

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа ядерных технологий
Направление подготовки 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»
Отделение школы Отделение ядерно-топливного цикла

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование кинетических процессов в методах химического анализа
УДК 543.4/.5:544.42:533.7

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМБА	Никишкин Илья Юрьевич		

Руководители

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Начальник отдела 0471 ИЯРФ ФГУП «РФЯЦ ВНИИЭФ»	Крыжановский А.А			
Доцент ОЯТЦ ИЯТШ	Каренгин А.Г.	к.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Верховская М.В.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОЯТЦ ИЯТШ	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Дорофеева Л.И.	к.ф.-м.н.		

Планируемые результаты обучения

Код результата	Результат обучения
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять глубокие, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания для теоретических и экспериментальных исследований в области использования ядерной энергии, ядерных материалов, систем учета, контроля и физической защиты ядерных материалов, технологий радиационной безопасности, медицинской физики и ядерной медицины, изотопных технологий и материалов в профессиональной деятельности.
P2	Ставить и решать инновационные инженерно-физические задачи, реализовывать проекты в области использования ядерной энергии, ядерных материалов, систем учета, контроля и физической защиты ядерных материалов, технологий радиационной безопасности, медицинской физики и ядерной медицины, изотопных технологий и материалов.
P3	Создавать теоретические, физические и математические модели, описывающие конденсированное состояние вещества, распространение и взаимодействие ионизирующих излучений с веществом и живой материей, физику кинетических явлений, процессы в реакторах, ускорителях, процессы и механизмы переноса радиоактивности в окружающей среде.
P4	Разрабатывать новые алгоритмы и методы: расчета современных физических установок и устройств; исследования изотопных технологий и материалов; измерения характеристик полей ионизирующих излучений; оценки количественных характеристик ядерных материалов; измерения радиоактивности объектов окружающей среды; исследований в радиоэкологии, медицинской физике и ядерной медицине.
P5	Оценивать перспективы развития ядерной отрасли, медицины, анализировать радиационные риски и сценарии потенциально возможных аварий, разрабатывать меры по снижению рисков и обеспечению ядерной и радиационной безопасности руководствуясь законами и нормативными документами, составлять экспертное заключение.
P6	Проектировать и организовывать инновационный бизнес, разрабатывать и внедрять новые виды продукции и технологий, формировать эффективную стратегию и активную политику риск-менеджмента на предприятии, применять методы оценки качества и результативности труда персонала, применять знание основных положений патентного законодательства и авторского права Российской Федерации.
<i>Общекультурные компетенции</i>	
P7	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной профессиональной деятельности.
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
P9	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа: Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки: 14.04.02 Ядерная физика и технологии

Отделение школы: Отделение ядерно-топливного цикла

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ6А	Никишкин Илья Юрьевич

Тема работы:

Исследование кинетических процессов в методах химического анализа	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№3525/с от 18.05.2018 г.

Срок сдачи студентом выполненной работы:	04.06.2018 г.
--	---------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Объектом изучения являлся эффект фракционирования газовых компонент в системах напуска масс-спектрометров МИ-1201, обусловленный диффузионным процессом напуска газовой пробы в источник ионов масс-спектрометра.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	<ul style="list-style-type: none">- Проведение литературного обзора по тематике НИР;- Построить модели фракционирования в многокомпонентных газовых смесях с характерными начальными условиями газовой среды;- Экспериментально найти подход к анализу сложных газовых смесей, который позволит учесть значительные изменения интенсивностей тока ионов анализируемых масс и давления азота в системе напуска;

	- Анализ полученных данных.
Перечень графического материала	Презентация.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Литературный обзор, проведение численного эксперимента и анализ полученных результатов	Крыжановский А.А. Каренгин А.Г.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Верховская М.В.
Социальная ответственность	Гоголева Т.С.
Иностранный язык	Смирнова У.А.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	15.03.2018

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Начальник отдела 0471 ИЯРФ ФГУП «РФЯЦ ВНИИЭФ»	Крыжановский А.А.			15.03.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ6А	Никишкин Илья Юрьевич		15.03.2018

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
0AM6A	Никишкин Илья Юрьевич

Школа	ИЯТШ	Отделение	ОЯТЦ
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	14.04.02 Ядерные физика и технологии

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

<p>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</p>	<p>Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статистических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах.</p>
<p>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</p>	
<p>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</p>	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</p>	<p>Оценочная карта конкурентных технических решений.</p>
<p>2. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</p>	<p>– иерархическая структура работ; – SWOT-анализ; – календарный план-график реализации проекта</p>
<p>3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</p>	<p>Определение ресурсоэффективности проекта</p>

Перечень графического материала

1. Оценочная карта конкурентных технических решений
2. Матрица SWOT
3. Иерархическая структура работ

4. Календарный план проекта
5. Бюджет проекта

6. Определение ресурсоэффективности проекта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

15.03.2018

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСНГ ШБИП	Верховская М.В.	к.экон.н.		15.03.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ6А	Никишкин Илья Юрьевич		15.03.2018

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ6А	Никишкин Илья Юрьевич

Школа	ИЯТШ	Отделение	ОЯТЦ
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	14.04.02 Ядерные физика и технологии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:	<ul style="list-style-type: none"> – вредных факторов производственной среды (микроклимат, освещение, шумы, электромагнитные поля, ионизирующее излучение); – опасных факторов производственной среды.
2. Перечень законодательных и нормативных документов по теме	<ul style="list-style-type: none"> – электробезопасность; – пожаробезопасность; – требования при работе на ПЭВМ.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:	<ul style="list-style-type: none"> – воздействие на организм человека; – приведение допустимых норм; – предлагаемые средства защиты.
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности	<ul style="list-style-type: none"> – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).
Перечень графического материала:	
При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров)	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	15.03.2018
--	-------------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения ОЯТЦ ИЯТШ	Гоголева Т.С.			15.03.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ6А	Никишкин Илья Юрьевич		15.03.2018

Реферат

Отчёт 99 с., 16 рисунков, 34 источников, 12 таблиц, 1 приложение.

МАСС-СПЕКТРОМЕТР МИ-1201, ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СРЕД, СИСТЕМА НАПУСКА, ЭФФЕКТ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ, КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА.

Объектом изучения являлся эффект фракционирования газовых компонент в системах напуска масс-спектрометров МИ-1201, обусловленный диффузионным процессом напуска газовой пробы в источник ионов масс-спектрометра.

Работа выполнена в отделе 0471 ИЯРФ ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». Масс-спектрометры МИ-1201 предназначены для химического и изотопного анализа многокомпонентных газовых сред.

В выпускной квалификационной работе описаны основные характеристики масс-спектрометра МИ-1201, принцип работы его основных частей.

В процессе работы использована трёхкомпонентная смесь, при анализе которой исследованы эффекты фракционирования для наиболее простейшей конфигурации системы напуска.

На основании физических моделей переноса составлено уравнение, описывающее изменение во времени компонентного состава газовой среды в системе напуска. Получено уравнение, описывающего временные изменения регистрируемых токов ионов газовых компонент в зависимости от молекулярных масс.

Определены параметры функций, аппроксимирующих экспериментальные данные изменения ионных токов во времени. Определены величины эффективной площади отверстия диффузного натекателя.

Обоснованы регламенты проведения анализа многокомпонентных газовых смесей с использованием масс-спектрометра МИ-1201.

Список сокращений и обозначений

ВЭУ - вторичный электронный усилитель;

БП ВЭУ - блок питания ВЭУ;

БПР - блок программной регистрации;

ПК – персональный компьютер;

ИИ - источник ионов;

БП ВН - блок питания высокого напряжения;

БП К - блок питания катода;

ЭМ - электромагнит;

БП ЭМ - блок питания электромагнита;

ГЦР – генератор цифровой развёртки;

УПТ – усилитель постоянного тока;

АЦП - аналого-цифровой преобразователь;

М - манометр;

ДН – диффузионный насос;

ФН – форвакуумный насос;

ВОП - вакуумно-откачивающий пост.

Содержание

Введение	13
1 Масс-спектрометрия	15
1.1 Масс-спектрометрический метод анализа	15
1.2 Принцип масс-спектрометрического анализа	17
1.3 Масс-спектрометрический анализ многокомпонентной смеси	20
1.4 Применение масс-спектрометрии	21
2. Масс-спектрометр МИ-1201	22
2.1 Назначение	22
2.2 Принцип работы	23
2.3 Состав масс-спектрометра МИ-1201	25
2.4 Устройство и работа составных частей масс-спектрометра	26
2.5 Особенности однолучевого способа анализа	29
3. Эффект фракционирования газовых компонент в системе напуска	30
4. Результаты экспериментальных исследований процесса фракционирования газов в системе напуска масс-спектрометра МИ-1201	33
4.1 Приготовление трёхкомпонентной газовой смеси	33
4.2 Результаты анализа трёхкомпонентной смеси на масс-спектрометре МИ-1201	35
4.3 Диапазон и оптимальное количество точек аппроксимации экспериментальных данных	37
4.4 Выбор регламента проведения масс-спектрометрического анализа многокомпонентных газовых смесей	41
5.2 Контрольные события проекта	50
5.2.1 План проекта	51
5.3 Бюджет научного исследования	54
5.3.1 Расчёт материальных затрат	54
5.3.2 Основная заработная плата исполнителей темы	56
5.3.3 Дополнительная заработная плата исполнителей темы	58

5.3.4 Отчисления во внебюджетные фонды	58
5.3.5 Накладные расходы	59
5.3.6 Формирование бюджета затрат исследовательского проекта	59
5.4 Организационная структура проекта	60
5.4 Матрица ответственности	61
5.6 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	62
6.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов	66
6.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на ПЭВМ	68
6.2.1 Организационные мероприятия	68
6.2.2 Технические мероприятия	68
6.2.3 Условия безопасной работы	70
6.3 Электробезопасность	72
6.4 Пожарная и взрывная безопасность	73
Заключение	76
Список используемой литературы	77
Приложение А	80

Введение

Кинетические процессы в методах химического анализа проявляются в случае наличия процессов, скорость которых зависит от масс отдельных компонентов (диффузионные процессы) или наличия индивидуальных свойств отдельных химических элементов или молекулярных соединений (энергия адсорбции или конденсирования)

Масс-спектрометрический сектор Института ядерной и радиационной физики Федерального государственного унитарного предприятия Российского ядерного центра Всероссийского научно-исследовательского института экспериментальной физики (ИЯРФ ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ) оснащен магнитным секторным однокаскадным однолучевым масс-спектрометром типа МИ-1201 [1], предназначенный для химического и изотопного анализа газовых проб. Масс-спектрометр оснащён вторичным электронным усилителем (ВЭУ) в качестве приёмника изотопов.

Подача газовой смеси в источник масс-спектрометра осуществляется через систему напуска, которая характеризуется наличием следующих основных элементов: диффузного натекаателя для подачи газовой смеси в источник ионов масс-спектрометра, длинной цилиндрической трубкой от натекаателя до баллона напуска, объём которого, как и давление анализируемой смеси, выбирается исходя из сложности и длительности анализа.

Диффузный процесс истечения газовой смеси из системы напуска в масс-спектрометр, естественно, сопровождается фракционированием компонент анализируемой смеси во времени. Чем продолжительнее анализ, тем значимее влияние эффекта, как на точность, так и на достоверность результатов анализа.

Наличие баллона напуска большого объёма может только снизить величину эффекта фракционирования, не устраняя её совсем, поскольку

диффузионный механизм переноса газовых компонент от баллона напуска к натекателю так же сопровождается разделением газовых компонент.

Использование ВЭУ в качестве детектора ионов позволяет анализировать газовые пробы объёмом не более 2 см^3 пробы, поэтому давление анализируемого газа и внутренний объём системы напуска во много раз меньше, чем в приборах с коллектором. При давлении пробы менее 100 Па в системе напуска объёмом не более 100 см^3 , кинетические процессы истечения газовых компонент их системы напуска можно описывать в приближении равномерной по объёму системы напуска концентрации любой компоненты в каждый момент времени.

Работа посвящена поиску вида функций изменения скорости поступления газовых компонент в прибор, определения временных интервалов применимости модели фракционирования, а также разработке подхода к анализу химического состава многокомпонентных газовых смесей.

1 Масс-спектрометрия

1.1 Масс-спектрометрический метод анализа

В настоящее время в научно-исследовательских и заводских лабораториях широко применяется большое число разнообразных физических и физико-химических методов количественного и качественного анализа.

Все физические и физико-химические методы анализа обычно делят на следующие группы:

- 1) электрохимические;
- 2) спектральные (оптические);
- 3) хроматографические;
- 4) радиометрические;
- 5) масс-спектрометрические.

Рассмотрим более подробно масс-спектрометрический метод. Первоначально метод применялся только для измерения масс атомов и концентрации изотопов. Развитие масс-спектрометрического приборостроения позволило открыть новые области применения масс-спектрометрии.

В настоящее время знания, которые охватывает масс-спектрометрия, включают: ионную оптику, расчет электрических и магнитных полей, физику процессов ионизационных явлений, взаимодействие заряженных частиц с веществом при детектировании, вакуумную технику, электронику, вычислительную технику и пр. С самого начала развития масс-спектрометрии было ясно, что данный метод обладает большими возможностями не только в области определения распространенности изотопов. Достоинство масс-спектрометрического метода состоит в высокой чувствительности, точности, экспрессности анализа и очень малом количестве вещества, необходимого для анализа.

Задача масс-спектрометрии – определение химического состава и парциальных давлений остаточных газов в откачиваемых сосудах. Анализ

включает ряд последовательных операций: снижение давления анализируемого газа до $10^{-2} - 10^{-3}$ Па; превращение молекул газа в положительные ионы электронной бомбардировкой; формирование электронного пучка заданной энергии в электростатическом поле; разделение ионного пучка по массам; улавливание и регистрация ионов, выполняемые отдельно для каждой массовой составляющей ионного пучка; расшифровку масс-спектра.

Схема масс-спектрометров относительно проста и включает три главных элемента — ионный источник, анализатор и детектор.

Источник ионов - предназначен для получения ионов из заданного вещества.

Анализатор, в котором ионы разделяются в соответствии с отношением массы к кратности заряда $M = \frac{m}{q}$ или энергии к кратности заряда $W = \frac{W_{\text{п}}}{q}$.

Детектор - предназначен для собирания ионов и получения на выходе сигнала, удобного для дальнейшей обработки.

Регистрирующая система, служащая для усиления, записи и переработки информации.

На рисунке 1 приведена принципиальная блок-схема масс-спектрометра.



Рисунок 1 - Блок-схема масс-спектрометра

Для получения масс-спектра анализируемого газа, анализатор поочередно настраивают на ионы с различными массовыми числами и регистрируют их прохождение через коллектор в виде последовательного ряда пиков. Для получения развертки масс-спектра изменяют параметры полей или энергию ионов. По способу разделения ионов в преобразователе масс-спектрометры делятся на статические и динамические. В статических масс-спектрометрах для разделения ионов используют постоянные электрические или магнитные поля, в динамических – изменяющиеся во времени электрические поля. В таблице 1.1 показана более подробная квалификация масс-спектрометров

1.2 Принцип масс-спектрометрического анализа

В отличие от всех других физико-химических методов, масс-спектрометрический метод анализа можно отнести к прямым в том отношении, что информация о концентрации атомов или молекул в пробе определяется по количеству регистрируемых их ионов. Идеальным для анализа является случай, когда $I_i = K \cdot C_i$, то есть связь регистрируемого ионного тока i -го компонента I_i линейно зависит от его концентрации C_i , а коэффициент пропорциональности K одинаков для всех компонентов. Однако на практике приходится иметь дело только с приближением к этому случаю. Различия в коэффициентах пропорциональности K в значительной степени обусловлены разницей в сечениях ионизации элементов и в меньшей степени другими эффектами. Для изотопов можно считать сечения ионизации практически одинаковыми; различия, вызванные другими факторами, здесь также значительно меньше, чем для элементов.

К аналитическим системам современного прецизионного масс-спектрометра, главными элементами которых являются источник, сепарирующий элемент и детектор, предъявляются очень жесткие требования по воспроизводимости протекающих в них процессов. Из-за

многих дискриминационных эффектов невозможно получить точное соответствие электрических сигналов на выходе устройства регистрации составу пробы в области ионизации. Отсюда, более реальной является задача обеспечения воспроизводимости соотношения между указанными параметрами. Тогда становится возможной коррекция дискриминационных эффектов с помощью эталонных проб и калибровочных экспериментов. Обеспечить воспроизводимость условий анализа необходимо не только в ионно-оптической части масс-спектрометра, но и во всем приборе в целом, так как при прецизионном анализе влияние на погрешность измерений дискриминационных эффектов становится значимым во всех его элементах. Из результатов измерений токов I_{ix} ионов i -х компонент пробы неизвестного состава x можно получить концентрации C_{ix} компонент в пробе [2]:

$$C_{ix} = K_i \cdot I_{ix} \quad (1.1)$$

где K_i – коэффициент пропорциональности для i -ой компоненты.

Выбирая j -й изотоп в качестве нормировочного (реперного), получаем:

$$C_{ijx} = \frac{C_{ix}}{C_{jx}} = \frac{K_i}{K_j} \cdot \frac{I_{ix}}{I_{jx}} = \frac{K_{ij} \cdot I_{ix}}{I_{jx}};$$

При выполнении калибровочного анализа эталонной смеси справедливо:

$$C_{ijp} = \frac{C_{ip}}{C_{jp}} = \frac{K_{ij} \cdot I_{ip}}{I_{jp}},$$

где $C_{ijp} = \frac{C_{ip}}{C_{jp}}$ - известные величины.

Откуда:

$$K_{ij} = \frac{C_{ip} \cdot I_{jp}}{I_{ip}},$$

Тогда окончательно имеем:

$$C_{ijx} = C_{ijp} \cdot \frac{I_{ix}/I_{jx}}{I_{ip}/I_{jp}}. \quad (1.2)$$

Вычисляя последовательно соотношения C_{ijx} для всех i (включая $i = C$, для которой, очевидно, всегда $C_{ijx} = 1$), получаем систему уравнений, из которых с учетом условия $\sum C_i = 1$ определяем компонентный состав смеси в процентах. Определение состава по описанной методике делается с допущением, что $K_i = const$. В реальности это допущение приближенное, и, чтобы максимально снизить возникшую из-за этого погрешность, необходимо по возможности подбирать состав эталонной смеси максимально близким к исследуемой пробе.

1.3 Масс-спектрометрический анализ многокомпонентной смеси

Масс-спектрометрический анализ многокомпонентных газов гораздо сложнее изотопного. Во-первых, из-за разницы потенциалов ионизации наблюдается зависимость величины ионного тока от рода газа, что затрудняет градуировку прибора. Во-вторых, поступление и откачка газа, эффекта фракционирования компонент газа вызывает усложнение конструкций газонапускных устройств. В-третьих, расшифровка спектра многокомпонентных смесей из-за многообразия массовых линий для сложных молекул в некоторых случаях является непростой задачей.

Ионный ток каждой компоненты газовой смеси растет пропорционально количеству его молекул, а, следовательно, и величине парциального давления. Интенсивность линии масс-спектра с учетом эффективности ионизации отдельных газов является мерой определения парциальных давлений отдельных компонент газовой смеси. В зависимости от конкретных условий при количественном анализе смеси газов измеряют интенсивности отдельных, характерных осколочных ионов или сумму осколочных ионов сложных молекул.

Масс-спектрометрический анализ затрудняется тем, что парциальное давление различных компонент газа в ионном источнике и парциальное давление тех же компонент в анализируемом объеме из-за фракционирующего действия напускной системы могут быть различными.

Получаемый масс-спектр многокомпонентной смеси представляет собой аддитивное наложение масс-спектров индивидуальных компонентов. Для получения точных измерений определения количественного состава смеси по ее масс-спектру предварительно должна быть проведена калибровка прибора по каждому из возможных компонентов смеси. При калибровке, во-первых, снимается масс-спектр индивидуального соединения; для этой цели индивидуальное соединение вводят в систему напуска масс-спектрометра и регистрируют ионные токи в диапазоне массовых чисел, измеряют высоты пиков, отвечающие каждому зарегистрированному массовому числу, и приводят все величины к одной шкале измерений.

Высоту пиков с массовым числом, соответствующим молекулярному весу анализируемого соединения – пик молекулярного иона, принимают за 100%. Высоты пиков других массовых чисел выражают в процентах от молекулярного.

Вторая задача при калибровке масс-спектрометра состоит в установлении зависимости между интенсивностью ионного тока и парциальным давлением компонентов в напускной системе. Соотношение давления газа в баллоне напуска и размера диафрагмы должно обеспечить линейную зависимость интенсивности пиков в спектре от давления.

1.4 Применение масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия в настоящее время является одним из наиболее информативных, чувствительных и надежных аналитических методов. Любая крупная физическая, химическая, биологическая, токсикологическая экологическая лаборатория имеет в своем распоряжении масс-спектрометр, ориентированный на те, или иные специфические исследования. Совершенствование техники позволило создать приборы, способные исследовать молекулы с огромными массами порядка 100 000 а.е.м. и выше, что, несомненно, открывает просторы для

изучения таких сложных биологических молекул, как белки, а также длинноцепочечные органические полимеры. Масс-спектрометрия способна обнаруживать примеси на уровне 0,0001% и ниже, что актуально при анализе биологического материала на содержания токсикантов.

По-видимому, самым ярким и эффективным применением спектрометрии в химическом анализе смесей явилась разработка метода, объединяющего два мощнейших аналитических инструмента: хроматографию и масс-спектрометрию, что привело к созданию спектрометрического метода. В этом методе образец (исследуемая газовая смесь) смешивается с газом-носителем (обычно гелий) на входе в хроматограф. Смесь проходит через длинную капиллярную хроматографическую колонку. Скорость диффузии компонентов смеси сильно зависит от химической природы каждого из них, вследствие чего происходит разделение смеси. Образующиеся на выходе хроматографа порции разделенных компонентов смеси поступают по следовательно один за другим в масс-спектрометр. Таким образом, получается набор масс-спектров, каждый из которых соответствует индивидуальному компоненту смеси. Использование вместо газового хроматографа жидкостного позволило изучать не только газовые, но и жидкие смеси.

2. Масс–спектрометр МИ–1201

2.1 Назначение

Масс–спектрометр МИ–1201 предназначен для дискретного анализа изотопного состава газов и твердых веществ. Широкие пределы диапазона измерений по массовым числам, высокая разрешительная способность позволяют производить изотопный анализ однолучевым методом большинства элементов периодической системы, а двухлучевым методом – тех элементов, относительная разность масс изотопов которых составляет 0,36 – 2 %.

2.2 Принцип работы

Принцип действия масс-спектрометра основан на пространственном разделении различающихся по массе предварительно ионизированных молекул. Разделение происходит в магнитном поле при наличии высокого вакуума в тракте ионной сепарации.

Цель метода масс-спектрометрии – определение относительного содержания в анализируемом веществе компонентов различных по массе. Это определение сводится к следующим этапам:

- а) превращение нейтральных молекул исследуемого вещества в положительные ионы;
- б) создание и формирование ионного пучка в электростатическом поле;
- в) пространственное разделение ионов в магнитном поле;
- г) измерение интенсивности тока ионов каждого компонента.

Молекулы исследуемого вещества подвергаются ионизации в источнике ионов. В зависимости от агрегатного состояния вещества и выбранного типа сменного источника ионов ионизация производится или электронным ударом (газовый анализ), или методом термоионной эмиссии.

Образовавшиеся положительно заряженные ионы получают ускорение в электрическом поле и фокусируются в узкий пучок вытягивающим, фокусирующим и ускоряющим электродами, составляющими ионно-оптическую систему источников ионов.

Моноэнергетический ионный пучок попадает в однородное поперечное секторное магнитное поле.

Ионный пучок в магнитном поле раслаивается на целый ряд лучей, в каждом из которых имеются ионы только с одним значением отношения массы иона на его заряд (m/e).

Магнитное поле, создаваемое электромагнитом, кроме разделения ионных пучков, создает фокусировку каждой составляющей ионного пучка по направлению.

На качество фокусировки ионного пучка в магнитном масс-анализаторе существенное влияние оказывает рассеянное магнитное поле около входной и выходной границ полюсных наконечников магнита. Это влияние учтено при конструировании магнита анализатора.

Пройдя камеру анализатора, ионный луч через щель в приемнике ионов попадает на коллектор или вторичный электронный усилитель (ВЭУ), создавая электрический ток в его цепи. Положения выходной щели источника ионов и входной щели приемника ионов фиксированы, поэтому развертку спектра масс можно осуществлять изменением ускоряющего напряжения или напряженности магнитного поля.

Тогда на выбранную траекторию можно выводить ионы с различными значениями m/e и электрически измерять интенсивность ионных пучков в отдельности. Величина ионного тока компонентов с различными массами является мерой содержания данного компонента (изотопа) в анализируемом веществе.

Масс-спектрометр требует обязательного прогрева вакуумной системы масс-спектрометра в течение 0,5 – 1 часа. Прогрев необходим для достижения расчетных параметров масс-спектрометра (вакуум, разрешающая способность, минимум «фона» и др.).

Осуществляя непрерывную развертку, можно последовательно регистрировать с помощью самопишущего прибора или посредством блока программной регистрации (БПР-1), управляемого персональным компьютером (ПК), спектры масс анализируемых веществ. По полученным спектрам масс можно определить содержание отдельных компонентов.

Анализ, выполняемый с учетом всех факторов, позволяет довести случайную погрешность анализа до величины порядка 0,03 – 0,05 %.

Масс-спектрометр позволяет анализировать элементы и химические соединения в виде газа, пара и твердого тела.

Для анализа газообразного образца в масс-спектрометре используется газовый источник ионов с электронной бомбардировкой атомов и молекул.

Для анализа твердых веществ применяется трехленточный источник ионов, где образец наносится на вольфрамовую или танталовую ленту, и под действием высокой температуры происходит поверхностная ионизация. Для элементов, имеющих низкую температуру испарения и высокий ионизационный потенциал, процесс испарения и ионизации разделен, образец испаряется с одной ленты при сравнительно низкой температуре (300 - 700)⁰С, а ионизируется на соседней ленте, нагретой гораздо сильнее (1600 - 2200)⁰С.

2.3 Состав масс-спектрометра МИ-1201

Конструктивно масс-спектрометр МИ-1201 выполнен в виде отдельных стоек, в которых смонтированы узлы и блоки.

В состав масс-спектрометра входят:

- стойка аналитической части;
- стойка индикации;
- стойка формирования;
- блок программной регистрации БПР-1;
- источник ионов газовый.

Все приборы оснащены автоматизированной системой управления процессом анализа и сбора данных. Оцифровка сигналов на выходе канала регистрации интенсивности пиков происходит при помощи АЦП с двумя диапазонами регистрации, переключение с одного на другой так же происходит автоматически.

На рисунке 2 приведена блок схема масс-спектрометров указанного типа МИ-1201.

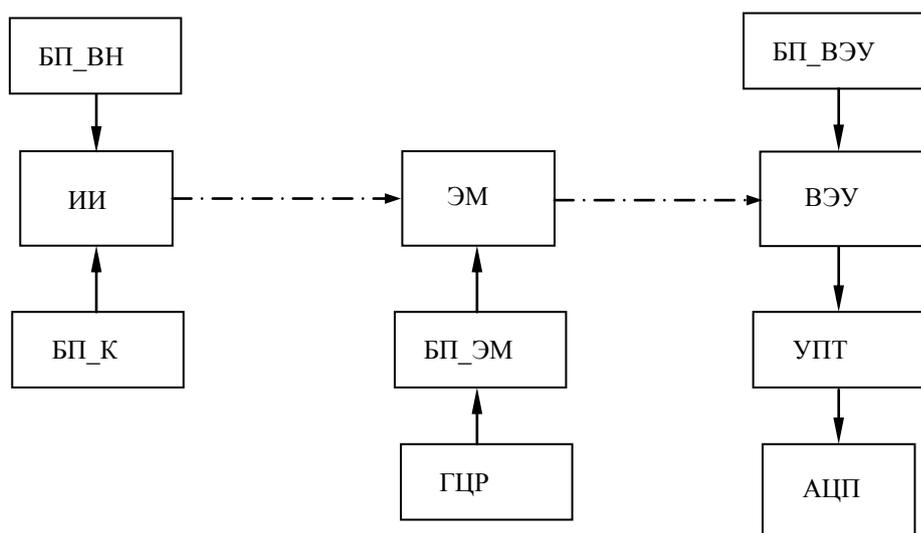


Рисунок 2 - Блок-схема магнитного секторного однолучевого масс-спектрометра: ИИ - источник ионов; БП ВН - блок питания высокого напряжения; БП К - блок питания катода; ЭМ - электромагнит; БП ЭМ - блок питания электромагнита; ГЦР – генератор цифровой развёртки – предназначен управления током магнита; ВЭУ – вторичный электронный усилитель; БП_ВЭУ - блок питания ВЭУ; УПТ – усилитель постоянного тока; АЦП - аналого-цифровой преобразователь.

Генератор цифровой развёртки (ГЦР) и аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) расположены в блоке программной регистрации (БПР), управляемого из персонального компьютера посредством последовательного интерфейса RS-232.

2.4 Устройство и работа составных частей масс-спектрометра

– Стойка аналитической части

В стойке аналитической части в условиях высокого вакуума осуществляется создание, формирование и разделение на компоненты ионного пучка, образующегося из молекул (атомов) исследуемого вещества.

Аналитическая часть выполнена в виде отдельной стойки и состоит из вакуумной системы с нагревателями, электромагнита масс-анализатора,

фокусирующего магнита, блока питания электромагнитного клапана, системы гидрокоммутации. Блока питания антидинаatronного электрода, блока радиаторов, двухлучевого электрометра, феррорезонансных стабилизаторов, блока питания электромагнита и напускного устройства.

– Система гидравлической коммутации

Предназначена для охлаждения диффузионных насосов проточной водой, охлаждения сорбционной ловушки, блока радиаторов, электрометра и для стабилизации температуры датчика индикатора массовых чисел, установленного в межполюсном зазоре электромагнита.

– Камера анализатора

Представляет собой сплюснутую посередине трубу, изогнутую под углом 90° , радиусом 200 мм и снабжённую фланцами.

– Электромагнит

Электромагнит предназначен для создания однородного диспергирующего магнитного поля в рабочей части камеры анализатора. Электромагнит состоит из С – образного ярма, сердечников, на которых размещены бескаркасные катушки.

– Высоковакуумная ловушка

Ловушка предназначена для снижения давления в откачиваемом объеме и предотвращения попадания в него паров рабочей жидкости насоса.

– Сорбционная ловушка

Предназначена для уменьшения обратного паромасляного потока из форвакуумного насоса в вакуумную систему.

– Магнитно-ионизационный датчик

Предназначен для измерения давления в высоковакуумной части ($P < 0,1$ Па) вакуумной системы масс-спектрометра. Действие датчика основано на использовании явления самостоятельного газового разряда в магнитном поле.

– Фокусирующий электромагнит

Электромагнит предназначен для фокусировки ионизирующего электронного луча в газовом источнике ионов.

– Сорбционный насос

Предназначен для поддержания требуемого разряжения в форбаллоне при нормальной работе масс-спектрометра, если механический насос отключен.

– Источники ионов

В комплект масс-спектрометра МИ-1201 входят 2 типа источников:

1. *Источник ионов газовый для изотопного анализа газов*, предназначен для ионизации молекул и создания направленного пучка ионов анализируемого газа.
2. *Источник ионов трехленточный* предназначен для изотопного анализа твердых веществ. Для ионообразования в нем используется явление поверхностной ионизации.

– Система напуска

Система напуска масс-спектрометра МИ-1201 (рисунок 3) предназначена для дозированного напуска газов в устройство газоанализатора, а так же для поддержания заданного давления в устройствах.

Состоит из одного диффузного натекаателя типа СНА-1. Регулировка скорости напуска газа вплоть до его прекращения производится за счет перемещения конусной иглы в цилиндрическом отверстии корпуса.

– Стойка формирования

Предназначена для питания источника ионов напряжениями, регулировки напряженности магнитного поля анализатора вручную или по заданной программе.

– Стойка индикации

Предназначена для измерения ионных токов, измерения высокого вакуума и индикации форвакуума и массового числа, анализируемых компонентов, сигнализации о работе узлов масс-спектрометра.

– Усилитель постоянного тока

Усилитель предназначен для усиления ионных токов в масс-спектрометре.

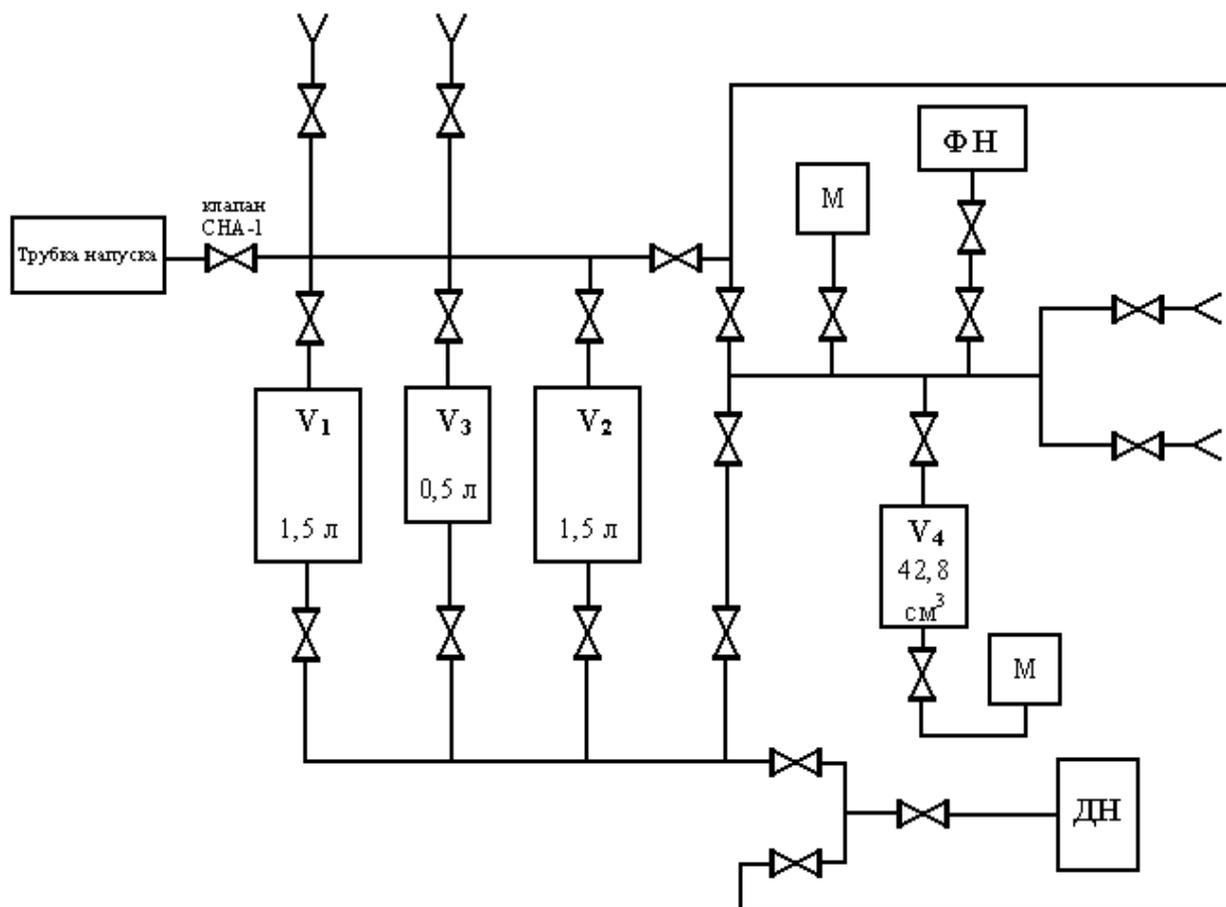


Рисунок 3 - Схема системы напуска масс-спектрометра МИ1201

М - манометр; ДН – диффузионный насос; ФН – форвакуумный насос; V₁, V₂, V₃ – объемы баллонов напуска; V₄ – объем метки.

2.5 Особенности однолучевого способа анализа

При анализе газовых проб используется однолучевой метод измерения, который заключается в поочередном измерении интенсивностей ионных токов, соответствующих различным изотопам (атомам) анализируемой пробы.

Однолучевой способ анализа отличается двумя положительными свойствами:

- одинаковые траектории для всех регистрируемых пиков;

– единый канал регистрации тока ионов.

Основным недостатком однолучевого способа анализа является высокое требование к стабильности работы всех узлов масс-спектрометра, так как измерение интенсивностей отдельных пиков происходит по очереди.

При проведении газового анализа используют дискретную развертку по шкале масс, т.е. после измерения интенсивности очередного пика ($5 \div 10$ с) происходит переход на центр следующего пика ($1 \div 5$ с). После стабилизации ($1 \div 2$ с) показаний цифрового регистратора тока ионов производится подстройка на центр пика ($10 \div 15$ с) и измерение интенсивности пика. Время стабилизации показаний регистратора выбирается равным $t \geq 10 \cdot RC$, где R – сопротивление нагрузки на входе усилителя, а C – его входная емкость [3].

К примеру, регистрация интенсивностей одного спектра масс, состоящего из десяти массовых чисел, происходит за время от 3 до 5 минут.

3. Эффект фракционирования газовых компонент в системе напуска

Масс-спектрометрический анализ газа затрудняется тем, что парциальное давление различных компонент газа в системе напуска постоянно меняется во время анализа. Это происходит, во-первых, из-за фракционирования молекул и атомов различной массы, происходящего из-за диффузионного характера истечения газовых компонент из системы напуска в источник ионов, и, во-вторых, из-за диффузионного механизма выравнивания концентраций компонент в системе напуска, вызванной их фракционированием вблизи натекателя. С течением времени в объемах системы напуска происходит накопление тяжелых молекул.

Количественный анализ многокомпонентной газовой смеси может длиться десятки минут. За это время в системе напуска может произойти

относительное обогащение газовой смеси тяжелыми компонентами на десятки или сотни процентов, что может сказаться не только на точность анализа, но и на достоверности его результатов [3].

3.1 Течение смеси газов через отверстие

Процессы течения газов через отверстия и трубопроводы рассмотрены достаточно подробно в публикациях [4,5,6]

Особенности течения смеси газов проиллюстрируем на примере задачи о вытекании газа из сосуда в вакуум. Рассмотрим сосуд, наполненный смесью двух газов, числовая плотность молекул которой в момент времени $t=0$ равна $C_0 = C_{01} + C_{02}$, где C_{01} и C_{02} соответственно числовая плотность (концентрация) молекул первого и второго газов. В начальный момент времени открывается отверстие в тонкой стенке сосуда и начинается процесс истечения газа в вакуум. Ограничимся рассмотрением той части процесса истечения, когда можно считать давление в окружающей среде пренебрежимо малым по сравнению с давлением в сосуде.

Будем предполагать, что размеры сосуда велики, а размеры отверстия достаточно малы, чтобы считать состояние газа вдали от отверстия равновесным в каждый момент процесса истечения. Другими словами, будем предполагать, что процесс перемешивания компонент в сосуде происходит много быстрее процесса понижения давления в сосуде. Температуру газа в сосуде будем предполагать не меняющейся.

Расход каждого газа, входящего в состав смеси, равен числу вылетевших молекул через отверстие площадью S за время t :

$$V \cdot dC_i = v_i(t) \cdot S \cdot dt, \quad (3.1)$$

где $v_i(t) = \frac{C_i(t) \cdot v_{ap}}{4}$ – число соударений молекул в единицу времени с

единичной площадкой; [6] $v_{ap} = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m_i}}$ – среднеарифметическая скорость

молекул i -го вида; [5] V – объем сосуда, м^3 ; k – постоянная Больцмана; T – температура, К ; S – площадь отверстия, м^2 ; t – время; m_i – масса молекул i -го газа, кг ; $C_i(t)$ – плотность молекул i -го газа в момент времени t , м^{-3} ;

Подставляя эти формулы в выражение (3.1), получаем:

$$V \cdot dC_i = C_i(t) \cdot \sqrt{\frac{k \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot m_i}} \cdot S \cdot dt. \quad (3.2)$$

Интегрируя выражение (3.2) с учетом начальных условий, т.е. $C_1(0) = C_{01}$, а $C_2(0) = C_{02}$, получим функции изменения величин $C_1(t)$ и $C_2(t)$ во времени:

$$\begin{cases} C_1(t) = C_{01} \cdot \exp\left(-t \cdot \frac{S}{V} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot m_1}}\right) \\ C_2(t) = C_{02} \cdot \exp\left(-t \cdot \frac{S}{V} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot m_2}}\right) \end{cases}; \quad (3.3)$$

Отношение числовых плотностей молекул газов в момент времени t равно:

$$\frac{C_1(t)}{C_2(t)} = \frac{C_{01}}{C_{02}} \cdot \exp\left[\left(\frac{1}{\sqrt{m_2}} - \frac{1}{\sqrt{m_1}}\right) \cdot t \cdot \delta\right]; \quad (3.4)$$

Используя систему выражений (3.3), можно вычислить мольные концентрации $X_i(t)$ и изменение давления $\bar{p}(t)$ в сосуде для любого момента времени:

$$X_1(t) = \frac{C_1}{C_1 + C_2}, X_2(t) = 1 - X_1; \quad (3.5)$$

$$\bar{p}(t) = \frac{p(t)}{p_0} = \frac{C_1 + C_2}{C_{01} + C_{02}}. \quad (3.6)$$

где p_0 - давление в начальный момент времени.

4. Результаты экспериментальных исследований процесса фракционирования газов в системе напуска масс-спектрометра МИ-1201

4.1 Приготовление трёхкомпонентной газовой смеси

Газовые смеси готовят на основе чистых газов разбавлением основного компонента газом-разбавителем.

Смеси готовят на вакуумно-откачном посту (ВОП) путем последовательного дозирования основных компонент и газа-разбавителя в вакуумированный баллон с контролем давлений.

Перед приготовлением смеси рассчитать коэффициент k (k – отношение объема системы напуска к суммарному объему системы напуска и баллона для приготовления калибровочной смеси).

Для расчета коэффициента k необходимо:

- напустить в систему напуска газ до давления (P_0) и зафиксировать его по датчику давления;
- открыть вентиль баллона и дождаться установления равновесного давления (P') и зафиксировать его по датчику давления;
- рассчитать значение коэффициента k по формуле (4.1).

$$k = \frac{P_0}{P'} \quad (4.1)$$

Перед приготовлением смеси с заданными значениями концентрации (a_i) и давления смеси (P) предварительно рассчитать необходимое давление i -го компонента (P_{ip}) по формуле (4.2):

$$P_{ip} = \frac{a_i \cdot P}{C_i} \quad (4.2)$$

где: P_{ip} – давление i -го компонента, Па;

P – давление калибровочной смеси, Па;

C_i – концентрация i -го компонента в чистом газе или исходной газовой смеси (по данным паспорта или другого документа), используемых для приготовления калибровочной смесей (%об.);

a_i – величина требуемой относительной объемной концентрации i -го компонента в смеси (% об.).

Порядок приготовления газовой смеси:

Для 1-ой компоненты: открыть баллон для калибровочной смеси и напустить компоненту до давления (P_1), рассчитанного по формуле (4.2), контролируя давление по датчику давления. Зафиксировать давление (P_1). Закрывать вентиль баллона калибровочной смеси и откачать систему напуска.

Для 2-ой и последующих i -ых компонент:

- рассчитать давление в системе напуска (P_{ni}) по формуле (4.3):

$$P_{ni} = P_{ip} \cdot k + P_{i-1} \quad (4.3)$$

где: P_{ip} – давление i -ой компоненты, Па;

k – коэффициент, рассчитанный по формуле (4.1);

P_{i-1} – зафиксированное значение давления по показаниям датчика давления, Па.

- набрать в систему напуска расчётное давление (P_{ni});

- приоткрыв баллон с калибровочной смесью дождаться установления равновесного давления и зафиксировать давление (P_i);

- закрыть вентиль баллона калибровочной смеси и откачать систему напуска.

Значение объемной концентрации i -го компонента смеси (a_i), %об. рассчитывают по формуле:

$$a_i = \frac{P_i \cdot C_i}{\sum_1^n P_i} \quad (4.4)$$

где: P_i – зафиксированное значение давления по показаниям датчика давления, Па;

C_i – концентрация i -го компонента в чистом газе или исходной газовой смеси (по данным паспорта или других документов), %об.

4.2 Результаты анализа трёхкомпонентной смеси на масс-спектрометре МИ-1201

Результаты анализа трёхкомпонентной газовой смеси на масс-спектрометре МИ-1201 приведены на рисунке 4, где также приведены уравнения, аппроксимирующие экспериментальные данные, а на рисунках 5, 6 и 7 приведены отклонения данных от аппроксимирующей функции.

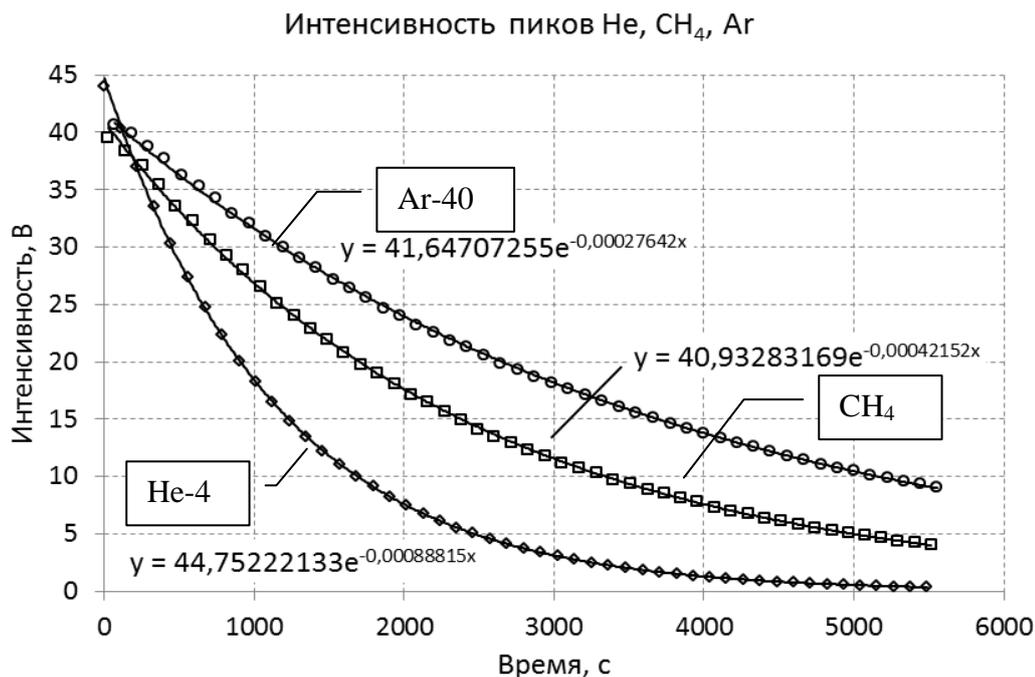


Рисунок 4 – Интенсивность тока ионов He⁺, CH₄⁺, Ar⁺ во времени и аппроксимирующие их функции

Начальное давление газовой смеси в системе напуска 108 Па ($\approx 0,8$ мм.рт.ст.). Объем системы напуска 70 см³. В ходе анализа выполнено измерение 50 спектров на трёх массовых числах 4 (He-4), 16 (CH₄) и 40 (Ar-40).

Из рисунков 5, 6 и 7 видно, что первые несколько измерений интенсивности тока ионов выполняются в условиях постепенно устанавливающегося равновесия в процессах поступления молекул в источник ионов через диффузный натекаТЕЛЬ (процесс строго экспоненциальный в выбранной геометрии и величины давления смеси в

системе напуска), накопления молекул в камере анализатора и скорости их откачки.

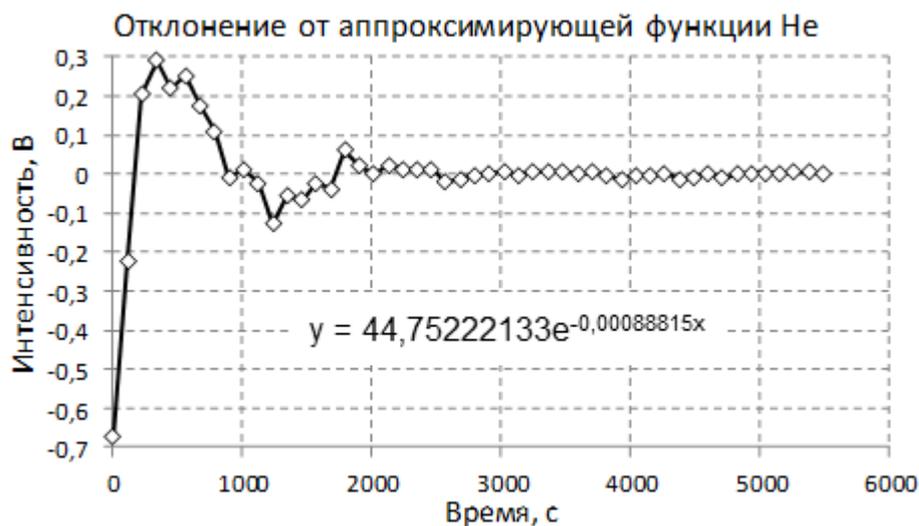


Рисунок 5 - Отклонение интенсивности тока ионов He-4 от аппроксимирующей функции

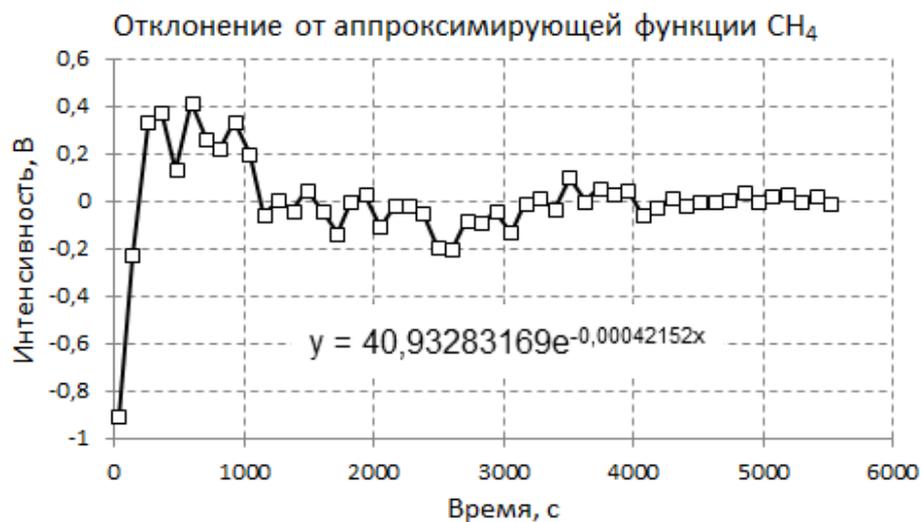


Рисунок 6 - Отклонение интенсивности тока ионов CH₄ от аппроксимирующей функции

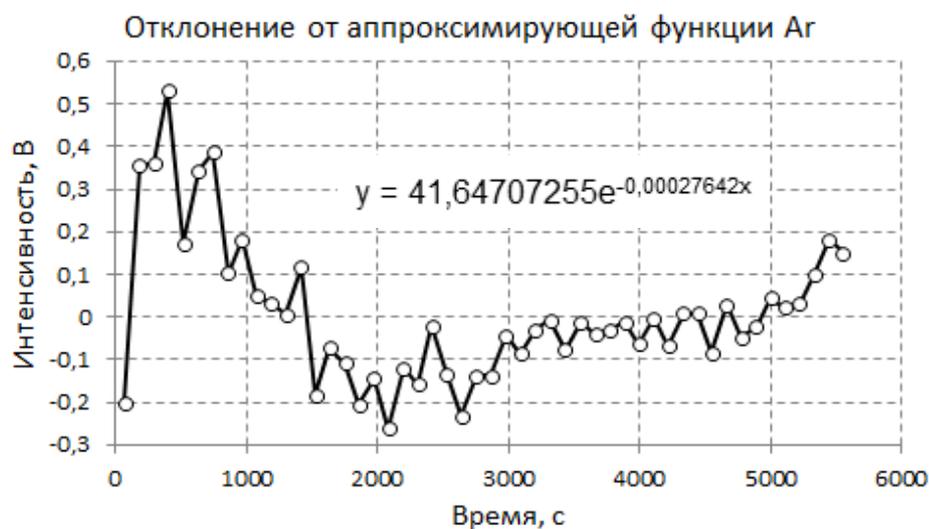


Рисунок 7 - Отклонение интенсивности тока ионов Ar от аппроксимирующей функции

4.3 Диапазон и оптимальное количество точек аппроксимации экспериментальных данных

Для исключения негативных процессов влияющие на качество аппроксимации данных, была выполнена обработка результатов измерений за вычетом первых 10 спектров (приблизительно первые 1000 секунд измерений). На рисунках 8, 9 и 10 приведены отклонения экспериментальных данных от аппроксимирующих функций, параметры которых приведены на соответствующих рисунках. Из рисунков видно, что размах величин отклонений заметно снизился по сравнению с рисунками 5, 6 и 7.

В таблице 1 приведены параметры экспоненциальных функций, которые аппроксимируют все экспериментальные данные, а также за вычетом первых 5, 10 и 15 точек. Также приведены величины эффективной площади диффузора $S_{\text{д}}$, рассчитанные по выражению:

$$S_{\text{д}} = \frac{V \cdot \lambda}{\sqrt{\frac{k \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot m_i}}}, \quad (4.5)$$

где V – объем системы напуска, ($V = 70 \text{ см}^3$); k – постоянная Больцмана; T – температура, K ; m_i – масса молекул i -го газа, кг; λ – постоянная спада, с^{-1} .

Из таблицы 4.1 видно, что величины интенсивности пиков He-4 и CH₄ на время $t = 0$ изменяются в пределах менее 1% в зависимости от времени паузы (вплоть до 1500 с) до начала выполнения анализа после включения напуска газа в масс-спектрометр. Для Ar изменение величины $I(0)$ немного больше 1 %, но также не критично с точки зрения допустимой величины погрешности определения доли компонент в химическом газовом анализе.

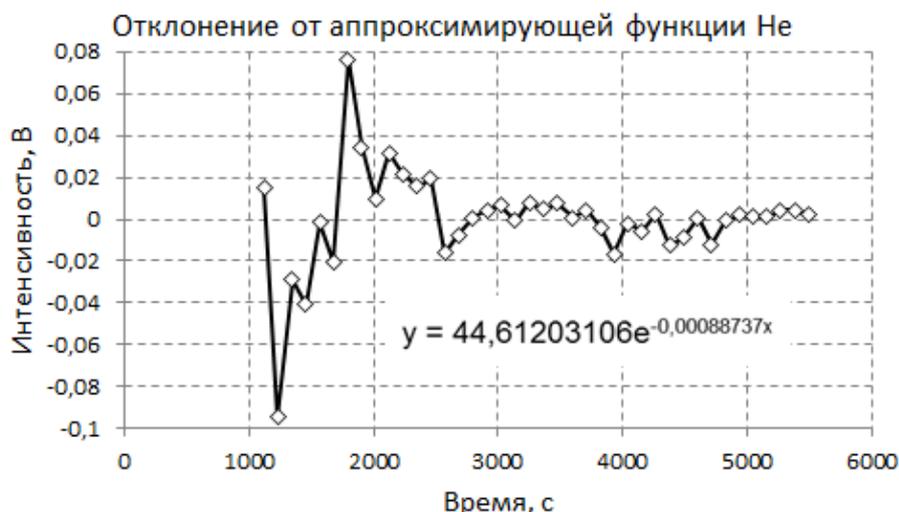


Рисунок 8 - Отклонение интенсивности тока ионов He-4 от аппроксимирующей функции

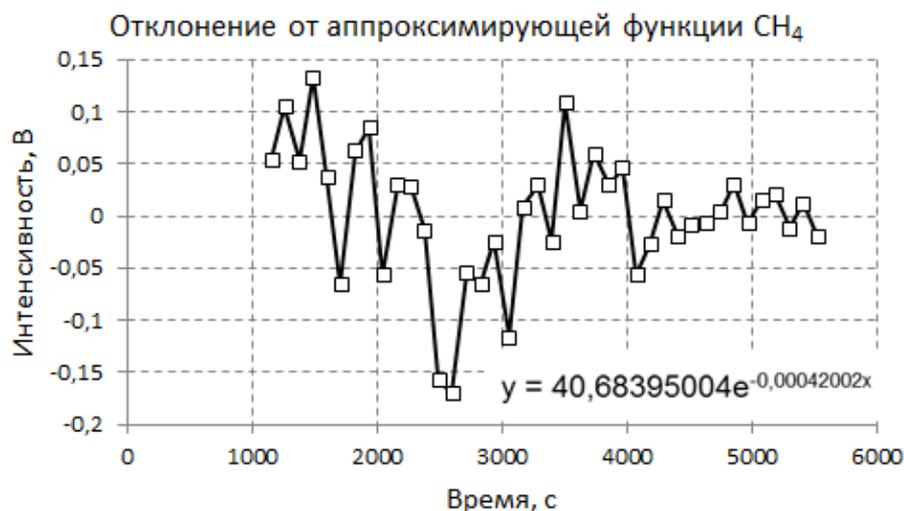


Рисунок 9 - Отклонение интенсивности тока ионов CH₄ от аппроксимирующей функции



Рисунок 10 - Отклонение интенсивности тока ионов Ar-40 от аппроксимирующей функции

Таблица 4.1 - Параметры функций, аппроксимирующих экспериментальные данные: весь массив, а также за вычетом первых 5, 10 и 15 точек

Ион	Параметры	Все точки	-5 точек	-10 точек	-15 точек
He-4	$I(0), B$	44,752	44,756	44,612	44,716
	$\lambda \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	8,8815	8,8819	8,8737	8,8793
	$S_{\delta} \cdot 10^{-4}, мм^2$	1,998	1,998	1,996	1,998
CH ₄	$I(0), B$	40,933	40,962	40,684	40,542
	$\lambda \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	4,2152	4,2170	4,2002	4,1919
	$S_{\delta} \cdot 10^{-4}, мм^2$	1,898	1,899	1,892	1,888
Ar-40	$I(0), B$	41,647	41,499	41,208	40,940
	$\lambda \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	2,7642	2,7550	2,7375	2,7220
	$S_{\delta} \cdot 10^{-4}, мм^2$	1,965	1,958	1,946	1,935

Также видно, что величины площади диффузора, определённые по величинам постоянных спада интенсивности тока ионов разного вида, сильно отличаются друг от друга. Полученные из анализа пиков He-4 и CH₄, величины площади диффузора отличаются более, чем на 5%.

Этот результат не случайный. В предварительной серии измерений были получены аналогичные результаты.

Обнаруженный эффект не позволяет строить анализ на способе, заключающегося в подробном, во времени, анализе одного пика с целью расчёта с максимальной точностью величины площади диффузора S_δ , и единичном измерении тока ионов $I(t)_i$ других компонент с определением величины $I(0)_i$ по формуле:

$$I(0)_i = I(t)_i \cdot e^{t \cdot \lambda_i}, \quad (4.6)$$

где $I(t)_i$ – интенсивность i -го пика в момент времени t начала его измерения; λ_i – постоянная спада интенсивности ионов i -й компоненты, вычисленная по выражению, обратному (4.5), т.е.:

$$\lambda_i = \frac{S_\delta}{V} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot T}{m_i \cdot 2 \cdot \pi}} \quad (4.7)$$

В качестве примера, на рисунках 11, 12 и 13 приведены зависимости величины $I(0)_i$ для ионов He-4, CH₄ и Ar-40, соответственно, вычисленные по уравнению (4.6) с расчётной по (4.7) величиной постоянной спада λ_i для массы m_i . Величина площади диффузора S_δ определена из величины λ_i , аппроксимирующей функции массива данных (по 40 точкам, см. столбец «-10 точек» в таблице 4.1) интенсивности пика He-4 во времени, что и обусловило минимальный размах величин $I(0)_{He}$ для He-4, см. рисунок 11.

Изменение величин $I(0)$ для ионов CH₄ и Ar, см. рисунки 12 и 13 имеют вид регулярной возрастающей функции с величинами $I(0)$, определённых по последним точкам массива данных, на 10 % больше для CH₄ и на 5% для Ar, чем по первым точкам анализа.

Столь большая неопределённость результатов химического анализа недопустима. Поэтому, дальнейшие исследования направлены на оптимизацию метода измерений многокомпонентных газовых смесей, основанного на определении для каждого компонента индивидуальной функции спада тока ионов во времени.

Оптимизация метода измерений заключается в минимизации количества измерений тока ионов каждого компонента и в выборе порядка измерений компонентов при анализе спектра масс.

4.4 Выбор регламента проведения масс-спектрометрического анализа многокомпонентных газовых смесей

Исследования настоящего подраздела также основаны на проведённом эксперименте. Для анализа использованы массивы данных тока ионов Ne-4 , CH_4 и Ar начиная с 11 спектра, т.е. первые 10 измерений были отброшены по результатам анализа, изложенного в подразделе 4.3.

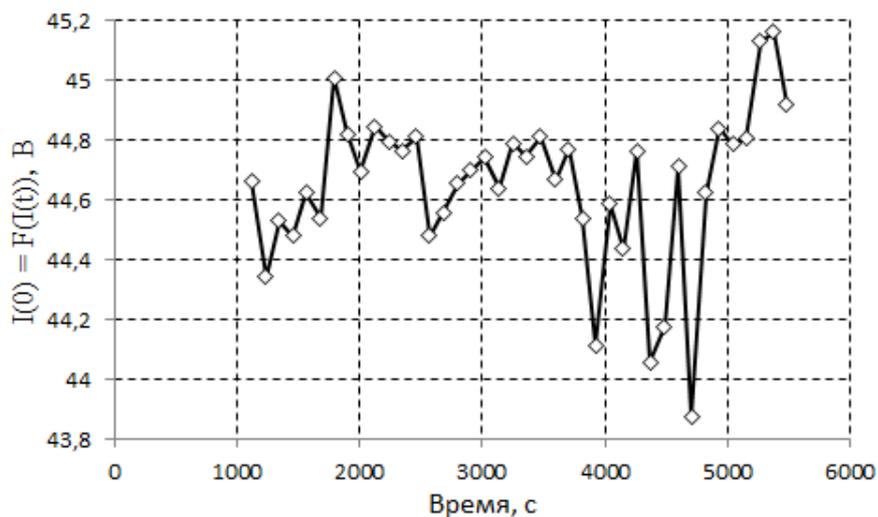


Рисунок 11 – Величина интенсивности тока $I(t)$ ионов Ne-4 от времени начала измерения $I(t)$ после напуска газа

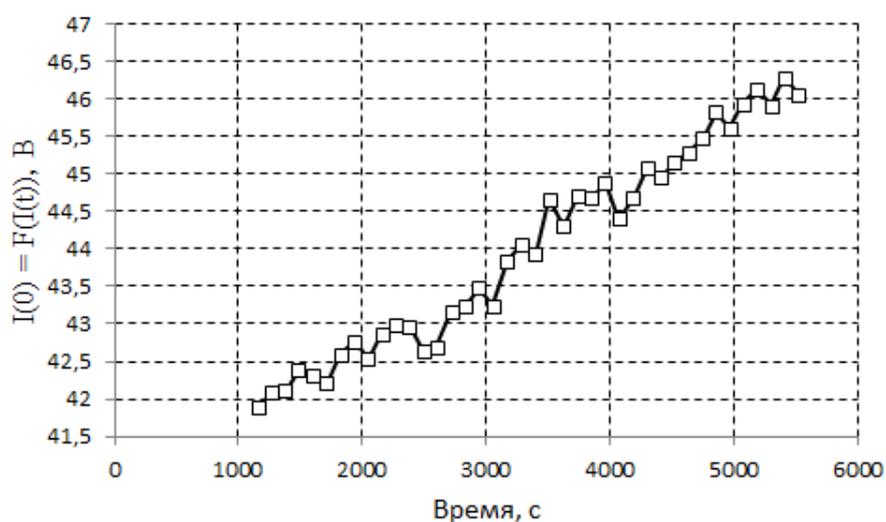


Рисунок 12 - Величина интенсивности тока $I(t)$ ионов CH_4 от времени начала измерения $I(t)$ после напуска газа

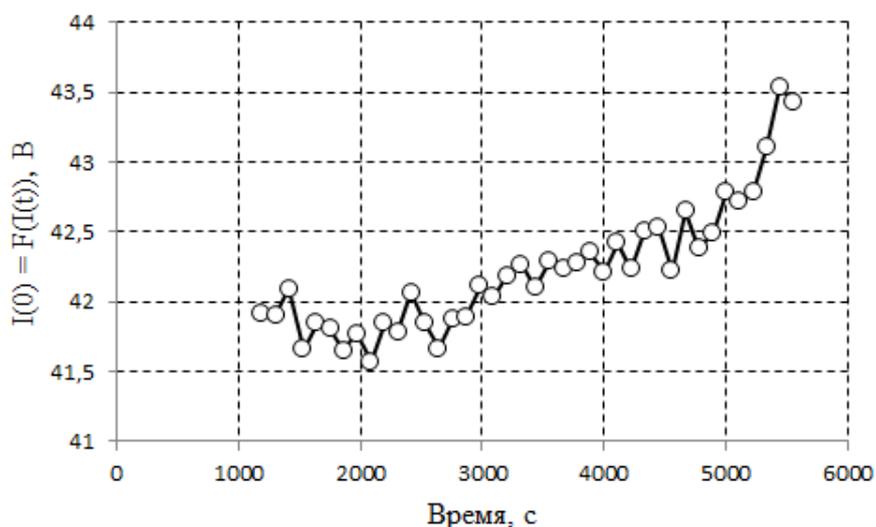


Рисунок 13 - Величина интенсивности тока $I(0)$ ионов Ar-40 от времени начала измерения $I(t)$ после напуска газа

В таблице 4.2 приведены результаты аппроксимации 4-х массивов данных по токам ионов $I(t)$, которые формировались путём выборки по 10 измеренным спектрам. 1-й набор включал в себя результаты измерений спектров: 11, 15, 19, 23, 27, 31, 35, 39, 43, 47. 2-й набор – 12, 16 и т.д. до 48 спектра. 3-й набор – 13, 17, ..., 49, 4-й набор – 14, 18, ..., 50.

Таблица 4.2 - Результаты аппроксимации 4-х массивов данных тока ионов $I(t)$, сформированных из выборок по 10 измеренным спектрам

Ион	Параметр	1 набор	2 набор	3 набор	4 набор	Все спектры
		10 спектров 11, 15, ...47	10 спектров 12, 16, ...48	10 спектров 13, 17, ...49	10 спектров 14, 18, ...50	40 спектров 11, 12, ... 50
He-4	$I(0), B$	44,811	44,453	44,629	44,584	44,612
	$\lambda \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	8,890	8,868	8,872	8,868	8,874
	$S_{\delta} \cdot 10^{-4}, мм^2$	2,002	1,995	1,996	1,995	1,996
CH ₄	$I(0), B$	40,517	40,577	40,772	40,908	40,684
	$\lambda \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	4,188	4,193	4,193	4,214	4,200
	$S_{\delta} \cdot 10^{-4}, мм^2$	1,886	1,888	1,895	1,898	1,892
Ar-40	$I(0), B$	41,381	41,256	41,148	41,047	41,208
	$\lambda \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	2,753	2,743	2,743	2,725	2,738
	$S_{\delta} \cdot 10^{-4}, мм^2$	1,957	1,949	1,941	1,937	1,946

Из таблицы 4.2 видно, что искомые при анализе состава смеси величины интенсивности тока $I(0)_i$ компонент i на время $t=0$, вычисленные по результатам измерений $I(t)_i$ 10 спектров масс, отличаются от результатов полного анализа по 40 спектрам не более, чем на 0,5 %, что является вполне удовлетворительно.

Выполненный анализ трёхкомпонентной смеси содержит 40 спектров (учитывая исключённые 10 первых) по три анализируемых массовых числа в каждом. Общее количество измеренных пиков равняется $40\text{сп} \cdot 3\text{п} = 120$ пиков. Следовательно, анализ 10 спектров может включать в себя $120/10=12$ анализируемых компонент при сохранении удовлетворительной точности измерения их долей.

В таблице 4.3 приведены результаты аппроксимации 10 массивов данных тока ионов $I(t)$, которые формировались путём выборки по 4 измеренным спектрам. 1-й набор включал в себя результаты измерений спектров: 11, 21, 31, 41. 2-й набор – 12, 22, 32, 42. 3-й набор – с 13 по 43, и т.д.

Таблица 4.3 - результаты аппроксимации 10 массивов данных тока ионов $I(t)$ по 4 спектрам в каждом

№ набора из 4-х спектров	He-4		CH ₄		Ar-40	
	$I(0) \cdot 10^{-4}, B$	$\lambda \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$I(0) \cdot 10^{-4}, B$	$\lambda \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$I(0) \cdot 10^{-4}, B$	$\lambda \cdot 10^{-4}, c^{-1}$
1	44,977	8,907	40,834	4,213	41,326	2,784
2	44,358	8,853	40,865	4,203	41,579	2,758
3	45,045	8,919	40,531	4,184	41,415	2,783
4	44,385	8,862	40,533	4,184	41,137	2,743
5	44,459	8,864	40,701	4,201	41,137	2,740
6	44,468	8,873	40,312	4,173	41,224	2,745
7	44,999	8,891	40,684	4,201	41,086	2,731
8	44,588	8,864	40,765	4,214	40,942	2,731
9	44,315	8,846	40,441	4,182	40,063	2,679
10	44,831	8,887	41,007	4,223	40,812	2,704
по 40 спектрам	44,612	8,874	40,684	4,200	41,208	2,738

Из таблицы 4.3 видно, что искомые при анализе состава смеси величины интенсивности тока $I(0)_i$, определённые по результатам измерений $I(t)_i$ каждого из 10 наборов из 4 спектров масс, отличаются от результатов полного анализа по 40 спектрам не более, чем на 1 % для всех анализируемых компонент, что удовлетворяет требованиям химического анализа.

Только один результат, полученный при анализе 9-го набора спектров по Ar-40 «отскочил» от среднего значения на 2,8%, см. таблица 3. Этот факт требует отдельного исследования поиска причин возникновения столь значительных отклонений результатов измерений от средних значений с целью поиска метода контроля качества выполняемых измерений.

Возможность получения удовлетворительных результатов определения содержания отдельных компонент по анализу 4 спектров, позволяет выполнять анализ состава газовой смеси, содержащей 30 компонент (=120 пиков / 4 спектра).

При наличии в газовой смеси компонент с широким диапазоном массовых чисел, предпочтительно в начале анализа выполнить измерения токов наиболее лёгких компонент, затем более тяжёлых. Такой регламент позволит выполнить измерение состава компонент в условиях минимального изменения интенсивности тока ионов в ходе анализа. Кроме того, этот подход, в ряде случаев, может позволить увеличить количество анализируемых компонент в газовой смеси до 40-50.

5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В настоящее время перспективность научного исследования определяется не столько масштабом открытия, оценить которое на первых этапах жизненного цикла высокотехнологического и ресурсоэффективного продукта бывает достаточно трудно, сколько коммерческой ценностью разработки. Оценка коммерческой ценности разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов. Это важно для разработчиков, которые должны представлять состояние и перспективы проводимых научных исследований. Необходимо понимать, что коммерческая привлекательность научного исследования определяется не только превышением технических параметров над предыдущими разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сумеет найти ответы на такие вопросы – будет ли продукт востребован рынком, какова будет его цена, каков бюджет научного проекта, какой срок потребуется для выхода на рынок и т.д.

Целью данного раздела является проектирование и создание конкурентоспособных разработок и технологий, отвечающих предъявляемым требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Достижение цели обеспечивается решением задач:

- разработка общей экономической идеи проекта, формирование концепции проекта;
- организация работ по научно-исследовательскому проекту;
- определение возможных альтернатив проведения научных исследований;
- планирование научно-исследовательских работ;

- оценки коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения;

- определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.

5.1 Потенциальные потребители результатов исследования

В результате выполненной работы получена функция изменения скорости поступления газовых компонент в масс-спектрометр типа МИ-1201, определения временных интервалов применимости модели фракционирования, а также разработке подхода к анализу химического состава многокомпонентных газовых смесей.

Целевым рынком данного исследования будут являться государственные и частные предприятия, осуществляющие свою деятельность в сфере химического и изотопного анализа газовых проб.

Потребность в исследованиях данного направления высока. Таким образом, изучение подхода к анализу химического состава многокомпонентных газовых смесей является перспективным для учреждений, которые связаны с методами химического анализа.

5.1.1 Анализ конкурентных технических решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценивать сильные и слабые стороны подхода к анализу исследуемых проб.

Оценочная карта анализа представлена в таблице 5.1. Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю

экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная.

Для проведения анализа были сформулированы следующие технические критерии:

1. Скорость расчета – параметр, характеризующий быстроту проведения анализа;
2. Использование актуальных баз данных – соответствие полученных результатов с уже зарегистрированными данными;
3. Требование к ПК – мощность и производительность персонального компьютера, для быстроты анализа;
4. Погрешность расчетов – параметр, показывающий качество калибровки прибора;
5. Надежность – техническое состояние самого прибора (МИ-1201);
6. Простота использования – сложность и количество операций с момента ввода пробы в прибор до получения результатов анализа;
7. Обновление ПО – необходимость современной версии программного обеспечения прибора МИ-1201.

Таблица 5.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Скорость расчета	0,1	5	3	3	1	0,6	0,4
2. Использование актуальных баз данных	0,2	5	2	3	0,5	0,4	0,4
3. Требования к ПК	0,2	4	5	5	0,6	0,5	0,5
4. Погрешность расчетов	0,2	5	5	5	1	0,4	0,2
5. Надежность	0,1	5	3	3	0,6	0,3	0,1
6. Простота использования	0,1	3	4	4	0,6	0,4	0,2
7. Обновление ПО	0,1	2	4	4	0,4	0,1	0,2
Итого	1				4,5	3,1	3,2

На основании представленного выше анализа можно сделать вывод, что использованный в данной магистерской диссертации метод моделирования с помощью авторской расчетной модели является наиболее оптимальным для использования в практических целях.

5.1.2 SWOT-анализ

Целью SWOT-анализа является определение всех сильных и слабых сторон технологии, которые рассматриваются как внутренние факторы, а также изучение внешних факторов, каковыми являются рыночные возможности и угрозы, для получения четкого представления основных направлений развития технологии. На основе такого исследования организация должна максимально использовать свои сильные стороны, попытаться преодолеть слабости, воспользоваться благоприятными возможностями и защититься от потенциальных угроз.

В таблице 5.2 представлена интерактивная матрица проекта, в которой показано соотношение сильных сторон с возможностями, что позволяет более подробно рассмотреть перспективы разработки.

Таблица 5.2 – Интерактивная матрица проекта

Возможности проекта	Сильные стороны проекта			
	C1	C2	C3	C4
B1	+	+	+	+
B2	+	+	+	+
B3	+	+	-	+

В матрице пересечения сильных сторон и возможностей имеет определенный результат: «плюс» – сильное соответствие сильной стороны и возможности, «минус» – слабое соотношение.

В результате была составлена итоговая матрица SWOT-анализа, представленная в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны проекта: С1. Улучшение подхода к анализу проб. С2. Качество получаемого анализа. С3. Возможность контроля процесса расчета.</p>	<p>Слабые стороны проекта: Сл1. Наличие человеческого фактора. Сл2. Продолжительное время подготовки анализируемой пробы. Сл3. Продолжительное время подготовки прибора.</p>
<p>Возможности: В1. Актуальность темы для публикации в научных журналах. В2. Возможность повышения точности результата В3. Дополнительный спрос на результаты расчетов.</p>	<p>Результаты анализа интерактивной матрицы проекта полей «Сильные стороны и возможности»: 1. Научная новизна, и, как следствие, публикации в цитируемых научных журналах. 2. Получение данных анализа за меньшее время.</p>	<p>Результаты анализа интерактивной матрицы проекта полей «Слабые стороны и возможности»: 1. Наличие других примесей (фона) в масс-спектрометре. 2. При длительном анализе физико-кинетические процессы фракционирования газовых смесей влияют на точность и на достоверность результатов.</p>
<p>Угрозы: У1. Недостаточная точность расчетов. У2. Низкий спрос на результаты при отсутствии публикаций. У3. Появление более современных и совершенных технологий моделирования.</p>	<p>Результаты анализа интерактивной матрицы проекта полей «Сильные стороны и угрозы»: 1. Благодаря возможностям расчётной модели и своевременному проведению расчетов, результаты расчета будут востребованы.</p>	<p>Результаты анализа Интерактивной матрицы Проекта полей «Слабые стороны и угрозы»: 1. Наиболее уязвимые места – высокие требования к знаниям инженера для расчётов, уменьшение погрешности расчётов зависит от современных актуальных данных по теме исследования, достоверность которых не зависит от инженера.</p>

Таким образом, выполнив SWOT-анализ можно сделать вывод, что на данный момент преимущества метода моделирования с помощью авторской расчетной модели является наиболее оптимальным для использования в практических целях, значительно преобладают над её недостатками.



Рисунок 14 – Иерархическая структура работ

5.2 Контрольные события проекта

Ключевые события исследовательского проекта, их даты и результаты приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Контрольные события проекта

№	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Разработка технического задания на НИР	1.02.2018	Приказ по ИЯТШ
2	Составление и утверждение технического задания	3.02.2018	Задание на выполнение исследования
3	Выбор направления исследований	20.02.2018	
4	Подбор и изучение материалов по теме	1.03.2018	Отчёт
5	Календарное планирование работ	3.03.2018	План работ
6	Сбор материала по теме диссертации	5.03. - 8.03.2018	Отчёт
7	Исследование физико-химических методов анализа	8.03. - 12.03.2018	Отчёт
8	Изучение масс-спектрометра МИ-1201, принцип работы прибора	12.03. -15.03.2018	Отчёт
9	Приготовление газовой многокомпонентной смеси для анализа	16.03.2018	Отчёт
10	Проведение анализа полученной смеси на масс-спектрометре МИ-1201	16.03. -19.03.2018	

11	Выполнение расчётов и анализ полученных данных	20.03. -16.04.2018	Отчёт
12	Обобщение и оценка результатов	16.04. -20.04.2018	Отчёт
13	Составление пояснительной записки	16.04. –10.05.2018	Пояснительная записка
14	Проверка правильности выполнения по ГОСТу пояснительной записки	11.05.2018	
15	Подготовка к защите	10.05. -30.05.2018	

5.2.1 План проекта

В рамках планирования исследовательского проекта построен календарный план-график с помощью диаграммы Ганта. В данном случае работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения работ.

Линейный график представлен в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Календарный план проекта

Код работы	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Разработка технического задания	2	1.02.2018	3.02.2018	Руководитель
2	Составление и утверждение технического задания	1	3.02.2018	3.02.2018	Руководитель
3	Выбор направления исследований	17	3.02.2018	20.02.2018	Руководитель, инженер
4	Подбор и изучение материалов по теме	9	20.02.2018	1.03.2018	Инженер
5	Календарное планирование работ	2	1.03.2018	3.03.2018	Руководитель, инженер
6	Обзор научной литературы, а также статей по теме диссертации	5	3.03.2018	8.03.2018	Инженер
7	Исследование физико-химических методов анализа	4	8.03.2018	12.03.2018	Инженер

8	Изучение масс-спектрометра МИ-1201, принцип работы прибора	3	12.03.2018	15.03.2018	Инженер
9	Приготовление газовой многокомпонентной смеси для анализа	1	15.03.2018	16.03.2018	Инженер
10	Проведение анализа полученной смеси на масс-спектрометре МИ-1201	3	16.03.2018	19.03.2018	Инженер
11	Выполнение расчётов и анализ полученных данных	27	20.03.2018	16.04.2018	Руководитель, инженер
12	Обобщение и оценка результатов	4	16.04.2018	20.04.2018	Инженер
13	Составление пояснительной записки	25	16.04.2018	10.05.2018	Руководитель, инженер
14	Проверка правильности выполнения по ГОСТу пояснительной записки	1	11.05.2018	12.05.2018	Руководитель, инженер
15	Подготовка к защите	10	10.05.2018	30.05.2018	Инженер

В таблице 5.6 представлен календарный план-график проведения научного исследования.

Таблица 5.6 – Календарный план проекта

№	Вид работ	Исполнители	Т _к , кал.дн	Продолжительность выполнения работ													
				Февраль			Март			Апрель			Май			Июнь	
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
1	Разработка технического задания	Руководитель	2														
2	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	1														

3	Выбор направления исследований	Руководитель, инженер	17																	
4	Подбор и изучение материалов по теме	Инженер	9																	
5	Календарное планирование работ	Руководитель, инженер	2																	
6	Обзор научной литературы, а также статей по теме диссертации	Инженер	5																	
7	Исследование физико-химических методов анализа	Инженер	4																	
8	Изучение масс-спектрометра МИ-1201, принцип работы прибора	Инженер	3																	
9	Приготовление газовой многокомпонентной смеси для анализа	Руководитель, инженер	1																	
10	Проведение анализа полученной смеси на масс-спектрометре МИ-1201	Руководитель, инженер	3																	
11	Выполнение расчётов и анализ полученных данных	Инженер	27																	
12	Обобщение и оценка результатов	Руководитель, инженер	4																	
13	Составление пояснительной записки	Инженер	25																	
14	Проверка правильности выполнения по ГОСТу пояснительной записки	Руководитель, инженер	1																	
15	Подготовка к защите	Инженер	10																	

5.3 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета НИИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов. В процессе формирования бюджета используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты;
- затраты на специальное оборудование для научных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

5.3.1 Расчёт материальных затрат

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3-5 % от цены).

В материальные затраты, помимо выше указанных, включаются дополнительно затраты на канцелярские принадлежности, диски, картриджи и т.п. Однако их учет ведется в данной статье только в том случае, если в научной организации их не включают в расходы на использование оборудования или накладные расходы. В первом случае на них определяются соответствующие нормы расхода от установленной базы. Во втором случае их величина учитывается как некая доля в коэффициенте накладных расходов.

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$C_{\text{эл}} = \Pi_{\text{эл}} \cdot P \cdot T_{\text{об}}, \quad (5.1)$$

где $\Pi_{\text{эл}}$ – тариф на промышленную электроэнергию (5,8 руб);

P – мощность оборудования, кВт;

$T_{\text{об}}$ – время использования, ч.

В данной работе использовался портативный компьютер с мощностью 400 Вт. В среднем в сутки работа на компьютере составляла 6 часов. В период проведения настройки программы, проведения расчетов и анализа было затрачено примерно 480 часов. Тогда затраты на электроэнергию за время выполнения проекта составляют:

$$C_{\text{эл}} = 5,8 \cdot 0,4 \cdot 480 = 1113,6 \text{ руб.}$$

Материальные затраты, необходимые для данной работы, были занесены в таблицу 5.7.

Таблица 5.7 – Материальные затраты исследования

Наименование	Количество, шт	Цена за ед., руб	Затраты на материалы, руб
Шариковая ручка	5	30	150
Пачка бумажных листов формата А4	1	300	300
Карандаш грифельный	1	25	25
Ластик	1	15	15
Картриджи для принтера	1	700	700
ИТОГО			1190

С учетом затрат на электроэнергию и материальные затраты составили:

$$1190 + 1113,6 = 2303,6 \text{ руб.}$$

5.3.2 Основная заработная плата исполнителей темы

Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИИ (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (5.2)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (старший научный сотрудник) от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p \quad (5.3)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m}{\Gamma_d}, \quad (5.4)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

Γ_d – количество рабочих дней в месяце.

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{ок} \cdot k_p, \quad (5.5)$$

где $Z_{ок}$ – заработная плата по окладу, руб.;

k_p – районный коэффициент, равный 1,2 г. Саров.

Пример расчета заработной платы для руководителя от предприятия (начальник отдела ИЯРФ ФГУП «РФЯЦ ВНИИЭФ»):

$$Z_m = Z_{ок} \cdot k_p = 37,987 \cdot 1,2 = 45584 \text{ руб.}$$

$$Z_{дн} = \frac{Z_m}{\Gamma_{\partial}} = \frac{45584}{26} = 1753,2 \text{ руб.}$$

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p = 1753,2 \cdot 45 = 78896,2 \text{ руб.}$$

Так же руководителем от данной научно-исследовательской работы является сотрудник с должностью доцент. Оклад доцента составляет 33664 руб. (без учета РК). Районный коэффициент для Томска равен 1,3.

Пример расчета заработной платы для руководителя от отделения:

$$Z_m = Z_{ок} \cdot k_p = 33664 \cdot 1,3 = 43763 \text{ руб.}$$

$$Z_{дн} = \frac{Z_m}{\Gamma_{\partial}} = \frac{43763}{26} = 1683 \text{ руб.}$$

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p = 1683 \cdot 7 = 11782 \text{ руб.}$$

Инженер во время выполнения настоящей работы ежемесячно получает заработную плату в размере 11245,5 руб. (без учёта РК).

$$Z_m = Z_{ок} \cdot k_p = 11245,5 \cdot 1,2 = 13494,6 \text{ руб.}$$

$$Z_{дн} = \frac{Z_m}{\Gamma_{\partial}} = \frac{13494,6}{22} = 613,4 \text{ руб.}$$

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p = 613,4 \cdot 80 = 49071,3 \text{ руб.}$$

Таблица 5.8 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_{тс}$, руб	k_p	Z_m , руб	$Z_{дн}$, руб	T_p , дни	$Z_{осн}$, руб
Руководитель от предприятия	37987	1,2	45584	1887,4	45	78896,2
Руководитель от отделения	33664	1,3	43763	1810,7	7	11782
Инженер	11245,5	1,2	13494,6	613,4	80	49071,3
ИТОГО						139739,25

5.3.3 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы учитывают величину предусмотренных Трудовым кодексом РФ доплат за отклонение от нормальных условий труда, а также выплат, связанных с обеспечением гарантий и компенсаций.

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} \quad (5.6)$$

где $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы;

$Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.

Примем коэффициент дополнительной заработной платы равным 0,15 для научного руководителя и 0,1 для инженера. Результаты расчёта основной и дополнительной заработной платы исполнителей научного исследования представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Заработная плата исполнителей исследовательской работы

Заработная плата, руб.	Руководитель от предприятия	Руководитель от отделения	Инженер
Основная зарплата	78896,2	11782	49071,3
Дополнительная зарплата	11834,43	1767,3	4907,13
Зарплата исполнителя	90730,63	13549,3	53978,43
Итого по статье $C_{зп}$	158258,36		

5.3.4 Отчисления во внебюджетные фонды

Размер отчислений во внебюджетные фонды составляет 30% от суммы затрат на оплату труда работников, непосредственно занятых выполнением исследовательской работы.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$C_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}) \quad (5.7)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Величина отчислений во внебюджетные фонды составляет:

$$C_{внеб} = 0,3 \cdot 144709,06 = 43412,7 \text{ руб.}$$

5.3.5 Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Кроме того, сюда относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{накл} = k_{накл} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}) \quad (5.8)$$

где $k_{накл}$ – коэффициент накладных расходов.

Накладные расходы в ИЯРФ ФГУП «РФЯЦ ВНИИЭФ» составляют 25-35 % от суммы основной и дополнительной зарплаты работников, участвующих в выполнении темы. Примем $k_{накл} = 30 \%$.

Накладные расходы составляют:

$$C_{внеб} = 0,3 \cdot 144709,06 = 43412,7 \text{ руб.}$$

5.3.6 Формирование бюджета затрат исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Расчёт бюджета затрат исследовательского проекта

Наименование статьи	Сумма, руб
1. Материальные затраты исследования	2303,6
2. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	139739,2
3. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	18508,8
4. Отчисления во внебюджетные фонды	43412,7
5. Накладные расходы	43412,7
Бюджет затрат исследования	247377

5.4 Организационная структура проекта

Организационная структура проекта представляет собой временное структурное образование, создаваемое для достижения поставленных целей и задач проекта и включающее в себя всех участников процесса выполнения работ на каждом этапе.



Рисунок 15 – Организационная структура научного проекта

Данной исследовательской работе соответствует функциональная структура организации. То есть организация рабочего процесса выстроена иерархически: у каждого участника проекта есть непосредственный руководитель, сотрудники разделены по областям специализации, каждой

группой руководит компетентный специалист (функциональный руководитель). Рисунок 15.

5.4 Матрица ответственности

Степень ответственности каждого члена команды за принятые полномочия регламентируется матрицей ответственности. Матрица ответственности данного проекта представлена в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Научный руководитель от предприятия	Научный руководитель от отделения	Консультант раздела «Финансовый менеджмент»	Консультант раздела «Соответственность»	Консультант по языковому разделу	Студент
Разработка технического задания	О	С				
Составление и утверждение технического задания	О, У	С				
Выбор направления исследований	О	С				И
Подбор и изучение материалов по теме	С	С				И
Календарное планирование работ	О	С				И
Обзор научной литературы, а также статей по теме диссертации	С					И
Исследование физико-химических методов анализа						И
Изучение масс-спектрометра МИ-1201, принцип работы прибора	С					И
Приготовление газовой многокомпонентной смеси для анализа	С					И
Проведение анализа полученной смеси на масс-спектрометре МИ-1201	С					
Выполнение расчётов и анализ полученных данных	С, И					И
Выполнение оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения			С			И
Выполнение раздела по социальной ответственности				С		И

Выполнение перевода части работы на английский язык					С	И
Обобщение и оценка результатов	С	С				И
Составление пояснительной записки	С	С				И
Проверка правильности выполнения ГОСТа пояснительной записки	С	С				И
Подготовка к защите	О	О				И

Степень участия в проекте характеризуется следующим образом:

- ответственный (О)– лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход;
- исполнитель (И) – лицо (лица), выполняющие работы в рамках этапа проекта.
- утверждающее лицо (У) – лицо, осуществляющее утверждение результатов этапа проекта (если этап предусматривает утверждение);
- согласующее лицо (С) – лицо, осуществляющее анализ результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям.

5.6 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется:

$$I_{финр}^{исп.i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}}, \quad (5.9)$$

где $I_{финр}^{исп.i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Так как разработка имеет одно исполнение, то

$$I_{финр}^p = \frac{\Phi_p}{\Phi_{max}} = \frac{247377}{283756} = 0,87;$$

Для аналогов соответственно:

$$I_{финр}^{a1} = \frac{\Phi_p}{\Phi_{max}} = \frac{269654}{283756} = 0,95$$

$$I_{финр}^{a2} = \frac{\Phi_p}{\Phi_{max}} = \frac{283756}{283756} = 1$$

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i \quad (5.10)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчёт интегрального показателя ресурсоэффективности представлен ниже.

Таблица 5.12 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ ПО	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1.Повышение роста производительности труда пользователя	0,25	5	3	3
2. Удобство в эксплуатации	0,2	5	4	3
3. Надёжность	0,25	5	2	2
4. Экономичность	0,15	5	4	4
5. Материалоёмкость	0,15	5	5	5
ИТОГО	1	5	3,4	3,2

$$I_{\text{тп}} = 5 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 = 5;$$

$$\text{Аналог 1} = 3 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,2 + 2 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 = 3,4;$$

$$\text{Аналог 2} = 3 \cdot 0,25 + 3 \cdot 0,2 + 2 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 = 3,2.$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{\text{финр}}^p$) и аналога ($I_{\text{финаi}}^{ai}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{финр}}^p = \frac{I_m^p}{I_{\text{финр}}^p}; \quad (5.11)$$

$$I_{\text{финаi}}^{ai} = \frac{I_m^{ai}}{I_{\text{финаi}}^{ai}}; \quad (5.12)$$

В результате:

$$I_{\text{финр}}^p = \frac{I_m^p}{I_{\text{финр}}^p} = \frac{5}{1} = 5;$$

$$I_{\text{фина1}}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_{\text{фина1}}^{a1}} = \frac{3,4}{1,09} = 3,12;$$

$$I_{\text{фина}2}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_{\text{фина}2}^{a2}} = \frac{3,2}{1,15} = 2,78.$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта.

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{фина}i}^{ai}} \quad (5.14)$$

Результат вычисления сравнительной эффективности проекта и сравнительная эффективность анализа представлены в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1,09	1,15	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,4	3,2	5
3	Интегральный показатель эффективности	3,12	2,78	5
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,6	1,79	1

Таким образом, основываясь на определении ресурсосберегающей, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования, проведя необходимый сравнительный анализ, можно сделать вывод о превосходстве выполненной разработки над аналогами.

6 Социальная ответственность

В современных условиях одним из основных направлений коренного улучшения всей профилактической работы по снижению производственного травматизма и профессиональной заболеваемости является повсеместное внедрение комплексной системы управления охраной труда.

Охрана труда – это система законодательных, социально-экономических, организационных, технологических, гигиенических и лечебно-профилактических мероприятий и средств, обеспечивающих безопасность, сохранение здоровья и работоспособности человека в процессе труда [25].

Правила по охране труда и техники безопасности вводятся в целях предупреждения несчастных случаев, обеспечения безопасных условий труда работающих и являются обязательными для исполнения рабочими, руководящими, инженерно-техническими работниками.

Опасным производственным фактором, согласно [25], называется такой производственный фактор, воздействие которого в определенных условиях приводят к травме или другому внезапному, резкому ухудшению здоровья.

Вредным производственным фактором называется фактор, воздействие которого на работающего в определенных условиях приводит к заболеванию или снижению трудоспособности.

6.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические. В таблице 6.1 приведены основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы.

Таблица 6.1 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

Наименование видов работ и параметров производственного процесса	ФАКТОРЫ ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Работа на ПЭВМ, ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ	—	Электрический ток	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность
	Воздействие радиации (ВЧ,УВЧ,СВЧ и так далее)	—	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. «Гигиенические требования к ПЭВМ и организация работы»
	—	Пожарная безопасность	Пожаро- и взрывобезопасность промышленных объектов. ГОСТ Р12.1.004-85 ССБТ Пожарная безопасность

При работе на ПЭВМ на студента воздействуют следующие факторы:

– физические: температура и влажность воздуха; шум; статическое электричество; электромагнитное поле низкой чистоты; освещённость; наличие излучения;

– психофизиологические.

Психофизиологические опасные и вредные производственные факторы, делятся на: физические перегрузки (статические, динамические) и нервно-психические перегрузки.

6.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на ПЭВМ

6.2.1 Организационные мероприятия

Весь персонал обязан знать и строго соблюдать правила охраны труда. Обучение персонала требованиям охраны труда и производственной санитарии состоит из вводного инструктажа и инструктажа непосредственно на рабочем месте ответственным лицом.

Проверка знаний требований охраны труда проводится квалификационной комиссией или лицом ответственным за рабочее место после обучения на рабочем месте. После чего сотруднику выдается удостоверение специального образца.

Лица, работающие на ПЭВМ, не должны иметь медицинских противопоказаний. Состояние здоровья устанавливается медицинским освидетельствованием перед устройством на работу.

6.2.2 Технические мероприятия

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства, в

качестве примера рисунок 16 иллюстрирует зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости.

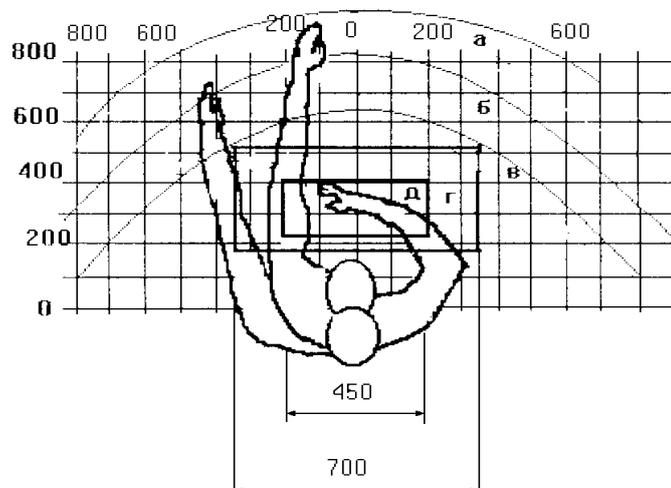


Рисунок 16 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости

а – зона максимальной досягаемости рук;

б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке;

в – зона легкой досягаемости ладони;

г – оптимальное пространство для грубой ручной работы.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования.

Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680–800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной — не менее 500 мм, глубиной на уровне колен — не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног — не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъемно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а так же расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420–550 мм. Конструкция рабочего кресла

должна обеспечивать: ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглублённым передним краем.

Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500–600 мм. Согласно нормам угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45° к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30°. Кроме того должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100–300 мм от края.

6.2.3 Условия безопасной работы

Основные параметры, характеризующие условия труда это микроклимат, шум, вибрация, электромагнитное поле, излучение, освещённость.

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии с [26] и приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный и переходный	23–25	40–60	0,1
Тёплый	23–25	40	0,1

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. В помещение должны подаваться следующие объёмы наружного воздуха: при объёме помещения до 20 м³ на человека — не менее 30 м³ в час на человека; при объёме помещения более 40 м³ на человека и отсутствии выделения вредных веществ допускается естественная вентиляция.

Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления, и имеют следующие значения: влажность — 40%, скорость движения воздуха — 0,1 м/с, температура летом — 20–25 °С, зимой — 13–15 °С. В лаборатории осуществляется естественная вентиляция. Воздух поступает и удаляется через щели, окна, двери. Основной недостаток такой вентиляции в том, что приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания.

Шум и вибрация ухудшают условия труда, оказывают вредное воздействие на организм человека, а именно, на органы слуха и на весь организм через центральную нервную систему. В результате этого ослабляется внимание, ухудшается память, снижается реакция, увеличивается число ошибок при работе. Шум может создаваться работающим оборудованием, установками кондиционирования воздуха, осветительными приборами дневного света, а также проникать извне. При выполнении работы на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 50 дБ.

Экран и системные блоки производят электромагнитное излучение. Основная его часть происходит от системного блока и видеокабеля. Согласно [25] напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна быть не более:

- в диапазоне частот от 5Гц до 2кГц — 25В/м;
- в диапазоне частот от 2 до 400 кГц — 2,5В/м.

Плотность магнитного потока должна быть не более:

- в диапазоне частот от 5Гц до 2кГц — 250нТл;
- в диапазоне частот от 2 до 400 кГц — 25нТл.

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

- увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);
- применение приэкранных фильтров, специальных экранов и других средств индивидуальной защиты.

Утомляемость органов зрения может быть связана как с недостаточной освещенностью, так и с чрезмерной освещенностью, а также с неправильным направлением света.

6.3 Электробезопасность

В зависимости от условий в помещении опасность поражения человека электрическим током увеличивается или уменьшается. Не следует работать с ЭВМ в условиях повышенной влажности (относительная влажность воздуха длительно превышает 75 %), высокой температуры (более 35 °С), наличии токопроводящей пыли, токопроводящих полов и возможности одновременного прикосновения к имеющим соединение с землей металлическим элементам и металлическим корпусом электрооборудования. Оператор ЭВМ работает с электроприборами: компьютером (дисплей, системный блок и т.д.) и периферийными устройствами. Существует опасность поражения электрическим током в следующих случаях:

- при непосредственном прикосновении к токоведущим частям во время ремонта ЭВМ;

- при прикосновении к нетоковедущим частям, оказавшимся под напряжением (в случае нарушения изоляции токоведущих частей ЭВМ);
- при прикосновении с полом, стенами, оказавшимися под напряжением;
- при коротком замыкании в высоковольтных блоках: блоке питания и блоке дисплейной развёртки.

Мероприятия по обеспечению электробезопасности электроустановок:

- отключение напряжения с токоведущих частей, на которых или вблизи которых будет проводиться работа, и принятие мер по обеспечению невозможности подачи напряжения к месту работы;
- вывешивание плакатов, указывающих место работы;
- заземление корпусов всех установок через нулевой провод;
- покрытие металлических поверхностей инструментов надёжной изоляцией;
- недоступность токоведущих частей аппаратуры (заключение в корпуса электропоражающих элементов, заключение в корпус токоведущих частей) [26].

6.4 Пожарная и взрывная безопасность

Согласно [27], в зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожарной и взрывной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В, Г, Д. Так как помещение по степени пожаровзрывоопасности относится к категории В, т.е. к помещениям с твердыми сгорающими веществами, необходимо предусмотреть ряд профилактических мероприятий.

Возможные причины загорания:

- неисправность токоведущих частей установок;
- работа с открытой электроаппаратурой;

- короткие замыкания в блоке питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, изоляция кабелей и т.п.

Мероприятия по пожарной профилактике подразделяются на: организационные, технические, эксплуатационные и режимные.

Организационные мероприятия предусматривают правильную эксплуатацию оборудования, правильное содержание зданий и территорий, противопожарный инструктаж рабочих и служащих, обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности, издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации.

К техническим мероприятиям относятся: соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения, правильное размещение оборудования, поддержание в исправном состоянии первичных средств пожаротушения.

К режимным мероприятиям относятся, установление правил организации работ, и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара от коротких замыканий, перегрузок и т. д. необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности:

- исключение образования горючей среды (герметизация оборудования, контроль воздушной среды, рабочая и аварийная вентиляция);
- применение при строительстве и отделке зданий негорюемых или трудно сгораемых материалов;
- правильная эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электрического питания, контроль нагрева оборудования);

- правильное содержание зданий и территорий (исключение образования источника воспламенения — предупреждение самовозгорания веществ, ограничение огневых работ);
- обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности;
- издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации;
- соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения;
- правильное размещение оборудования;
- своевременный профилактический осмотр, ремонт и испытание оборудования.

При возникновении аварийной ситуации необходимо:

- сообщить руководителю;
- позвонить в аварийную службу или МЧС – тел. 112;
- принять меры в соответствии с инструкцией.

Заключение

В процессе выпускной квалификационной работы получены следующие результаты:

- выполнен анализ факторов, влияющих на объективность результатов анализа состава многокомпонентных газовых смесей масс-спектрометрическим методом с использованием магнитных спектрометров, оснащённых вторичным электронным усилителем в качестве приёмника изотопов;

- построена модель фракционирования газовых компонент во время анализа в приближении непрерывного перемешивания газовых компонент в системе напуска;

- получен аналитический вид уравнения, описывающего временные изменения регистрируемых токов ионов газовых компонент в зависимости от молекулярных масс;

- проведены экспериментальные исследования эффектов фракционирования с использованием трёхкомпонентной газовой смеси из He-4, CH₄ и Ar-40;

- определён диапазон и оптимальное количество точек аппроксимации экспериментальных данных, обеспечивающих удовлетворительную величину погрешности измерений состава многокомпонентных газовых смесей в широком диапазоне массовых чисел, при наличии значительного по величине эффекта фракционирования компонент в системе напуска в процессе анализа.

- предложены методические подходы к анализу многокомпонентных газовых смесей, позволяющие выполнять анализ состава газовых смесей с десятками компонент на фоне широкого диапазона (в десятки раз) изменения интенсивности тока ионов анализируемых масс.

Список используемой литературы

1. Масс-спектрометр МИ 1201 Техническое описание и инструкция по эксплуатации 3.394.018 ТО, 1975 г.
2. А. А. Сысоев, В. Б. Артаев, В. В. Кащеев «Изотопная масс-спектрометрия», Энергоатомиздат, 1993 г, Москва.
3. Н. А. Шеховцов «Магнитная масс-спектрометрия», Атомиздат, 1971 г, Москва.
4. Ю. А. Кошмаров, Ю. А. Рыжов «Прикладная динамика разреженного газа», Машиностроение, 1977 г, Москва.
5. В. Гейнце «Введение в вакуумную технику, том 1. Физические основы вакуумной техники». Государственное энергетическое издательство, Москва, 1960г.
6. Е. С. Фролов, В. Е. Минайчева «Вакуумная техника: справочник». Москва, Машиностроение, 1992г.
7. Инструкция по охране труда для работников РФЯЦ-ВНИИЭФ при нахождении в помещениях и на территории РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2009г.
8. И. В. Савельев «Курс общей физики, том 1. Механика. Молекулярная физика», Москва «НАУКА», 1982г.
9. Э. Камке «Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям», Москва «НАУКА», 1976г.
10. Федеральный закон «Об основах охраны труда в Российской Федерации» От 17.07.99 №181 – ФЗ.
11. Ответственность за нарушение охраны труда. Законодательство РФ, статья 81 «Трудового кодекса РФ», пункт 6.
12. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы».
13. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009) СП 2.6.1.2523 – 09.

14. Гигиенические требования к проектированию предприятий и установок атомной промышленности (СПП ПУАП – 03) СанПин 2.6.1.07 – 03.
15. ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность.
16. ППБ 01-03. Правила пожарной безопасности в Российской Федерации.
17. Пожаро - и взрывобезопасность промышленных объектов. ГОСТ Р12.1.004-85 ССБТ Пожарная безопасность.
18. Общие требования. ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ Пожарная безопасность.
19. ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывобезопасность.
20. СанПиП 21-01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений.
21. Mistrik, R.(2004). A New Concept for the Interpretation of Mass Spectra Based on a Combination of a Fragmentation Mechanism Database and a Computer Expert System. in Ashcroft, A.E., Brenton, G., Monaghan,J.J. (Eds.), *Advances in Mass Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam, vol. 16, pp. 821.
22. Hsieh, Yunsheng; Korfmacher, WA (2006). "Systems for Drug Metabolism and Pharmacokinetic Screening, Y. Hsieh and W.A. Korfmacher, *Current Drug Metabolism*". *Current Drug Metabolism* 7 (5): 479–489. doi:10.2174/138920006777697963. PMID 16787157.
23. Covey, T.R.; Lee, E.D.; Henion, J.D. (1986). "Mass Spectrometry for the Determination of Drugs in Biological Samples". *Anal. Chem.* 58 (12): 2453–2460. doi:10.1021/ac00125a022. PMID 3789400.
24. Covey, Tom R.; Crowther, Jonathan B.; Dewey, Elizabeth A.; Henion, Jack D. (1985). "Mass Spectrometry Determination of Drugs and Their Metabolites in Biological Fluids". *Anal. Chem.* 57 (2): 474–81. doi:10.1021/ac50001a036. PMID 3977076.
25. Apte, A.; Meitei, N.S. (2009). "Bioinformatics in Glycomics: Glycan Characterization with Mass Spectrometric Data Using SimGlycan".

Methods in molecular biology (Clifton, N.J.). *Methods in Molecular Biology* 600: 269–281. doi:10.1007/978-1-60761-454-8_19. ISBN 978-1-60761-453-1. PMID 19882135.

26. "Definition of spectrograph." Merriam Webster. Accessed 13 June 2008.

27. Harper, Douglas. "Spectrum." Online Etymology Dictionary. Nov. 2001. Accessed 07-12-2007. Note: This part of the article only makes descriptive claims about the information found in the primary source, the accuracy and applicability of which is easily verifiable by any reasonable, educated person without specialist knowledge. (See WP:PSTS)

28. Squires, Gordon (1998). "Francis Aston and the mass spectrograph". *Dalton Transactions* (23): 3893–3900. doi:10.1039/a804629h.

29. Thomson, J.J. (1913). *Rays Of Positive Electricity and Their Application to Chemical Analysis*. London: Longman's Green and Company. <http://www.archive.org/details/RaysOfPositiveElectricity>.

30. Siri, William (1947). "Mass spectroscopy for analysis in the low-mass range". *Review of Scientific Instruments* 18 (8): 540–545. Bibcode 1947RScI...18..540S. doi:10.1063/1.1740998.

31. Price, Phil (1991). "Standard definitions of terms relating to mass spectrometry. A report from the Committee on Measurements and Standards of the American Society for Mass Spectrometry". *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 2 (4): 336–348. doi:10.1016/1044-0305(91)80025-3.

32. Carl-Ove Andersson, *Acta. Chem. Scand.* 1958, 12, 1353

33. Covey, Tom R.; Crowther, Jonathan B.; Dewey, Elizabeth A.; Henion, Jack D. (1985). "Mass Spectrometry Determination of Drugs and Their Metabolites in Biological Fluids". *Anal. Chem.* 57 (2): 474–81. doi:10.1021/ac50001a036. PMID 3977076.

34. "Cassini Plasma Spectrometer". Southwest Research Institute. <http://caps.space.swri.edu/>. Retrieved 2008-01-04.

Приложение А

Investigation of kinetic processes in chemical analysis methods

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ6А	Никишкин Илья Юрьевич		

Руководители

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Начальник отдела 0471 ИЯРФ ФГУП «РФЯЦ ВНИИЭФ»	Крыжановский А.А			
Доцент ОЯТЦ ИЯТШ	Каренгин А.Г.	к.ф.-м.н.		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Смирнова У.А.			

Annotation

This practical and detailed chapter recounts the history and general information about mass spectrometry. It also describes methods for creating ions and the possibility of using mass spectrometry.

This text is of great interest to students and professionals wishing to study mass-spectrometry in detail.

Introduction

Mass spectrometry's characteristics have raised it to an outstanding position among analytical methods: unequalled sensitivity, detection limits, speed and diversity of its applications. In analytical chemistry, the most recent applications are mostly oriented towards biochemical problems, such as proteome, metabolite, high throughput in drug discovery and metabolism, and so on. Other analytical applications are routinely applied in pollution control, food control, forensic science, natural products or process monitoring. Other applications include atomic physics, reaction physics, reaction kinetics, geochronology, inorganic chemical analysis, ion-molecule reactions, determination of thermodynamic parameters, and many others.

Mass spectrometry progressed extremely rapidly during the last decade, between 1995 and 2005. This progress has led to the advent of entirely new instruments. New atmospheric pressure sources have been developed, existing analysers have been perfected.

A1. Basics of Mass Spectrometry

Mass spectrometry has been described as the smallest scale in the world, not because of the mass spectrometer's size but because of the size of what it weighs - molecules. Over the past decade, mass spectrometry has undergone tremendous technological improvements allowing for its application to proteins, peptides, carbohydrates, DNA, drugs, and many other biologically relevant molecules. Due to ionization sources such as electro spray ionization and matrix-assisted laser desorption/ ionization (MALDI), mass spectrometry has become an irreplaceable tool in the biological sciences.

A mass spectrometer determines the mass of a molecule by measuring the mass-to-charge ratio (m/z) of its ion. Ions are generated by inducing either the loss or gain of a charge from a neutral species. Once formed, ions are electrostatically directed into a mass analyzer where they are separated according to m/z and finally detected. The result of molecular ionization, ion separation, and ion detection is a spectrum that can provide molecular mass and even structural information. An analogy can be drawn between a mass spectrometer and a prism. In the prism, light is separated into its component wavelengths which are then detected with an optical receptor, such as visualization. Similarly, in a mass spectrometer the generated ions are separated in the mass analyzer, digitized and detected by an ion detector (such as an electron multiplier).

A2. Etymology

The word «spectrograph» had become part of the international scientific vocabulary by 1884.[1] The linguistic roots are a combination and removal of bound morphemes and free morphemes which relate to the terms spectrum and photographic plate.[2] Early spectrometry devices that measured the mass-to-charge ratio of ions were called mass spectrographs which consisted of instruments that recorded a spectrum of mass values on a photographic plate.[3] A mass spectroscopy is similar to a mass spectrograph except that the beam of ions is directed onto a phosphor screen.[4] A mass spectroscopy configuration

was used in early instruments when it was desired that the effects of adjustments be quickly observed. Once the instrument was properly adjusted, a photographic plate was inserted and exposed. The term mass spectroscope continued to be used even though the direct illumination of a phosphor screen was replaced by indirect measurements with an oscilloscope.[5] The use of the term mass spectroscopy is now discouraged due to the possibility of confusion with light spectroscopy. [6] Mass spectrometry is often abbreviated as mass-spec or simply as MS.

A3. History

In 1886, Eugen Goldstein observed rays in gas discharges under low pressure that traveled away from the anode and through channels in a perforated cathode, opposite the direction of negatively charged cathode rays (which travel from cathode to anode). Goldstein called these positively charged anode rays "Kanalstrahlen"; the standard translation of this term into English is "canal rays". Wilhelm Wien found that strong electric or magnetic fields deflected the canal rays and, in 1899, constructed a device with parallel electric and magnetic fields that separated the positive rays according to their charge-to-mass ratio (Q/m). Wien found that the charge-to-mass ratio depended on the nature of the gas in the discharge tube. English scientist J.J. Thomson later improved on the work of Wien by reducing the pressure to create a mass spectrograph.

The first application of mass spectrometry to the analysis of amino acids and peptides was reported in 1958.[7] Carl-Ove Andersson highlighted the main fragment ions observed in the ionization of methyl esters.

Some of the modern techniques of mass spectrometry were devised by Arthur Jeffrey Dempster and F.W. Aston in 1918 and 1919 respectively. In 1989, half of the Nobel Prize in Physics was awarded to Hans Dehmelt and Wolfgang Paul for the development of the ion trap technique in the 1950s and 1960s. In 2002, the Nobel Prize in Chemistry was awarded to John Bennett Fenn for the development of electrospray ionization (ESI) and Koichi Tanaka for the

development of soft laser desorption (SLD) and their application to the ionization of biological macromolecules, especially proteins.

A4. Simplified example

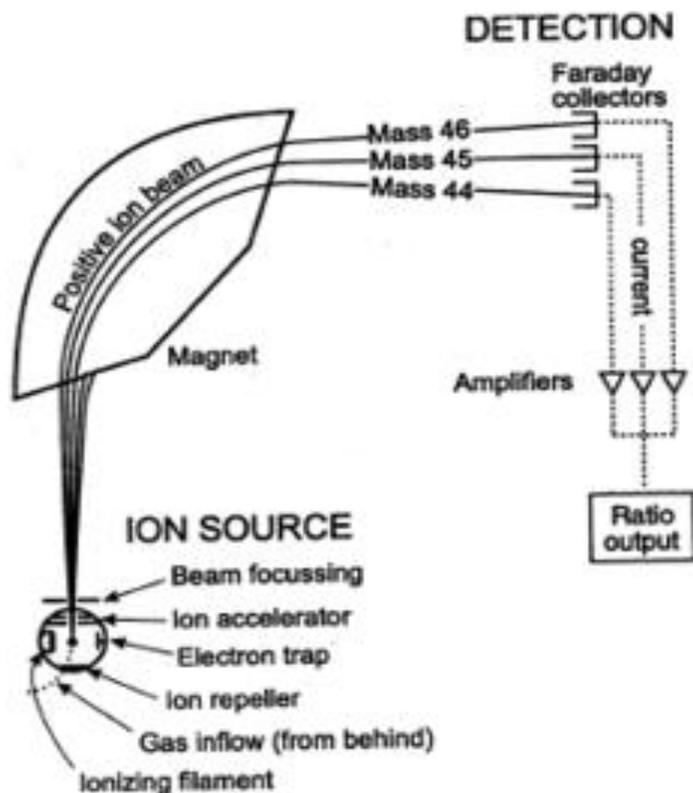


Figure A1. Schematics of a simple mass spectrometer with sector type mass analyzer. This one is for the measurement of carbon dioxide isotope ratios (IRMS) as in the carbon-13 urea breath test.

The following example describes the operation of a spectrometer mass analyzer, which is of the sector type. (Other analyzer types are treated below.) Consider an sample of sodium chloride (table salt). In the ion source, the sample is vaporized (turned into gas) and ionized (transformed into electrically charged particles) into sodium (Na^+) and chloride (Cl^-) ions. Sodium atoms and ions are monoisotopic, with a mass of about 23 amu. Chloride atoms and ions come in two isotopes with masses of approximately 35 amu (at a natural abundance of about 75 percent) and approximately 37 amu (at a natural abundance of about 25 percent). The analyzer part of the spectrometer contains electric and magnetic

fields, which exert forces on ions travel through these fields. The speed of a charged particle may be increased or decreased while passing through the electric field, and its direction may be altered by the magnetic field. The magnitude of the deflection of the moving ion's trajectory depends on its mass-to-charge ratio. Lighter ions get deflected by the magnetic force more than heavier ions (based on Newton's second law of motion, $F = ma$). The streams of sorted ions pass from the analyzer to the detector, which records the relative abundance of each ion type. This information is used to determine the chemical element composition of the original sample (i.e. that both sodium and chlorine are present in the sample) and the isotopic composition of its constituents (the ratio of ^{35}Cl to ^{37}Cl).

A5. Ionization

Ionization method refers to the mechanism of ionization while the ionization source is the mechanical device that allows ionization to occur. The different ionization methods, summarized here, work by either ionizing a neutral molecule through electron ejection, electron capture, protonation, cationization, or deprotonation, or by transferring a charged molecule from a condensed phase to the gas phase.

A5.1. Protonation

Protonation is a method of ionization by which a proton is added to a molecule, producing a net positive charge of 1+ for every proton added. Positive charges tend to reside on the more basic residues of the molecule, such as amines, to form stable cations. Peptides are often ionized via protonation. Protonation can be achieved via matrix-assisted laser desorption/-ionization (MALDI), electrospray ionization (ESI) and atmospheric pressure chemical ionization (APCI).

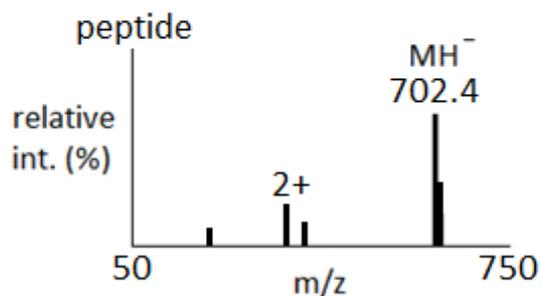
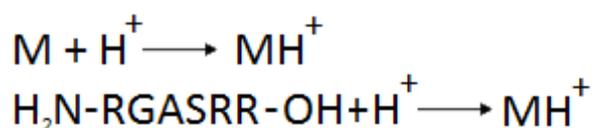


Figure A5.1. An example of a mass spectrum obtained via protonation

A5.2. Deprotonation

Deprotonation is an ionization method by which the net negative charge of 1- is achieved through the removal of a proton from a molecule. This mechanism of ion-ization, commonly achieved via MALDI, ESI, and APCI is very useful for acidic species including phenols, carboxylic acids, and sulfonic acids. The negative ion mass spectrum of sialic acid is shown in Figure A5.2.

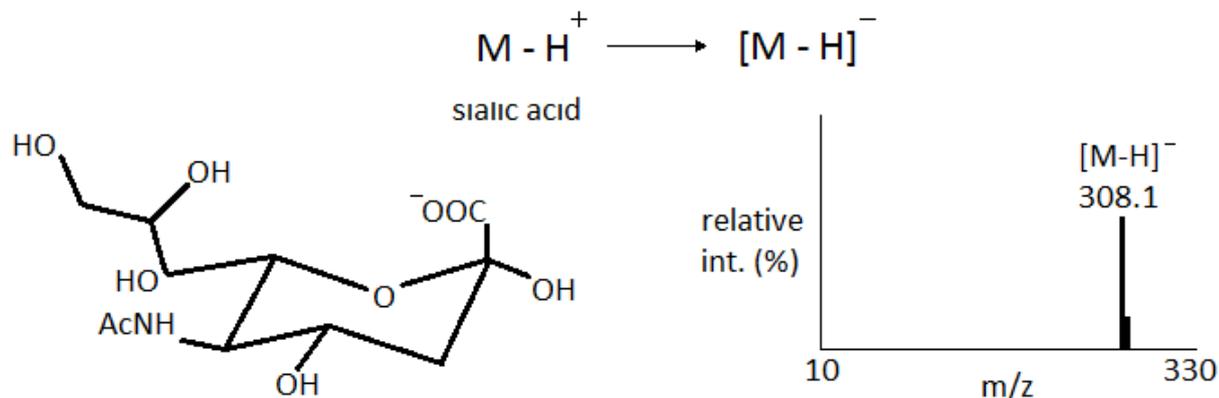


Figure A5.2. An example of a mass spectrum of sialic acid obtained via deprotonation.

A5.3. Cationization

Cationization is a method of ionization that produces a charged complex by non-covalently adding a positively charged ion to a neutral molecule. While protonation could fall under this same definition, cationization is distinct for its addition of a cation adducts other than a proton (e.g. alkali, ammonium).

Moreover, it is known to be useful with molecules unstable to protonation. The binding of cations other than protons to a molecule is naturally less covalent, therefore, the charge remains localized on the cation. This minimizes delocalization of the charge and fragmentation of the molecule. Cationization is commonly achieved via MALDI, ESI, and APCI. Carbohydrates are excellent candidates for this ionization mechanism, with Na^+ a common cation adduct.

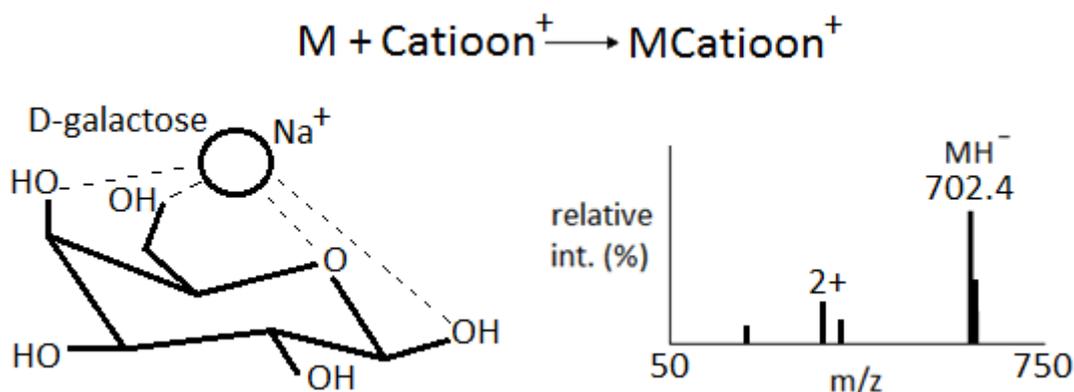


Figure A5.3. An example of a mass spectrum obtained via cationization.

A5.4. Transfer of a charged molecule to the gas phase

The transfer of compounds already charged in solution is normally achieved through the desorption or ejection of the charged species from the condensed phase into the gas phase. This transfer is commonly achieved via MALDI or ESI. The positive ion mass spectrum of tetraphenylphosphine is shown in Figure A5.4.

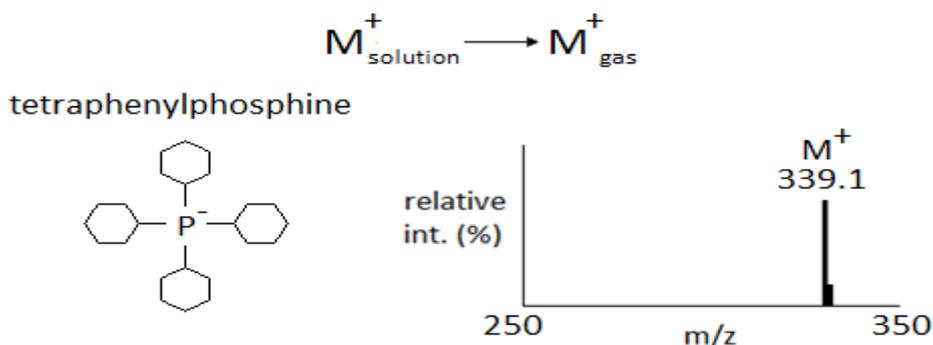


Figure A5.4. An example of a mass spectrum of tetraphenylphosphine obtained via transfer of a charged species from solution into the gas phase.

A5.5. Electron ejection

As its name implies, electron ejection achieves ionization through the ejection of an electron to produce a 1^+ net positive charge, often forming radical cations. Observed most commonly with electron ionization (EI) sources, electron ejection is usually performed on relatively nonpolar compounds with low molecular weights and it is also known to generate significant fragment ions. The mass spectrum resulting from electron ejection of anthracene is shown in Figure A5.5.

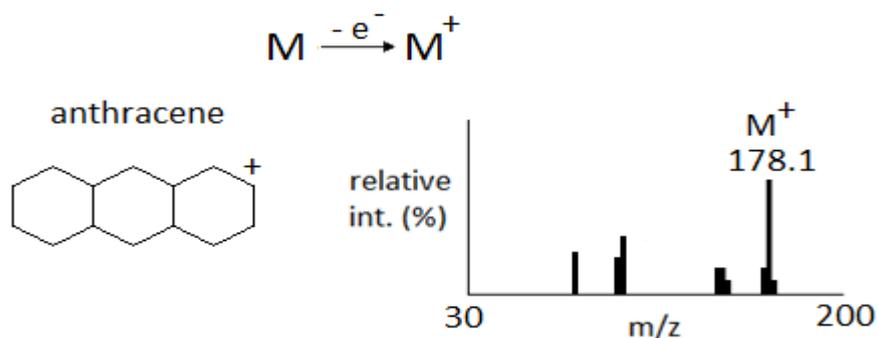


Figure A5.5. An example of a mass spectrum obtained via electron ejection.

A5.6. Electron capture

With the electron capture ionization method, a net negative charge of 1^- is achieved with the absorption or capture of an electron. It is a mechanism of ionization primarily observed for molecules with a high electron affinity, such as halogenated compounds. The electron capture mass spectrum of hexachlorobenzene is shown in Figure A5.6.

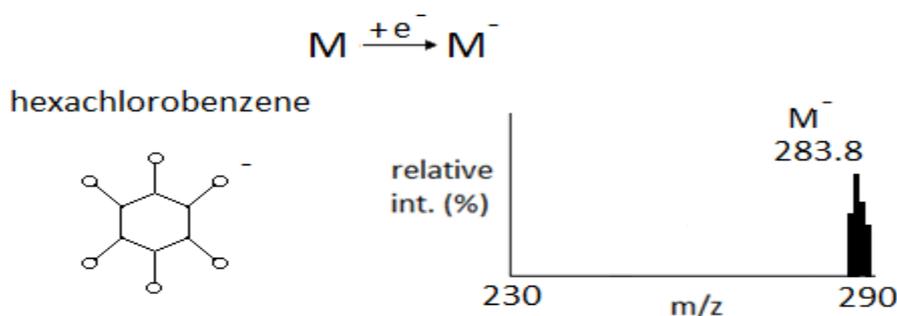


Figure A5.6. An example of a mass spectrum obtained via electron capture (EI).

A6. Common mass spectrometer configurations and techniques

When a specific configuration of source, analyzer, and detector becomes conventional in practice, often a compound acronym arises to designate it, and the compound acronym may be better known among nonspectrometrists than the component acronyms. The epitome of this is MALDI-TOF, which simply refers to combining a matrix-assisted laser desorption/ionization source with a time-of-flight mass analyzer. The MALDI-TOF moniker is more widely recognized by the non-mass spectrometrists than MALDI or TOF individually. Other examples include inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), accelerator mass spectrometry (AMS), Thermal ionization-mass spectrometry (TIMS) and spark source mass spectrometry (SSMS). Sometimes the use of the generic "MS" actually connotes a very specific mass analyzer and detection system, as is the case with AMS, which is always sector based.

Certain applications of mass spectrometry have developed monikers that although strictly speaking would seem to refer to a broad application, in practice have come instead to connote a specific or a limited number of instrument configurations. An example of this is isotope ratio mass spectrometry (IRMS), which refers in practice to the use of a limited number of sector based mass analyzers; this name is used to refer to both the application and the instrument used for the application.

A7. Data and analysis

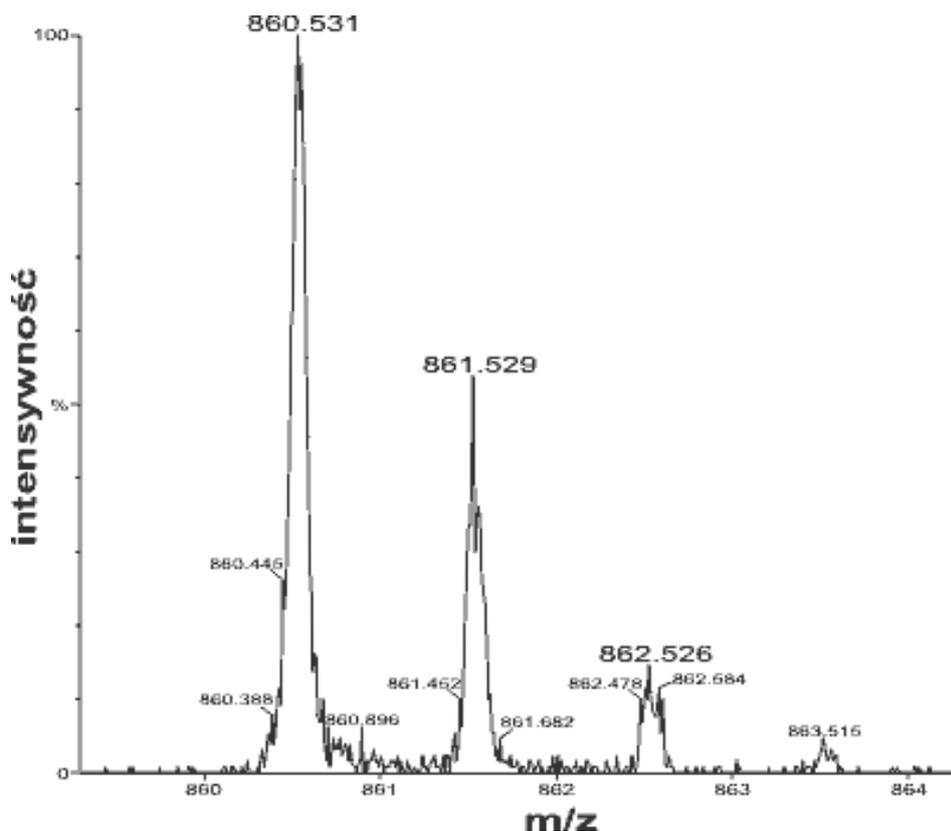


Figure A7. Mass spectrum of a peptide showing the isotopic distribution.

A7.1. Data representations

Mass spectrometry produces various types of data. The most common data representation is the mass spectrum.

Certain types of mass spectrometry data are best represented as a mass chromatogram. Types of chromatograms include selected ion monitoring (SIM), total ion current (TIC), and selected reaction monitoring chromatogram (SRM), among many others.

Other types of mass spectrometry data are well represented as a three-dimensional contour map. In this form, the mass-to-charge, m/z is on the x-axis, intensity the y-axis, and an additional experimental parameter, such as time, is recorded on the z-axis.

A7.2. Data analysis

Mass spectrometry data analysis is a complicated subject that is very specific to the type of experiment producing the data. There are general subdivisions of data that are fundamental to understanding any data.

Many mass spectrometers work in either negative ion mode or positive ion mode. It is very important to know whether the observed ions are negatively or positively charged. This is often important in determining the neutral mass but it also indicates something about the nature of the molecules.

Different types of ion source result in different arrays of fragments produced from the original molecules. An electron ionization source produces many fragments and mostly single-charged (1-) radicals (odd number of electrons), whereas an electrospray source usually produces non-radical quasimolecular ions that are frequently multiply charged. Tandem mass spectrometry purposely produces fragment ions post-source and can drastically change the sort of data achieved by an experiment.

By understanding the origin of a sample, certain expectations can be assumed as to the component molecules of the sample and their fragmentations. A sample from a synthesis/manufacturing process will probably contain impurities chemically related to the target component. A relatively crudely prepared biological sample will probably contain a certain amount of salt, which may form adducts with the analyte molecules in certain analyses.

Results can also depend heavily on how the sample was prepared and how it was run/introduced. An important example is the issue of which matrix is used for MALDI spotting, since much of the energetic of the desorption/ionization event is controlled by the matrix rather than the laser power. Sometimes samples are spiked with sodium or another ion-carrying species to produce adducts rather than a protonated species.

The greatest source of trouble when non-mass spectrometrists try to conduct mass spectrometry on their own or collaborate with a mass spectrometrist is inadequate definition of the research goal of the experiment.

Adequate definition of the experimental goal is a prerequisite for collecting the proper data and successfully interpreting it. Among the determinations that can be achieved with mass spectrometry are molecular mass, molecular structure, and sample purity. Each of these questions requires a different experimental procedure. Simply asking for a "mass spec" will most likely not answer the real question at hand.

Interpretation of mass spectra

Since the precise structure or peptide sequence of a molecule is deciphered through the set of fragment masses, the interpretation of mass spectra requires combined use of various techniques. Usually the first strategy for identifying an unknown compound is to compare its experimental mass spectrum against a library of mass spectra. If the search comes up empty, then manual interpretation^[33] or software assisted interpretation of mass spectra are performed. Computer simulation of ionization and fragmentation processes occurring in mass spectrometer is the primary tool for assigning structure or peptide sequence to a molecule. An a priori structural information is fragmented in silico and the resulting pattern is compared with observed spectrum. Such simulation is often supported by a fragmentation library[8] that contains published patterns of known decomposition reactions. Software taking advantage of this idea has been developed for both small molecules and proteins.

Another way of interpreting mass spectra involves spectra with accurate mass. A mass-to-charge ratio value (m/z) with only integer precision can represent an immense number of theoretically possible ion structures. More precise mass figures significantly reduce the number of candidate molecular formulas, albeit each can still represent large number of structurally diverse compounds. A computer algorithm called formula generator calculates all molecular formulas that theoretically fit a given mass with specified tolerance.

A recent technique for structure elucidation in mass spectrometry, called precursor ion fingerprinting identifies individual pieces of structural information

by conducting a search of the tandem spectra of the molecule under investigation against a library of the product-ion spectra of structurally characterized precursor ions.

A8. Applications

A8.1. Isotope ratio MS: isotope dating and tracking



Figure A8.1. Mass spectrometer to determine the $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ and $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ isotope ratio on biogenous carbonate.

Mass spectrometry is also used to determine the isotopic composition of elements within a sample. Differences in mass among isotopes of an element are very small, and the less abundant isotopes of an element are typically very rare, so a very sensitive instrument is required. These instruments, sometimes referred to as isotope ratio mass spectrometers (IR-MS), usually use a single magnet to bend a beam of ionized particles towards a series of Faraday cups which convert particle impacts to electric current. A fast on-line analysis of deuterium content of water can be done using Flowing afterglow mass spectrometry, FA-MS. Probably the most sensitive and accurate mass spectrometer for this purpose is the accelerator mass spectrometer (AMS). Isotope ratios are important markers of a variety of processes. Some isotope ratios are used to determine the age of materials for example as in carbon dating. Labeling with stable isotopes is also used for protein quantification. (see protein characterization below)

A8.2. Trace gas analysis

Several techniques use ions created in a dedicated ion source injected into a flow tube or a drift tube: selected ion flow tube (SIFT-MS), and proton transfer reaction (PTR-MS), are variants of chemical ionization dedicated for trace gas analysis of air, breath or liquid headspace using well defined reaction time allowing calculations of analyte concentrations from the known reaction kinetics without the need for internal standard or calibration.

A8.3. Atom probe

An atom probe is an instrument that combines time-of-flight mass spectrometry and field ion microscopy (FIM) to map the location of individual atoms.

A8.4. Pharmacokinetics

Pharmacokinetics is often studied using mass spectrometry because of the complex nature of the matrix (often blood or urine) and the need for high sensitivity to observe low dose and long time point data. The most common instrumentation used in this application is LC-MS with a triple quadrupole mass spectrometer. Tandem mass spectrometry is usually employed for added specificity. Standard curves and internal standards are used for quantitation of usually a single pharmaceutical in the samples. The samples represent different time points as a pharmaceutical is administered and then metabolized or cleared from the body. Blank or $t=0$ samples taken before administration are important in determining background and ensuring data integrity with such complex sample matrices. Much attention is paid to the linearity of the standard curve; however it is not uncommon to use curve fitting with more complex functions

such as quadratics since the response of most mass spectrometers is less than linear across large concentration ranges.

There is currently considerable interest in the use of very high sensitivity mass spectrometry for microdosing studies, which are seen as a promising alternative to animal experimentation.

A8.5. Protein characterization

Mass spectrometry is an important emerging method for the characterization and sequencing of proteins. The two primary methods for ionization of whole proteins are electrospray ionization (ESI) and matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI). In keeping with the performance and mass range of available mass spectrometers, two approaches are used for characterizing proteins. In the first, intact proteins are ionized by either of the two techniques described above, and then introduced to a mass analyzer. This approach is referred to as "top-down" strategy of protein analysis. In the second, proteins are enzymatically digested into smaller peptides using proteases such as trypsin or pepsin, either in solution or in gel after electrophoretic separation. Other proteolytic agents are also used. The collection of peptide products are then introduced to the mass analyzer. When the characteristic pattern of peptides is used for the identification of the protein the method is called peptide mass fingerprinting (PMF), if the identification is performed using the sequence data determined in tandem MS analysis it is called de novo sequencing. These procedures of protein analysis are also referred to as the "bottom-up" approach.

A8.6. Glycan analysis

Mass spectrometry (MS), with its low sample requirement and high sensitivity, has been predominantly used in glycobiology for characterization

and elucidation of glycan structures. Mass spectrometry provides a complementary method to HPLC for the analysis of glycans. Intact glycans may be detected directly as singly charged ions by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-MS) or, following permethylation or peracetylation, by fast atom bombardment mass spectrometry (FAB-MS).[27] Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) also gives good signals for the smaller glycans.[28] Various free and commercial software are now available which interpret MS data and aid in Glycan structure characterization.

A8.7. Space exploration

As a standard method for analysis, mass spectrometers have reached other planets and moons. Two were taken to Mars by the Viking program. In early 2005 the Cassini–Huygens mission delivered a specialized GC-MS instrument aboard the Huygens probe through the atmosphere of Titan, the largest moon of the planet Saturn. This instrument analyzed atmospheric samples along its descent trajectory and was able to vaporize and analyze samples of Titan's frozen, hydrocarbon covered surface once the probe had landed. These measurements compare the abundance of isotope(s) of each particle comparatively to earth's natural abundance. Also onboard the Cassini–Huygens spacecraft is an ion and neutral mass spectrometer which has been taking measurements of Titan's atmospheric composition as well as the composition of Enceladus' plumes. A Thermal and Evolved Gas Analyzer mass spectrometer was carried by the Mars Phoenix Lander launched in 2007.

Mass spectrometers are also widely used in space missions to measure the composition of plasmas. For example, the Cassini spacecraft carries the Cassini Plasma Spectrometer (CAPS), which measures the mass of ions in Saturn's magnetosphere.

A8.8. Respired gas monitor

Mass spectrometers were used in hospitals for respiratory gas analysis beginning from around 1975 till the end of the century. Some are probably still in use but none are currently being manufactured.

Found mostly in the operating room, they were a part of a complex system, in which respired gas samples from patients undergoing anesthesia were drawn into the instrument through a valve mechanism designed to sequentially connect up to 32 rooms to the mass spectrometer. A computer directed all operations of the system. The data collected from the mass spectrometer was delivered to the individual rooms for the anesthesiologist to use.

The uniqueness of this magnetic sector mass spectrometer may have been the fact that a plane of detectors, each purposely positioned to collect all of the ion species expected to be in the samples, allowed the instrument to simultaneously report all of the gases respired by the patient. Although the mass range was limited to slightly over 120 u, fragmentation of some of the heavier molecules negated the need for a higher detection limit.

Conclusion

The mass spectrometers have both qualitative and quantitative uses. These include identifying unknown compounds, determining the isotopic composition of elements in a molecule, and determining the structure of a compound by observing its fragmentation. Other uses include quantifying the amount of a compound in a sample or studying the fundamentals of gas phase ion chemistry (the chemistry of ions and neutrals in a vacuum). MS is now in very common use in analytical laboratories that study physical, chemical, or biological properties of a great variety of compounds.