

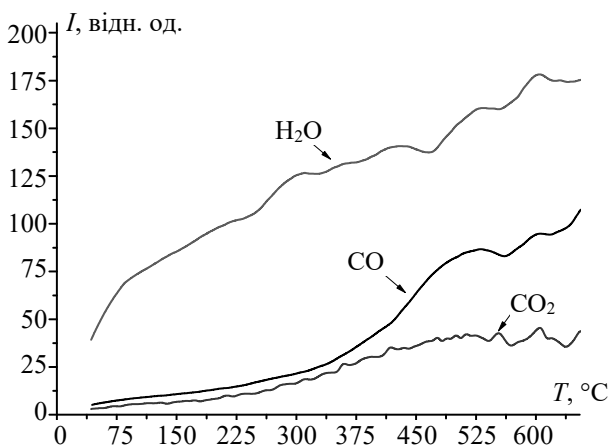


Рис. 9.80. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) зі зразка $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$ після каталізу

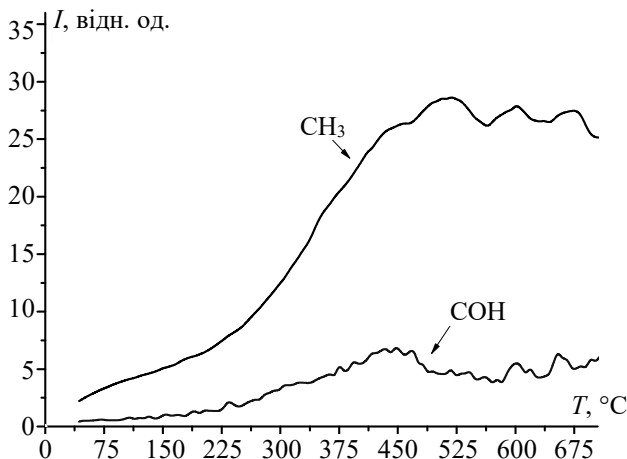


Рис. 9.81. ТД профілі CH_3^+ ($m/z = 15$), CON^+ ($m/z = 29$) зі зразка $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$ після каталізу

Щодо форміатних уламків, варто зазначити десорбцію проміжних продуктів CH_3^+ ($m/z = 15$) і CON^+ ($m/z = 29$). Проте їхня інтенсивність значно менша ніж для зразків першої серії. Температури максимумів для метилу та формілу складають $T_m = 520^\circ\text{C}$ і $T_m = 450^\circ\text{C}$, відповідно.

Нанесені на оксид алюмінію каталізатори, синтезовані методом розкладу нітратів

Третю серію зразків було синтезовано методом розкладу нітратів. Розрахованими кількостями розчинів нітратів металів просочували Al_2O_3 і термічно розкладали при температурі 350°C в атмосфері аргону. Отримані оксиди металів відновлювали в газовій суміші 50 об. % H_2 , 50 об. % He при атмосферному тиску протягом 2 год за тієї самої температури.

Носієм було обрано $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{num}} = 68 \text{ м}^2/\text{г}$). Склад активної фази за металами й дані з концентрації метану наведені в табл. 9.21. Позначення Nt у назві зразків означає, що зразки синтезовано методом розкладу нітратів металів. Кількість активної фази складала 20 % від маси носія.

Таблиця 9.21

Склад каталізаторів і кількості CH_4 (%) при 275 °C

Зразок	Склад за металами, мас. %		$W, \%$ $T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$
	Co	Ni	
$\text{Co}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$	100	0	83,3
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$	80	20	100
$\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$	60	40	99,1
$\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$	20	80	65,1
$\text{Ni}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$	0	100	63,2

Результати ТД-аналізу для зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$ показують інтенсивний пік низькотемпературної десорбції води ($m/z = 18$) $T_m = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 9.82). В інтервалах від 250 до 450 °C і від 500 до 600 °C спостерігаються піки, які вказують на десорбцію незначної кількості міцно зв'язаної води. Також наявні два чітко виражені піки десорбції CO_2 ($m/z = 44$), максимуми яких розташовані при $T_m = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ і 460 °C. Пік CO ($m/z = 28$) відповідає фізичній десорбції з $T_m = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. При 460 °C спостерігаємо десорбцію міцно адсорбованого монооксиду карбону, як і у випадку з діоксидом вуглецю. Пік із $T_m = 460 \text{ }^\circ\text{C}$ яскраво виражений і варто зазначити, що інтенсивність спектру вища ніж у профілю CO_2 .

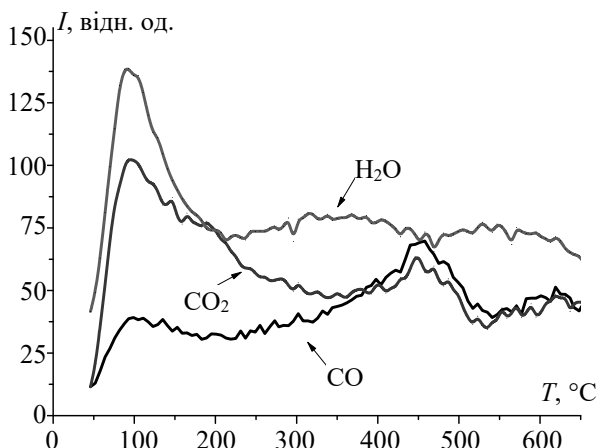


Рис. 9.82. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) зі зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$ після каталізу

На ТД-профілі CH_4 ($m/z = 16$) (рис. 9.83) спостерігаємо наявність двох піків із $T_m = 100^\circ\text{C}$ і 435°C , що відповідають десорбції фізичної й хемосорбованої форм. Крива CH_3^+ ($m/z = 15$) має схожий профіль, що свідчить про спільне джерело утворення цих частинок.

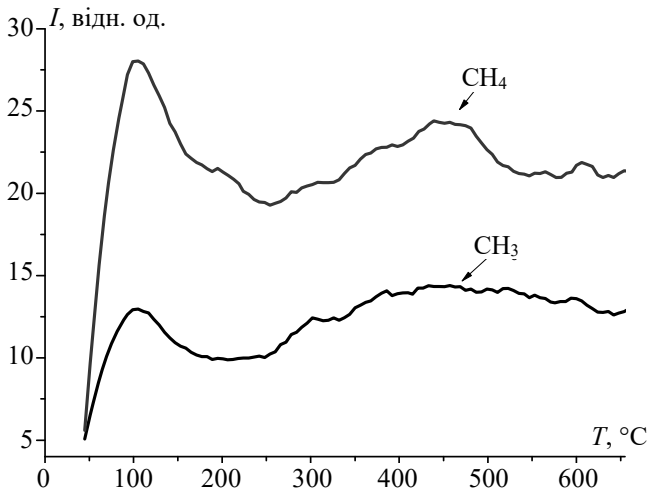


Рис. 9.83. ТД профілі CH_3^+ ($m/z = 15$), CH_4 ($m/z = 16$) зі зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$ після каталізу

Для зразка $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$ ТД-профіль десорбції води ($m/z = 18$) (рис. 9.84) показує наявність трьох поверхневих форм: фізично-адсорбованої ($T_m = 85^\circ\text{C}$), слабо зв'язаної ($T_m = 330^\circ\text{C}$) і міцно зв'язаної ($T_m = 565^\circ\text{C}$). Також, спостерігається інтенсивна десорбція CO_2 та CO в межах від 300 до 560°C . Максимуми піків для цих часточок збігаються та мають $T_m = 475^\circ\text{C}$. При цьому інтенсивність CO на порядок більша за CO_2 .

Так само як і для попереднього зразка для $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$ спостерігаються піки десорбції проміжних інтермедіатів CH_4 ($m/z = 16$) і CH_3^+ ($m/z = 15$) близько $T_m = 430^\circ\text{C}$ (рис. 9.85). Однак, із поверхні цього каталізатора було зареєстровано також і десорбцію СОН^* ($m/z = 29$) із максимумом за тієї самої температури. Схожі форми кривих і розташування максимумів у температурному діапазоні роботи каталізатора вказують на те, що всі ці частинки формуються під час перебігу реакції метанування.

Загалом, можна прослідкувати тенденцію збільшення інтенсивності десорбції форміатних уламків при збільшенні частки нікелю у складі зразка. Цей факт може бути підтвердженням того, що саме на нікелі метанування перебігає за механізмом, який включає в себе утворення проміжних сполук форматного типу.

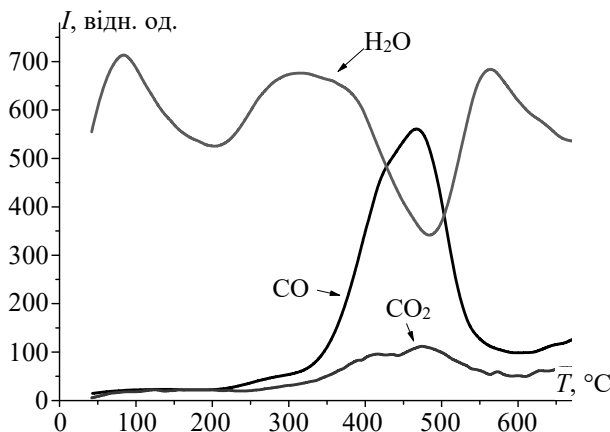


Рис. 9.84. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) зі зразка $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$ після каталізу

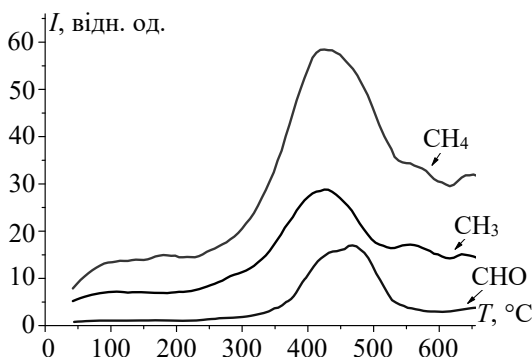


Рис. 9.85. ТД профілі CH_4 ($m/z = 16$), CH_3^* ($m/z = 15$), COH^* ($m/z = 29$) зі зразка $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$ після каталізу

Треба зазначити, що зразки, отримані усіма трьома методами, мають приблизно однаковий розмір частинок, однак топологія

їхньої поверхні дуже відрізняється. Часточки отримані способом розкладу нітратів мають більш дефектну структуру, що позитивно впливає на ефективність такого каталізатора. Зразки, отримані методом відновлення в емульсії, показали найнижчу активність. ТД-аналіз поверхні всіх зразків дозволяє припустити, що перебіг реакції метанування проходить через стадії утворення проміжних форміатних сполук, що швидше за все обумовлено природою каталітичної системи.

Схематично процес перебігу реакції метанування CO_2 на $\text{Co-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторах можна представити в такому вигляді на рис. 9.86.

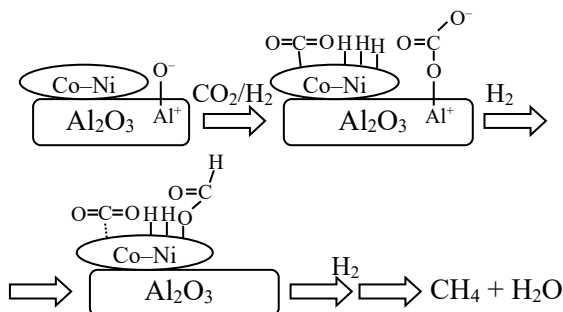


Рис. 9.86. Запропонований механізм перебігу реакції метанування для $\text{Co-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторів

9.3.1.3. Нанесені на карбід кремнію Co-Ni каталізатори

Також носієм був обраний SiC . Активною фазою каталізаторів виступала суміш металів Co та Ni у заданому співвідношенні. Зразки каталізаторів були синтезовані за нітратною методикою. Вміст активної фази становив 20 % від маси носія, питома поверхня якого становила $0,56 \text{ м}^2/\text{г}$. Каталітична активність зразків вимірювалась при атмосферному тиску із хроматографічним аналізом реакційної суміші. Склад синтезованих каталізаторів наведено у табл. 9.22.

На рис. 9.87 представлено результати ТД-аналізу зразка $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{SiC}$. Профіль CO ($m/z = 28$) має більшу інтенсивність порівняно з CO_2 ($m/z = 44$). На обох кривих наявний асиметричний пік із $T_m = 310^\circ\text{C}$. Розташування піку відповідає температурі

початку роботи каталізатора. Також спостерігається інтенсивна десорбція води в усьому температурному інтервалі.

Таблиця 9.22

Склад каталізаторів і кількість CH_4 (%) при 375 °C

Зразок	Склад зразків за металами, мас. %		W, % T = 375 °C
	Co	Ni	
Ni ₁₀₀ /SiC	0	100	13,0
Co ₂₀ Ni ₈₀ /SiC	20	80	35,6
Co ₄₀ Ni ₆₀ /SiC	40	60	32,5
Co ₆₀ Ni ₄₀ /SiC	60	40	98,9
Co ₇₅ Ni ₂₅ /SiC	75	25	98,7
Co ₈₀ Ni ₂₀ /SiC	80	20	77,9
Co ₁₀₀ /SiC	100	0	84,7

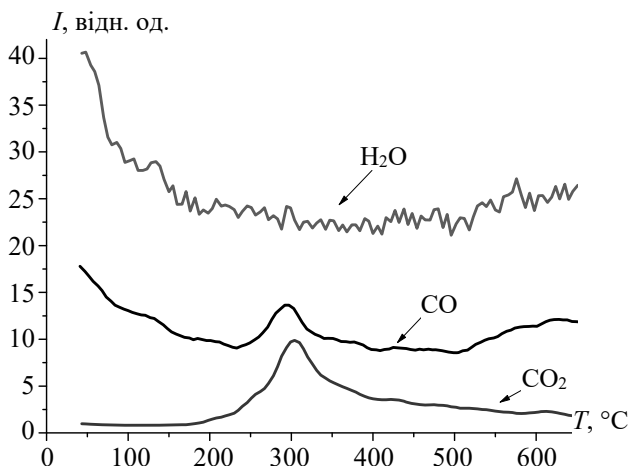


Рис. 9.87. ТД профілі CO ($m/z = 28$), CO₂ ($m/z = 44$), H₂O ($m/z = 18$) зі зразка Co₂₀Ni₈₀/SiC після каталізу

ТД-спектр із поверхні зразка Co₄₀Ni₆₀/SiC (рис. 9.88) показує пік фізично зв'язаної води ($m/z = 18$) із $T_m = 110$ °C.

На кривій CO спостерігається один інтенсивний пік із $T_m = 440$ °C. Для CO₂ наявні три піки з $T_m = 120$ °C (фізично адсорбовані α_1 -форми), 360 °C (хемосорбовані α_3 -форми) і 540 °C (α_4 -міцно хемосорбовані форми). Треба зазначити, що за

температури близько 440 °С на профілі CO_2 спостерігається мінімум, а профіль десорбції CO , навпаки, має максимум. Також за цієї температури спостерігається достатньо активне перетворення CO_2 у CH_4 . Тому можна припустити, що метанування CO_2 перебігає за механізмом із утворенням проміжних сполук форміатного типу.

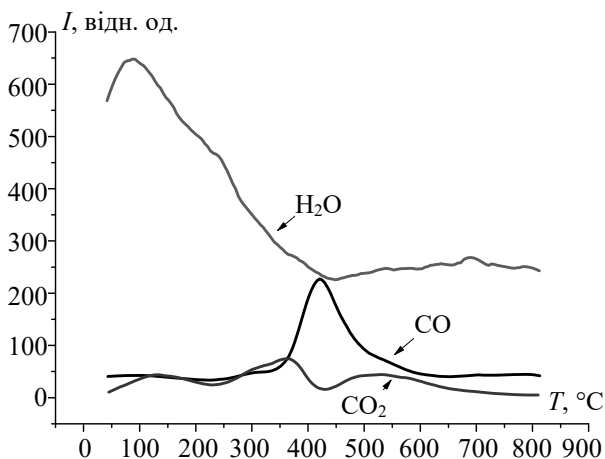


Рис. 9.88. ТД профілі CO ($m/z = 28$), CO_2 ($m/z = 44$), H_2O ($m/z = 18$) зі зразка $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{SiC}$ після каталізу

Також, потрібно зазначити, наявність доволі інтенсивної десорбції частинок із $m/z = 29$ (рис. 9.89) із поверхні зразка. На ТД-профілі цих частинок наявний пік із $T_m = 440$ °С, що збігається з температурою максимуму десорбції CO . Можна зробити висновок, що це форміатні уламки (CHO^*), які утворюються у процесі метанування.

Виходячи з аналізу даних, отриманих для цієї серії, можна сказати, що активність нанесених на SiC каталізаторів є значно нижчою ніж для нанесених на Al_2O_3 . Також, температурний діапазон роботи цих каталізаторів є суттєво вищим. Аналіз результатів вивчення поверхні носія за низькотемпературною адсорбцією аргону показав, що питома поверхня SiC є досить малою ($S_{\text{пит}} = 0,56 \text{ м}^2/\text{г}$). Тому можна зробити висновок, що ме-

талічна активна фаза є не нанесеною на карбід кремнію, а каталізатори є масивними зразками, у яких SiC виступає промотором, що запобігає спіканню.

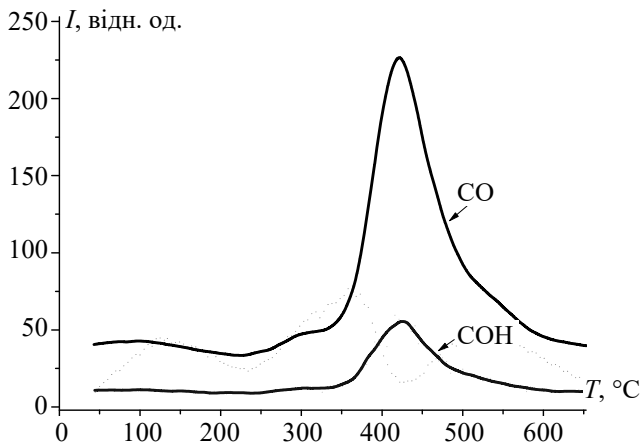


Рис. 9.89. ТД профілі CO ($m/z = 28$), COH^+ ($m/z = 29$) зі зразка $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{SiC}$ після каталізу

9.3.2. Масивні Co–Fe каталізатори

Систематичне вивчення кобальт-залісної металічної системи пов'язано з відомою високою активністю кобальту в реакції метанування CO_2 . Залізо, у свою чергу, відіграє роль структуруючого компоненту, надаючи системі стійкості до спікання [60]. Ще однією важливою особливістю каталізаторів на основі Fe є утворення поверхневих форм вуглецю: ізольовано-адсорбованого атомарного карбону (C_α), полімерного поверхневого карбону (C_β), карбіду заліза (C_γ) і графітизованого вуглецю (C_δ), кожен із яких проявляє специфічну активність при гідрогенуванні CO_x [61]. Склад каталізаторів і кількість утвореного CH_4 наведено в табл. 9.23.

Для відображення активності одержаних зразків було побудовано ізотерму каталітичної активності (300°C) від складу активної фази (рис. 9.101). Таку температуру було обрано для зручності порівняння, оскільки за цієї температури досягнуто 100 % перетворення вуглекислого газу на метан для активного зразка.

Таблиця 9.23

Склад каталізаторів і кількість утвореного CH_4 (%) при 300 °С

Зразок	Склад за металами, мас. %		W, % $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$
	Co	Fe	
Co ₁₀₀	100	0	53,56
Co ₉₇ Fe ₀₃	97	3	97,16
Co₉₃Fe₀₇	93	7	99,26
Co ₉₀ Fe ₁₀	90	10	85,85
Co ₈₅ Fe ₁₅	85	15	89,52
Co ₈₀ Fe ₂₀	80	20	51,85
Co ₇₅ Fe ₂₅	75	25	51,93
Co ₇₀ Fe ₃₀	70	30	43,51
Co ₅₀ Fe ₅₀	50	50	10,84
Co ₂₅ Fe ₇₅	25	75	8,34
Co ₂₀ Fe ₈₀	20	80	7,16
Co₁₅Fe₈₅	15	85	15,46
Co ₁₀ Fe ₉₀	10	90	0,36
Fe ₁₀₀	0	100	0,31

Найвищу активність продемонстрували каталізатори в інтервалі концентрацій кобальту 85–97 мас.% (Co₈₅Fe₁₅, Co₉₀Fe₁₀, Co₉₃Fe₀₇, Co₉₇Fe₀₃). Вони показують повне перетворення CO_2 зі збереженням високої селективності відносно CH_4 . Також варто зазначити, що зразки з низьким вмістом кобальту, до 50 мас.%, мають приблизно рівні кількості CO і CH_4 . Монооксид вуглецю практично зникає при досягненні 70 мас.% Co. Варто зазначити, що для зразка індивідуального Co кількість утвореного CH_4 не досягає 100 %-го виходу. Проте, навіть відносно невеликі добавки заліза помітно збільшують вихід метану.

З отриманих даних можна зробити висновок, що найбільш активні зразки розташовані в межах високих концентрацій кобальту. Згідно з фазовою діаграмою (рис. 9.91) системи Co–Fe в цьому діапазоні концентрацій існує зона неоднорідності.

Для твердих розчинів із 91–97 мас. % Co наявний дифузний перехід від фаз $\gamma + \alpha$ до ε -фази, причому температура самого переходу наближається до кімнатної (γ – гранецентрований кубічний розчин Co–Fe; α – об'ємноцентроване кубічне залізо; ε – нормальний гексагональний Co). Відомо, що каталітична активність сумішей залежить від фазового складу. Гетерогенні су-

міші мають вищу каталітичну активність ніж гомогенні, тобто наявність межі поділу двох різних твердих фаз підвищує активність зразків [62]. Отже, ефект збільшення каталітичної активності пов'язаний, швидше за все, із наявністю межі поділу між фазами. Таким чином, склад самого активного каталізатора ($\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$) відповідає переходу $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ -фаз.

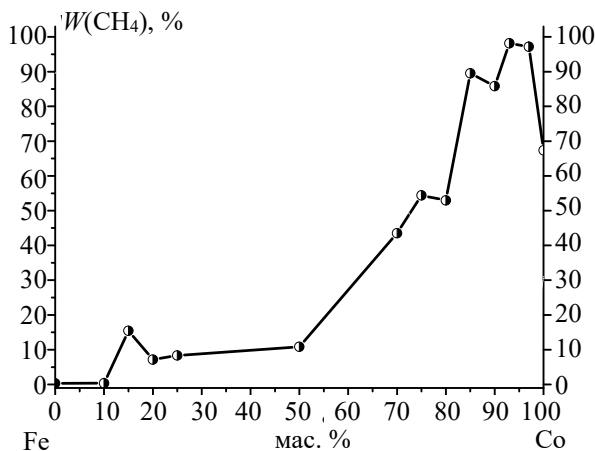


Рис. 9.90. Залежність кількості утвореного CH_4 за температури 300 °C від вмісту Co (мас.%) у активній фазі каталізатора

Оскільки каталізатори з високим вмістом заліза показують лише слідові кількості метану на тлі значних кількостей CO, робота з ними не є зручною з погляду виявлення закономірностей реакції метанування. Тому для подальшого порівняльного аналізу та встановлення кінетичних особливостей перебігу реакції як неактивного зразка було обрано зразок $\text{Fe}_{85}\text{Co}_{15}$. Кількість CH_4 для цього зразка становить близько 15 % за температури 300 °C, що є цілком прийнятним результатом.

Дані ТПДМС дослідження показали, що для Co–Fe каталізаторів залишаються незмінними температурні інтервали для чотирьох форм CO і CO_2 , які десорбуються з поверхні зразків, що були і для Co–Ni.

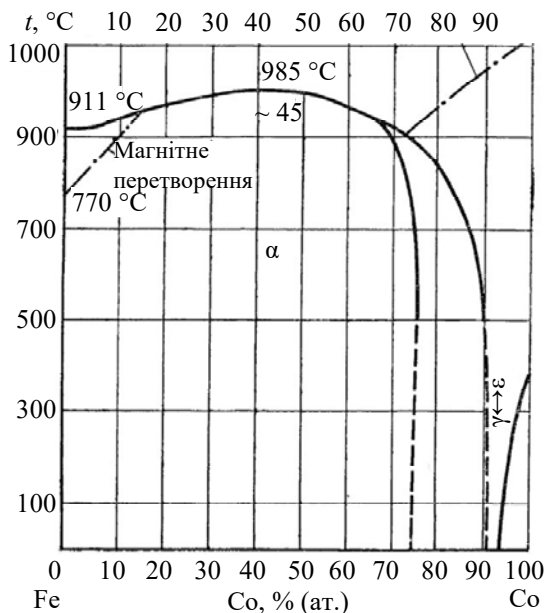


Рис. 9.91. Діаграма стану системи Co-Fe [57]

Для зразка чистого кобальту (рис. 9.92) спостерігається три піки десорбції води ($m/z = 18$): фізично-сорбована (110 °C), слабо зв'язана (290 °C) і широкий пік міцно зв'язаної форми (430 °C).

ТД-профілі CO ($m/z = 28$) і CO₂ ($m/z = 44$) мають схожий вигляд. На обох кривих можна виділити два десорбційних піки при 180 °C (α_2 -форма) і 280 °C (α_3 -форма). Десорбція частинок, що відповідають проміжним інтермедіатам, не спостерігається.

Дані ТПДМС дослідження зразка чистого заліза (рис. 9.93) показують іншу картину. Найявний інтенсивний пік низькотемпературної десорбції води близько 100 °C ($m/z = 18$) і три піки десорбції CO₂ ($m/z = 44$): $T_m = 100$ °C (α_1 -форма), 280 °C (α_2 -форма), 440 °C (α_4 -форма). ТД-профіль CO ($m/z = 28$) аналогічний кривій CO₂ і також має три: α_1 -, α_2 -, α_4 -форми. Варто зазначити, що ці піки мають асиметричний вигляд, що характерно для десорбції першого порядку, тобто з поверхні відлітає безпосередньо частинка CO [124].

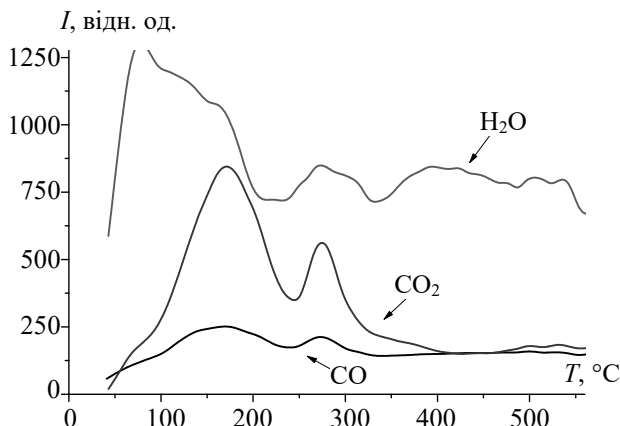


Рис. 9.92. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) зі зразка Co_{100} після каталізу

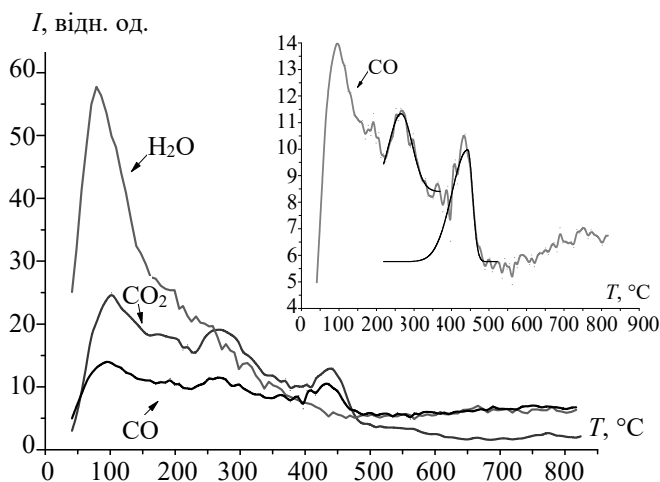


Рис. 9.93. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) зразка Fe_{100} після каталізу

Для зразка $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ (рис. 9.94) спостерігається значна низькотемпературна десорбція води ($m/z = 18$) у діапазоні температур 60–200 °C із чітко вираженим максимумом при 70 °C (фізично адсорбована). Також наявні чотири піки температурної десорбції CO_2 ($m/z = 44$) із $T_m = 70$ °C (α_1 -форма), 250 °C (α_2 -форма)

і 410 °С, 490 °С (α_4 -форми). ТД спектр СО ($m/z = 28$) аналогічний ТД спектру СО₂ також має чотири максимуми, хоча максимум при 250 °С виражений доволі слабо. Температурний діапазон десорбції двох максимумів α_4 -форм СО та СО₂ збігається з діапазоном роботи каталізатора. Десорбція частинок, що відповідають проміжним інтермедіатам, не спостерігається.

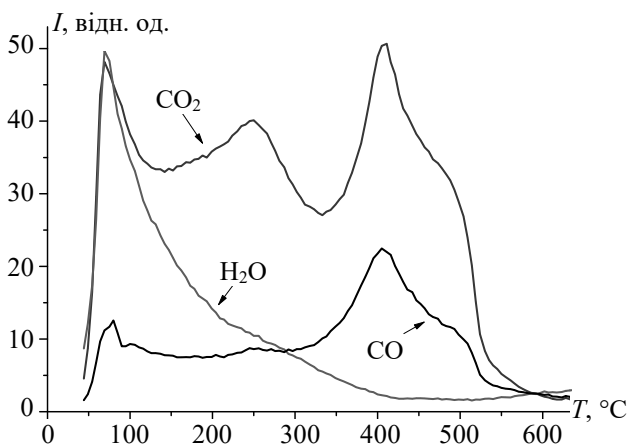


Рис. 9.94. ТД профілі CO₂ ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H₂O ($m/z = 18$) зі зразка Co₁₅Fe₈₅ після каталізу

На ТД спектрі для активного зразка (рис. 9.95) наявні два піки десорбції води ($m/z = 18$) із максимумами при температурах 75 °С (фізично сорбована) і 315 °С. Поява саме високотемпературної форми десорбованої води в температурному інтервалі роботи каталізатора свідчить про те, що ця форма виникає внаслідок перебігу процесу гідрування на поверхні каталізатора. Також можна спостерігати чотири симетричні піки десорбції СО₂ ($m/z = 44$) з $T_m = 110$ °С (α_1 -форма), 240 °С (α_2 -форма), 315 °С (α_3 -форма) і 450 °С (α_4 -форми). ТД спектр СО також має чотири максимуми: $T_m = 110$ °С (α_1 -форма), уширений максимум десорбції СО ($m/z = 28$) в інтервалі 200–450 °С можна розкласти на три симетричні індивідуальні піки з $T_m = 260$ °С (α_2 -форма), 315 °С (α_3 -форма), 400 °С (α_4 -форми). Форма цих піків симетрична. Це може вказувати на те, що десорбція СО і СО₂ перебігає за другим порядком, тобто спершу відбувається десорбція атомарних С і О, які реком-

бінують у приповерхневому шарі у відповідні молекули [63]. На користь того факту, що з поверхні каталізатора справді десорбуються молекули CO, а це не є наслідком дисоціації CO₂ в камері мас-спектрометра, свідчить значно вища інтенсивність десорбції частинок CO порівняно з інтенсивністю десорбції CO₂.

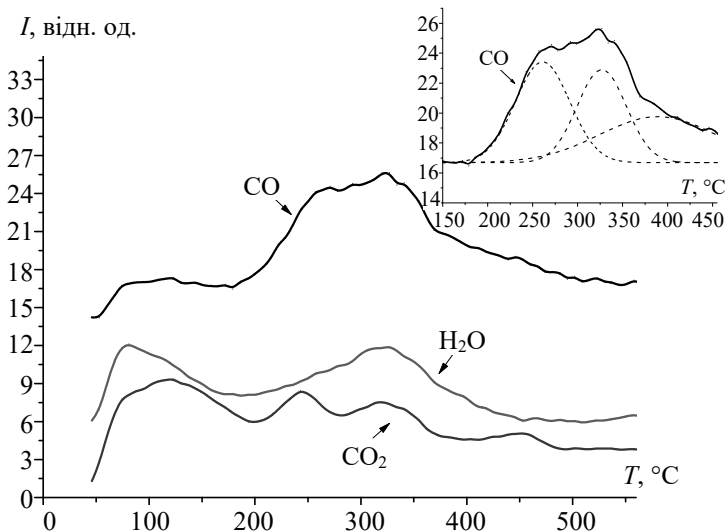


Рис. 9.95. ТД профілі CO₂ ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H₂O ($m/z = 18$) зі зразка Co₉₃Fe₀₇ після каталізу

Загалом, треба зазначити, що на ТД-профілях усіх зразків присутні чітко виражені піки десорбції α_3 -форми CO₂ та CO, які розташовані в температурному діапазоні роботи каталізаторів (200–450 °C). ТД профілі α_3 -форм CO₂ та CO мають симетричний вигляд. Це може вказувати на те, що десорбція CO та CO₂ перебігає за другим порядком, тобто спершу відбувається десорбція атомарних C та O, які у приповерхневому шарі рекомбінують у CO та CO₂, відповідно. Причому, у активного зразка (Co₉₃Fe₀₇) спостерігається одночасна десорбція CO₂, CO і H₂O при $T_m = 315$ °C. Така сама картина спостерігається і для чистого кобальту, тільки в нього кількість десорбованого CO₂ більша за кількість CO при $T_m = 280$ °C. Якщо десорбція всіх зафіксованих частинок спостерігається з різними T_m , то активність знижу-

ється. Це спостерігається для чистого заліза й неактивного зразка ($\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$). Також необхідно зазначити, що лише для чистого заліза зафіксовано асиметричну форму ТД піка CO . Це свідчить про те, що десорбція перебігає за першим порядком, тобто з поверхні чистого заліза десорбується саме молекула CO .

Можна зробити припущення, що процес метанування на каталізаторах такого типу повинен включати в себе повну дисоціацію молекули вуглекислого газу на окремі атоми вуглецю й кисню з подальшою їхньою взаємодією з воднем з утворення метану й води, відповідно.

Дані ТПДМС дослідження демонструють, що на відміну від Co-Ni системи, на поверхні даних каталізаторів не утворюється проміжних сполук форміатного типу. Виходячи з форм десорбційних піків CO можна сказати, що адсорбований вуглекислий газ відразу дисоціює на окремі атоми, із подальшим приєднанням гідрогену.

Схематично процес перебігу реакції метанування CO_2 на Co-Fe каталізаторах можна представити в такому вигляді, який наведено на рис. 9.96.

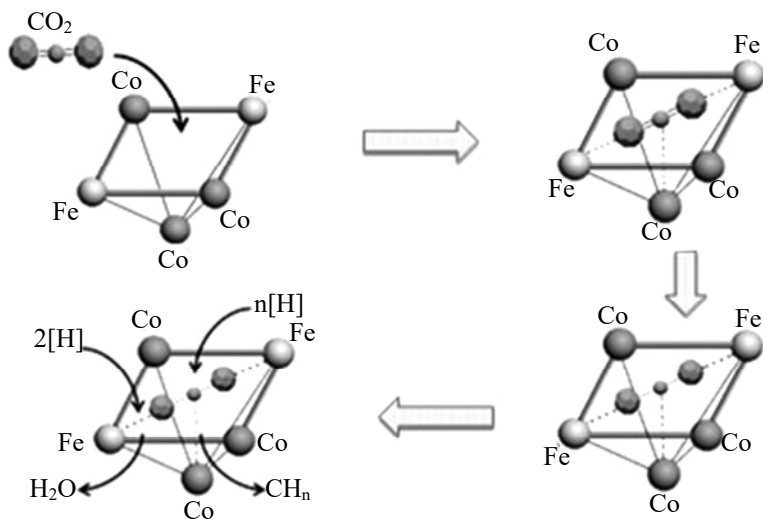


Рис. 9.96. Запропонований механізм перебігу реакції метанування для Co-Fe каталізаторів

Таким чином, багато отриманих експериментальних даних при систематичному вивченні каталізаторів окиснення CO, відновлення CO₂, а також каталізаторів синтезу аміаку показали, що розроблений метод термодесорбції з мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок дає розгорнену картину стану адсорбованих частинок на активному центрі каталізатора. Цей зручний і швидкий метод можна використовувати для тестування каталізаторів в умовах, наближених до експерименту *in situ*.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

Література до глав 1–8

1. Робертс М. Химия поверхности раздела металл – газ / М. Робертс, Ч. Макки. – М. : Мир, 1981.
2. Вилков И. В. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия / И. В. Вилков. – М. : Высш. шк., 1987. – Т. 1.
3. Барнард Дж. Современная масс-спектроскопия / Дж. Барнард. – М. : Мир, 1957.
4. Кучеренко Е. Т. Справочник по физическим основам вакуумной техники / Е. Т. Кучеренко. – Киев : Высш. шк., 1971.
5. Чепмен Дж. Практическая органическая масс-спектрометрия / Дж. Чепмен. – М. : Мир, 1988.
6. Склярів А. В. Реакції на поверхні каталізаторів в умовах программованого нагріву / А. В. Склярів // Успехи химии. – 1986. – Т. 55. – Вып. 3. – С. 450–461.
7. Cvetanovic R. J. Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysts / R. J. Cvetanovic, Y. A. // Amenomiyai Catalysis Reviews. – 1972. – V. 6. – P. 21–49.

Література до глави 9

1. Хенрици-Оливэ Г. Молекула азота / Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ // Проблемы фиксации азота. – М. : Мир, 1982. – С. 13–36.
2. Тамару К. Синтез и разложение аммиака на металлах / К. Тамару // Новое в химической фиксации азота. – М. : Мир, 1983. – С. 19–76.
3. Spencer N. D. Iron single crystals as ammonia synthesis catalysts: Effect of surface structure on catalyst activity / N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai // J. Catalysis. – 1982. – V. 74. – № 1. – P. 129–135.
4. Kishi K. Adsorption of nitrogen and ammonia by polycrystalline iron surface in the temperature range 80–290 K

studied by electron spectroscopy / K. Kishi, M. W. Roberts // *Surface Science*. – 1977. – V. 62. – № 1. – P. 252–277.

5. Яцимирський В. К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський. – Ірпінь : ВТФ "Перун", 2007.

6. Яцимирский К. Б. Расчет электронного строения комплексов 3d-переходных металлов с молекулой азота / К. Б. Яцимирский, Ю. А. Кругляк // *Теорет. и exper. химия*. – 1970. – № 6. – С. 723–736.

7. Kunimori K. Chemical effects of the nitrogen K-LL Oger spectra of chemisorbed N₂ on Fe and Mo surfaces / K. Kunimori, T. Kawai, T. Kondow et al. // *Surface Science*. – 1976. – V. 54. – № 2. – P. 525–604.

8. Wedler G. The adsorption states of nitrogen on polycrystalline iron films / G. Wedler, D. Borgmann, R. P. Gensssss // *Surface Science*. – 1975. – V. 47/ – № 2. – P. 592–604.

9. Takazawa N. Interaction of nitrogen and carbon monoxide on iron synthesis ammonia catalysts / N. Takazawa, P. H. Emmett // *J. Catalysis*. – 1968. – V. 11. – № 1. – P. 131–134.

10. Takazawa N. Hydrogenation of nitrogen chemisorbed in different states on an iron synthesis ammonia catalysts N. Takazawa // *J. Catalysis*. – 1972. – V. 24. – № 3. – P. 417–423.

11. Schllten J. F. Chemisorption of nitrogen on iron catalysts in connection with ammonia synthesis / J. F. Schllten, J. A. Konvalinka, P. Zwietering // *Trans. Faraday Society*. – 1960. – V. 56. – № 2. – P. 262–268.

12. Bagg J. Colorimetric heats of sorption of gases on evaporated iron films / J. Bagg, F. C. Tompkins // *Trans. Faraday Society*. – 1955. – V. 51. – № 8. – P. 1071–1080.

13. Рузанкин С. Ф. Моделирование активных центров реакции синтеза аммиака. Теоретическое изучение диссоциативной адсорбции N₂ на кластерах Ru методом теории функционала плотности / С. Ф. Рузанкин, В. И. Авдеев, Н. М. Добрынкин и др. // *Журн. структ. химии*. – 2003. – Т. 44. – № 3. – С. 389–399.

14. Трухан С. Н. Образование аммиака на катализаторах (Ru+Cs)/С в результате взаимодействия адсорбированного азота с водородом, диффундирующим из объема цезий-рутениевых частиц / С. Н. Трухан, В. П. Иванов, Д. И. Кочубей и др. // *Кинетика и катализ*. – 2003. – Т. 44. – № 5. – С. 709–712.

15. Яцимирский В. К. Хемосорбция азота на поверхности Fe-Co аммиачных катализаторов / В. К. Яцимирский, Е. В. Ищенко, В. А. Назаренко и др. // Теоретическая и эксперимент. химия. – 1988. – Т. 24. – № 2. – С. 185–190.

16. Одзаки А. Синтез аммиака на гетерогенных катализаторах / А. Одзаки, К. Анка // Проблемы фиксации азота. – М. : Мир, 1982. – С. 154–224.

17. Темкин М. И. О кинетике синтеза и разложения аммиака на различных катализаторах / М. И. Темкин, С. Л. Киперман // Журн. физ. химии. – 1947. – Т. 13. – № 7. – С. 927–952.

18. Яцимирский В. К. Каталитические и адсорбционные свойства Fe-Ni катализаторов в реакции синтеза аммиака / В. К. Яцимирский, Е. В. Ищенко, Т. Б. Мисчанчук // Теоретическая и эксперимент. химия. – 1988. – Т. 24. – № 5. – С. 616–618.

19. Яцимирский В. К. Адсорбционные характеристики и активность нанесенных железных катализаторов реакции синтеза аммиака / В. К. Яцимирский, Е. В. Ищенко, Н. В. Кириллова и др. // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55. – № 3. – С. 238–240.

20. Кириллова Н. В. Углеродные волокна – носители катализатора реакции синтеза аммиака / Н. В. Кириллова, В. К. Яцимирский, Е. В. Ищенко, П. П. Кондратюк // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 5. – № 7. – С. 720–723.

21. Кирилова Н. В. Каталітичні та адсорбційні властивості оксиду алюмінію / Н. В. Кирилова, О. В. Іщенко, М. А. Дубовик, І. Н. Белова // Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка : Хімія. – К. : ВПЦ "Київський університет", 1991. – Вип. 1. – С. 26–28.

22. Yatsimirskii V. Nitrogen Forms on Supported Catalysts for Ammonia Synthesis Reaction / V. Yatsimirskii, E. Ischenko // Kinetics and Catalysis Letters. – 1992. – V. 48. – № 2. – P. 385–390.

23. Яцимирський В. К. Каталітичні й адсорбційні властивості залізо-кобальтових нанесених сплавів у реакції синтезу аміаку / В. К. Яцимирський, О. В. Іщенко, Н. В. Кирилова // Вісн. Київ. ун-ту імені Тараса Шевченка : Хімія. – К. : ВПЦ "Київський університет", 1997. – № 34. – С. 128–132.

24. Яцимирський В. К. Каталітичні властивості системи кобальт-молібден у реакції синтезу аміаку / В. К. Яцимирський, В. Я. Забуга, О. В. Іщенко та ін. // Вісн. Київ. ун-ту імені Тараса

Шевченка : Хімія. – К. : ВПЦ "Київський університет", 1997. – № 34. – С. 123–127.

25. Яцимирский В. К. Исследование нанесенных Fe-Mo катализаторов в реакции синтеза аммиака / В. К. Яцимирский, Н. В. Кириллова, Е. В. Ищенко // Укр. хим. журн. – 1995. – Т. 61. – № 10. – С. 104–107.

26. Holodets G. I. Heterogeneous catalytic reaction involving molecular oxygen / G. I. Holodets. – Amsterdam : Elsevier Sc. Publ, 1983.

27. Крылов О. А. Каталитические свойства переходных металлов и их оксидов / О. А. Крылов. – М. : Наука, 1983.

28. Яцимирский В. К. Хемосорбция и окисление монооксида углерода на сплавах палладия / В. К. Яцимирский // Теор. и эксперим. химия. – 1991. – Т. 27. – № 5. – С. 574–578.

29. Кац М. Гетерогенное окисление окиси углерода. Катализ. Катализаторы органических реакций / М. Кац. – М. : Иностр. лит., 1955.

30. Яцимирский В. К. Влияние природы носителя на активность палладиевых катализаторов окисления монооксида углерода / В. К. Яцимирский, Н. А. Болдырева, О. В. Ищенко, А. И. Сенкевич, Г. Г. Цапюк // Теорет. и эксперим. химия. – 1998. – Т. 34. – № 2. – С. 118–121.

31. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фото-электронной спектроскопии ; под ред. Д. Бриггса и М. П. Сиха. – М. : Химия, 1987.

32. Yatsimirsky V. K. Low Temperature CO Oxidation on Pd-Ag Supported Catalysts / V. K. Yatsimirsky, T. S. Zubkov, M. Dudovic // 11th International Congress on Catalysis-40th Anniversary. – Baltimore, Maryland, USA, 1996. – P. PO62.

33. Яцимирский В. К. Хемосорбция СО на поверхности нанесенных Pd и Pd-Ag катализаторов реакции окисления монооксида углерода / В. К. Яцимирский, Е. В. Ищенко, Н. А. Болдырева, Г. Г. Цапюк // Тезисы докладов III семинара по теоретическим проблемам катализа и Российско-японского семинара по катализу. – Черноголовка, 1998. – С. 99.

34. Ischenko E. V. Infrared and TPD studies of Pd/Al₂O₃, Ag/Al₂O₃, and (Pd/-Ag)Al₂O₃, catalysts for CO oxidation /

E. V. Ischenko, N. A. Boldyreva, G. G. Tzapiuk et al. // IV – European Congress on Catalysis, EUROPACAT-IV, Rimini, Italy, 1999. – P. 835.

35. Ischenko E. V. State of Carbon Monoxide Adsorbed on the Surface of Pd, Pd-Ag, and Ag Catalysts Deposited on Al_2O_3 / E. V. Ischenko, N. A. Boldyreva, G. G. Tsapyuk, A. V. Yatsimirskii // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – Vol. 74 – Supp. 1.3. – P. S541–543.

36. Яцимирський В. К. Стан адсорбованого монооксиду вуглецю на поверхні масивних та нанесених паладієвих і срібних каталізаторах / В. К. Яцимирський, О. В. Іщенко, Н. О. Болдырева та ін. // Укр. хім. журн. – 1999. – Т. 65. – № 3. – С. 39–41.

37. Яцимирський В. К. Каталітична активність та стан поверхні оксидної Fe-Mn системи в реакції окиснення CO / В. К. Яцимирський, О. В. Іщенко, Б. Г. Місчанчук, Л. В. Філіппова // Укр. хім. журн. – 2003. – Т. 69. – № 7. – С. 15–18.

38. Остапюк В. П. Особливості каталітичного окислення монооксиду вуглецю на палладії / В. П. Остапюк, Н. О. Болдырева, Г. П. Корнійчук // Доповіді АН УССР, сер. Б. – 1980. – № 11. – С. 56–58.

39. Болдырева Н. А. Закономерности гетерогенно-гомогенных реакций каталитического окисления CO и H_2 на палладии и платине / Н. А. Болдырева // Химическая физика. – 1990. – Т. 9. – № 11. – С. 1538–1543.

40. Яцимирский В. К. Каталитическая активность в реакции окисления CO и адсорбционные характеристики Fe-Co-оксидной системы / В. К. Яцимирский, Е. В. Ищенко, Н. А. Болдырева и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 2001. – Т. 37. – № 5. – С. 310–313.

41. Субботин А. Н. Катализаторы, получаемые на базе активированных алюминиевых сплавов. Исследование методом отклика окисления монооксида углерода на медьсодержащих катализаторах / А. Н. Субботин, Б. С. Гудков, В. И. Якерсон // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36. – № 2. – С. 263–267.

42. Гудков Б. С. Температурные гистерезисные явления в реакции окисления CO в CO_2 на медьсодержащих катализаторах / Б. С. Гудков, А. Н. Субботин, Ж. Л. Дых, В. И. Якерсон // Доклады Академии наук. – 1997. – Т. 353. – № 3. – С. 347–349.

43. Субботин А. Н. Явление температурного гистерезиса в гетерогенном катализе / А. Н. Субботин, Б. С. Гудков, В. И. Якерсон // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2000. – № 8. – С. 1379–1384.

44. Субботин А. Н. Температурно-гистерезисные явления при окислении СО на медьоксидном катализаторе, нанесенном на стальную сетку / А. Н. Субботин, М. П. Воробьев, Б. С. Гудков и др. // ЖПХ. – 2002. – Т. 75. – Вып. 4. – С. 596–598.

45. Субботин А. Н. Температурно-гистерезисные эффекты при окислении СО на цементных катализаторах с разным содержанием CuO / А. Н. Субботин, Б. С. Гудков, В. И. Якерсон и др. // Журн. прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 9. – С. 1463–1465.

46. Кондратьев В. Н. Химические процессы в газах / В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. – М.: Наука, 1981.

47. Азатян В. В. Цепные процессы и нестационарность состояния поверхности / В. В. Азатян // Успехи химии. – 1985. – Т. 54. – Вып. 1. – С. 33–60.

48. Силаев М. М. Конкурентный механизм неразветвленного радикально-цепного процесса окисления водорода с участием свободного циклогидротетраоксильного радикала $[\text{OO}\dots\text{H}\dots\text{OO}]^*$, ингибирующего цепной процесс / М. М. Силаев // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37. – № 1 – С. 27–32.

49. Пятницкий Ю. И. О гетерогенно-гомогенном механизме реакции окисления окиси углерода на палладии / Ю. И. Пятницкий // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25. – № 3. – С. 620–624.

50. Яцимирський В. К. Термодесорбційні дослідження стану поверхні Fe-Cu оксидної системи в реакції окиснення СО / В. К. Яцимирський, О. В. Іщенко, Н. О. Болдирева та ін. // Вісн. Дон. ун-ту імені Василя Стуса. Серія А: Природничі науки. – Д., Дон. ун-т імені Василя Стуса, 2001. – № 1. – С. 217–222.

51. Яцимирський В. К. Стан поверхні оксидної Cu-Co системи в реакції окиснення СО / В. К. Яцимирський, Н. О. Болдирева, О. В. Іщенко та ін. // Вісн. Дон. ун-ту імені Василя Стуса. Серія А. Природничі науки. – Дон. ун-т імені Василя Стуса, 2002. – № 2. – С. 242–246.

52. Яцимирский В. К. Физико-химические свойства и каталитическая активность оксидных Fe-Co-Cu катализаторов в реакции окисления CO / В. К. Яцимирский, Ю. В. Максимов, И. П. Суздалев и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39. – № 3. – С. 185–189.

53. Яцимирський В. К. Особливості Fe-Co-Cu оксидних каталізаторів реакції окиснення CO / В. К. Яцимирський, О. В. Іщенко, С. В. Гайдай // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2003. – С. 27–30.

54. Курина Л. Н. Влияние Fe₂O₃ на каталитическую активность и термостабильность Zn-Cu-Co-содержащих оксидных систем / Л. Н. Курина, А. Ю. Водянкин // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70. – Вып. 8. – С. 1389–1390.

55. Fazlollahi F. Development of a kinetic model for Fischer-Tropsch synthesis over Co/Ni/Al₂O₃ catalyst / F. Fazlollahi, M. Sarkari, A. Zare et al. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – № 18(4). – P. 1223–1232.

56. Fujita S. Mechanisms of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel / S. Fujita, H. Terunuma, M. Nakamura // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1991. – № 30(6). – P. 1146–1151.

57. Диаграммы состояния двойных металлических систем : у 3-х т. – М. : Машиностроение, 1996.

58. Жлуденко М. Г. Термодесорбційне дослідження стану поверхні об'ємних Ni-Co каталізаторів реакції гідрогенування CO₂ / М. Г. Жлуденко, О. А. Беда, А. Г. Дяченко, О. В. Іщенко // Поверхня. – 2016. – № 8 (23). – С. 112–117.

59. Іщенко О. В. Вплив способу одержання Co-Ni/Al₂O₃ систем на їх каталітичну активність у реакції метанування CO₂. / О. В. Іщенко, М. Г. Жлуденко, О. А. Беда та ін. // Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка : Хімія. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2017. – № 1(53). – С. 64–68.

60. Derbyshire F. J. Graphite formation by the dissolution-precipitation of carbon in cobalt, nickel and iron / F. J. Derbyshire, A. E. Presland, D. L. Trimm // Carbon. – 1975 – № 13(2). – P. 111–113.

61. Nakamura J. Reactivity of deposited carbon on $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst / J. Nakamura, K. I. Tanaka, I. Toyoshima // *Journal of Catalysis*. – 1987. – P. 108(1). – P. 55–62.

62. Xu J. Temperature-programmed hydrogenation (TPH) and in Situ Mössbauer spectroscopy studies of carbonaceous species on silica-supported iron Fischer–Tropsch catalysts / J. Xu, C. H. Bartholomew // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – № 109(6). – P. 2392–2403.

63. Товбин М. В. Физическая химия / М. В. Товбин. – Киев : "Вища школа", 1975.

64. Zhudenko M. Structure and catalytic properties of Co-Fe systems in the reaction of CO_2 methanation / M. Zhudenko, A. Dyachenko, O. Bieda et al. // *Acta Physica Polonica A*. – 2018. – V. 133. – № 4. – P. 1084–1087.

ЗМІСТ

Вступ	3
Глава 1	
Спектроскопічні методи дослідження	4
1.1. Пряма та зворотна задача методів	4
1.2. Природа випромінювання та його роль у спектроскопічних методах	5
Глава 2	
Метод мас-спектрометрії	9
2.1. Вступ до мас-спектрометрії.....	9
2.2. Історія мас-спектрометрії	12
2.3. Основні принципи мас-спектрометрії.....	13
Глава 3	
Вакуум	18
3.1. Одержання вакууму. Форнаси.....	19
3.1.1. Обертальні насоси.....	19
3.1.2. Молекулярні насоси	26
3.2. Вимірювання вакууму.....	32
Глава 4	
Процеси іонізації.....	36
4.1. Іонізація атомів і молекул.....	36
4.2. Процеси іонізації й типи іонів.....	37
4.2.1. Молекулярні іони.....	39
4.2.2. Уламкові іони	40
4.2.3. Іони, які перегруповуються під час іонізації.....	42
4.2.4. Ізотопні іони	42
4.2.5. Метастабільні іони.....	43
4.2.6. Негативно заряджені іони	43
4.2.7. Багатозарядні іони	44

4.3. Методи отримання іонів	44
4.3.1. Метод електронної іонізації.....	45
4.3.2. Метод фотоіонізації.....	48
4.3.3. Іонізація електричним полем.....	49
4.3.4. Хімічна іонізація	49
4.3.5. Поверхнева іонізація	50
4.3.6. Бомбардування швидкими атомами.....	51
4.3.7. Електроспрей (електророзпилення)	52
4.3.8. Матрична лазерна десорбційна іонізація (Matrix–Assisted Lazer Desorption/Ionization, MALDI)	53

Глава 5

Магнітний мас-спектрометр	57
5.1. Закономірності руху іонів у мас-спектрометрі.....	57
5.2. Характеристики мас-спектрометра.....	60
5.3. Динамічні мас-спектрометри	64
5.3.1. Омегатронний мас-аналізатор (омегатрон)	65
5.3.2. Радіочастотний мас-аналізатор	66
5.3.3. Часопролітний мас-спектрометр (хронотрон).....	67
5.3.4. Квадрупольний мас-спектрометр	69
5.3.5. Лінійний резонансний мас-аналізатор (фарвітрон)...	72
5.3.6. Спектрометр іон-циклотронного резонансу	73
5.3.7. Orbitrap (орбітальна іонна пастка)	74

Глава 6

Основні підходи до інтерпретації мас-спектрів	76
6.1. Основні закономірності фрагментації іонів.....	76
6.1.1. Втрата нейтральних частинок і вплив стабільності фрагментів на інтенсивність іонів у мас-спектрі.....	77
6.1.2. Парність за електронами та азотне правило	82
6.1.3. Характеристичні стабільні іони	83
6.2. Ізотопні паттерни, точні маси та їхній аналіз	84
6.2.1. Ізотопні паттерни	84
6.2.2. Точні маси та роздільна здатність	91

Глава 7	
Адсорбція.....	93
7.1. Основні закономірності адсорбції на межі поділу тверде тіло – газ	93
7.2. Узагальнена модель взаємодії частинки газової фази із твердим тілом	97
Глава 8	
Метод термодесорбції.....	100
8.1. Матеріальний баланс у реакційній ємності	102
8.2. Види кривих десорбції	103
8.3. Рівняння Поляні – Вігнера.....	107
8.4. Методи обрахунку енергії активації з кривих десорбції	110
8.4.1. Форма десорбційних піків при різних кінетичних порядках десорбції	110
8.4.2. Метод напіввисоти	111
8.4.3. Метод Цветановича.....	114
8.4.4. Метод за однією точкою.....	118
8.4.5. Метод розрахунку із використанням різних швидкостей нагрівання	119
8.4.6. Розділення піків, що перекриваються	119
Глава 9	
Використання термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом десорбованих частинок у гетерогенному каталізі	121
9.1. Синтез аміаку.....	121
9.1.1. Особливості перебігу реакції синтезу аміаку на металічних каталізаторах	121
9.1.2. Fe–Co масивні каталізатори	128
9.1.3. Fe–Ni масивні каталізатори.....	136
9.1.4. Нанесені каталізатори синтезу аміаку.....	138
9.2. Гетерогенно-каталітичне окиснення CO.....	144
9.2.1. Pd і Pd–Ag каталізатори.....	144
9.2.2. Оксидні каталізатори окиснення CO.....	156
9.2.2.1. Fe–Mn оксидна система.....	156
9.2.2.2. Fe–Co оксидна система.....	167
9.2.2.3. Fe–Cu оксидна система.....	170

9.2.2.4. Cu–Co оксидна система	177
9.2.2.5. Cu–Co–Fe оксидна система	179
9.3. Метанування CO ₂	200
9.3.1. Co–Ni каталізатори.....	201
9.3.1.1. Co–Ni масивні каталізатори	201
9.3.1.2. Нанесені на Al ₂ O ₃ Co–Ni каталізатори.....	210
9.3.1.3. Нанесені на карбід-кремнію Co–Ni каталізатори	221
9.3.2. Масивні Co–Fe каталізатори	224
Список літератури.....	233

Навчальне видання

ІЩЕНКО Олена Вікторівна
ГАЙДАЙ Сніжана Вікторівна
БЕДА Олександр Андрійович

МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ

Підручник

Редактор О. Грицаюк

Оригінал-макет виготовлено ВПЦ "Київський університет"



Формат 60x84^{1/16}. Ум. друк. арк. 14,24. Наклад 100. Зам. № 218-8790.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. № Х8.
Підписано до друку 29.11.18

Видавець і виготовлювач
ВПЦ "Київський університет"
6-р Т. Шевченка, 14, м. Київ, 01601,
☎ (044) 239 32 22; (044) 239 31 72; тел./факс (044) 239 31 28
e-mail: vpc_div.chief@univ.net.ua; redaktor@univ.net.ua
[http: vpc.univ.kiev.ua](http://vpc.univ.kiev.ua)

Свідectво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02