

*Светлой памяти лауреата медали Д.Д. Томсона  
выдающегося ученого и прекрасного человека  
профессора Лидии Николаевны Галль*

УДК 621.384

© В. Л. Столярова, А. Л. Шилов, 2025

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены основные этапы внедрения, применения и развития высокотемпературного масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена для исследования процессов испарения и термодинамических свойств неорганических систем и материалов. Приведены некоторые результаты, полученные на специализированных приборах и на модифицированных масс-спектрометрах, оснащенных высокотемпературными испарителями. Обсуждаются результаты первого этапа лабораторной модификации масс-спектрометра МТИ-350 Г для идентификации состава газовой фазы и определения термодинамических свойств неорганических систем и материалов, включая высокоэнтропийную керамику, при высоких температурах. Проиллюстрированы актуальность и потенциальные возможности создания современного отечественного масс-спектрометра для изучения процессов испарения и термодинамических свойств неорганических систем и материалов при высоких температурах на основе созданного в нашей стране магнитного масс-спектрометра МТИ 350 Г.

*Кл. сл.:* высокотемпературная масс-спектрометрия, эффузионный метод Кнудсена, испарение, термодинамика, неорганические системы и материалы

### ВВЕДЕНИЕ

Отечественная высокотемпературная масс-спектрометрия неорганических систем и материалов по праву занимает одно из лидирующих мест в мировой высокотемпературной химии с момента ее создания как направления благодаря оригинальному методическому решению Н.И. Ионова — основоположника этого научного направления [1]. Дальнейшее экспериментальное развитие метода высокотемпературной масс-спектрометрии с разработкой и последующим созданием в нашей стране масс-спектрометров для высокотемпературных термодинамических исследований труднолетучих веществ детально проанализировано и рассмотрено Л.Н. Галль с коллегами [2]. Принимая во внимание потенциальные возможности и успехи российских научных школ при разработке отечественного масс-спектрометрического оборудования [3], в обзоре [2] отмечена целесообразность и перспективность проведения модификации выпускаемого в настоящее время отечественного масс-спектрометра МТИ-350 Г [4, 5]. Оснащение таким прибором лабораторий, специализирующихся в области высокотемпературной химии при получении и эксплуатации неорганических

материалов, позволит значительно расширить потенциальные возможности изучения процессов испарения и термодинамических свойств неорганических систем и материалов, актуальных в настоящее время для высокотемпературных технологий.

Некоторые итоги и перспективы развития метода высокотемпературной масс-спектрометрии для изучения неорганических систем и материалов рассмотрены подробно в опубликованных в последние годы обзорах [6–9]. Необходимо подчеркнуть, что в значительной степени успешная реализация и проведение высокотемпературных термодинамических исследований неорганических систем и материалов в нашей стране стала возможной благодаря разработке, созданию и выпуску в 1970 г. десяти масс-спектрометров МС-1301 в Институте аналитического приборостроения АН СССР [10]. Исключительная надежность конструкции с возможностью получения достоверных термодинамических данных до температур 3000 К была неоднократно проиллюстрирована в многочисленных публикациях и научно-исследовательских работах [6–11]. Особенно следует отметить, что в настоящее время три масс-спектрометра МС-1301 по-прежнему успешно эксплуатируются

в Санкт-Петербургском государственном университете и в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Исключительная значимость высокотемпературных термодинамических исследований неорганических систем и материалов диктовала необходимость расширения экспериментальных возможностей для их изучения. Именно по этой причине усилиями ученых серийный масс-спектрометр МИ 1201 для изотопных исследований был модифицирован и дооснащен высокотемпературным испарителем, а в ряде случаев и дополнительной системой высоковакуумной откачки. Такие работы были выполнены в Московском государственном университете, в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (АН СССР) РАН, в Центральном научно-исследовательском институте черных металлов им. И.П. Бардина, в Ивановском государственном химико-технологическом институте и в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (АН СССР) РАН. Некоторые особенности выполненных модификаций масс-спектрометра МИ-1201 для высокотемпературных термодинамических исследований рассмотрены в монографиях [10–13]. Для значительного повышения чувствительности серийного масс-спектрометра МС 1301 была также проведена модификация путем введения эффузионной камеры Кнудсена с нагревателем непосредственно в ионный источник [14, 15].

Таким образом, начиная с семидесятых годов прошлого века наличие практически только двух типов отечественных магнитных масс-спектрометров МС-1301 и МИ-1201 обеспечило реализацию научно-технологического приоритета нашей страны в области высокотемпературной химии неорганических систем и материалов. Основные научно-исследовательские работы в этой области были начаты и продолжаются в настоящее время в Московском государственном университете (МГУ), в Институте общей и неорганической химии Российской Академии наук (ИОНХ РАН), в Ивановском государственном химико-технологическом университете, Санкт-Петербургском государственном университете (СПбГУ), в Институте химии силикатов Российской Академии наук (ИХС РАН), Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (АН СССР) РАН и в Центральном научно-исследовательском институте черных металлов им. И.П. Бардина. Широкий спектр фундаментальных и прикладных задач в области высокотемпературной химии труднолетучих веществ, которые успешно решены и реализуются в указанных выше лабораториях, иллюстрируется многообразием тематических приоритетов и направлений исследований.

Обобщение и обсуждение этих результатов можно найти в монографиях [10–13, 16–18]. Например, научная школа Л.Н. Сидорова в области высокотемпературной масс-спектрометрии МГУ широко известна результатами изучения ионно-молекулярных равновесий [19, 20] при рассмотрении галогенидов [21] как этапа исследования ионных жидкостей [22] в сочетании с квантово-химическими расчетами [23]. В ИОНХе, в частности, интенсивно изучается испарение и термодинамика пивалатных [24] и  $\beta$ -дикетонатных [25] комплексов, а также оксидных систем [26, 27]. В Ивановском государственном химико-технологическом университете, где в единственной в мире лаборатории проводится изучение ион-молекулярных равновесий в высокотемпературном паре с участием нейтральных форм пара, положительных и отрицательных ионов, объектами изучения являются галогениды лантаноидов [28], ионные жидкости [29] и огнеупорная оксидная керамика [30]. В СПбГУ успешно продолжается изучение термодинамических свойств газообразных ассоциатов в неорганическом паре, начатое еще в конце шестидесятых годов прошлого века Г.А. Семеновым [6, 10], а также оксидных систем и материалов совместно с ИХС РАН [6–9, 11, 31], согласно методическим подходам, предложенным впервые М.М. Шульцем с сотрудниками [32–34].

Следовательно, значительный экспериментальный материал, накопленный о высокотемпературном состоянии неорганических веществ и материалов начиная с 1948 года и систематизированный в большом числе монографий и обзоров [6–13, 16–18], однозначно свидетельствует о непрерывных и возрастающих потребностях современного материаловедения и технологий в дальнейшем развитии рассматриваемого научного направления и разработке оборудования для этих целей.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Цель настоящей работы обратить внимание на актуальность и потенциальные возможности создания современного отечественного масс-спектрометра для изучения процессов испарения и термодинамических свойств неорганических систем и материалов на основе созданного в нашей стране магнитного масс-спектрометра МТИ-350 Г [4, 5], принимая во внимание некоторый опыт модификаций магнитных масс-спектрометров МС-1301, МИ-1201 и квадрупольного масс-спектрометра QMS 420 для высокотемпературных исследований, имеющийся у авторов.

**ПРИМЕРЫ НЕКОТОРЫХ МОДИФИКАЦИЙ  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ  
ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Наряду с модификацией для высокотемпературных термодинамических исследований магнитных масс-спектрометров МИ-1201 и МС-1301 авторы настоящей работы выполнили также модификации квадрупольных масс-спектрометров QMG 420 (фирма Бальцерс, Лихтенштейн) [35]. Остановимся на этих результатах подробнее. Бесспорно квадрупольные масс-спектрометры уступают по своему разрешению секторным магнитным масс-спектрометрам, но и имеют ряд преимуществ перед ними.

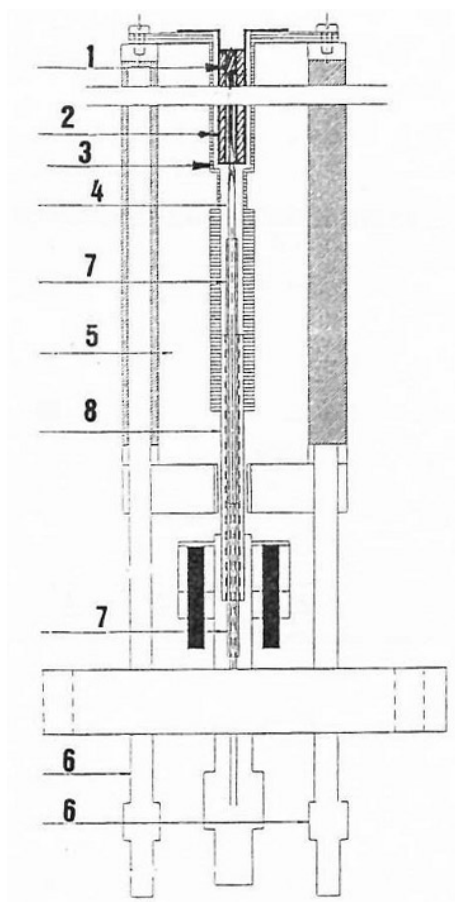
Квадрупольные масс-спектрометры сравнительно дешевы, компактны и имеют значительно большее быстродействие по сравнению с магнитными.

Как в Королевском институте технологии КТН (Швеция), так и в Технологическом университете

НУТ (Хельсинки, Финляндия) проводилась модификация одного и того же типа квадрупольного масс-спектрометра QMG 420 поэтапно, используя различные методические подходы согласно выбранным целям и задачам исследований. Масс-спектрометр QMG 420, оборудованный радиочастотным генератором, обеспечивал измерения в диапазоне масс ( $m/z^+$ ) 1–1024 и был оснащен компьютерным 16-канальным интерфейсом, обеспечивающим индивидуальную настройку всех параметров.

Основная задача выполненных модификаций прибора состояла в разработке и создании вакуумного блока испарителя, в который помещалась либо одна камера Кнудсена, либо блок с камерами Кнудсена, нагреваемыми до высоких температур, который был соединен с масс-спектрометром.

В КТН было разработано и введено в эксплуатацию две модификации испарителей: с одной эффузионной камерой Кнудсена, рис. 1, и четырьмя эффузионными камерами Кнудсена, рис. 2.



**Рис. 1.** Блок испарителя эффузионной ячейки Кнудсена в разрезе [36].  
1 — эффузионная камера Кнудсена, 2 — трубка из  $Al_2O_3$ , 3 — графитовый нагреватель, 4 — W-Re термопара, 5 — тепловые экраны, 6 — водяной охлаждение, 7, 8 — керамические трубки

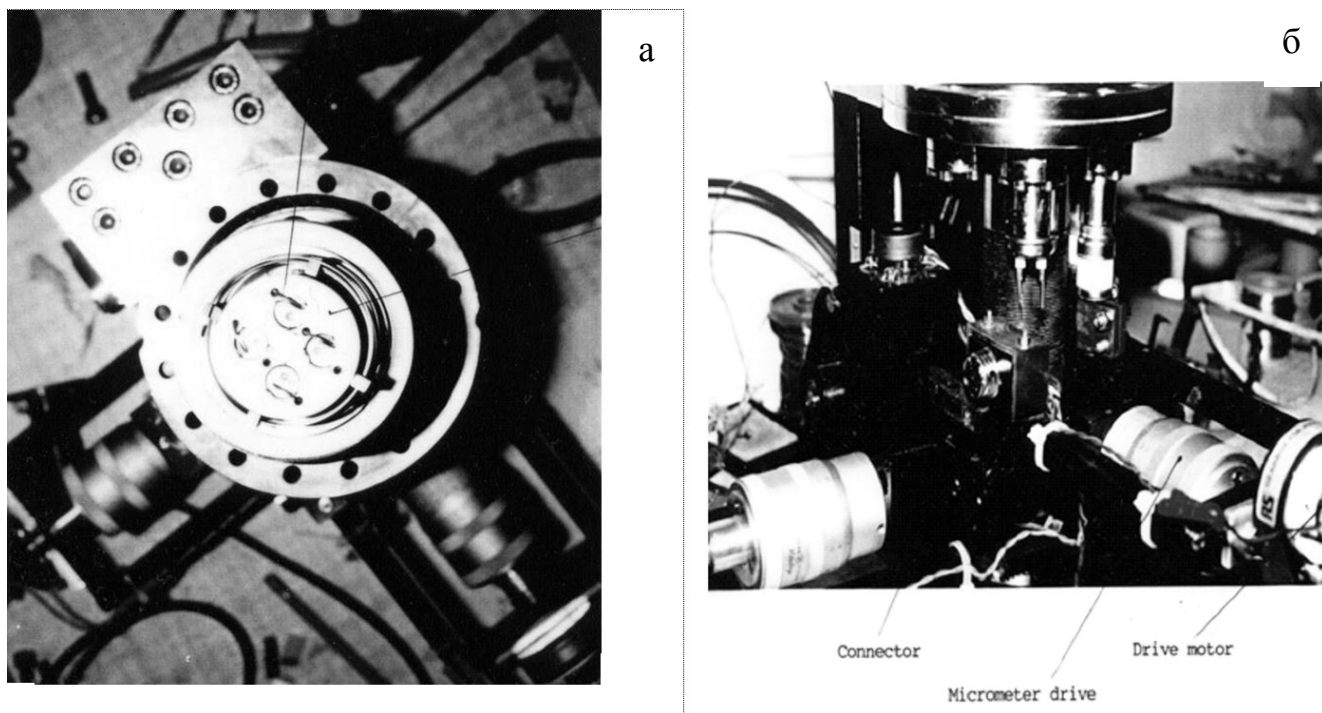


Рис. 2. Испаритель с четырьмя камерами Кнудсена [37]. а — вид сверху, б — вид сбоку

При испарении из блока с одной камерой Кнудсена, рис. 1, из ячеек, изготовленных из платины, тантала и молибдена с отношением площади эффузионного отверстия к площади испарения 1:100, была проиллюстрирована достоверность экспериментальных данных при сравнении масс-спектров пара над  $\text{NaCl}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , а также парциальных давлений молекулярных форм пара и энтальпий испарения  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ag}$  с результатами, полу-

ченными ранее с использованием магнитного масс-спектрометра МС-1301 [36]. На рис. 3 показано окно данных компьютерной программы Quadstar™ для измерения парциальных давлений неорганических веществ с отрезком кривых зависимости интенсивности ионных токов  $\text{Ag}^+(109)$  и  $\text{Ag}^+(107)$  от времени при полном испарении серебра из молибденовой эффузионной ячейки при температуре 1113 К [38].

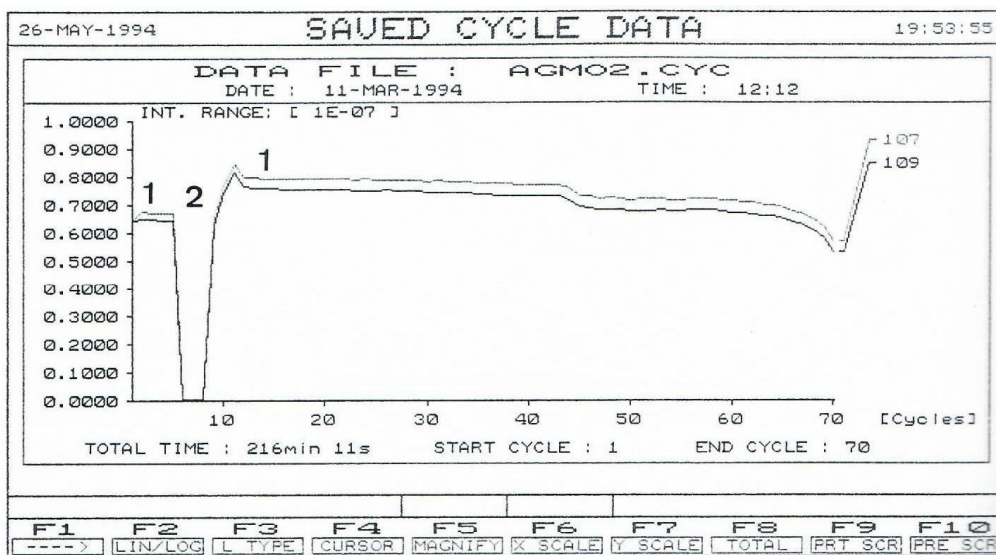


Рис. 3. Изотерма испарения серебра из молибденовой эффузионной камеры при температуре 1113 К. Цифры 1 и 2 соответствуют положениям "открыто" и "закрыто" заслонки молекулярного пучка в процессе измерений [38]

**Табл. 1.** Парциальные давления пара оксида бора ( $p_{\text{B}_2\text{O}_3}$ ) над системой  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные методом полного изотермического испарения в интервале температур 1248–1850 К с использованием квадрульного масс-спектрометра QMG 420 (I) и магнитного масс-спектрометра МИ-1201 (II) [40]

Состав конденсированной фазы, мол. %	Тип масс-спектрометра	Температура, К	$p_{\text{B}_2\text{O}_3}$ , атм
$\text{B}_2\text{O}_3$	I	1422	$(4.0 \pm 0.6) \times 10^{-6}$
	II	1518	$(2.1 \pm 0.9) \times 10^{-5}$
$\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 50 : 50$	I	1248	$(3.1 \pm 0.4) \times 10^{-8}$
	I	1298	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-7}$
	II	1623	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
	II	1680	$(4.1 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
$\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 33 : 67$	I	1298	$(5.0 \pm 0.5) \times 10^{-8}$
	II	1680	$(3.9 \pm 0.3) \times 10^{-4}$

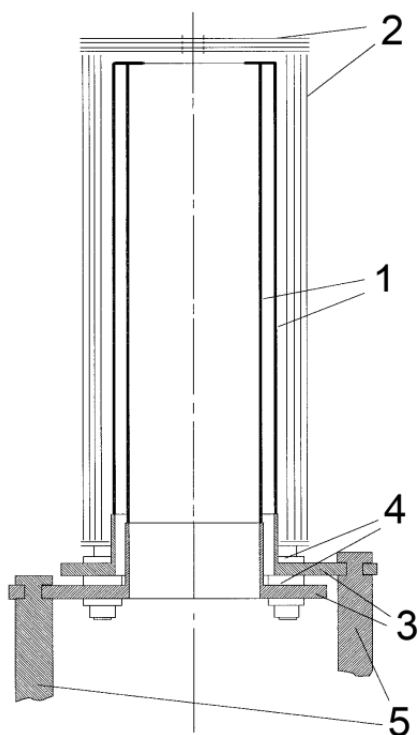
Достоинства этой программы для высокотемпературных масс-спектрометрических исследований, особенно при использовании метода полного изотермического испарения [11, 39], были впервые проанализированы и убедительно проиллюстрированы на примере изучения термодинамических свойств системы  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  [40]. Исключительная перспективность использования компьютерной программы Quadstar<sup>TM</sup> в модифицированной версии QMG 420 была проиллюстрирована при расшифровке масс-спектра пара над системой  $\text{DyF}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$  при температуре 1357 К [41–43]. В масс-спектре пара над этой системой были идентифицированы ионы  $\text{Dy}^+$ ,  $\text{DyF}^+$ ,  $\text{DyF}_2^+$ ,  $\text{DyF}_3^+$ ,  $\text{DyOF}^+$ ,  $\text{DyO}^+$ ,  $\text{Dy}_2\text{F}_5^+$ ,  $\text{Dy}_2\text{OF}_4^+$ ,  $\text{Dy}_2\text{OF}_3^+$  и  $\text{F}^+$ . Принимая во внимание, что диспрозий имеет несколько изотопов, расшифровка масс-спектра над системой  $\text{DyF}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$  с использованием компьютерной программы Quadstar<sup>TM</sup> была значительно облегчена, что привело к идентификации в паре новых молекулярных форм  $\text{DyOF}$  и  $\text{Dy}_2\text{OF}_4$  наряду с известной ранее  $\text{DyF}_3$  [41–43].

Достоверность определения термодинамических свойств с использованием однокамерного испарителя была также продемонстрирована при сопоставлении результатов, полученных при изучении системы  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  с данными, найденными ранее на масс-спектрометре МИ-1201 [40]. Об этом свидетельствуют величины парциальных давлений  $\text{B}_2\text{O}_3$  в паре над системой  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные в температурном интервале 1248–1850 К на масс-спектрометрах двух указанных типов, приведенные в табл. 1.

Второй вариант испарителя с четырьмя эффузионными камерами Кнудсена, рис. 2, был разработан и изготовлен фирмой Oxford Applied Research для реализации основного достоинства метода дифференциальной высокотемпературной

масс-спектрометрии: высокой достоверности определения значений активностей компонентов в исследуемой системе [11, с. 57–64; 37]. Основными компонентами испарителя является молибденовый блок с четыре эффузионными ячейками, спираль нагревателя и система позиционирования, обеспечивающая попеременное измерение ионных токов масс-спектра пара над образцами во всех эффузионных камерах в ходе одного эксперимента. При тестировании аппаратура продемонстрировала устойчивую работу в течение 60 ч при температуре 1900 К. На вновь модифицированном оборудовании были еще раз проведены термодинамические исследования системы  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  [37] для сравнения с полученными ранее данными [40], приведенными в табл. 1. При испарении из четырех вольфрамовых камер были изучены процессы испарения и термодинамические свойства систем  $\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$  в температурных интервалах 1127–1380 К и 1415–1450 К соответственно. Следует отметить, что впервые найденные масс-спектрометрическим методом значения термодинамических свойств системы  $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$  находились в удовлетворительном соответствии с данными, полученными ранее методом обменных равновесий в шлаках [44].

В HUT было проведено также две модификации масс-спектрометра QMG 420 [45]. При первой модификации прибора была изготовлена камера испарителя с водяным охлаждением, в которую на алундовом держателе помещалась эффузионная ячейка, позиционируемая тремя микрометрическими винтами, присоединенными через сильфоны. Для питания нагревателя и для термодинамики были предусмотрены электрические вводы. Вакуумная печь состояла из двух концентрических трубок, выполненных из танталовой фольги, окруженных молибденовыми тепловыми экранами, рис. 4.



**Рис. 4.** Нагреватель камеры испарителя [45].  
1 — танталовые трубки, 2 — молибденовые тепловые экраны, 3 — молибденовые фланцы, 4 — алундовые изолирующие шайбы, 5 — медные держатели для подачи питания



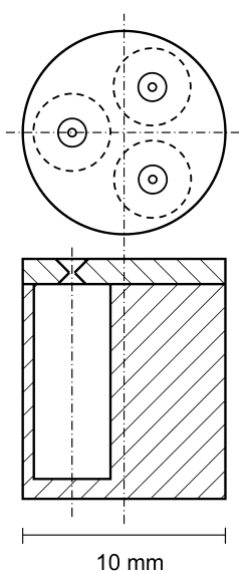
**Рис. 5.** Общий вид испарителя [45].  
Вакуумная печь и микрометрические регуляторы, смонтированные на фланце испарителя

Скорость нагрева ячейки могла быть установлена от 0 до 100 К/мин и выше, интервал достижимых температур ограничивался 1820 К типом используемой термопары (Pt-PtRh, S-типа). Для задания температуры был установлен контроллер Eurotherm 818 (Eurotherm Companies, UK) с точностью регулировки  $\pm 0.2$  К. Для разделения полезного сигнала и фона использовалась заслонка, перекрывающая молекулярный пучок. Камера ионного источника, камера анализатора и камера испарителя откачивались одним турбомолекулярным насосом до уровня  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  мбар, причем при смене исследуемого образца система заполнялась окружающим воздухом. Вакуумная печь, смонтированная на нижнем фланце камеры испарителя, показана также на рис. 5 [45].

Для тестирования установки было проведено испарение Ag, CsCl и Mg. Полученные масс-спектры, парциальные давления пара и энтальпии испарения находились в хорошем соответствии

с литературными данными и рекомендованными значениями. Оценка градиента температуры в эффузионной камере позволила установить, что неравномерность нагрева составляла не более 5 К [45].

На последующем этапе введенные усовершенствования позволили реализовать метод прямого сравнения ионных токов в масс-спектрах пара, что оказалось востребованным для измерения активностей компонентов в системе Mg – Cu. В ионном источнике была установлена система диафрагм ("коллиматор"), формирующая тонкий молекулярный пучок около 1 мм в диаметре. Молибденовый блок с тремя эффузионными ячейками, рис. 6, имел возможность перемещения, последовательно совмещая эффузионные отверстия диаметром 0.4 мм с осью коллиматора. В одну из ячеек загружался образец Mg – Cu системы, во второй находился чистый Mg, в третьей — CsCl или Ag, используемые в качестве стандарта давления.



**Рис. 6.** Молибденовый блок с тремя эффузионными ячейками для измерений методом дифференциальной масс-спектрометрии при сравнении ионных токов в масс-спектрах пара, испаряющегося из каждой из камер

**Табл. 2.** Энергия Гиббса  $\Delta G^\circ_f$  и энтальпия  $\Delta H^\circ_f$  образования интерметаллических соединений в системе Mg – Cu, кДж/моль [46–49]

T, К	MgCu <sub>2</sub>		Mg <sub>2</sub> Cu		Ссылка
	$-\Delta G^\circ_f$	$-\Delta H^\circ_f$	$-\Delta G^\circ_f$	$-\Delta H^\circ_f$	
740	37.3	38.7	27.5	31.9	[46]
278	26.0	33.5	—	28.6	[49]
620	29.8	22.5	34.4	—	[48]
620	31.0	29.0	22.4	16.8	[47]
740	31.5	28.7	23.5	16.6	[47]

Корректность найденных значений энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ_f$ ) и энтальпии образования ( $\Delta H^\circ_f$ ) интерметаллических соединений в системе Mg – Cu проиллюстрирована в табл. 2 при сопоставлении с данными, полученными ранее [46-49].

Третья модификация экспериментальной установки на базе масс-спектрометра QMG 420 в HUT была выполнена для решения проблемы, связанной со снижением выброса вредных газообразных веществ из порошков и шлаков в процессе непрерывной разливки стали [50, 51]. А.И. Зайцевым с коллегами [52] были сформулированы следующие задачи, которые необходимо решить при масс-спектрометрическом анализе этой проблемы:

(а) состав пара должен определяться при постоянном подъеме температуры для имитации промышленного процесса;

(б) каждый эксперимент должен протекать в течение 5–15 ч при регистрации как ионных токов в масс-спектрах пара изучаемой системы, так и фоновых сигналов;

(в) вакуум в ионном источнике должен быть улучшен как минимум на порядок, чтобы получить возможность измерять такие газообразные

при комнатной температуре компоненты, как SiF<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub>O.

Именно для решения этих задач масс-спектрометр QMG 420 был оборудован системой трехпозиционного перемещения эффузионной камеры с компьютерным управлением для автоматического непрерывного измерения парциальных давлений над образцом и над двумя стандартами сравнения. Камеры испарителя источника ионов были разделены и оснащены независимыми системами откачки. В результате вакуум в камере анализатора постоянно поддерживался не хуже 10<sup>-8</sup>–10<sup>-9</sup> мбар, что дало возможность с высокой степенью достоверности проводить измерения ионных токов в масс-спектрах пара SiF<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O [50].

В заключение данного раздела целесообразно особенно отметить, что в настоящее время лучшей отечественной модификацией масс-спектрометра для высокотемпературных исследований является прибор, модифицированный М.А. Шейндлиным с коллегами на основе времяпролетного масс-спектрометра с лазерным испарением [53, 54]. Потенциальные возможности этого прибора позволяют значительно расширить температурный

интервал масс-спектральных термодинамических исследований неорганических материалов, который в рамках классического метода Кнудсена ограничен, как правило, возможностями использования вольфрамовых камер до температур 3000 К. Однако при лазерном испарении нагрев образцов проводится короткими лазерными импульсами с открытой поверхности образца. С этой точки зрения выбор времяпролетного быстродействующего масс-спектрометра для идентификации состава газовой фазы является оптимальным. С использованием лазерного испарения и масс-спектрометрического анализа на этом приборе и его модифицированных вариантах были исследованы испарение и термодинамика наиболее тугоплавких из существующих материалов, таких как углерод, карбиды циркония, гафния и тантала, а также система Fe – Zr – O вплоть до температуры 5000 К [55–60]. Возможно, в дальнейшем для разработки наиболее корректных подходов для получения достоверных термодинамических величин при изучении неорганических материалов при столь высоких температурах в неравновесных условиях испарения с открытой поверхности целесообразно использовать методические подходы, рекомендованные Дж. Хэсти [61].

#### ПЕРСПЕКТИВЫ МОДИФИКАЦИИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МТИ-350 Г ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

##### Текущая ситуация

Начиная с 1990-х гг. наблюдалась некоторая пауза в разработке и выпуске российских масс-спектрометров [3], однако термодинамические исследования неорганических систем и материа-

лов российских ученых с использованием методов высокотемпературной масс-спектрометрии не прерывались и продолжают до настоящего времени с использованием уже во многом устаревшей экспериментальной базы. В основном это переоборудованные для высокотемпературных термодинамических исследований масс-спектрометры МИ-1201, производства завода СЭЛМИ (Украина) и единичные сохранившиеся экземпляры специализированного прибора МС-1301 [62, 63]. Необходимо подчеркнуть, что в течение полувека наш отечественный магнитный масс-спектрометр МС-1301 для высокотемпературных термодинамических исследований достойно выдерживает конкуренцию с аналогичными приборами, на которых работают зарубежные специалисты в области высокотемпературной масс-спектрометрии, выпускаемые соответственно: HT-12-90 — Nuclide Corp.; SEC-21-110B — SEC; RM-6K — Perkin-Elmer; 12-101A — Bendix Corp. в США; MS-702R — AEI в Великобритании; CH-6 — Varian MAT в Германии; THN-208 — Thomson Huston CSF во Франции и JMS01-UBK — JEOL в Японии. Свидетельством этого является значительный объем публикаций отечественных исследователей о термодинамических свойствах и процессах испарения неорганических систем и материалов, выполненных в последние годы, по сравнению с зарубежными исследователями, как следует, например, из обзоров [6, 7, 9, 31].

В настоящее время фирма Mass Spectrometry Instruments Ltd. в Великобритании выпускает серийный магнитный масс-спектрометр для высокотемпературных масс-спектрометрических исследований с эффузионной камерой Кнудсена [64]. Внешний вид этого прибора приведен на рис. 7.



**Рис. 7.** Внешний вид магнитного масс-спектрометра для высокотемпературных термодинамических исследований с эффузионной камерой Кнудсена фирмы Mass Spectrometry Instruments Ltd., Великобритания [64]



### Модификация МТИ-350 Г

Успешный выпуск отечественного магнитного масс-спектрометра МТИ-350 Г [2, 4, 5, 63] и его возможная дальнейшая модификация для проведения высокотемпературных термодинамических исследований неорганических систем и материалов открывает новые перспективы развития высокотемпературной масс-спектрометрии в нашей стране.

В настоящее время в лаборатории высокотемпературной химии гетерогенных процессов Филиала НИЦ "Курчатовский институт", ПИЯФ-ИХС, проводится частичная модификация масс-спектрометра МТИ-350 Г для проведения высокотемпературных термодинамических исследований неорганических систем и материалов. Для этого планируется оснастить имеющийся магнитный анализатор масс-спектрометра МТИ-350 Г высокотемпературным испарителем, системой регистрации ионных токов и системой контроля процесса измерений. Анализатор этого прибора обеспечивает 100% пропускание ионного пучка к приемнику ионов, а при ускоряющем напряжении 10 кВ обеспечиваются разрешающая способность 960 и верхняя граница диапазона масс по результатам испытаний, равная 600 а.е.м. [2, 4, 5]. Таким образом, достаточно высокое разрешение и чувствительность базового прибора позволяют рассчитывать на расширение круга задач, решаемых на создаваемой установке, включая и углубленные исследования высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов, многокомпонентных оксидных систем и материалов на их основе: стекол, керамики, покрытий.

Рассмотрим потенциальные возможности проводимой модификации прибора МТИ 350 Г.

Согласно проводимой модификации, новый прибор позволит проводить количественные измерения парциальных давлений пара веществ, газобразных при комнатных температурах, таких как  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ , часто присутствующих в исследуемых образцах в виде примесей. При изучении оксидных систем и материалов возможность экспериментального определения парциальных давлений  $O_2$  и  $O$  в значительной степени позволит облегчить расшифровку масс-спектров пара над оксидными системами и материалами, а также получение наиболее достоверных значений термодинамических величин. Для реализации этой возможности диаметр анализируемого молекулярного пучка ( $< 1$  мм), попадающего в источник ионов из камеры испарителя, а также размер отверстия разделяющего два этих вакуумных объема уменьшены до разумного предела. С этой же целью на приборе установлены достаточно мощные ва-

куумные насосы, обеспечивающие его дифференциальную откачку, и предусмотрено наличие охлаждаемой жидким азотом ловушки молекулярного пучка.

По сравнению с находящимися в настоящее время в эксплуатации масс-спектрометрами МС-1301 и МИ-1201 ожидается, что производительность нового прибора будет значительно выше благодаря непрерывной откачке камер ионного источника, анализатора и детектора, трудно реализуемой ранее в указанных типах масс-спектрометров. В модифицированном приборе запланировано также наличие разделительного клапана, позволяющего избежать напуска воздуха в источник ионов при смене образцов. Компьютеризация измерений ионных токов в масс-спектрах пара, возникающих при ионизации соответствующих газобразных молекул, а также регулировки температуры позволят значительно повысить качество проводимых экспериментальных исследований.

На первом этапе в конструкцию масс-спектрометра МТИ-350 Г будут введены следующие изменения. Два магниторазрядных насоса из трех штатных будут заменены на турбомолекулярные (Leybold 90i), а еще один турбомолекулярный насос будет установлен для высоковакуумной откачки камеры испарителя. Ориентация ионизационной коробки относительно ионного пучка в ионном источнике в данной модификации изменена на  $90^\circ$ , т.к. оптимальной конфигурацией является вертикальное направление анализируемого молекулярного пучка. Соответствующим образом проведено изменение и ориентации системы магнитов ионного источника. Снизу, на минимальном возможном расстоянии от точки ионизации, установлен охлаждаемый водой разделительный фланец, к которому через витонное уплотнение присоединяется съемная камера испарителя. На этом фланце также монтируется разделительный клапан с вакуумным вводом и механизм перекрытия молекулярного пучка.

При данной модификации прибора МТИ-350 Г испаритель представляет собой вакуумную камеру с водяным охлаждением, в которую помещен радиационный нагреватель в виде трубки из танталовой фольги толщиной 50 или 100 мкм, аналогичный показанному на рис. 4, и эффузионной камеры, установленной на алундовом или молибденовом держателе, который может перемещаться в двух направлениях для регулировки оси молекулярного пучка. При использовании W-Re термопары температура нагрева составляет не менее  $2000^\circ C$ . Отметим, что пространство внутри нагревателя достаточно не только для одиночной, но и для двойной эффузионной камеры Кнудсена с возможностью ее перемещения между положениями

"стандарт" – "образец", что позволяет реализовать основные преимущества метода дифференциальной масс-спектрометрии, предложенного А. Бюхлером и Дж.Л. Штауфером [65]. Этот метод в настоящее время нашел широкое применение для измерения соотношения ионных токов в масс-спектрах пара при определении термодинамических функций смешения в бинарных и многокомпонентных неорганических системах [6, 7, 9, 31].

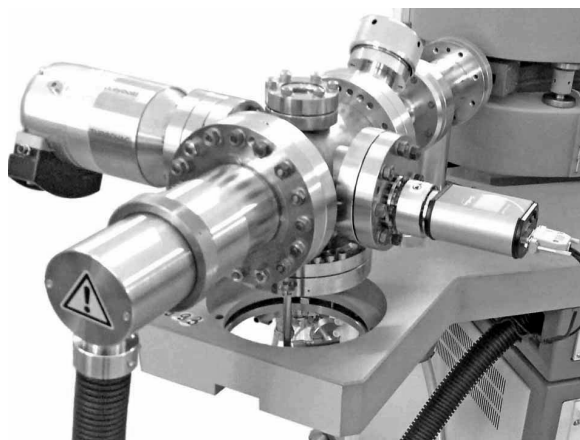
Система регистрации ионных токов модифицированного прибора состоит из ВЭУ и электрометрического усилителя. Для расширения пределов измерения будет также использоваться коллектор Фарадея, вводимый при переключении на прямой режим измерения в ионный пучок перед ВЭУ с помощью специального манипулятора. Общий вид модифицированного ионного источника показан на рис. 8, а испаритель в разрезе на рис. 9.

В случае успешной реализации задач модификации прибора на первом этапе, далее предполагается ввести еще ряд его важных усовершенствований. Для повышения температурного диапазона исследований целесообразно дополнить испаритель системой нагрева электронной бомбардировкой и, соответственно, оборудовать его высокотемпературным пирометром. Существенно повы-

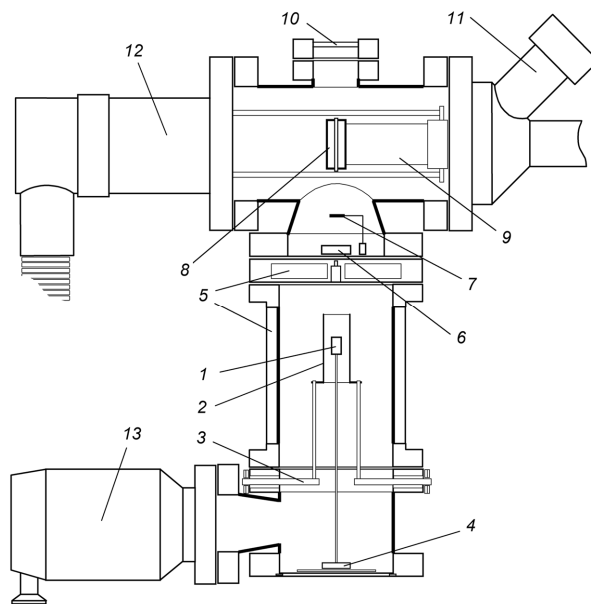
сят технические характеристики прибора также оснащение ионного источника криогенной ловушкой, усовершенствование метода замены эффузионной ячейки при смене образцов, добавление системы термостатирования блока регистрации ионных токов и разработка блока отдельной дополнительной высокотемпературной вакуумной печи для прокаливания эффузионных камер.

### Перспективные задачи исследований

Таким образом, реализация основных пунктов намеченной программы модификации масс-спектрометра МТИ-350 Г обеспечит возможность интенсивного проведения термодинамических исследований неорганических систем и материалов на современном высоком научно-методическом уровне. Следует отметить, что изучение и прогнозирование поведения перспективных материалов при высоких температурах отвечает, в частности, приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники Российской Федерации, таким как "Рациональное природопользование", "Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика" и "Транспортные и космические системы".

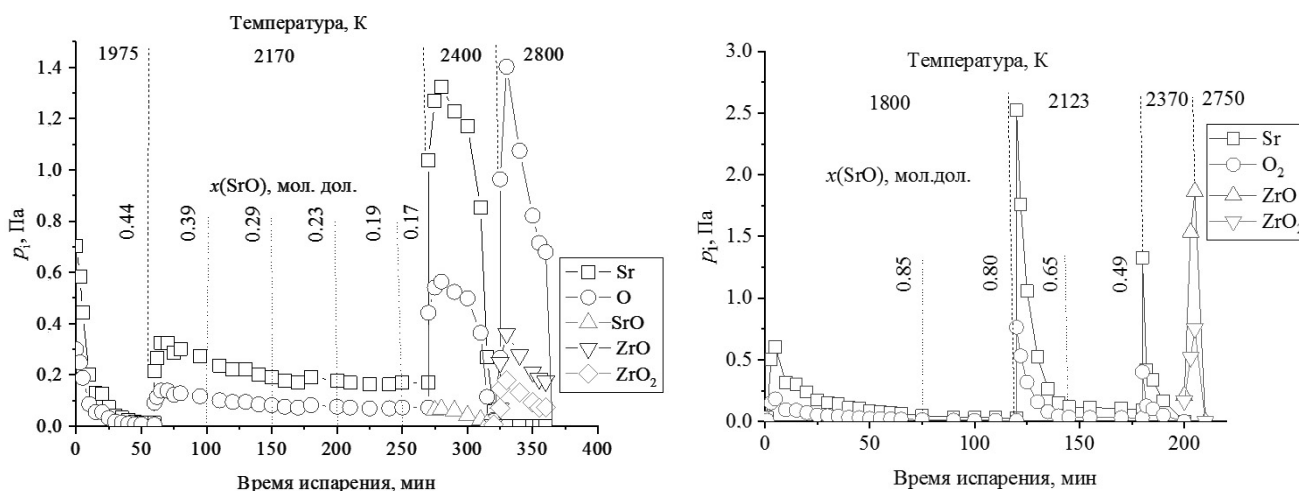


**Рис. 8.** Ионный источник модифицированного масс-спектрометра МТИ-350 Г с системой откачки, вакуумметром и смотровым окном



**Рис. 9.** Ионный источник и испаритель модифицированного масс-спектрометра МТИ-350 Г в разрезе.

1 — эффузионная камера, 2 — нагревательный элемент, 3 — вводы питания нагревателя, 4 — механизм перемещения эффузионной камеры, 5 — рубашки водяного охлаждения, 6 — разделительный вентиль, 7 — заслонка молекулярного пучка, 8 — ионизационная коробка, 9 — электроды ионной оптики, 10 — смотровое окно, 11 — косой вентиль, 12 — разъем питания источника ионов, 13 — турбомолекулярный насос

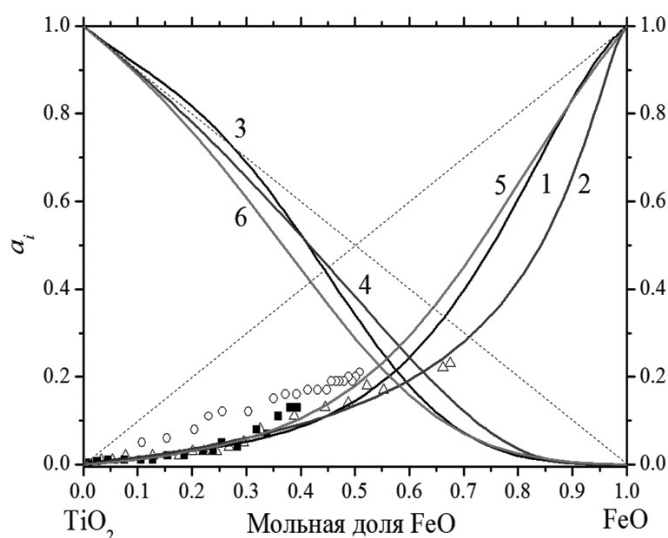


**Рис. 10.** Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами системы SrO – ZrO<sub>2</sub>, содержащими: (а) 90 мол. % SrO и (б) 50 мол. % SrO, от времени испарения и температуры [71]

В последние годы, например, согласно указанным направлениям, значительное внимание уделяется высокоэнтропийным оксидам как материалам, остро востребованным для создания сверхвысокотемпературной керамики для высокотемпературных защитных покрытий нового поколения [66], для хранения кислорода [67], выделения кислорода из газовых смесей [68], для переноса кислорода в процессах с организацией химических циклов [67, 69], а также для получения синтез-газа путем окисления метана [70]. Наиболее перспективной для этих целей является керамика, содержащая SrO : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : TiO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = = 0.14 : 0.06 : 0.27 : 0.27 : 0.27, где соотношение оксидов представлено в молярных долях. При изучении системы SrO – ZrO<sub>2</sub> как составляющей этой многокомпонентной системы масс-спектрометри-

ческим эффузионным методом Кнудсена установлен селективный характер испарения ее компонентов при различных температурах, рис. 10, и дано ее термодинамическое описание [71].

Аналогичное исследование выполнено и для еще одной составляющей рассматриваемой пятикомпонентной системы — для системы FeO – TiO<sub>2</sub> [72]. На рис. 11 приведены найденные значения активности FeO в расплавах системы FeO – TiO<sub>2</sub> при температуре 1760 К, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении образцов, содержащих 25, 35 и 45 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и рассчитанные с использованием полиномов Редлиха – Кистера и Вильсона, а также на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [72].



**Рис. 11.** Активности FeO в расплавах системы FeO – TiO<sub>2</sub> при T = 1760 К, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении образцов [72]. Образцы содержат: 25 (■), 35 (○) и 45 (Δ) мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сплошные линии: активности FeO (1, 2 и 5) и TiO<sub>2</sub> (3, 4 и 6), рассчитанные соответственно 1, 3 — полиномами Редлиха – Кистера; 2, 4 — полиномами Вильсона, а также 5, 6 — на основе подхода ОРТАР. Штрихпунктирные линии отвечают идеальному поведению расплава

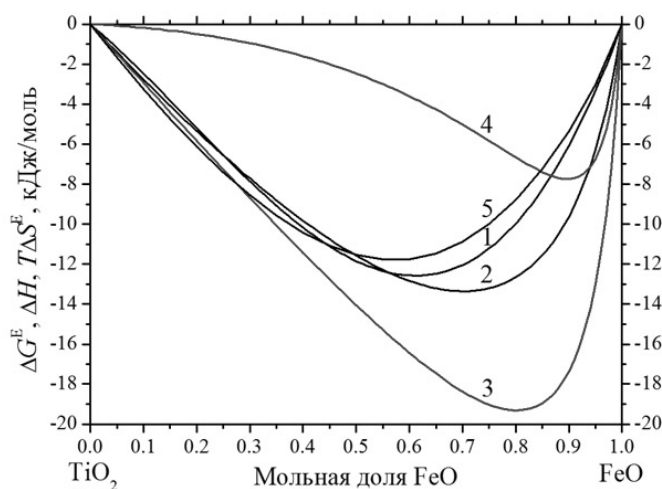


Рис. 12 иллюстрирует возможности метода высокотемпературной масс-спектрометрии и для определения избыточной энтропии в системе FeO – TiO<sub>2</sub> при температуре 1760 К наряду с другими термодинамическими свойствами.

Приведенные термодинамические свойства систем SrO – ZrO<sub>2</sub> и FeO – TiO<sub>2</sub> могут быть использованы для дальнейшего моделирования и разработки высокоэнтропийной керамики на основе системы SrO : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : TiO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном кратком обзоре рассмотрена проблема создания серийного отечественного магнитного масс-спектрометра для высокотемпературных термодинамических исследований неорганических систем и материалов на их основе, таких как стекла, керамика, покрытия. Актуальность изучения процессов испарения и термодинамических свойств неорганических материалов продиктована потребностями современного материаловедения и высокотемпературных технологий, включая атомную энергетику, космическую и авиационную технику. В работе предложен один из путей решения указанной проблемы путем модификации серийно выпускаемого в настоящее время отечественного масс-спектрометра МТИ-350 Г.

Исследование выполнено при поддержке Российской государственной научной фонды, проект № 23-13-00254, <https://rscf.ru/project/23-13-00254/>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионов Н.И. Ионизация молекул KJ, NaJ и CsCl электронами // ДАН СССР. 1948. Т. 59, № 3. С. 467–469.

Рис. 12. Избыточная энергия Гиббса (1, 2 и 5), энтальпия смешения (3) и избыточная энтропия, умноженная на температуру (4), в системе FeO – TiO<sub>2</sub> при температуре 1760 К, полученные в настоящей работе [72].

1 — рассчитаны согласно полиному Редлиха – Кистера; 2, 3 и 4 — рассчитаны согласно полиномам Вильсона; 5 — результаты моделирования на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов

2. Галль Л.Н., Леднев В.А., Семенов Г.А., Столярова В.Л. Масс-спектрометры для высокотемпературных термодинамических исследований // Proceedings of the II International Symposium on High Temperature mass spectrometry. Eds. L.S. Kudin, M.F. Butman, A.A. Smirnov. Ivanovo: Ivanovo State University of Chemical Sciences and Technology. 2003. P. 76–80.
3. Галль Р.Н., Галль Л.Н. Развитие масс-спектрометрического приборостроения: от СКБ АП АН СССР до ИАП РАН // Научное приборостроение. 2002. Т. 12, № 3. С. 3–9. URL: <http://iairas.ru/mag/2002/abst3.php#abst1>
4. Сапрыгин А.В., Калашиников В.А., Залесов Ю.Н., Артемьев В.А., Гусев В.П., Малеев А.Б., Новиков Д.В., Ковалев А.Ю., Утев Н.И., Кострюков А.М., Кусель В.С., Швецов С.И., Штань А.С., Кирьянов Г.И. Разработка первого российского масс-спектрометра для изотопного анализа гексафторида урана типа МТИ-350 Г // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7, № 4. С. 355–361.
5. Сапрыгин А.В., Калашиников В.А., Залесов Ю.Н., Ковалев А.Ю., Малеев А.Б., Новиков Д.В. Результаты испытаний для целей утверждения типа масс-спектрометра МТИ-350 Г // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7, № 4. С. 405–411.
6. Jacobson N., Colle J-Y., Stolyarova V.L., Markus T., Nuta I. Knudsen Effusion Mass Spectrometry: Current and Future Approaches // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2024. Vol. 38, no. 14. Id. e9744.
7. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Sokolova T.V., Kurata M., Costa D. Thermodynamics and vaporization of Cs-, Sr-, Ba-containing oxide systems valid for nuclear safety problems // Russ. Chem. Rev. 2023. Vol. 92, no. 5. Id. RCR5059. DOI: 10.57634/RCR5059
8. Столярова В.Л., Ворожцов В.А. Высокотемпературное поведение оксидных систем, содержащих редкоземельные элементы // Химическая технология. 2021. Т. 22, № 3. С. 123–133.
9. Stolyarova V.L. Review KEMS 2012 till 2017 // Calphad. 2019. Vol. 64. P. 258–266.

10. Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.
11. Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems (Ed. J.H. Beynon), John Wiley, Chichester, 1994. 434 p.
12. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 208 с.
13. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
14. Боганов А.Г., Черемисин И.И., Столярова В.Л. Усовершенствование ионного источника масс-спектрометра МС-1301 // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 4. С. 147–149.
15. Боганов А.Г., Столярова В.Л., Черемисин И.И. Изучение испарения примесей в кремнеземе масс-спектрометрическим методом. // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 2. С. 242–246.
16. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с.
17. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение карбидов. М.: КРАСАНД, 2017. 800 с.
18. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения нитридов. М.: РАН, 2021. 448 с.
19. Дружинина А.И., Тифлова Л.А., Монаенкова А.С., Голубков А.А. Основные этапы развития термической лаборатории имени профессора В.Ф. Лугинина // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 11. С. 1620–1627. DOI: 10.1134/S0044453719110098
20. Boltalina O.V., Ioffe I.N., Sorokin I.D., Sidorov L.N. Electron affinity of some endohedral lanthanide fullerenes // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101, no. 50. P. 9561–9563. DOI: 10.1021/JP972643F.
21. Chilingarov N.S., Knot'ko A.V., Shlyapnikov I.M., Mazej Z., Kristl M., Sidorov L.N. Cerium tetrafluoride: sublimation, thermolysis, and atomic fluorine migration // J. Phys. Chem. A. 2015. Vol. 119, no. 31. P. 8452–8460. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b04105.
22. Chilingarov N.S., Zhirov M.S., Shmykova A.M., Martynova E.A., Glukhov L.M., Chernikova E.A., Kustov L.M., Markov V.Y., Ioutsy V.A., Sidorov L.N. Evaporation study of an ionic liquid with a double-charged cation // J. Phys. Chem. A. 2018. Vol. 122, no. 19. P. 4622–4627. DOI: 10.1021/ACS.JPCA.8B02488.
23. Semavin K.D., Chilingarov N.S., Dorofeeva O.V., Skokan E.V., Kalinyuk D.A., Markov V.Y. Evaporation and thermal decomposition of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride // J. Mol. Liq. 2023. Vol. 380. Id. 121733, DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121733.
24. Malkerova I.P., Belova E.V., Kayumova D.B., Alikhanyan A.S. Thermodynamic characteristics of alkali metal pivalates (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOM (M = Li, Na, K, Rb, Cs) // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. Vol. 68, no. 5. P. 569–579. DOI: 10.1134/S0036023623600557.
25. Malkerova I.P., Makarevich A.M., Alikhanyan A.S., Kuz'mina N.P. Volatility and thermal stability of vanadyl β-diketonate complexes // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62, no. 6. P. 818–821. DOI: 10.1134/S0036023617060134.
26. Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. Thermodynamics of the heterogeneous equilibria in the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO system by Knudsen effusion mass spectrometry // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 778. P. 77–82. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.136
27. Smirnov A.S., Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. Thermodynamics of heterogeneous equilibria in the In–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system using Knudsen effusion mass spectrometry // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2022. Vol. 36, no. 6. Id. e9248. DOI: 10.1002/RCM.9248.
28. Motalov V.B., Kudin L.S., Dunaev A.M., Butman M.F., Krämer K.W. Molecular and ionic sublimation of the lanthanide triiodides. Thermochemical properties of LnI<sub>3</sub> and Ln<sub>2</sub>I<sub>6</sub> molecules and LnI<sub>4</sub><sup>+</sup> and Ln<sub>2</sub>I<sub>7</sub><sup>+</sup> ions // Int. J. Mass Spectrom. 2021. Vol. 465. Id. 116606. DOI: 10.1016/J.IJMS.2021.116606.
29. Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S., Butman M.F. Thermodynamic properties of the ionic vapor species over EMImNTf<sub>2</sub> ionic liquid studied by Knudsen effusion mass spectrometry // J. Mol. Liq. 2016. Vol. 223. P. 407–411. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2016.08.060.
30. Motalov V., Bencze L., Yin X., Spatschek R., Singheiser L. Measurement of thermodynamic activity of zirconia in yttria-stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cell application // Calphad. 2019. Vol. 64. P. 342–346. DOI: 10.1016/J.CALPHAD.2019.01.010.
31. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. DOI: 10.1070/RRCR4549
32. Шульц М.М., Столярова В.Л., Семенов Г.А. Термодинамические функции расплавов системы Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub> // Доклады АН СССР. 1979. Т. 246, № 1. С. 154–156.
33. Шульц М.М., Семенов Г.А., Столярова В.Л. Исследование термодинамических свойств расплавов системы Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub> масс-спектроскопическим методом // Неорганические материалы. Известия АН СССР. 1979. Т. 15, № 6. С. 1002–1007.
34. Shultz M.M., Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes in the Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub> glass forming melts // Journal of Non-Crystalline Solids. 1980. Vol. 38–39. P. 581–586. DOI: 10.1016/0022-3093(80)90499-8
35. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Vorozhtcov V.A. Development of the High-Temperature Knudsen Effusion Mass Spectrometry in the Nordic Countries // Steel Research. 2024. Id. 2400427. DOI: 10.1002/srin.202400427
36. Stolyarova V.L., Sichen D.U., Seetharaman S. Application of a QMG-420 mass spectrometer for high temperature studies // Vacuum. 1995. Vol. 46, no. 8–10. P. 871–874. DOI: 10.1016/0042-207X(95)00060-7
37. Stolyarova V.L., Seetharaman S. Vaporization studies of oxide systems using QMS-420 mass spectrometer // Vacuum. 1998. Vol. 49, no. 3. P. 161–165. DOI: 10.1016/s0042-207x(97)00171-1
38. Stolyarova V.L., Sichen D., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the DyF<sub>3</sub>–Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // TRITA-MEL 143, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 1994. P. 22.

39. *Sidorov L.N., Shol'ts V.B.* Mass spectrometric investigation of two-component systems of complex vapour composition by the isothermal evaporation method // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*. 1972. Vol. 8, no. 5. P. 437–456. DOI: 10.1016/0020-7381(72)80014-7
40. *Stolyarova V.L., Shilov A.L., Ivanov G.G., Shultz M.M., Seetharaman S.* High temperature mass spectrometric study of the  $B_2O_3-Al_2O_3$  system at 1248–1850 K // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1995. Vol. 9, no. 13. P. 1244–1251. DOI: 10.1002/rcm.1290091306
41. *Stolyarova V.L., Seetharaman S.* Mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of the  $DyF_3-Dy_2O_3$  system // *Rare Earths. Science, Technology and Applications*. III. (Ed. R.G. Bautista), Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania. 1997. P. 23–33.
42. *Stolyarova V.L., Aune R., Seetharaman S.* High temperature mass spectrometric study of the vaporization processes in the  $DyF_3-Dy_2O_3$  system // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 1996. Vol. 10, no. 7. P. 781–789. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(199605)10:7<781::AID-RCM547>3.0.CO;2-6
43. *Stolyarova V.L., Seetharaman S.* High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties of the  $DyF_3-Dy_2O_3$  system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1998. Vol. 12, no. 11. P. 736–740. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(19980615)12:11<736::AID-RCM221>3.0.CO;2-#
44. *Dai C., Zhang X., Shui L.* A new method for measuring activities in slags containing a volatile component // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1995. Vol. 26. P. 651–654. DOI:10.1007/BF02653887
45. *Shilov A.L., Holappa L.E., Stolyarova V.L.* The Knudsen effusion high temperature assembly for a quadrupole QMG-400 mass spectrometer // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1997. Vol. 11, no. 13. P. 1425–1429. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(19970830)11:13<1425::AID-RCM6>3.0.CO;2-V
46. *Eremenko V.N., Lukashenko G.M., Polotskaya R.I.* Thermodynamic properties of magnesium-copper compounds // *Russ. Metall*. 1968. Vol. 1. P. 126–128.
47. *Shilov A.L., Holappa L.E., Stolyarova V.L.* A high temperature Mass Spectrometric study of Cu-Mg alloys // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1998. Vol. 12, no. 17. P. 1133–1136. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(19980915)12:17<1133::AID-RCM298>3.0.CO;2-G
48. *Smith J.F., Christian J.L.* Thermodynamics of formation of copper magnesium and nickel magnesium compounds from vapor pressure measurements // *Acta Metall*. 1960. Vol. 8, no. 4. P. 249–255. DOI: 10.1016/0001-6160(60)90188-7
49. *King R.C., Kleppa O.J.* A thermochemical study of some selected laves phases // *Acta Metall*. 1964. Vol. 12, no. 1. P. 87–97. DOI: 10.1016/0001-6160(64)90056-2
50. *Shilov A.L.* Vaporizers for KEMS: Measurement Errors Depending on Their Design // *ECS Trans*. 2013. Vol. 46, no. 1. P. 187–190. DOI: 10.1149/04601.0187ecst
51. *Janke D., Schulz T., Tonelli M., Cimorelli T., Holappa L., Shilov A., Havette E., Viguet-Carrin C., Valentin P., Bruch C.* Improvement of casting fluxes and slags by minimisation of environment-polluting and corrosive constituents (fluorine, alkali components). European Commission, Report EUR 20645 EN 2003. URL: <https://research.aalto.fi/en/publications/improvement-of-casting-fluxes-and-slags-by-minimisation-of-enviro>
52. *Zaitsev A.I., Leites A.V., Litvina A.D., Mogutnov B.M.* Investigation of the mould powder volatiles during continuous casting // *Steel Res*. 1994. Vol. 65, no. 9. P. 368–374. DOI: 10.1002/srin.199401179
53. *Pflieger R., Sheindlin M., Colle J.Y.* Thermodynamics of refractory nuclear materials studied by mass spectrometry of laser-produced vapors // *Int. J. of Thermophys*. 2005. Vol. 26, no. 4. P. 1075–1093. DOI: 10.1007/s10765-005-6686-8
54. *Беляев Г.Е., Васин А.А., Лисицын А.В., Фролов А.М., Шейндлин М.А.* Использование времяпролетной масс-спектрометрии с лазерно-индуцированным испарением для детектирования малых примесей // *Теплофизика высоких температур*. 2017. Т. 55, № 1. С. 61–67. DOI: 10.7868/S0040364416050082
55. *Pflieger R., Sheindlin M., Colle J.Y.* Advances in the mass spectrometric study of the laser vaporization of graphite // *J. Appl. Phys*. 2008. Vol. 104, no. 5. Id. 054902. DOI: 10.1063/1.2973666
56. *Вервикишко П.С., Фролов А.М., Шейндлин М.А.* Анализ компонент паров карбида циркония при температурах выше 3500 К // *Физическое образование в вузах*. 2016. Т. 22, № 1. С. 86–87. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=26527565>
57. *Фролов А.М., Петухов С.В., Фалыхов Т.М., Шейндлин М.А.* Масс-спектрометрический анализ лазерно-индуцированного испарения карбида тантала до 4900 К // *Вестник Объединенного института высоких температур*. 2018. Т. 1, № 1. С. 43–46. DOI: 10.33849/2018110
58. *Фролов А.М., Петухов С.В., Фалыхов Т.М., Шейндлин М.А.* Молекулярный состав пара при испарении нестехиометрического карбида гафния при температурах до 4500 К // *Вестник Объединенного института высоких температур*. 2020. Т. 4, № 1. С. 11–14. DOI: 10.33849/2020102
59. *Sheindlin M., Frolov A., Petukhov S., Bottomley D., Masaki K., Manara D., Costa D.* Mass spectrometric study of the laser-evaporated Fe-Zr-O system up to 3300 K // *J. Am. Ceram. Soc*. 2022. Vol. 105, no. 3. P. 2161–2170. DOI: 10.1111/jace.18185
60. *Frolov A., Sheindlin M.* Mass spectrometric study of the laser-produced carbon vapor up to 4500 K // *Carbon*. 2022. Vol. 196. P. 474–482. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.03.078
61. *Hastie J.W.* New techniques and opportunities in high temperature mass spectrometry // *Pure and Applied Chem*. 1984. Vol. 56, no. 11. P. 1583–1600.
62. *Кузелев Н.Р., Штань А.С., Кириянов Г.И., Галль Л.Н., Кнутарев А.П., Соловьев Г.С., Сапрыгин А.В., Калашиников В.А., Новиков Д.В., Малеев А.Б., Бородин В.А., Горбунов В.Г., Савина Ж.А., Иванов А.П.* Современные отечественные масс-спектрометры для предприятий атомной промышленности // *Масс-спектро-*

метрия. 2009. Т. 6, № 4. С. 253–258.

63. Штань А.С., Курьянов Г.И., Сапрыгин А.В., Калашиников В.А., Залесов Ю.Н., Малеев А.Б., Новиков Д.В., Галль Л.Н., Манойлов В.В., Саченко В.Д., Хасин Ю.И., Иванов А.П., Леднев В.А., Горбунов В.Г. Масс-спектрометрический комплекс для контроля изотопного состава урана в разделительном производстве // Атомная энергия. 2004. Т. 96, № 1. С. 49–60.
64. MSI: <https://www.massint.co.uk/kems/knudsen-effusion-ms.php>
65. Buchler A., Stauffer J.L. Vaporization in the lithium fluoride-beryllium fluoride system // Thermodynamics. Vol. 1. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1966. P. 271–290. URL: [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/44/073/44073941.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/44/073/44073941.pdf)
66. Chen H., Xiang H., Dai F.Z., Liu J., Lei Y., Zhang J., Zhou Y. High porosity and low thermal conductivity high entropy ( $Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$ )C // J. Mater. Sci. Technol. 2019. Vol. 35, no. 8. P. 1700–1705. DOI: 10.1016/J.JMST.2019.04.006
67. Klimkiewicz A., Świerczek K., Takasaki A., Dabrowski B. Oxygen storage capability in Co- and Fe-containing perovskite-type oxides // Solid State Ionics. 2014. Vol. 257. P. 23–28. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.01.018
68. Adánez J., De Diego L.F., García-Labiano F., Gayán P., Abad A., Palacios J.M. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion // Energy and Fuels. 2004. Vol. 18, no. 2. P. 371–377. DOI: 10.1021/ef0301452
69. Lekse J.W., Natesakhawat S., Alfonso D., Matranga C. An experimental and computational investigation of the oxygen storage properties of  $BaLnFe_2O_{5+\delta}$  and  $BaLnCo_2O_{5+\delta}$  (Ln = La, Y) perovskites // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2, no. 7. P. 2397–2404. DOI: 10.1039/c3ta13257a
70. Nalbandian L., Evdou A., Zaspalis V.  $La_{1-x}Sr_xM_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$  perovskites as oxygen-carrier materials for chemical-looping reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, no. 11. P. 6657–6670. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.146
71. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Ворожцов В.А., Федорова А.В., Селютин А.А., Шилов А.Л. Масс-спектрометрическое термодинамическое исследование системы  $Fe_2O_3-TiO_2$  // Теплофизика высоких температур. 2023. Т. 61, № 6. С. 859–870. DOI: 10.31857/S0040364423060145
72. Лопатин С.И., Столярова В.Л., Федорова А.В., Селютин А.А. Процессы парообразования и термодинамические свойства системы  $SrO-ZrO_2$  при высоких температурах // Журнал общей химии. 2023. Т. 93, № 12. С. 1960–1968. DOI: 10.31857/S0044460X23120168

**Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова  
РАН, Санкт-Петербург**

Контакты: Столярова Валентина Леонидовна,  
[v.stolyarova@spbu.ru](mailto:v.stolyarova@spbu.ru)

Материал поступил в редакцию 29.10.2024

## PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF HIGH-TEMPERATURE MASS SPECTROMETRY FOR STUDYING INORGANIC MATERIALS

V. L. Stolyarova, A. L. Shilov

*Institute of Silicate Chemistry named after I.V. Grebenshchikov, RAS. St. Petersburg, Russia*

The main stages of introduction, application, and development of the high-temperature mass-spectrometric effusion Knudsen method for studying the evaporation processes and thermodynamic properties of inorganic systems and materials are considered. Some results are obtained using specialized instruments and modified mass spectrometers equipped with high-temperature evaporators. The results of the first stage of laboratory modification of the МТИ-350Г mass spectrometer for identification of the gas phase composition and determination of the thermodynamic properties of inorganic systems and materials, including high-entropy ceramics, at high temperatures are discussed. The relevance and potential possibilities of creating a modern domestic mass spectrometer for studying evaporation processes and thermodynamic properties of inorganic systems and materials at high temperatures based on the magnetic mass spectrometer МТИ-350Г are highlighted.

*Keywords:* high temperature mass spectrometry, Knudsen effusion method, evaporation, thermodynamics, inorganic systems and materials

Contacts: Babenko Veronika Andreevna,  
babenko@mail.ioffe.ru

Article received by the editorial office on 10.11.2014