

На правах рукописи

УДК 621.384.83

Кузьмин Денис Николаевич

**Масс-спектрометр с постоянным магнитом для контроля химического
состава технологических газов в АСУТП сублиматного производства
гексафторида урана.**

Специальность 01.04.01

Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Галль Лидия Николаевна, заведующая лабораторией экологической масс-спектрометрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (ИАП РАН)

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор Коган Виктор Тувийевич, ведущий научный сотрудник лаборатории масс-спектрометрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург кандидат химических наук, Семёнов Александр Александрович, главный консультант ОАО ВНИИ неорганических материалов, г. Москва.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт энергетических проблем химической физики имени В.Л. Тальрозе Российской академии наук», г. Москва

Защита состоится «30» июня 2015 года в ___ часов на заседании диссертационного совета Д002.034.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт аналитического приборостроения Российской Академии наук (ИАП РАН) по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31-33, лит.А.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ИАП РАН по тому же адресу. Отзывы о диссертации в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по вышеуказанному адресу ученому секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан «__» _____ 2015 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д002.034.01,
доктор физико-математических наук _____

А.Л. Буляница.

Общая характеристика работы

Актуальность. В настоящее время масс-спектрометрический способ контроля состава вещества приобрел огромную значимость, как в научных исследованиях, так и во многих отраслях современных технологий. Причиной этому, наряду с постоянно усложняющимися технологиями производства, возрастающими требованиями к качеству продукции и, соответственно, к контролю этого качества, послужил комплекс аналитических возможностей, присущих только масс-спектрометрическому методу анализа, сопровождаемый интенсивным развитием разработок масс-спектрометрической аппаратуры. Масс-спектрометрические методы анализа и контроля качества широко используется в химической, металлургической, пищевой и многих других отраслях промышленности. Однако можно с уверенностью заявить, что в атомной отрасли современной энергетики масс-спектрометрия является ключевым элементом аналитического контроля.

Комплекс технологий, именуемый ядерно-топливным циклом, это процесс переработки урановой руды в конечный продукт – гексафторид урана UF_6 с последующим изотопным обогащением гексафторида вплоть до высокочистых изотопов урана. Далее он включает в себя технологии получения окислов и солей урана различных изотопных составов, формирование из них тепловыделяющих элементов – ТВЭЛов и переработку ТВЭЛов, отработавших свой срок в АЭС. На всех этапах цикла осуществляется масс-спектрометрический изотопный и химический контроль, как технологических процессов получения и обогащения изотопов, так и конечных продуктов, в газовой и твердой фазах. Для проведения такого контроля служат специализированные масс-спектрометры различного назначения, отвечающие своим комплексам требований по экспрессности анализов, точности и воспроизводимости результатов измерений.

В ядерно-топливном цикле (ЯТЦ) одним из самых трудно контролируемых и одновременно чувствительных с точки зрения химического состава газовых смесей является этап получения гексафторида урана (сублиматное производство). Управление фторированием требует постоянного контроля всего пула агрессивных газов, участвующих в технологическом процессе, и это управление осуществляется автоматическим управляющим комплексом (АСУТП) в соответствии с информацией о составе газовой смеси на различных этапах получения, отбора и очистки продукта - гексафторида урана. Единственным методом, который может обеспечить необходимые сведения одновременно, как о составе газовых смесей фторирования, так и о составе продукта, является масс-спектрометрический метод. Масс-спектрометр, управляющий системой АСУТП, должен быть одновременно информационным по всем каналам контроля (по всем газам – участникам технологического цикла) с требуемой высокой точностью, экспрессным, т.е. работать в технологии on line, и высоконадежным, поскольку процессы такой сложности не могут поддерживаться в режиме ручного управления. Это означает, что такой

прибор, являясь химическим масс-спектрометром, должен отвечать требованиями к точности и динамическому диапазону измерений, не уступающим требованиям к прибору для изотопного анализа. До последнего времени сублиматное производство ядерно-топливного цикла управлялось масс-спектрометрами «Сибирь», разработанными еще в 1975 году и рассчитанными на управление процессом только по трем газам: UF_6 , F_2 и O_2 . Однако, в связи с усовершенствованием технологии очистки UF_6 от сопутствующих газов, масс-спектрометр «Сибирь» перестал удовлетворять требованиям ЯТЦ. В связи с этим разработка современного высоконадежного и высокоавтоматизированного масс-спектрометра с увеличенным числом аналитических каналов и повышенной точностью измерений является высокоактуальной задачей. А так как пять из шести аналитических каналов посвящены прецизионным измерениям легких масс, тот же масс-спектрометр с небольшой модификацией может быть использован для изотопных измерений при решении научных, экологических и медицинских задач. Разработка такого универсального прибора, позволяющего решить большой круг аналитических задач легких масс, также является актуальной задачей.

Цель работы: разработка аналитической системы высокопрецизионного химического масс-спектрометра с масс-спектрографическим режимом регистрации, специализированного для задачи контроля и управления технологическим производством гексафторида урана в ЯТЦ.

Решаемые задачи разработки:

– Разработка нового магнитного секторного масс-анализатора с постоянным магнитом, позволяющего, наряду с прецизионным измерением группы легких масс, проводить прецизионную регистрацию тяжелого продукта – гексафторида урана по сумме всех его осколочных ионов;

– Разработка источника ионов с электронным ударом, обладающего минимальными дискриминациями по массе, с целью уменьшения погрешности, возникающей при одновременной регистрации масс в диапазоне их изменения не менее чем в 20 раз;

– Разработка многоколлекторного приемника ионов с коллекторами в виде цилиндров Фарадея или электронных умножителей, позволяющего при юстировке прибора установить коллектора на линии фокусов магнита;

– Разработка вспомогательных систем масс-спектрометра для его специализации в сублиматном производстве: вакуумной камеры масс-спектрометра для размещения в ней источников ионов «в горячем резерве», системы подготовки проб и т.д.

– Разработка конструктивных решений, обеспечивающих быструю замену источника ионов при выходе из строя катода ионизационной камеры, в том числе - в условиях работы с агрессивными газами.

Положения, выносимые на защиту:

– Новое ионно-оптическое решение масс-спектрометра для контроля химического состава технологических газов в АСУТП сублиматного производства гексафторида урана, состоящее в пространственном отделении

тяжелого продукта – UF_6 от пула легких технологических газов с прецизионной регистрацией масс-спектра всех компонент газовой смеси в условиях обеспечения высоких аналитических параметров при анализе легких масс.

- Конструктивное исполнение источника ионов с электронным ударом с минимальными дискриминациями по массе, позволяющее осуществлять его разборку при минимальном контакте оператора с деталями источника.

- Конструктивное исполнение вакуумно-аналитической системы, обеспечивающей точность сборки вакуумных узлов масс-спектрометра и условия их минимального загрязнения продуктами распада гексафторида урана.

- Новый принцип организации «горячего резерва» для размещения резервных источников ионов, состоящий в предварительной пассивации источника ионов с последующим его хранением в вакуумированном объеме.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые была комплексно решена задача разработки нового прецизионного специализированного масс-спектрометра с повышенной надежностью для контроля химического состава технологических газов в АСУТП сублиматного производства гексафторида урана.

- Впервые было предложено, обосновано и применено новое ионно-оптическое решение масс-спектрометра, состоящее в пространственном отделении продукта – UF_6 от технологических газов с прецизионной регистрацией их масс-спектра.

- Впервые две коллекторные системы расположены с обеих сторон от оптической оси ионно-оптической схемы масс-анализатора.

- Впервые предложена и разработана технология изготовления прецизионного постоянного магнита, обеспечивающего однородность магнитного поля в зазоре не хуже 0,1%.

- Впервые конструкция вакуумной системы выполнена таким образом, что конструктивным элементом, определяющим реализацию ионно-оптической схемы масс-спектрометра, является камера масс-анализатора.

Практическая значимость работы состоит в разработке нового технологического масс-спектрометра для контроля химического состава технологических газов в АСУТП сублиматного производства гексафторида урана.

Апробации

Результаты работы докладывались на молодежной конференции «Научные школы Черноголовки-молодежи» 2 июня 2006 г. Черноголовка, II Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» 3-7 сентября 2007 г. Москва, на IV съезде ВМСО III Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» 18-22 мая 2009 г. Москва, на IV Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» 5-9 сентября 2011 г. Москва.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в четырех статьях в рецензируемых журналах, одном патенте.

Личный вклад автора состоит в участии в выработке технических решений, разработке конструкции масс-спектрометра и всех основных элементов его аналитической стойки, участие в наладке и получении параметров.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, имеет 137 страниц текста, 44 рисунка, 12 таблиц. Список литературы -54 наименования.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, приводятся цель и задачи работы, научная новизна и практическая ценность, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору областей применения изотопного масс-спектрометрического анализа. Рассмотрены приборные реализации изотопного анализа. Общей особенностью существующих приборов является их узкая специализация, направленность на проведение только одного типа анализа. Это позволяет решать поставленные задачи оптимальным для них образом, однако для решения задач, выходящих за очерченные для приборов рамки, существующие приборные решения не подходят.

Во второй главе приведен обзор принципов конструирования масс-спектрометров для анализа легких масс, поставленная задача осложнена необходимостью одновременно с измерением легких газов проводить прецизионное измерение тяжелой компоненты. Анализ особенностей масс-спектрометрической регистрации гексафторида урана показал, что его регистрацию необходимо вести по всем осколочным ионам масс-спектра UF_6 при этом необходимости в их разделении нет.

В области легких масс прибор должен проводить измерения компонент смеси, отобранной в различных рабочих точках системы. При этом состав не только существенно изменяется в зависимости от точки отбора, но и ожидаемая величина концентрации компонентов в динамическом процессе получения и очистки изменяется на порядки, что видно из таблицы 1.

Таблица 1. Ожидаемые концентрации измеряемых компонент смеси в различных точках пробоотбора.

Компоненты смеси			Концентрация компонентов смеси в различных точках пробоотбора, об.%		
Элемент, вещество	Формула соединения	(Ион), массовое число, а.е.м.	Перед пламенным реактором	После пламенного реактора	До аппаратов улавливания
Уран	UF_6	($^{238}UF_5^+$) 333	-	0,5 - 90	0,5 - 15
Аргон	Ar	(Ar^+) 40	0,1 - 2	0,2 - 2	0,2 - 2
Фтор	F_2	(F_2^+) 38	до 98	0,5 - 95	0,5 - 60
Кислород	O_2	(O_2^+) 32	0,1 - 10	до 50	до 70
Азот	N_2	(N_2^+) 28	0,1 - 10	2 - 30	до 20
Фторид водорода	HF	(HF^+) 20	2 - 15	2 - 20	5 - 40

Именно эти процессы изменения концентрации продукта и газов, сопровождающих его производство, и требуют непрерывного совместного их измерения в спектрографическом режиме. Поскольку требования к разрешающей способности не высоки, прибор можно создавать на основе статического магнитного масс-анализатора с использованием ионно-оптической схемы с одинарной фокусировкой.

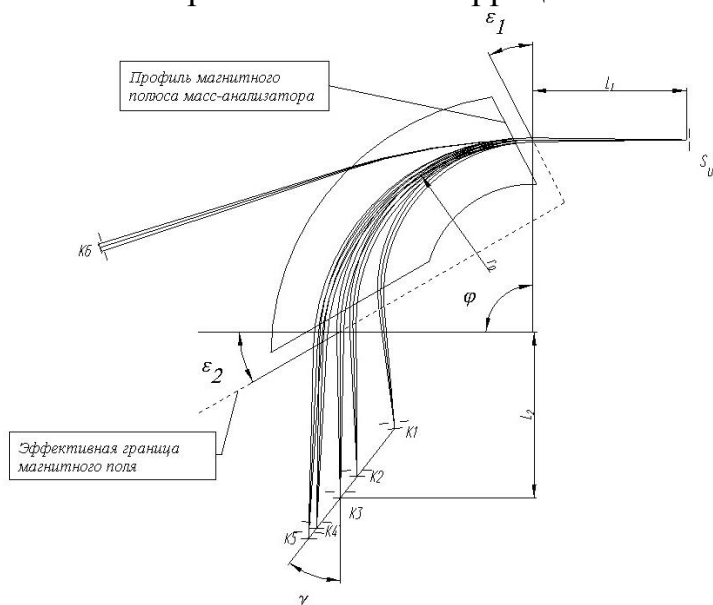
Анализ возможностей прототипа - масс-спектрометра «Сибирь», показал что, несмотря на выдающееся для своего времени ионно-оптическое решение, прибор устарел и не отвечает увеличенным требованиям технологического процесса. Основным недостатком ионно-оптического решения масс-анализатора «Сибирь», кроме очень громоздкого и тяжелого магнита, является низкая разрешающая способность в области легких масс, не позволяющая отдельно регистрировать пики аргона и фтора.

Новый прибор должен обеспечивать разделение и регистрацию ионов всех компонентов смеси легких масс на стационарные коллектора. Именно для решения этой задачи выбирались и оптимизировались ионно-оптические параметры магнитного масс-анализатора МТИ-350ГС. Для регистрации же продукта – суммы ионных пучков фторидов урана – применено новое ионно-оптическое решение. Ионы продукта проходят через небольшой отрезок магнитного поля, достаточный для того, чтобы пространственно отделить продукт от регистрируемой части легких масс, но создающий для осколочных ионов продукта минимальное разделение по массе. Благодаря такому ионно-оптическому решению все ионные пучки продукта ($UF_6^+ - U^+$), отклонившись от направления входа в магнитное поле на угол порядка 15° , выходят из магнитного поля единым пучком с минимальным разделением по массе и регистрируются на единый коллектор.

Ионно-оптическая схема масс-анализатора МТИ-350ГС представлена на рис.1. За основной радиус r_0 (параметр нормировки) принят радиус поворота ионов для массы $M=32$. При расчёте диспергирующих свойств ИОС масс-анализатора были удовлетворены два противоположных требования: обеспечена дисперсия, достаточная для независимой регистрации ионов двух, наиболее близко расположенных элементов изучаемой смеси: аргона (Ar, 40 а.е.м.) и фтора (F_2 , 38 а.е.м.). При этом необходима одновременная регистрация всех пяти детектируемых компонент газовой смеси, крайние из которых отличаются друг от друга по массе в 2 раза (на 100%).

При выборе фокусирующих свойств первого и второго порядка в плоскости фокусировки ионно-оптическая схема масс-анализатора выбрана с уменьшением изображения ($M_r = 0,84$). Это позволяет использовать более широкую выходную щель источника ионов. Заниженная дисперсия масс-анализатора позволяет уменьшить влияние разброса ионов по энергии, поскольку для магнитного анализатора дисперсия по массе и дисперсия по энергии равны, и уменьшение дисперсии по энергии есть уменьшение хроматической aberrации. Коэффициент сферической aberrации для данной схемы задан равным нулю (фокусировка по углу второго порядка), что

позволяет существенно снизить ширины пиков масс-спектра даже при использовании источника ионов с большим углом горизонтальной расходимости. Аберрация третьего порядка при этом, несмотря на достаточно большой коэффициент, не превышает нескольких сотых от величины хроматической аберрации.



$r_0 = 125$ мм. - радиус поворота центрального пучка ионов массы 32 а.е.м.
 $\varphi = 90^\circ$ – угол поворота ионов;
 $l_1 = 100$ мм – входное плечо;
 $l_2 = 108,4$ мм – выходное плечо;
 $\varepsilon_1 = -27^\circ$ - входной угол;
 $\varepsilon_2 = +30^\circ$ – выходной угол;
 $D = 0,85$ мм на $\% \Delta M/M$ – дисперсия по массе;
 $\gamma = 33,8^\circ$ – угол наклона линии фокусов.

Рисунок 1. Ионно-оптическая схема масс-анализатора МТИ-350ГС.

Наклон входной границы магнитного поля $\varepsilon_1 = -27^\circ$ (входной угол) обеспечивает существенную вертикальную фокусировку, и, тем самым, транспортировку ионных пучков, как продукта, так и легких масс, внутри камеры масс-анализатора, на соответствующие коллектора приемников ионов. Наклон выходной границы магнитного поля $\varepsilon_2 = +30^\circ$ основного магнитного анализатора, существенный для легких масс, уменьшает вертикальные аберрации изображения, улучшает форму пика и, обеспечивает надежное попадание ионного пучка в щель коллектора ионов. Одновременно улучшается и разрешающая способность масс-спектрометра.

В третьей главе показано, что в общем случае задача источника ионов - сформировать стабильный ионный пучок при высоком коэффициенте использования пробы. Техническая реализация этой задачи увязана с рядом требований как ионно-оптического, так и конструкторского характера. При этом электронно-оптические моменты отбора и фокусировки ионов продолжают оставаться предметом непосредственных расчетов, так как они ведутся не вообще, а именно для той конструкции источника, которая реализуется в данном приборе. Совместная оптимизация источника ионов с масс-анализатором состоит в наилучшем из всех возможных совмещении эмиттанса ионного пучка с аксептансом масс-анализатора.

При условии, что масс-анализатор МТИ-350ГС полностью обеспечивает одновременную регистрацию всех требуемых ионных токов (как суммы тяжелых масс 238-333 Да, так и легких масс в диапазоне 20-40 Да), источник ионов, со своей стороны, должен обеспечивать формирование ионного пучка таких разнородных продуктов с минимальной

дискриминацией по массе. Любая конфигурация электродов, образующих ИОС источника ионов, ограничивает пространственно–угловое распределение ионов, включаемых в сформированный источником пучок, создавая, таким образом, дискриминацию ионов по массе. Дискриминация ионов по массе из-за присутствия магнитного поля в области ионизации и формирования ионного пучка имеет место всегда. При этом из-за наличия фокусирующего электроны магнитного поля ситуация с дискриминациями усугубляется при увеличении длины ионно-оптической системы. Поэтому стабилизация электронного пучка осуществляется минимально возможным по величине магнитным полем. При этом в качестве базовой ионно-оптической системы для МТИ-350ГС принята ионная оптика источника «типа Нира». Для этой оптики характерно быстрое ускорение ионов при их отборе из области ионизации, минимальное число электродов ИОС, коллимирующая система, стабилизирующей пучок путем коллимации его периферийных частей.

Расчет и оптимизация ионно-оптической системы источника ионов проводились с использованием программы расчета полей и траекторий Simion-8. Распределение потенциалов определялось в процессе оптимизации источника. Одновременно изменялась и подбиралась геометрия ИОС с тем, чтобы получить требуемые эмиттансы пучка ионов при их максимальной насыщенности ионами. Для оптимального согласования источника с масс-анализатором в вертикальной плоскости на входе в масс-анализатор установлена диафрагма, коллимирующая ионный пучок в вертикальном направлении и способствующая оптимальному согласованию эмиттанса ионного пучка с акцептансом масс-анализатора. ИОС, полученная в результате оптимизации и положенная в основу конструкции источника ионов, представлена на рис.2.

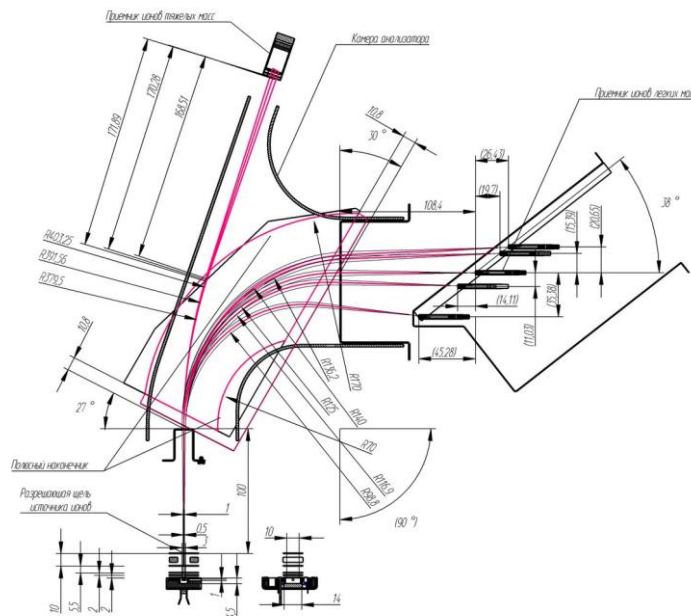


Рисунок 2. Окончательный вариант ИОС, использованный при разработке конструкции прибора.

Четвертая глава посвящена особенностям конструирования основных аналитических узлов прибора с учетом специфики его эксплуатации.

В ходе работы источника ионов происходит осаждение пробы на внутренних поверхностях камеры ионизации и электродах источника ионов, что снижает коэффициент использования пробы и приводит к необходимости постоянной подстройки источника. По этой причине источник ионов необходимо подвергать очистке. Чтобы облегчить процесс сборки после очистки и повысить его точность, источник ионов собирается на базовом фланце и выполнен в виде элементов, последовательно «нанизываемых» на четыре оси – траверсы, разделенными шайбами-проставками. В такой конструкции точность сборки задается исполнением осей-траверс, точностью выполнения высоты шайб-проставок и точностью изготовления посадочных отверстий, по которым идет установка на траверсы всех электронно-оптических элементов источника. Чтобы свести к минимуму непараллельности плоскостей элементов источника, возникающие в ходе сборки из-за подвижности элементов вдоль осей, весь «пакет» ионного источника поджимается отдельной пружиной на каждой из траверс. Для быстрой смены катодный узел зафиксирован на камере ионизации всего двумя винтами, а его положение определяется установочными штифтами, позиционирующими керамическое основание катодного узла.

Источник ионов необходимо установить в расчетное положение ионно-оптической схемы. Этой цели служит базовый фланец источника ионов при установке в монтажное гнездо камеры. Глубина, на которую фланец заходит в гнездо, определяет величину входного плеча, а так же положение канала напуска пробы с точностью до $\pm 0,1$ мм. Источник ионов собирается на вакуумном фланце, опираясь на подпружиненные стойки, благодаря чему точная сборка источника ионов развязана от внешних механических воздействий. Электрическая разводка питающих потенциалов источника ионов с хрупких гермовводов выведена на механически независимый разъем, что позволяет значительно увеличить срок службы источника ионов (рис 3).

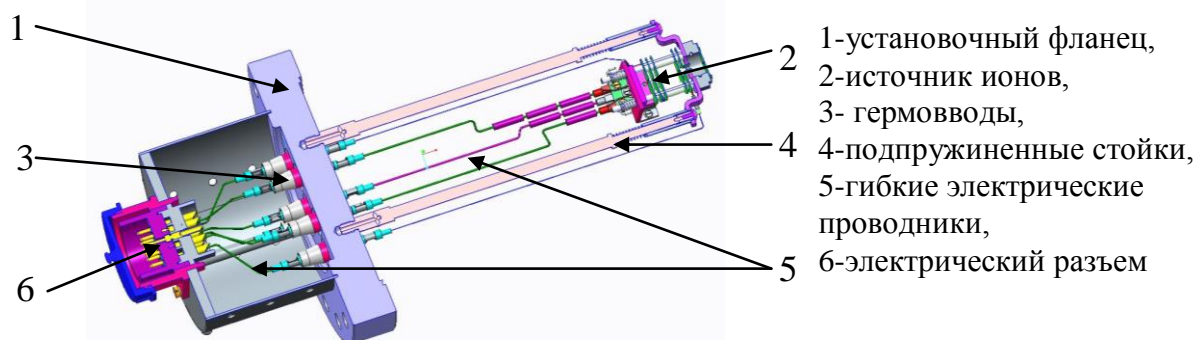


Рисунок 3 – Источник, собранный на установочном фланце.

ИОС масс-анализатора была рассчитана, опираясь на магнитную систему, в которой в качестве магнитодвижущих элементов используются магниты из сплава типа Nd-Fe-B. Геометрическая форма магнитного полюса (рис.1) была приведена к многоугольнику, что позволило разделить его на

составляющие призмы. Благодаря этому удалось обойти ряд технологических ограничений и упростить изготовление системы. Получился своеобразный «слоеный пирог», основанием которого является магнитопровод С-типа, его функции это обеспечение точности сборки и замыкание магнитного потока. Второй «слой пирога» - магнитный полюс собирается из призм, уже намагниченных до необходимой величины. Третий «слой» - прокладка из немагнитного материала толщиной 1 мм компенсирует неравномерности магнитного поля в местах стыков призм. Задача последнего «слоя» - наконечника магнитной системы «собрать и направить» магнитный поток (рис 4). По периметру наконечника выполнены подъемы основного металла, это позволяет уменьшить эффект краевого поля.

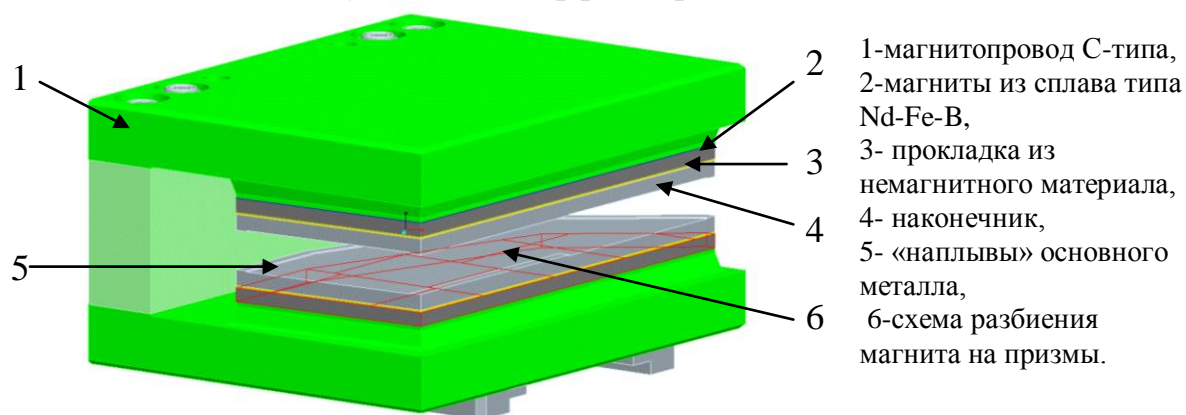


Рисунок 4. Диспергирующий магнит масс-анализатора.

Камера масс-анализатора выполнена из материала, не имеющего остаточной намагниченности, что содействует повышению однородности магнитного поля в зазоре масс-анализатора, а также уменьшению эффекта краевого поля. Помимо этого в камере масс-анализатора установлены: диафрагма, корректирующая эмиттанс пучка ионов, и диафрагма, коллимирующая выходной пучок в области легких масс. Вакуумная система камер прибора последовательно стыкуется к камере масс-анализатора, что обеспечивает формирование входных и выходных плеч ИОС.

При наладке прибора важно иметь возможность корректировать положение диспергирующего магнита, относительно остальных элементов прибора. Для этого предусмотрен механизм юстировки - подвижная опорная плита магнита, имеющая свободу вращения относительно точки, соответствующей на ИОС положению эквивалентной линзы.

Ионный ток исследуемой смеси регистрируют детекторы по типу коллекторов Фарадея - металлические коробки с графитовым дном. Электрически изолированные и вложенные по принципу матрешки в наружный короб, гарантирующий защиту от отраженного сигнала. Коллектора коллимируют влетающий пучок узкой входной щелью, при этом антидинаatronный электрод подавляет эффект вторичной эмиссии. Ширина сборки коллектора всего 3.5 мм, при этом входная щель 0,75 мм. Коллектор тяжелых масс аналогичной конструкции, но больших размеров – ширина сборки 15мм, а входная щель 12 мм. Центральный коллектор,

предназначенный для детектирования O_2 (32 а.е.м.) является настроечным, по нему регулируется ускоряющее напряжение источника ионов. Остальные коллектора имеют свои индивидуальные механизмы юстировки, посредством которых регулируется их положение относительно центрального (рис.5).

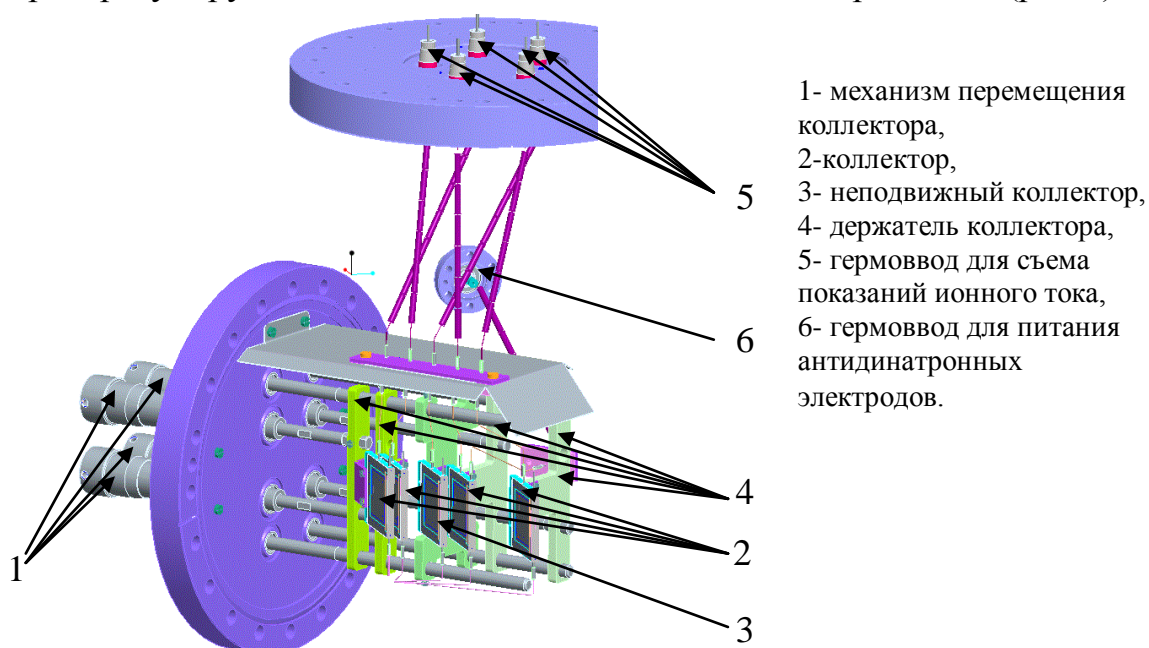


Рисунок 5. Механизмы юстировки положения коллекторов легких масс.

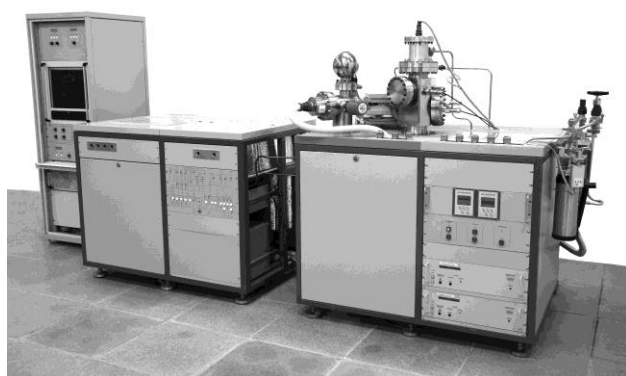
Особенности анализируемой смеси газов: химическая агрессивность и свойство оседать на рабочих поверхностях прибора. Для конденсации и удержания избыточных газов применена вымораживающая ловушка, расположенная в непосредственной близости к камере ионизации и каналу напуска пробы. Крайне важно, чтобы время, необходимое на замену источника, было минимальным. Для чего применена система шиберных клапанов, отсекающая объем камеры источника, и позволяющая поддерживать высокий вакуум в остальной части прибора. При этом прибор укомплектован двумя запасными источниками, постоянно находящимися в горячем резерве, в индивидуальном вакуумированном объёме. Эти решения позволяют сократить время выхода на рабочий режим всего прибора.

Пятая глава посвящена доработке масс-анализатора с учетом параметров реально изготовленного магнита, и коррекции выявленных недостатков прибора, изготовленного на основе разработанного комплекта конструкторской документации. Общий вид прибора представлен на рис. 6.

Включение масс-спектрометра непосредственно после его изготовления и сборки показало, что все основные узлы аналитической стойки прибора функционируют нормально, была продемонстрирована работоспособность как ионно-оптической схемы, так и всех аналитических систем масс-спектрометра, разработанных для решения поставленной задачи.

Однако форма ионного пика, разрешающая способность и другие ионно-оптические параметры, показали, что фокусировка ионного пучка не является оптимальной. Юстировка положения диспергирующего магнита подтвердила, что реальное положение линии фокусов не соответствует

расчетному положению. Поэтому первым этапом стала проверка пространственного распределения магнитного поля на траектории движения ионного пучка. Измерения показали, что однородность магнитного поля в зазоре магнита в области прохождения пучка ионов не хуже чем $3 \cdot 10^{-4}$, что более чем достаточно для обеспечения требуемой разрешающей способности $R_{10\%}=100$. Но при этом положение эффективных границ магнитного поля масс-анализатора отличаются от расчетных, поскольку спад краевого поля для данного магнита оказался более крутым, чем распределение рассеянного поля электромагнита с аналогичным межполюсным зазором, использованное при расчете ИОС. Учет реального краевого поля показал, что эффективный угол поворота ионов в масс-анализаторе на 1° меньше угла поворота, заложенного в первоначальный расчет. Для компенсации влияния краевого поля были уменьшены: входное и выходное плечи. Эти исправления ИОС масс-анализатора были заложены в комплект чертежей масс-спектрометра.



Слева направо:
электронная стойка,
стойка приготовления
калибровочных смесей,
аналитическая стойка.

Рисунок 6. Общий вид масс-спектрометра МТИ-350ГС.

Кроме очевидных изменений входного плеча, испытания прибора выявили необходимость доработки источника ионов. Коэффициент эффективности использования ионизирующего электронного пучка $K_{\text{Э}}$ первоначально составлял всего 60%. Осмотр источника показал, что отверстие для входа электронного пучка имеет меньшие размеры, чем контур пучка. Входное отверстие было расширено, значение $K_{\text{Э}}$ составило 75%. При напуске гексафторида урана в источник ионов интенсивность выходного сигнала уменьшалась со скоростью 3% в час. При этом внутренняя поверхность ионизационной камеры покрывалась темным налетом и наблюдалась также утечка по изоляторам между электродами ионно-оптической системы. С целью интенсификации удаления нейтральных молекул гексафторида урана из камеры ионизации закрытая конструкция ионизационной камеры была заменена на камеру ионизации открытого типа, а так же проведена корректировка ионно-оптической системы, заключающаяся в увеличении расстояния между линзами. Для уменьшения отравления поверхности катода гексафторидом урана диаметр отверстия в фокусирующем электроде был уменьшен, а сам катод был установлен таким образом, чтобы передний край катода находился на одном уровне с наружной поверхностью фокусирующего электрода. Корректировка ионной пушки

источника и перемещение коллекторов в приемнике легких масс на новую линию фокусов привели к улучшению формы всех пиков легких компонент масс-спектра и к увеличению разрешающей способности прибора на уровне 10% интенсивности пика до величины более 200.

Предварительные испытания показали, что пучки фрагментных ионов тяжелых масс продукта сильно расходятся к тому месту, где расположен коллектор тяжелой компоненты, а ионы наиболее интенсивного фрагментного UF_5^+ вообще не проходят на него. Увеличив ширину входного отверстия коллектора и вдвинув его в камеру анализатора, туда, где ионные пики еще слабо разошлись, удалось получить интенсивность ионного тока, соответствующую условиям ТЗ.

Сравнение полученных ионно-оптических параметров масс-спектрографа МТИ-350ГС с параметрами, определенными ТЗ, говорит о том, что проведенные доработки ИОС масс-анализатора и источника ионов позволили полностью устранить все замечания к прибору и достичь требуемых характеристик, а по ряду параметров превысить требования ТЗ.

В заключении просуммированы основные результаты проделанной работы, а именно:

Основной задачей проводимой разработки было найти оптимальное решение для ионно-оптической системы специализированного масс-спектрографа, позволяющего проводить количественный анализ химического состава газовой смеси агрессивных технологических газов, являющихся продуктом сублиматного производства гексафторида урана – единственного газообразного соединения урана, на использовании которого основан ядерно-топливный цикл в атомной энергетике, и, выполнив необходимые расчеты, разработать конструкцию аналитической части такого масс-спектрографа.

Решение этой аналитической задачи сублиматного производства масс-спектрометрическими методом актуально потому, что только масс-спектрометрический анализ позволяет в одном эксперименте непрерывно и в реальном времени измерять все значимые компоненты смеси агрессивных газов, выходящих из сублиматного процесса, а, значит, управлять этим процессом с помощью автоматической системы управления технологическим процессом (АСУТП), т.е. без вмешательства в него оператора. Высокий процент агрессивных газов в исследуемой смеси – до 90% фтора или кислорода, высокое содержание в смеси фтористого водорода, быстрое изменение количеств этих компонент смеси, а также постоянное присутствие весьма токсичного и активного продукта сублиматного производства – гексафторида урана, предъявляет особые требования не только к надежности информации, предоставляемой масс-спектрометром, но и не менее высокие требования к самому устройству, поскольку именно непосредственно с прибором и его аналитической системой взаимодействует оператор в процессе эксплуатации прибора. Коммерческих приборов для решения этой задачи нет, и страны, производящие гексафторид урана, такие масс-спектрометры разрабатывают сами и только для себя.

В процессе выполнения поставленной задачи было предложено аналитическое решение на основе масс-спектрографа с постоянным магнитом, что позволяет отказаться от сложного в изготовлении и управлении электромагнита и, тем самым, упростить конструкцию, уменьшить габариты и увеличить надежность масс-спектрометра. Был предложен ряд ионно-оптических и конструкторских решений, новых для масс-спектрометрии, и разработаны на новой основе все ключевые элементы масс-спектрографа: источник ионов, масс-анализатор и приемники ионов. Наиболее значимым является новый масс-анализатор, в котором, благодаря принципиально новому ионно-оптическому решению оказалось возможным реализовать спектрографический режим для всех измеряемых компонентов газовой смеси, несмотря на то, что самый легкий ее компонент (HF , $M=20$ Да) отличается по массе от ее самого тяжелого компонента (UF_6 , $M=352$ Да) почти в 18 раз! Также значимой для решаемой задачи явилась модернизация области ионизации источника ионов, благодаря которой время работы источника ионов без остановки масс-спектрометра для очистки было увеличено в 3 раза. Еще одним новым техническим решением было размещение запасных источников ионов в дополнительной вакуумной камере, сообщающейся с линией подачи рабочей смеси, благодаря чему поверхности электродов источника пассивировались смесью анализируемых газов, а, значит, при замене источника не требовалось время на установление стабильной работы масс-спектрометра: источник ионов сразу же включался в режим стабильных измерений.

Таким образом, комплекс расчетных и экспериментальных решений позволил создать аналитическое устройство для получения масс-спектрометрической информации, далее определяющей возможность автоматического управления всем технологическим процессом сублиматного производства UF_6 . На основе проведенной разработки изготовлены три масс-спектрографа МТИ-350ГС (газовый сублиматный), переданные на комбинат отрасли и успешно там работающие. Из проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Масс-спектрографический режим в решении задачи одновременной, в одном анализе, регистрации состава технологических газов в сублиматном производстве является существенно более эффективным по надежности, точности и простоте реализации, чем режим масс-спектрометрический.

2. Улучшение качества фокусировки электронов в источнике ионов, регистрируемое по коэффициенту эффективности $K_{\text{э}}$, приводит к увеличению стабильности работы масс-спектрометра при анализе любых термически нестабильных соединений.

3. Новый принцип статического масс-анализатора, совмещающий, за счет размещения коллекторов для тяжелой и легкой компонент с разных сторон от центральной траектории, режим их одновременной регистрации в масс-анализаторе малого размера и веса, может быть рекомендован для

решения аналогичных технологических задач, в частности, при анализе микропримесей легких элементов в матричных образцах редких земель.

4. При анализе агрессивных газов, активно пассивирующих поверхность электродов источника ионов, стабильность проводимого масс-анализа может быть существенно повышена выдерживанием источника в условиях, близких к рабочим условиям.

5. Высокая разрешающая способность, полученная на масс-спектрографе МТИ-350ГС, позволяет рекомендовать его для решения изотопных и химических задач при анализе легких газов в различных областях аналитической химии, биохимии, экологии и медицины.

Основное содержание диссертации представлено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Л.Н.Галль, В.Д.Саченко, А.Д.Андреев, В.А.Калашников, А.Б.Малеев, С.И.Швецов, Д.Н.Кузьмин. Специализированный масс-спектрометр МТИ-350ГС для технологического контроля сублиматного производства гексафторида урана. Часть 1. Ионно-оптическая система масс-спектрометра МТИ-350ГС. Научное приборостроение, 2011, том 21, №2, с.11-19.
2. Д.Н.Кузьмин, Ж.А.Савина, М.Н.Кузьмин, А.В.Сапрыгин, В.А.Калашников, А.Б.Малеев, Д.В.Новиков, С.И.Швецов, Л.Н.Галль, М.В.Сведенцов, А.Д.Андреев. Специализированный масс-спектрометр МТИ-350ГС для технологического контроля сублиматного производства гексафторида урана. Часть 2. Основные особенности конструкции МТИ-350ГС. Научное приборостроение, 2011, том 22, №3, с.35-41.
3. Г.И.Кириянов, А.С.Штань, Б.Г.Джаваев, В.А.Калашников, А.Б.Малеев, Д.В.Новиков, А.В.Сапрыгин, С.И.Швецов, Л.Н.Галль, В.Д.Саченко, В.А.Бородин, В.Г.Горбунов, Д.Н.Кузьмин, Ж.А.Савина, М.Н.Кузьмин. Новый специализированный масс-спектрометр МТИ-350ГС для обеспечения сублиматного производства гексафторида урана. // Масс-спектрометрия, 2012, том 9, №1, с.29-35.
4. Новый специализированный масс-спектрометр МТИ-350ГС для обеспечения сублиматного производства гексафторида урана:/ Г.И. Кириянов, А.С. Штань, Б.Г. Джаваев, В.А. Калашников, А.Б. Малеев, Д.В. Новиков, А.В. Сапрыгин, С.И. Швецов, Л.Н. Галль, В.Д. Саченко, В.А. Бородин, В.Г. Горбунов, Д.Н. Кузьмин, Ж.А. Савина, М.Н. Кузьмин // V Съезд ВМСО 5-9 сентября 2011 г., г. Москва / составитель Хрущева М.Л. – М: ВМСО, ПС-4 – ISBN 978-5-9901043-4-1

Патент РФ:

1. Патент на полезную модель "Масс-спектрометр и отклоняющая магнитная система" Регистрационный No. 113070. Действует с 25.08.2011 г. Д.Н. Кузьмин, правообладатель - ФГУП ЭЗАН.