

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Галль Лидия Николаевна

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2015**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1. Обзор литературы по разработке масс-спектрометров, ориентированных на решение задач изотопного анализа газов.	12
1.1 Области применения масс-спектрометрического изотопного анализа...	12
1.2 Приборная реализация изотопного масс-спектрометрического анализа	14
1.3 Постановка задачи.	27
Глава 2. Основные физические и ионно-оптические принципы разработки масс-спектрометра для анализа легких масс.	29
2.1 Общие принципы выбора масс-анализатора и источника ионов масс- спектрометра для изотопного анализа легких масс.....	29
2.2 Требования к базовому масс-спектрометру для анализа легких газов. Описание и анализ параметров прототипа МТИ-350 ГС - специализированного масс-спектрометра «Сибирь».	32
2.3 Разработка ионно-оптической схемы масс-анализатора базового масс- спектрометра для изотопно-химического анализа легких масс.	35
2.3.1 Анализ основных параметров газовых смесей, характеризующих технологический процесс получения гексафторида урана.	37
2.3.2 Сравнительный анализ ИОС масс-анализаторов масс-спектрометра «Сибирь» и масс-спектрографа МТИ-350ГС.	40
2.3.3 Анализ свойств ионно-оптической схемы масс-анализатора масс-спектрометра.....	47
Глава 3. Выбор и оптимизация ионно-оптической системы источника ионов масс-спектрометра.	51

3.1	Формулировка ионно-оптической задачи расчета ИОС источника ионов.	52
3.2	Обеспечение минимальной дискриминации по массе в пучке ионов, формируемом источником.	54
3.3	Общая постановка задачи выбора и оптимизации ИОС источника ионов.	57
3.4	Моделирование ионно-оптической системы источника ионов МТИ-350ГС.	58
Глава 4. Принципы конструирования специализированного масс-спектрометра для анализа легких масс.		70
4.1	Источник ионов.	70
4.2	Масс-Анализатор и вакуумно-транспортная система прибора.	80
4.3	Детекторы ионов.	92
Глава 5. Экспериментальное подтверждение работоспособности расчетных схем и конструкции масс-спектрографа мти-350гс.		100
5.1	Корректировка ионно-оптической схемы прибора по величине реального магнитного поля масс-анализатора.	102
5.2	Испытания и доработка источника ионов.	110
5.2.1	Эффективность использования ионизирующего электронного пучка КЭ.	111
5.2.2	Определение ресурса работы источника ионов (загрязнения ионизационной камеры продуктами распада UF_6) и установление периодичности его необходимых очисток.	112
5.2.3	Проверка оптимальности ионно-оптической системы источника ионов и ее корректировка.	114
5.3	Испытания и доработка приемников ионов.	117
5.3.1	Испытания и корректировка приемника ионов тяжелых масс.	117
5.3.2	Испытания и корректировка приемника ионов легких масс. ...	120

5.3.3 Сравнение основных параметров масс-спектрографа, определяемых его Техническим заданием, с экспериментально полученными параметрами.....	122
Заключение и выводы.....	126
Приложение 1.....	129
Литература.....	131

Введение

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 контроль, как технологических процессов получения и обогащения изотопов, так и конечных продуктов, в газовой и твердой фазах. Для проведения такого контроля служат специализированные изотопные масс-спектрометры, отвечающие комплексу 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 комплекса 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 легких масс, специализированного для решения задачи контроля и управления технологическим производством гексафторида урана в ядерно-топливном цикле.

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 коллекторных системы расположены с обеих сторон от входной оси ионно-оптической схемы.

– 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 четвертом 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 оригинальных глав, заключения, включает 137 страниц текста, 44 рисунка, 12 таблиц. Список литературы содержит 54 наименования.

Глава 1. Обзор литературы по разработке масс-спектрометров, ориентированных на решение задач изотопного анализа газов.

1.1 Области применения масс-спектрометрического изотопного анализа.

Масс-спектрометрический изотопный анализ – это количественное определение содержания изотопов вещества в исследуемом объекте методом изотопной масс-спектрометрии[1]. Мощный толчок развитию изотопной масс-спектрометрии во всем мире в конце 40-х годов дала активная разработка "ядерного проекта", приведшая к появлению вначале - атомной бомбы, а впоследствии - ядерной энергетики. Средства, вложенные в этот период в разработку изотопных технологий, дали возможность в достаточно короткие сроки, как в США, так и в СССР разработать новую высокоточную и высокочувствительную масс-спектрометрическую технику, на базе которой были развиты изотопные масс-спектрометрические методики для решения разнообразных задач в самых разных областях науки и техники. Но, поскольку потребности в изотопном анализе – это не только ядерные технологии, но и множественные задачи геологии, экологии, медицины, а также фундаментальные исследования в физике и химии [2] , во всех фирмах, занимавшихся разработками прецизионной масс-спектрометрической техники, создавались многочисленные модификации масс-спектрометров для изотопного анализа.

В настоящее время масс-спектрометрический изотопный анализ применяют:

– в геохронологии и космохронологии при установлении возраста пород и минералов;

- в геологии при установлении происхождения пород и условий рудообразования, изучении и оценке урановых месторождений;
- в геохимии и космохимии при изучении ядерных реакций и их продуктов в радиоактивных минералах, в породах Луны и в метеоритах;
- в фундаментальной химии при изучении кинетики и термодинамики изотопного обмена, механизмов химических реакций;
- в фундаментальной физике при определении физических констант: распространенности изотопов элементов, периодов полураспада, дефектов масс ядер и др.;
- в ядерной физике при контроле работы ядерных реакторов, при технологическом контроле процессов ядерно-топливного цикла;
- в ядерной диагностике при установлении степени выгорания ядерного горючего в ТВЭЛах;
- в медицинских исследованиях и диагностике;
- в фундаментальной биологии при исследовании процессов межклеточного обмена;
- в криминологии при исследовании происхождения органических материалов и продуктов.

Все изотопные задачи до последнего времени решались с использованием статических магнитных анализаторов и двух методов ионизации: для газовых проб – ионизации электронным ударом и для твердых проб – поверхностной термоионизацией. В последнее десятилетие, в связи с большими успехами в развитии метода ИСП (ионизации в индуктивно-связанной плазме) появляется все больше работ, посвященных изотопному анализу с использованием ИСП со статическим магнитным масс-анализатором с двойной фокусировкой (масс-спектрометр «Тритон» фирмы Thermo Finnigan). [4]

Несмотря на большое число изотопных задач, специализация изотопных приборов привела к разработке специализированных масс-

спектрометров трех типов: для задач геохронологии и космохронологии, для криминалистики и для ядерно-топливного цикла. Для остальных изотопных задач обычно используют приборы, относящиеся к первым трем группам, но, обладающие дополнительными аналитическими функциями, расширяющими их возможности.

1.2 Приборная реализация изотопного масс-спектрометрического анализа

Изотопная геохронология - направление в Науках о Земле, в задачи которого входит определение времени геологических событий методами, основанными на радиоактивном распаде нестабильных изотопов [1]. В результате каждого из распадов образуется радиогенный стабильный изотоп конечного элемента в цепочке распадов, количество которого в образце свидетельствует о том, сколько времени прошло с момента образования этого образца (породы). Поскольку масс-спектрометрия – метод относительных измерений, содержание радиогенных изотопов в образцах различных пород устанавливают по изотопному соотношению радиогенного изотопа к какому-нибудь стабильному изотопу того же элемента. На практике в геохронологии наиболее широко применяются при исследовании земных горных пород и минералов калий-аргоновый, уран-свинцовый, торий-свинцовый, рубидий-стронциевый, самарий-неодимовый и рений-осмиевый методы изотопной геохронологии, где распад материнских радиоактивных нуклеидов (^{232}Th , ^{238}U , ^{235}U , ^{190}Pt , ^{187}Re , ^{176}Lu , ^{147}Sm , ^{87}Rb , ^{40}K) приводит к изменению распространённости дочерних изотопов – радиогенных изотопов свинца, осмия, гафния, неодима, стронция, кальция, аргона. Иногда для геохронологических целей применяются более сложные в практическом применении методы: лютеций-гафниевый, лантан-цериевый, калий-кальциевый и тому подобные.[3] Изотопно-геохронологические

методы используются и при исследованиях различных внеземных объектов - метеоритов и лунных образцов, что тесно связывает изотопную геохронологию (геохимию) с космохронологией.

Для проведения изотопных геохронологических исследований современный рынок предлагает ряд приборов. Отличительной особенностью геохронологических анализов является крайне малые объемы газовых проб, выделяемые из образцов в процессе пробоподготовки. [3] В связи с этим в таких приборах при анализе газовых проб устройство пробоподготовки всегда размещается либо «on line» с масс-спектрометром, либо вообще в вакуумной камере источника ионов, в непосредственном контакте с ионизационной камерой источника ионов. При этом применяется прием, называемый «статическим режимом», при котором на момент анализа перекрывается откачка прибора, что повышает коэффициент использования пробы.

Одним из наиболее удачных масс-спектрометров для анализа газовых проб в геохронологии, специализированным для калий-аргонового метода, является статический масс-спектрометр Argus производства фирмы Thermo scientific (США) [3]. Ионно-оптическая схема прибора решена на основе источника ионов с ионизацией электронным ударом и статического секторного магнитного анализатора с формированием магнитного поля электромагнитом, т.е. с магнитной разверткой. Отличительной чертой прибора является крайне малый объем камеры масс-анализатора, что, безусловно, повышает чувствительность прибора. Источник с электронным ударом с хорошей фокусировкой пучка по вертикали и горизонтали в сочетании с системой регистрации из пяти неподвижных коллекторов – цилиндров Фарадея, установленных на линии фокусов для детектирования изотопов аргона: 36, 37, 38, 39 и 40 массы, позволяет работать в статическом вакуумном режиме и в режиме накопления заряда, что повышает точность и надежность проводимого анализа. При этом максимальная разрешающая способность на уровне 10% интенсивности пика составляет не менее 200, а

изотопическая чувствительность - не менее 5ppm. Точность определения изотопных отношений для аргона также не хуже 5 ppm. Программное обеспечение масс-спектрометра предназначено для управления процессом анализа не только в режиме спектрометра или спектрографа, но также и в смешанном режиме. Все это позволяет говорить об оптимальности прибора Argus для решения задачи изотопной геохронологии калий-аргоновым методом.

Не менее удачным масс-спектрометром для решения задач геохронологии является статический секторный масс-спектрометр HELIX MS производства фирмы Thermo scientific [3]. Ионно-оптическая схема прибора так же решена на основе источника ионов с электронным ударом и статического магнитного анализатора с электромагнитом. Этот прибор отличается более широким диапазоном масс: от 1 до 150 а.е.м, сравнительно большой разрешающей способностью - до 600 на уровне 10%, и высокой изотопической чувствительностью - 1 ppm по аргону. В нем также присутствуют пять коллекторов – цилиндров Фарадея, что позволяет детектировать одновременно до пяти элементов или изотопов. По своей конструкции масс-спектрометр HELIX предназначен для высокоточных измерений изотопного состава малых объемов благородных газов во всем диапазоне масс: от ^3He до ^{136}Xe , в том числе – в статическом режиме. Его использование дает большую свободу в выборе методики определения возраста в изотопной геохронологии.

Изотопный анализ в криминалистике, медицине, экологии обычно связан с анализом изотопов легких элементов, атомные массы которых лежат в интервале 1-90 а.е.м. [5] Для решения вышеперечисленных задач наиболее известной является серия приборов Delta фирмы Thermo scientific [6]. В основе серии лежит магнитный статический масс-спектрометр, основанный на секторном магнитном анализаторе с одинарной фокусировкой с управлением величиной магнитного поля, формируемого электромагнитом, и источником ионов с электронным ударом. Диапазон измеряемых массовых

чисел 1-96 а.е.м., в приборах серии можно установить до 10 коллекторов – цилиндров Фарадея. Это позволяет создавать различные конфигурации прибора под широкий спектр изотопных задач. Так, например, это позволяет в одном эксперименте измерять изотопные отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, определяющие возможность идентификации происхождения исследуемого объекта.

Приборы Delta удобны в работе. Кроме того, приборы снабжены набором прецизионных устройств для пробоподготовки, обеспечивающих получение представительных соединений без искажения исходного изотопного состава.

Отдельную группу масс-спектрометров составляют изотопные масс-спектрометры, ориентированные на задачи атомной промышленности. Изотопный (изотопно-химический) анализ для нужд ядерно-топливного цикла разделяется на две основные группы: анализ водородно-гелиевых смесей T-He (легкие массы с сильной радиоактивностью), легких продуктов сублиматного производства (агрессивные газы) и анализ тяжелых масс – урана и трансуранов, как в виде газообразных фторидов, так и в виде твердых солей и окислов.[7,8,9,10,11]

Из импортных приборов в первую очередь следует выделить приборы производства фирмы Finnigan. Наиболее известные приборы для анализа газообразных проб – масс-спектрометр MAT-281, а для твердых проб – масс-спектрометр MAT-262 [6].

Статический секторный масс-спектрометр MAT-281 предназначен для прецизионного измерения соотношения долей изотопов урана в газообразных пробах гексафторида урана. Проба ионизируется в объеме ионизационной камеры методом электронного удара, а последующее разделение ионов осуществляется статическим секторным магнитным анализатором, магнитное поле формируется электромагнитом. Детектирование ионов производится на четыре стационарных коллектора – цилиндра Фарадея. Диапазон массовых чисел, 10-360 а.е.м., а разрешающая

способность $R_{10\%} = 500$ на уровне 10% интенсивности пика. Изотопическая чувствительность не хуже 10 ppm. Таким образом, прибор позволяет проводить одновременный анализ четырех изотопов.

Статический секторный масс-спектрометр МАТ-262 предназначен для анализа твердых проб солей и окислов урана и трансуранов. Он основан на ионно-оптической схеме с однокаскадным магнитным анализатором со стигматической фокусировкой ионного пучка. Ионизация происходит методом поверхностной термоионизации, детектирование осуществляется коллекторами – цилиндрами Фарадея, количество которых определяется решаемой задачей и может достигать девяти. В приборе применяется источник с поверхностной ионизацией барабанного типа. В барабане собраны 13 блоков ионизации, при повороте барабана последовательно устанавливаемые на оси источника ионов. Применение барабана с блоками ионизации в источнике ионов позволяет существенно снизить влияние выбросов отдельных измерений и увеличить суммарную точность [3]. По периметру съемной карусельной конструкции барабана располагаются посадочные гнезда для крепления узлов ионизации с уже нанесенной пробой. По мере последовательного поворота барабана узел ионизации с очередной пробой с высокой точностью устанавливается на расчетное место в области ионизации, его контакты подсоединяются к контактам источника напряжения, температура ленты-ионизатора доводится до температуры ионизации, происходит ионизация пробы и регистрация масс-спектра. Таким образом выполняется набор статистического материала при сохранении максимально одинаковых условий ионизации. Диапазон массовых чисел масс-спектрометра МАТ-262 составляет 3-310 а.е.м, разрешающая способность 450 на уровне 10%.

Однако, поскольку этот прибор морально устарел, ему на смену разработан масс-спектрометр Triton [6]. От предшественника его отличает большее количество блоков ионизации в барабане - 21 вместо 13, изотопическая чувствительность масс-спектрометра Triton составляет 2 ppm,

а также улучшенные потребительские характеристики. Масс-спектрометр Triton предназначен для анализа изотопного состава веществ при осуществлении поиска месторождений урана, определения возраста руд, пород и минералов, контроля выгорания ядерного горючего в реакторах энергетических установок. В настоящее время масс-спектрометр Triton является лучшим серийным прибором для изотопного анализа твердых проб.

Изотопная масс-спектрометрия в России в 40-х годах также началась в период атомного проекта. Наиболее важным было знание об изотопах, так как основную ценность для задач атомной энергетики и вооружений имеет изотоп урана 235. Требовалось максимально точно определять массы изотопов, разделять их, обогащать. Для нужд атомного проекта на юге страны были созданы два института. Один – в границах г. Сухими, в дендропарке, в здании санатория ВЦИК. Другой институт размещался в здании санатория в поселке Гульрипш, находящемся на расстоянии 10-12 км от Сухуми. Основная тематика сводилась к способам получения ядерного взрывчатого вещества для атомной бомбы. Нужно было получить, возможно, более чистый изотоп урана-235. Работы по получению урана 235 сопровождались огромной исследовательской работой, для проведения которой требовалась соответствующая материальная база. Были изготовлены два статических магнитных масс-спектрографа конструкции Манфреда Арденне. Первый из них был с секторным магнитным анализатором с одинарной фокусировкой и углом поворота ионов 60° . Вторым масс-спектрограф – с двойной фокусировкой, предназначался для самого точного в мире измерения масс ядер атомов и изотопов всех известных элементов. Именно эти работы и стали основой последующих разработок изотопных масс-спектрометров в СССР. Прототип первого промышленного масс-спектрометра для изотопного анализа МС-1 в СССР был разработан в Сухумском Физико-техническом институте. Затем работы были продолжены в НИИ Минрадиопрома в поселке Фрязино под Москвой и в Ленинграде.[12]

В 1954 году Совет Министров СССР своим Постановлением от 25 декабря 1954 года в целях дальнейшего развития разработки и производства в СССР масс-спектрометров передал работы по дальнейшему развитию масс-спектрометрического приборостроения в Ленинград, в СКБ приборов газового анализа (с 1958 года - СКБ аналитического приборостроения Академии Наук СССР), где и были разработаны первые отечественные серийные масс-спектрометры для изотопного анализа [13]. Среди них наибольшую известность имел масс-спектрометр MB2302 для анализа изотопного состава водородно-гелиевых газовых смесей, содержащих мультиплеты масс, с высокой разрешающей способностью — 5000 на 50% высоты пиков с возможностью измерений в диапазоне масс от 1 до 200 а.е.м. Масс-спектрометр MB2302 был разработан для Научного центра атомной промышленности (впоследствии известного как Арзамас-16) и стал первым в мире магнитным спектрометром со столь высокой разрешающей способностью, достигнутой за счет применения неоднородного магнитного поля и удачной конструкции магнитного анализатора.

С развитием научного знания в области химии, теории атомного строения, геохронологии и т.п. наук видоизменялись и задачи, которые необходимо было решать с помощью масс-спектрометрических методов. Начался дрейф от задач теоретического и общего профиля в сторону узкоспециализированных задач, вплотную к чисто технологическим задачам. В палитре приборов изотопной масс-спектрометрии появилась серия статических секторных масс-спектрометров МИ1300 [14,15], ионно-оптическая схема которых построена на базе статического магнитного анализатора с одинарной фокусировкой с круглыми границами и формирования магнитного поля электромагнитом. Приборы этой серии, обладая общей унификацией узлов и блоков, имели четкую спецификацию, направленную на решение конкретной задачи: анализа газов или анализа твердых проб. Такой подход позволил решать более узкие задачи изотопного анализа вещества за счет упрощения и специализации масс-спектрометра.

Так статический секторный масс-спектрометр МИ1305 предназначен для изотопного анализа, как легких, так и тяжелых элементов в газовой фазе с помощью источника ионов с ионизацией электронным ударом [16]. Статический секторный масс-спектрометр МИ1306 предназначен для анализа твердых проб урана. МИ1306 обладал рекордной по тому времени чувствительностью по урану - 10^{-12} г. Входивший в его комплект счетчик ионов СИ-01 содержал впервые примененный в масс-спектрометрии вторичный электронный умножитель с открытым входом и обеспечивал измерение ионных токов в интервале $5 \times 10^{-11} - 2 \times 10^{-18}$ А. Разработанный для этого прибора трехленточный источник ионов с поверхностной ионизацией оказался таким удобным и высоко чувствительным, что использовался в серийных изотопных масс-спектрометрах более 30 лет, и до сих пор находит свое применение [17]. Не менее интересен и прибор МИ1320, разработанный для прецизионных измерений изотопного состава образцов в газовой и, особенно, - в твердой фазе для решения задач изотопного анализа в геологии, ядерной физике и других областях. Его конструктивными отличительными особенностями является шлюзовое устройство для ввода трехленточных блоков с пробой и дискретная развертка масс-спектров по магнитному полю с фиксированной настройкой не менее чем на 9 пиков масс-спектра. Следует отметить, что в единой серии масс-спектрометров, за счет общей унификации основных узлов появилась тенденция к использованию приборов, как в режиме спектрометра, так и спектрографа – когда использовалось несколько коллекторов-детекторов для одновременного детектирования ионных токов нескольких элементов, входящих в масс-спектр. Таким образом, за счет настройки прибора для решения конкретной задачи увеличивалась релевантность масс-анализа, уменьшалась сложность его проведения и в итоге повышалась его достоверность и надежность. В целом все приборы серии имеют диапазон измерений по массовым числам в интервале 2-900 а.е.м. и разрешающую способность 800 на уровне 10% [13].

С середины 60-х годов в Сумах по ТЗ комбината УЭХК был разработан новый изотопный секторный статический масс-спектрометр МИ1201 [18]. Этот прибор, являясь универсальным, предназначен для изотопного анализа газов и твердых веществ. Масс-спектрометр МИ1201 позволяет однолучевым методом проводить изотопный анализ большинства элементов периодической системы элементов, а двухлучевым методом - тех элементов, относительная разность массовых чисел изотопов которых составляет 0,36%-4%. На базе этого прибора были созданы также несколько его модификаций, для решения специальных задач. Так секторный статический масс-спектрометр МИ1201АГ предназначен для прецизионного измерения состава газообразных веществ, в том числе гексафторида урана. Аналитическая часть прибора аналогична МИ1201. Источник имеет устройство формирования газового потока анализируемой пробы, обеспечивающее малую изотопическую память прибора и удлиняющую сроки непрерывной работы прибора. Приемник ионов выполнен в двух вариантах: с четырьмя или двумя измерительными коллекторами; каждый вариант приемника имеет дополнительный коллектор для обеспечения автоподстройки на центр пика. Секторный статический масс-спектрометр МИ1201Т предназначен для определения изотопного состава Rb, Sr, Pb, U, Pu и других элементов методом термоионизационной масс-спектрометрии. Источник ионов снабжен устройством смены образцов барабанного типа на 11 узлов ионизации. Диапазон массовых чисел 1-600 а.е.м, разрешающая способность 1400 на уровне 10%.

Перестройка практически полностью разрушила разработку Российских масс-спектрометров всех направлений, включая приборы для изотопного анализа. Однако ядерно-топливный цикл не может функционировать без анализирующих и управляющих масс-спектрометров, что побудило ГК «Росатом» инициировать новую разработку отечественных изотопных масс-спектрометров серии МТИ-350. [19,20]

Основные задачи атомной отрасли, решаемые посредством применения масс-спектрометрического оборудования, это контроль технологических процессов и товарный контроль продукции. Главная характеристика продукции разделительного производства - это изотопный состав гексафторида урана, основного выпускаемого продукта. При этом точность определения изотопного состава должна быть предельно высокой. Для решения этой задачи необходимо масс-спектрометрическое оборудование высокого уровня, обладающее не только требуемыми аналитическими характеристиками, но и высокой надежностью и воспроизводимостью получаемых результатов. В переводе этих требований в требования к масс-спектрометру это означает их большой перечень ко всем элементам масс-спектрометра, как к основным – источнику ионов, масс-анализатору и детектору, так и к его системам, которые принято считать второстепенными, но каждая из которых играет, тем не менее, важную роль в обеспечении требований прецизионного изотопного анализа.

Масс-спектрометром, разработанным для решения этой задачи, был масс-спектрометр МТИ-350Г. Масс-спектрометр МТИ-350Г предназначен для проведения автоматического анализа содержания изотопов урана в газовой фазе и контроля изотопного состава гексафторида урана. Для ионизации пробы применяется метод электронного удара, регистрация осуществляется многоколлекторным приемником ионов с регулируемым положением коллекторов – цилиндров Фарадея. Диапазон значений массовых чисел 1-360 а.е.м, разрешающая способность 750 на уровне 10% пика. Область применения прибора – контроль технологических линий разделительного производства в промышленных и лабораторных условиях. Прибор может использоваться на входном контроле предприятий ядерно-топливного цикла.

Получение всей совокупности высоких параметров МТИ-350Г обеспечивалась конструкцией и свойствами его основных элементов.

Прежде всего, при анализе такого сложного продукта, как гексафторид урана, находящийся в газовой фазе без разложения в очень узком диапазоне температур, важнейшую роль играет источник ионов [21]. Ионно-оптические параметры и конструкция источника ионов должны не только обеспечить высокую чувствительность масс-анализа, но и длительный срок работы источника ионов без его очистки, а в случае очистки – простоту его разборки и последующей сборки с воспроизводимостью всех параметров его ионной оптики. Оба эти требования требуют организации напуска анализируемого вещества методом молекулярного пучка, исключая контакт легко разлагающегося продукта с электродами оптической системы источника ионов. Реализация такого источника в масс-спектрометре МТИ-350Г привела не только к существенному повышению коэффициента использования пробы, позволившему снизить число используемых стандартных образцов, но и к существенному увеличению его использования без остановки масс-спектрометра для проведения процедуры очистки.

Масс-анализатор для обеспечения требуемых высоких характеристик по разрешающей способности и высокому динамическому диапазону масс-анализа должен обеспечить одновременно высокий уровень фокусировки и 100% пропускание ионного пучка масс - анализатором. В серии МТИ-350 это достигается применением ионно-оптической системы, характеризующейся высокой дисперсией и скорректированными абберациями в горизонтальной и вертикальной плоскостях.

Система регистрации ионов масс-спектрометра МТИ-350Г включает четырехколлекторный приемник ионов, каждый коллектор которого имеет механизм точной настройки своего положения. Это позволяет регистрировать масс-спектр измеряемых изотопов урана без его развертки, т.е. в режиме масс-спектрографа, что играет важнейшую роль в повышении точности анализа [22,23].

Существенным фактором снижения точности изотопного анализа является эффект памяти прибора – явление, при котором на стенках прибора

оседает некоторое количество исследуемого вещества, которое при последующих исследованиях даёт «фон» искажающий результат измерений. В серии МТИ, кроме принятых ионно-оптических мер, коэффициент памяти был существенно снижен благодаря применению высококачественной обработки поверхностей рабочих камер, использования безмасленных устройств получения и поддержания высокого вакуума, а также молекулярному напуску пробы.

Секторный статический масс-спектрометр МТХ-350ГП предназначен для решения важной технологической задачи - анализа содержания примесей в гексафториде урана. Прибор так же создан на основе базовой аналитической части масс-спектрометра МТИ-350Г и при использовании унифицированных электронных блоков масс-спектрометров серии МТИ-350 [9]. Решаемая этим прибором задача является смешанной задачей изотопно-химического анализа в широком диапазоне масс. Источник ионов и масс-анализатор МТИ-350ГП полностью аналогичны узлам масс-спектрометра МТИ-350Г (заимствованы из него), а новыми являются система обогащения пробы и приемник ионов. Ионизация продукта, напускаемого в источник ионов методом молекулярного пучка, осуществляется электронным ударом, разделение ионов осуществляет статический секторный масс анализатор с полеобразующим электромагнитом, регистрация масс-спектра производится в режиме развертки магнитным полем на одноколлекторный приемник ионов. Поскольку в этом случае требования к точности снижены по сравнению с изотопным анализом, и не превышают десятых процента, щели источника и приемника уменьшены по сравнению с масс-спектрометром МТИ-350Г, что позволяет получить более высокую разрешающую способность – не менее 1000 на уровне 10% пика. Диапазон значений массовых чисел 1-450 а.е.м. Конструкция, вакуумная система и используемые материалы масс-спектрометра МТИ-350ГП обеспечивают анализ химически агрессивных веществ, что позволяет полностью решить задачу обеспечения контроля примесей в газообразном гексафториде урана.

Задачей ядерно-топливного цикла, не менее важной, чем анализ гексафторида урана - выходного продукта разделительного производства, является контроль изотопного состава урана (и плутония) в твердой фазе. Этот контроль относится как непосредственно к получению топлива, входящего в ТВЭЛы, так и к контролю процессов переработки уже отработанных ТВЭЛов. В серии МТИ-350 для решения этой задачи был разработан масс-спектрометр МТИ-350Г.

Секторный статический масс-спектрометр МТИ-350Г предназначен для измерения изотопного состава урана, плутония и смешанного топлива в твердой фазе [10]. Кроме того, прибор может использоваться при проведении измерений в геологии, металлургии и других отраслях, где необходим изотопный или химический анализ веществ в твердой фазе. Масс-анализатор этого масс-спектрометра идентичен тому, который был разработан для масс-спектрометра МТИ-350Г. Существенным отличием этого прибора от прибора для анализа газовых проб является источник ионов. Прежде всего, здесь использован классический метод прецизионного анализа твердых проб – метод поверхностной термоионизации, использование которого обеспечивает точность определения изотопных отношений для $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ не ниже 0,2%. Двухленточные блоки ионизации в количестве 11 штук размещены в поворотном устройстве – барабане, причем ионно-оптическая часть источника ионов аналогична источнику масс-спектрометра МТИ-350Г. Для увеличения точности анализа регистрация масс-спектра производится на стационарные неподвижные коллектора, для чего используется многоколлекторный приемник ионов с регулируемым положением коллекторов. Диапазон значений массовых чисел 1-360 а.е.м. Разрешающая способность 750 на уровне 10%. Масс-спектрометр выпускается в двух исполнениях - лабораторном варианте и трехзональном варианте. Первое исполнение предназначено для проведения изотопного анализа в лабораторных условиях. Зональная планировка решает задачи изотопного

анализа урана, плутония и смешанного топлива, а также иных высокоактивных проб.

Таким образом, в период до 2010 года в России разработкой комплекса масс-спектрометров МТИ-350 была решена проблема импортозамещения важнейшего участника системы аналитического контроля технологических процессов ядерно-топливного цикла. Из требуемого и запланированного состава масс-спектрометрического оборудования вне разработки оставался только масс-спектрометр для управления процессом сублиматного производства гексафторида урана. Именно разработка такого прибора, принципиально отличающегося от трех уже разработанных, явилась задачей, решение которой составляет предмет этой диссертации.

1.3 Постановка задачи.

Главной доминантой всех, разработанных ранее, масс-спектрометров МТИ-350, является их узкая специализация, направленность на проведение только одного типа анализа, что позволяет решать эти задачи оптимальным для них образом. Задача анализа смеси агрессивных газов сублиматного производства принципиально отличается от задач, решаемых приборами МТИ-350Г и МТИ-350ГП. Эта задача, прежде всего, требует проведения химического анализа в диапазоне масс 20-352 а.е.м, в то время как масс-спектрометр МТИ-350Г специализирован на прецизионную регистрацию (на неподвижные стационарные коллектора) только ионов в диапазоне масс 234-238 а.е.м., а масс-спектрометр МТИ-350ГП регистрирует весь масс-спектр агрессивных газов в требуемом диапазоне 20-352 а.е.м, но в режиме развертки, в то время как для решения задачи управления сублиматным производством требуются одновременные данные о количестве, как продукта, так и всех компонентов смеси легких газов, что может быть решено только их регистрацией на стационарные коллектора. Эта задача,

таким образом, распадается на две: задача регистрации масс-спектра смеси газов с большой разностью по массе при обеспечении минимальных количественных дискриминаций исходного состава смеси и задача одновременной регистрации масс-спектра легких газов в режиме их дисперсии по массе, достаточной для обеспечения разрешающей способности, с регистрацией продукта в режиме минимальной дисперсии его фрагментных ионов. Отсюда ясно, что для решения данной задачи требуются новые решения, как ионно-оптические, так и конструктивные, не совпадающие с уже использованными в предыдущих приборах. Кроме того, в случае удачного масс-спектрометрического решения проблемы анализа легких масс, такой прибор мог бы решать максимальное число разнопрофильных задач для изотопного анализа легких масс в более широком спектре применений.

В связи с этим задачей настоящей работы являлось построение аналитической части масс-спектрометрического прибора, позволяющего оптимально решить задачу прецизионного химического анализа компонент смеси агрессивных газов сублиматного производства в диапазоне масс 20-40 а.е.м. (легких газов) с одновременной регистрацией, и также на стационарный коллектор, всех ионных пиков, суммарная интенсивность которых прецизионно определяет интенсивность геусафторида урана – продукта, получению которого служит сублиматное производство.

Глава 2. Основные физические и ионно-оптические принципы разработки масс-спектрометра для анализа легких масс.

2.1 Общие принципы выбора масс-анализатора и источника ионов масс-спектрометра для изотопного анализа легких масс.

Основными аналитическими параметрами при изотопном масс-спектрометрическом анализе являются точность определения изотопных отношений и предел обнаружения (порог чувствительности), для характеристики которого в изотопной масс-спектрометрии применяют термин "изотопическая" чувствительность. В ряде применений изотопного масс-спектрометрического анализа требуемая точность определения изотопных отношений доходит до 0,001%, и для обеспечения такой точности требуется исключить все возможные причины нестабильности получения, анализа и регистрации ионов [24]. В некоторых изотопных задачах анализируемое вещество имеется в микроколичестве, а измеряемый изотоп является микропримесью или даже - микропримесью к основному изотопу. В этом случае особое значение приобретают методики анализа, в значительной степени определяющие выбор метода ионизации. Практически для изотопного анализа оказались пригодными только два метода ионизации: электронный удар - для газовых проб и поверхностная термоионизация - для твердых проб (окислов и солей элементов).

При ионизации газовых проб (газы и пары легколетучих жидкостей) электронным ударом обычно энергии ионизирующих электронов выбираются в диапазоне 70-100 эВ, что обеспечивает не только высокую эффективность, но и равную вероятность ионизации для всех изотопов элемента.[25] При поверхностной термоионизации твердых проб равная вероятность ионизации изотопов одного вещества обеспечивается самим

методом ионизации, а для увеличения эффективности ионизации выбирают материал ионизатора с возможно более высокими работой выхода и температурой плавления.[26]

Объектами масс-спектрометрического изотопного анализа обычно являются специально подготовленные пробы, представляющие собой по возможности очищенные от примесей газообразные, жидкие или твердые вещества. Основной особенностью изотопного анализа, выделяющей его среди всех направлений масс-спектрометрии (элементного анализа, молекулярного анализа и др.) является почти полная идентичность потенциалов ионизации изотопов одного элемента, возрастающая с увеличением номера элемента. В этом смысле из важнейших объектов масс-спектрометрического изотопного анализа наиболее отличаются друг от друга изотопы водорода, наиболее схожи между собой изотопы урана [27,28].

Изотопы одного элемента отличаются друг от друга на целочисленные массовые числа (один и более), предельные массы изотопов элементов периодической системы не превышают 300 Дальтонов, поэтому для их пространственного разделения и раздельной регистрации не требуется высокой разрешающей способности. Обычно вполне достаточно иметь разрешающую способность порядка 500. При этом, однако, следует помнить, что изотопы вещества могут отличаться друг от друга по распространенности (а соответствующие пики масс-спектра - по интенсивности) на несколько порядков величины, а, следовательно, указанная разрешающая способность должна сохраняться практически до основания пика [29].

Основными аналитическими параметрами, необходимыми и достаточными для решения абсолютного большинства задач масс-спектрометрического изотопного анализа, являются: абсолютная чувствительность на уровне фемтограмм измеряемого изотопа, изотопическая чувствительность (определяемая величиной фона интенсивного пика на массе, соседней с ним) на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ и точность

определения изотопных отношений или содержания изотопов в пробе 0,001% [1].

Очевидно, что возможность получения одновременно совокупности указанных параметров обеспечивается:

- ионно-оптической схемой масс-спектрометра, включающей источник ионов, масс-анализатор и многоколлекторный приемник. Как правило, в изотопных масс-спектрометрах применяются секторные статические магнитные масс-анализаторы, высокая стабильность и надежность работы которых наиболее полно отвечает требованиям изотопного анализа [30].

- физическими и химическими свойствами материалов вакуумного тракта, технологией изготовления камеры магнитного анализатора и элементов ионной оптики и коллектора ионов, производительностью и стабильностью работы вакуумных насосов.

- стабильностью систем питания всех элементов ионно-оптической системы (не хуже $1 \cdot 10^{-5}$).

- стабильностью и линейностью системы измерения ионных токов

- высоким уровнем программного обеспечения управления прибором и обработки масс-спектрометрической информации.

Именно в сочетании различных решений, относящихся к перечисленным выше требованиям к параметрам масс-спектрометра, создается прибор для решения требуемой специализированной задачи. Одновременное выполнение перечисленных требований налагает особые требования на конструкцию, материалы и технологию изготовления аналитической части масс-спектрометра, на элементную базу электронных систем и на математическое обеспечение, управляющее работой прибора в целом.

При разработке нового прецизионного масс-спектрометра для изотопных измерений легких газов, прежде всего, принималось во внимание его двойное назначение: основная задача – химический анализ смеси агрессивных газов в различных точках системы получения и очистки

гексафторида урана в технологическом процессе его сублиматного производства, и возможный круг близких задач, связанный с изотопным и химическим анализом соединений водорода, кислорода азота и углерода в задачах экологии и медицины, а также, возможно, изотопный анализ аргона в задачах геохронологии. Главная задача – задача получения первичной информации для управления технологическим процессом сублиматного производства, осложнена, как уже говорилось, необходимостью одновременно с легкими газами проводить прецизионное измерение тяжелой компоненты – гексафторида урана, и это было необходимо учесть как при выборе и расчете масс-анализатора, так и в конструкции аналитической части масс-спектрометра в целом [31,32]. Поскольку регистрация всех компонент измеряемой смеси в МТИ-350ГС производится на стационарные коллектора, прибор более правильно называть не масс-спектрометром, а масс-спектрографом. Масс-спектрограф МТИ-350ГС для задачи управления технологическим процессом сублиматного производства включает целый ряд дополнительных сложных вакуумных узлов и систем, и именно этот прибор, специализированный для анализа агрессивных газов, будет далее рассматриваться как базовый.

2.2 Требования к базовому масс-спектрометру для анализа легких газов. Описание и анализ параметров прототипа МТИ-350 ГС - специализированного масс-спектрометра «Сибирь».

Специализированный масс-спектрограф МТИ-350ГС является средством измерения состава смесей газовых технологических проб урана (гексафторид урана) и предназначен для обеспечения ядерно-топливного цикла России. Являясь четвертым прибором в комплексе специализированных масс-спектрометров серии МТИ-350, этот масс-спектрометр ориентирован на максимальное использование аналитического и

программного задела, полученного в ходе разработок предыдущих трех типов масс-спектрометров МТИ-350. Назначение данной разработки, определенное его техническим заданием – создание нового масс-спектрометра для анализа состава смесей газовых технологических проб урана, обладающего высокой степенью автоматизации и улучшенными аналитическими и эксплуатационными характеристиками. Масс-спектрометр должен встраиваться в линии АСУТП сублиматного производства. [33]

Прототипом масс-спектрографа МТИ-350ГС, демонстрирующим условия его работы как управляющего прибора в АСУТП сублиматного производства, является масс-спектрометр «Сибирь», разработанный в масс-спектрометрической лаборатории ЦЗЛ УЭХК в начале 70-х годов прошлого века под руководством выдающегося масс-спектрометриста, ученого и разработчика, профессора, д.т.н. Б.Я.Лепорского. Именно Б.Я.Лепорским, впервые в мировой практике, в результате разработки в 1962 году масс-спектрометра АМС-1, был реализован масс-спектрометрический контроль производства гексафторида урана. Удачная реализация прибора, продемонстрировавшего возможности и безусловные преимущества масс-спектрометрического метода контроля в технологии производства гексафторида урана, позволила в будущем на всех этапах заменить ранее применяемые, мало эффективные химические методы, на масс-спектрометрию. Была доказана:

- возможность анализа любых компонентов газовых смесей, содержащих гексафторид урана, фтор, кислород, фтористый водород и другие агрессивные газы;

- возможность одновременной выдачи результатов анализов отношений концентраций фтора и гексафторида урана, фтора и кислорода и т.п.;

- высокая скорость и чувствительность анализов;

- возможность использования масс-спектрометрических методов для непрерывного контроля и, следовательно, возможность введения на их основе автоматического управления процессом.

К моменту разработки масс-спектрометра АМС-1 ни в отечественной, ни в зарубежной научно-технической литературе не было каких-либо публикаций о приборах для автоматического измерения отношения концентраций фтора и гексафторида урана. Между тем, при решении этой проблемы имелись весьма существенные, чисто "масс-спектрометрические" трудности, преодоление которых потребовало весьма значительных по объему исследований.

Опыт эксплуатации автоматических масс-спектрометров АМС-1 (МХ-1210) по их прямому назначению показал эффективность и перспективность применения масс-спектрометров для контроля и управления производством гексафторида урана, особенно при получении его путем фторирования окислов урана. В связи с этим масс-спектрометрический метод контроля был запланирован для всей отрасли, и в 1970 году руководством отрасли было принято решение о разработке нового масс-спектрометра, обладающего более высокими параметрами по сравнению с АМС-1. В 1974г. была закончена разработка, а в 1975г. - изготовление двух регулирующих автоматических масс-спектрометров «Сибирь».

Масс-спектрометр «Сибирь» представляет собой специализированный, полностью автоматизированный прибор, предназначенный для одновременного измерения отношений концентраций фтора и гексафторида урана, фтора и кислорода в отходящих газах технологических реакторов при производстве гексафторида урана. Аналоговые сигналы, пропорциональные измеряемым отношениям концентраций, могли передаваться на приборы контроля и регулирования технологического процесса на расстояние до 100 метров. Масс-спектрометр мог быть подключен к двум реакторам, при этом контроль состава отходящих газов производился поочередно, по заданной программе.

Масс-анализатор масс-спектрометра - статический, с однородным магнитным полем, с одновременной регистрацией разделенных в пространстве ионов кислорода, фтора и суммы осколочных ионов

гексафторида урана, обеспечивающий одновременное измерение ионных токов кислорода, фтора и гексафторида урана на стационарные коллектора, размещенные в точках фокусировки соответствующих ионных пучков. Поскольку массовые числа указанных ионов сильно различаются по величине, для обеспечения условий одновременной фокусировки всех ионных пучков была предложена конфигурация магнитного поля масс-анализатора, оптимальным образом отвечающая решению поставленной задачи, и, несомненно, демонстрирующая собой высочайший уровень развития масс-спектрометрии в СССР того времени. Выбранные значения радиусов отклонений ионов R1-R3 в магнитном поле позволили получить достаточную разрешающую способность масс-спектрометра для регистрации двух легких масс – фтора и кислорода, при относительно широких щелях источника ионов.

Весь пакет ионно-оптических и масс-спектрометрических решений масс-спектрометра «Сибирь» позволил этому прибору более 30 лет успешно выполнять функции основного задающего прибора АСУТП сублиматного производства ядерно-топливного цикла. [34] Однако требования этого производства к масс-спектрометрической информации, требуемой для оптимального управления не только процессом производства, но и процессом очистки гексафторида урана, существенно возросли, что и определило необходимость разработки нового масс-спектрометрического устройства, призванного заменить масс-спектрометр «Сибирь», как когда-то «Сибирь» заменила АМС-1.

2.3 Разработка ионно-оптической схемы масс-анализатора базового масс-спектрометра для изотопно-химического анализа легких масс.

Несмотря на важность источника и детектора ионов в определении аналитических возможностей масс-спектрометра, требования к ним удобно

рассматривать после рассмотрения масс-анализатора, путей его выбора и оптимизации. Как уже говорилось, для обеспечения высокой точности измерения изотопных отношений секторный магнитный анализатор оказался предпочтительнее анализаторов других типов [30]. Он создает пространственное разделение пучков ионов различных масс, позволяя организовать их детектирование в режиме накопления на отдельные стационарные коллекторы, расположенные на линии фокусов. Для такого анализатора также легко получить высокую стабильность положения ионных пучков в пространстве, необходимую для высокоточного (прецизионного) анализа. Высокий уровень современной ионно-оптической теории расчета масс-анализаторов позволяет скомпенсировать основные aberrации анализатора и обеспечить, тем самым, близкую к прямоугольной форму масс-спектрометрического пика [35,36]. Требования к источнику ионов – обеспечить стабильный во времени ионный пучок при высоком коэффициенте использования пробы и минимальных дискриминациях по массе – будут рассмотрены далее, в главе, посвященной источнику ионов.

Как уже говорилось, особенностью масс-анализатора базового масс-спектрографа МТИ-350ГС является его специализация для химического анализа смеси агрессивных газов с разностью масс, более чем в 15 раз, в задаче сублиматного производства ядерно-топливного цикла. Это налагает дополнительные требования как на ионно-оптическую схему масс-анализатора: одновременно с легкими газами проводить прецизионное измерение тяжелой компоненты – гексафторида урана, так и на конструкцию вакуумной камеры масс-анализатора, т.к. анализируется смесь весьма агрессивных газов: фтора, кислорода, и фтористого водорода. Для определения количественных требований к разработке масс-анализатора рассмотрим далее требования, предъявляемые к масс-спектрометру МТИ-350ГС и сформулированные в техническом задании на прибор.

2.3.1 Анализ основных параметров газовых смесей, характеризующих технологический процесс получения гексафторида урана.

Основным требованием к параметрам разрабатываемого масс-спектрографа МТИ-350ГС является требование одновременной регистрации шести компонентов, в том числе - химически агрессивных и радиоактивных, а именно: продукта – гексафторида урана UF_6 (массы ионов 238 - 333) и пяти легких газов: фторида водорода (HF), примесных компонентов (N_2 , O_2 , Ar) и фтора (F_2) с массами, соответственно, 20, 28, 32, 38 и 40. [33]. Гексафторид урана UF_6 при ионизации электронным ударом дает широкий спектр осколочных ионов, зависящих, к тому же, от настройки источника ионов. Ориентировочное распределение интенсивностей осколочных ионов UF_6 дано в таблице 1.

Таблица 1. Ориентировочное распределение интенсивностей осколочных ионов гексафторида урана UF_6 .

Тип иона	Максимальная масса, а. е. м.	Минимальная масса, а. е. м.	Содержание, %
UF_5^+	333	333	50
UF_4^+	314	311	15
UF_3^+	295	292	12
UF_2^+	276	273	10
UF^+	257	254	8
U^+	238	234	4,5
UF_6^+	352	349	0,5

Таким образом, для увеличения надежности анализа желательно регистрировать продукт – гексафторид урана UF_6 сразу по максимальному числу компонентов его масс-спектра, поскольку регистрация всех компонентов масс-спектра UF_6 не только увеличит чувствительность в два раза по сравнению с регистрацией только иона UF_5^+ , но и сделает результат измерений менее чувствительным к режимам источника ионов. При этом следует особо отметить, что для регистрации продукта не только не нужно

изотопное разделение его фрагментов и высокая разрешающая способность, но наоборот, следует принять ионно-оптические меры для максимального уменьшения дисперсии по массе на этом участке масс-спектра.

В области легких масс масс-спектрограф МТИ-350ГС должен проводить измерения компонент смеси технологических газов, отобранных в различных рабочих точках системы очистки продукта. Ожидаемые концентрации измеряемых компонент смеси в различных точках пробоотбора приведены в таблице 2.

Таблица 2. 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

Как видно из приведенной таблицы, состав смеси не только существенно изменяется в зависимости от точки отбора, но и ожидаемая величина концентрации его компонентов в динамическом процессе получения и очистки изменяется на порядки. Именно эти процессы изменения концентрации продукта и газов, сопровождающих его производство и требуют непрерывного совместного их измерения в спектрографическом режиме.

Требования к точности единичного измерения, на первый взгляд, не велики: относительное стандартное отклонение единичного определения

состава смеси гексафторида урана не должно превышать 10% при трехкратном отклонении значений концентраций в контрольных точках пробоотбора от концентраций калибровочных газовых смесей (таблица 3).

Таблица 3. Относительное стандартное отклонение единичного определения содержания компонент смеси в гексафториде урана (при доверительной вероятности 0,95 по 20-ти измерениям).

Максимальное отношение содержания компонент смеси к концентрациям калибровочных газовых смесей	>10	от 7 до 10	от 4 до 7	4	3
Относительное стандартное отклонение (в % об.)	±18	±13	±9	±7	±4

Однако, учитывая, что при колебании состава измеряемой смеси компонента с низкой концентрацией в момент измерения может оказаться рядом с компонентой с высокой концентрацией на тот же момент, возможность выполнения этого требования определяется изотопической чувствительностью масс-спектрометра и также оказывается весьма трудно выполнимым при большом отклонении компонент измеряемой смеси от компонент смеси калибровочной.

Таким образом, из приведенных требований технического задания, вытекающих из процесса получения гексафторида урана, следует, что для проведения масс-спектрометрического анализа технологических газов сублиматного производства не требуется высокой разрешающей способности, но в тоже время важна высокая однородность поля, влияющая на форму пика ионного тока, т.е. на изотопическую чувствительность. Кроме того, для регистрации «легкой» компоненты спектра вполне достаточно одинарной фокусировки. Следует также отметить, что во всех возможных точках пробоотбора в анализируемых газовых смесях присутствуют в значимых концентрациях агрессивные вещества. В связи с этим в техническое задание

были введены пункты, гласящие, что прибор должен быть построен на основе ионно-оптической схемы с одинарной фокусировкой и обеспечивать одновременную регистрацию ионных токов с массовыми числами 20, 28, 32, 38, 40 и 238-333 а.е.м. При этом в качестве анализатора принят статический магнитный масс-анализатор обеспечивающий разрешающую способность масс-спектрометра, измеренную на уровне 10% интенсивности пиков масс-спектра пяти технологических компонентов смеси (фторида водорода и фтора, а также примесных компонентов: азота, кислорода и аргона) с вычетом ширины плоской части вершины пиков, и должна быть не менее 100. Верхнее значение диапазона массовых чисел, отвечающее регистрации осколочного спектра гексафторида урана, должно быть не менее 350.

Эти требования легли в основу расчетов и проектирования конструкции элементов аналитической части масс-спектрографа МТИ-350ГС: источника ионов, масс-анализатора, вакуумной системы и многоколлекторного приемника ионов.

2.3.2 Сравнительный анализ ИОС масс-анализаторов масс-спектрометра «Сибирь» и масс-спектрографа МТИ-350ГС.

Как следует из постановки задачи создания специализированного масс-спектрографа МТИ-350ГС, он должен обеспечивать одновременную фокусировку на стационарные коллектора шести веществ, а не трех, как это было масс-спектрометре «Сибирь». При этом выполнение требования фокусировки шести элементов на масс-спектрометре «Сибирь» принципиально невозможно.

В масс-спектрометре «Сибирь» требование одновременной регистрации группы легких масс (а.е.м. 32 и 38) и продукта (группа ионных пучков в диапазоне 292-333) было решено созданием оригинального масс-анализатора, состоящего как бы из двух совмещенных секторных магнитных

анализаторов двух радиусов: для малых масс и для гексафторида урана.
(Рис 1).

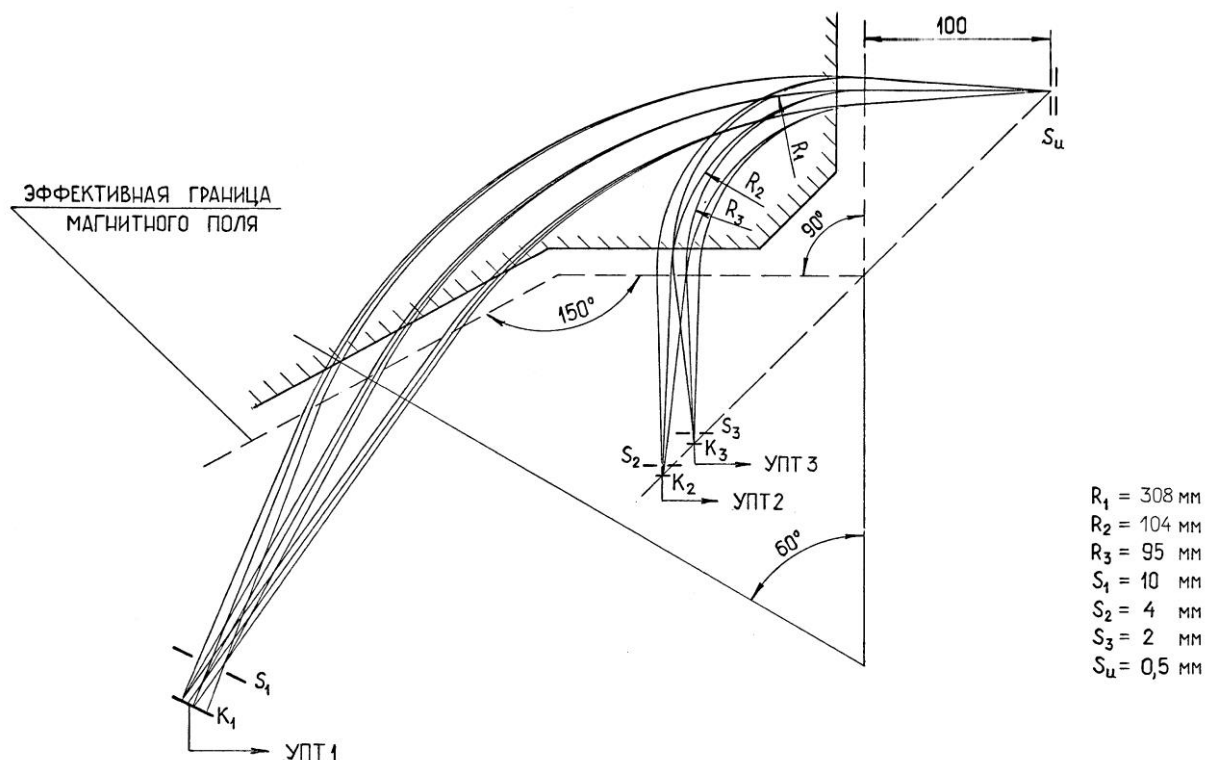


Рисунок 1. Схема масс-анализатора «Сибирь». S_u - выходная щель источника ионов; K_2 - K_3 - коллектора приемника легких масс, K_1 - коллектор приемника тяжелой компоненты. Пунктиром показана эффективная граница магнитного поля масс-анализатора

Первый из анализаторов представляет собой симметричный 90° магнитный анализатор с радиусом центральной траектории 100 мм, ортогональным входом и выходом ионного пучка. В плоскости фокусировки расположены два коллектора, обеспечивающие регистрацию ионного пучка $M=32$ и суммы ионных пучков $M= 38+40$. Регистрация пучков 38 и 40 масс на один коллектор - вынужденная мера, поскольку из-за влияния магнитного поля второй части масс-анализатора оказалось невозможным обеспечить разделение этих масс. Краевое поле второй (протяженной) части магнитного масс-анализатора «доворачивает» ионы аргона, направляя их в коллекторную щель S_2 . Вторая часть магнитного анализатора – по сути, второй магнитный анализатор, конструктивно совмещенный с первым, является асимметричным

секторным анализатором с ортогональным входом и косым выходом ионного пучка, вызывающим уменьшенную дисперсию по массе в плоскости фокусировки по углу. Такой масс-анализатор позволяет решить задачу контроля продукта и собрать на один коллектор не менее 75% ионного тока продукта (ионные пучки UF_5^+ - UF_3^+). Одновременно выходная граница второго магнитного анализатора создает существенную вертикальную фокусировку ионных пучков на коллектор, увеличивая чувствительность масс-спектрометра. Остальные ионно-оптические характеристики второго масс-анализатора «Сибирь» достаточно проблематичны: очень велики абберационные коэффициенты, мал наклон линии фокусов и т.д. Тем не менее, оригинальное решение масс-анализатора «Сибирь», является решением, вполне отвечающим требованиям поставленной при создании этого масс-спектрометра задачи, и, безусловно, делает честь создателям масс-спектрометра «Сибирь». Как ни странно, но реализация этого ионно-оптического решения для масс-спектрометра «Сибирь» по-видимому, стала возможной только потому, что в конце 60-х – начале 70-х годов практически отсутствовала трехмерная ионно-оптическая теория масс-анализаторов. Оптические свойства краевых полей учитывались просто введением эффективной границы (как это следует из рис.1), и анализатор рассчитывался только в средней плоскости. Если бы тогда был выполнен трехмерный расчет этого анализатора с учетом влияния его краевых полей, анализатор, возможно, был бы забракован просто из-за низких значений его расчетных характеристик. И, тем не менее, именно этот пример – удачная реализация масс-спектрометра «Сибирь» - показывает, что для специализированного масс-спектрометра наиболее важны не оптические характеристики в сравнении с придуманными прототипами, а оптимальное решение поставленной задачи.

Сейчас, когда ионно-оптическая теория магнитных масс-анализаторов хорошо разработана, можно провести анализ ионно-оптической схемы масс-анализатора «Сибирь». Входная граница обеспечивает нормальный вход, как

для «маленького», так и для «большого» анализатора. Выходная граница магнита «большого» анализатора наклонена к центральной оси под углом 30 град ($\varepsilon_2 = -60$ град.), так что ее продолжение в сторону входа частиц проходит точно через точку входа частиц в магнит (под границами поля понимаются их «эффективные» аналоги, соответствующие полному углу поворота 60 градусов). Выходное плечо 203мм. Особенность такой геометрии, впервые введенной в рассмотрение Маттаухом, в том, что угол поворота в ней не зависит от радиуса осевой траектории, так что оптические оси, соответствующие пространственно разделенным в поле мономассовым пучкам, выходят из поля параллельными. Основным недостатком этого изящного по простоте и компактности решения является наклон линии фокусов близкий к оптической оси (17 град.). Однако в применении используемого варианта анализатора это не является дефектом, поскольку стоит лишь задача вывода ожидаемой группы фрагментных ионов тяжелого продукта $M_{\max} = 352$ а.е.м. в единую приемную щель.

Из всего сказанного очевидно, что основными конструктивным недостатком весьма удачного ионно-оптического решения масс-анализатора «Сибирь» был громоздкий полеобразующий магнит, имеющий огромную площадь полюсного наконечника, предназначенную для транспортировки тяжелой компоненты исследуемой смеси (суммы осколочных ионов гексафторида урана). Ионно-оптическим недостатком выбранной схемы была низкая разрешающая способность в области легких масс, не позволяющая отдельно регистрировать пики аргона и фтора.

Сформулированное техническое задание не налагает никаких параметров по разделению пиков продукта – гексафторида урана и лишь оговаривает необходимость их эффективного отделения от смеси легких газов. Требования к разрешающей способности сформулированы как раз для легкого края масс-спектра. Что дало возможность выдвинуть оригинальное решение для масс-анализатора, позволившее обойти недостатки масс-анализатора масс-спектрометра «Сибирь».

Это решение выглядит следующим образом [37]. Основная задача масс-анализатора - это обеспечение разделения и регистрации ионов легких масс: фторида водорода HF, азота N₂, кислорода O₂, аргона Ar и фтора F₂, с массами, соответственно, 20, 28, 32, 38 и 40. Именно для регистрации этих элементов на отдельные стационарные коллектора 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. В масс-спектрометре «Сибирь» продукт проводился через магнитное поле второго масс-анализатора, фокусировался и проходил регистрацию на специальный коллектор. В противовес этому в масс-спектрографе МТИ-350ГС ионы продукта проходят через небольшой отрезок магнитного поля, достаточный для того, чтобы отделить продукт от регистрируемой части легких масс, но создающий для ионов продукта минимальную дисперсию по массе. Благодаря такому ионно-оптическому решению: все ионные пучки продукта (UF₆ - U) выводятся из магнитного поля с минимальной дисперсией по массе при отклонении от направления первого плеча на угол порядка 15⁰, и регистрируются на единый коллектор (как и в масс-спектрометре «Сибирь»), однако для реализации этой возможности используется фактор прохождения ионного пучка через минимальное по протяженности магнитное поле. Создаваемое в нем отклонение достаточно для того, чтобы отделить ионный пучок продукта от потока нейтральной компоненты, выходящей из источника ионов. Для улучшения стабильности регистрации может быть задействована электростатическая линза, расположенная вблизи коллектора и электрически и механически соединенная с антидинаatronным электродом.

Ионно-оптическая схема масс-анализатора масс-спектрографа МТИ-350ГС представлена на рис.2. За основной радиус r_0 (параметр нормировки) принят радиус поворота ионов для массы $M = 32$.

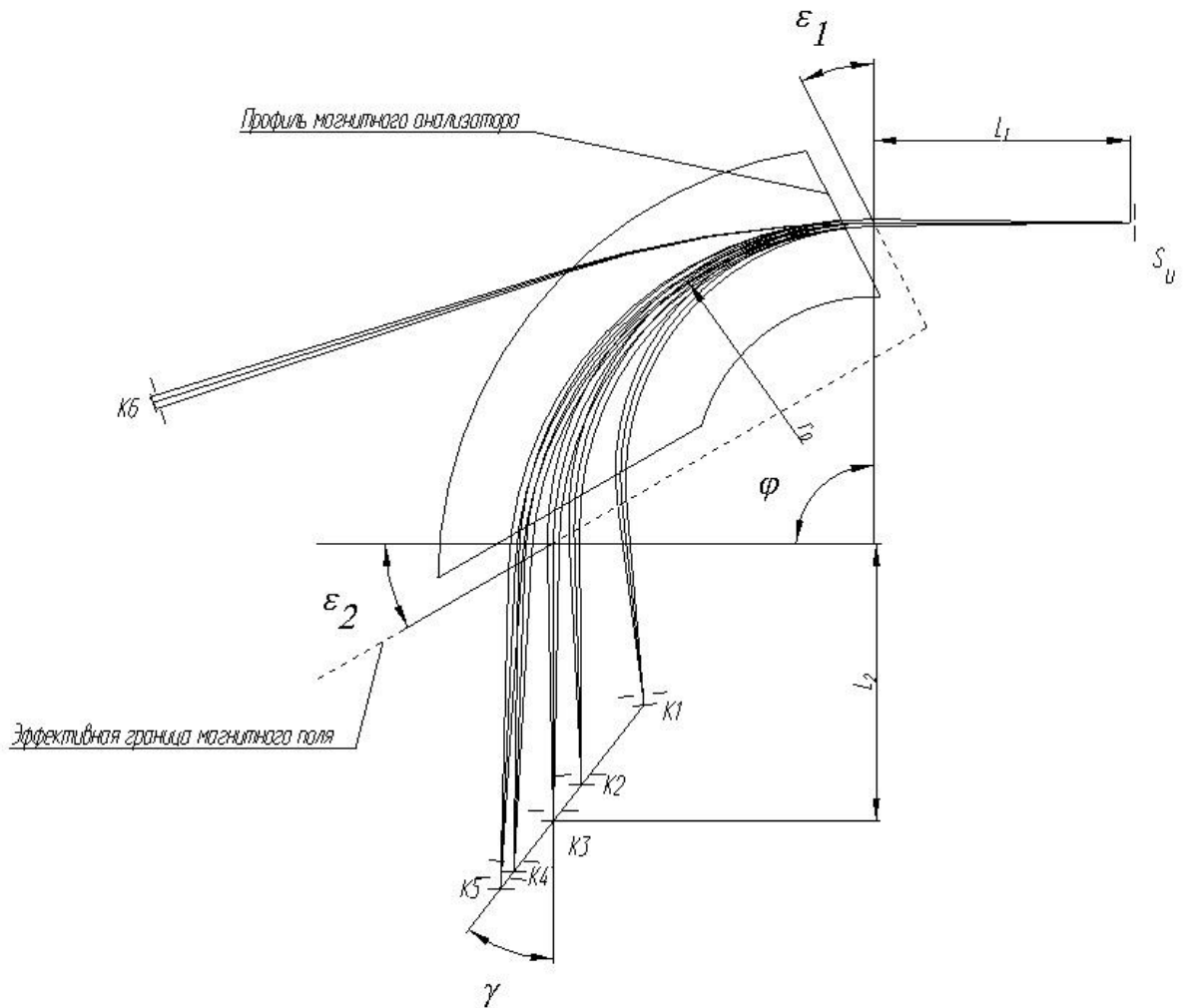


Рисунок 2. Ионно-оптическая схема масс-анализатора МТИ-350ГС

Основные ионно-оптические параметры этой схемы:

$r_0 = 125$ 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.

Ионно-оптические характеристики двух рассмотренных выше решений: «Сибирь» и МТИ-350ГС удобно сравнивать по таблице 4.

Обозначения в таблице: α и β – полууглы горизонтальной и вертикальной расходимости входящего ионного пучка, соответственно, b – полувысота ионной щели в единицах r_0 . Величины вертикального эмиттанса ионного пучка, входящего в масс-анализатор, формируются вертикальными диафрагмами. Высота входной диафрагмы – 8 мм, выходной диафрагмы – 7.2 мм. Значения абберрационных коэффициентов 3-го порядка $X/\alpha\alpha\alpha$ и $X/\alpha\beta\beta$ также приведены в таблице, поскольку в МТИ-350ГС сферическая абберрация 2-го порядка полностью скорректирована и для корректной оценки разрешающей способности в этом случае необходимо знание указанных коэффициентов (как видно из таблицы, они достаточно малы, чтобы оказывать заметное влияние на разрешающую способность).

Таблица 4. Ионно-оптические характеристики масс-анализатора «Сибирь» и масс-анализатора МТИ-350ГС

Ионно-оптический коэффициент	Масс-анализатор		
	«Сибирь»($r=95$)	«Сибирь»($r=308$)	МТИ-350ГС
X/x (оптич. увеличение в X плоскости)	-0.95	-0.64	-0.618
U/β (угловой коэф. в вертикальной плоскости, мм)	+339.5	+1107.0	+413.9
U/u (оптич. увеличение в вертикальной плоскости)	+1.00	+2.14	0.000
X/m (дисперсия по массам, мм)	92.6	77.0	84.9
$X/\alpha\alpha$ (сферическая абберрация 2-го порядка, мм)	-97.757	+811.2	0.000
$X/\alpha\alpha\alpha$ (сферическая абберрация 3-го порядка, мм)	-150.13	-1996.1	-405.6
$X/\beta\beta$ (аксиальная абберрация 2-го порядка, мм)	-469.5	+578.9	-275.2
$X/\alpha\beta\beta$ (аксиальная абберрация 3-го порядка, мм)	-104.9	-15151.	-545.9
Угол наклона линии фокусов, град	33.9	16.8	33.8

Положение разрешающих (выходных) ионных щелей, показанное на рис.2 и расположенных на линии фокусов, для масс-анализатора масс-спектрографа МТИ-350ГС рассчитано для модели краевого поля, известного и представленного в аналитической форме для электромагнита.

При разработке ионно-оптической схемы масс-спектрографа МТИ-350ГС во внимание были приняты все установочные положения ТЗ, а также то, что для решения поставленной специализированной задачи прототипом является только масс-спектрометр «Сибирь», и ни в коей мере не являются прототипами ни масс-спектрометр МТИ-350Г, ни масс-спектрометры серии МИ1201. Как и в масс-спектрометре «Сибирь», в масс-спектрографе МТИ-350ГС магнитное поле масс-анализатора формируется постоянным магнитом.

2.3.3 Анализ свойств ионно-оптической схемы масс-анализатора масс-спектрометра.

Проводя подбор параметров и рассчитывая диспергирующие и фокусирующие свойства ионно-оптической схемы масс-анализатора, необходимо решить ряд важных ионно-оптических и приборно-технологических задач:

1. Дисперсия масс-анализатора – это параметр, определяющий расстояние между центрами тяжести пиков различных масс на линии фокусов ионных пучков (фокусировка по углу расходимости ионного пучка). В рассматриваемой задаче для дисперсии формулируется два противоположных требования. Первое из этих требований относится к области легких масс и заключается в том, чтобы диспергирующий масс-анализатор обеспечивал дисперсию, достаточную для того, чтобы можно было регистрировать на два изолированных друг от друга, независимых

стандартных коллектора типа цилиндра Фарадея, ионы двух, наиболее близко расположенных элементов изучаемой смеси: аргона (Ar) с массой 40 Да и фтора (F_2) с массой 38. Однако эта дисперсия не должна быть слишком большой (второе требование), поскольку должна быть также обеспечена одновременная регистрация всех пяти детектируемых компонент газовой смеси, крайние из которых отличаются друг от друга по массе в 2 раза (на 100%). При большой дисперсии и с учетом того, что угол наклона линии фокусов составляет $33,8^\circ$, это приводит к существенному увеличению размеров приемника ионов, что нежелательно. Эти требования проиллюстрированы рисунком 3.

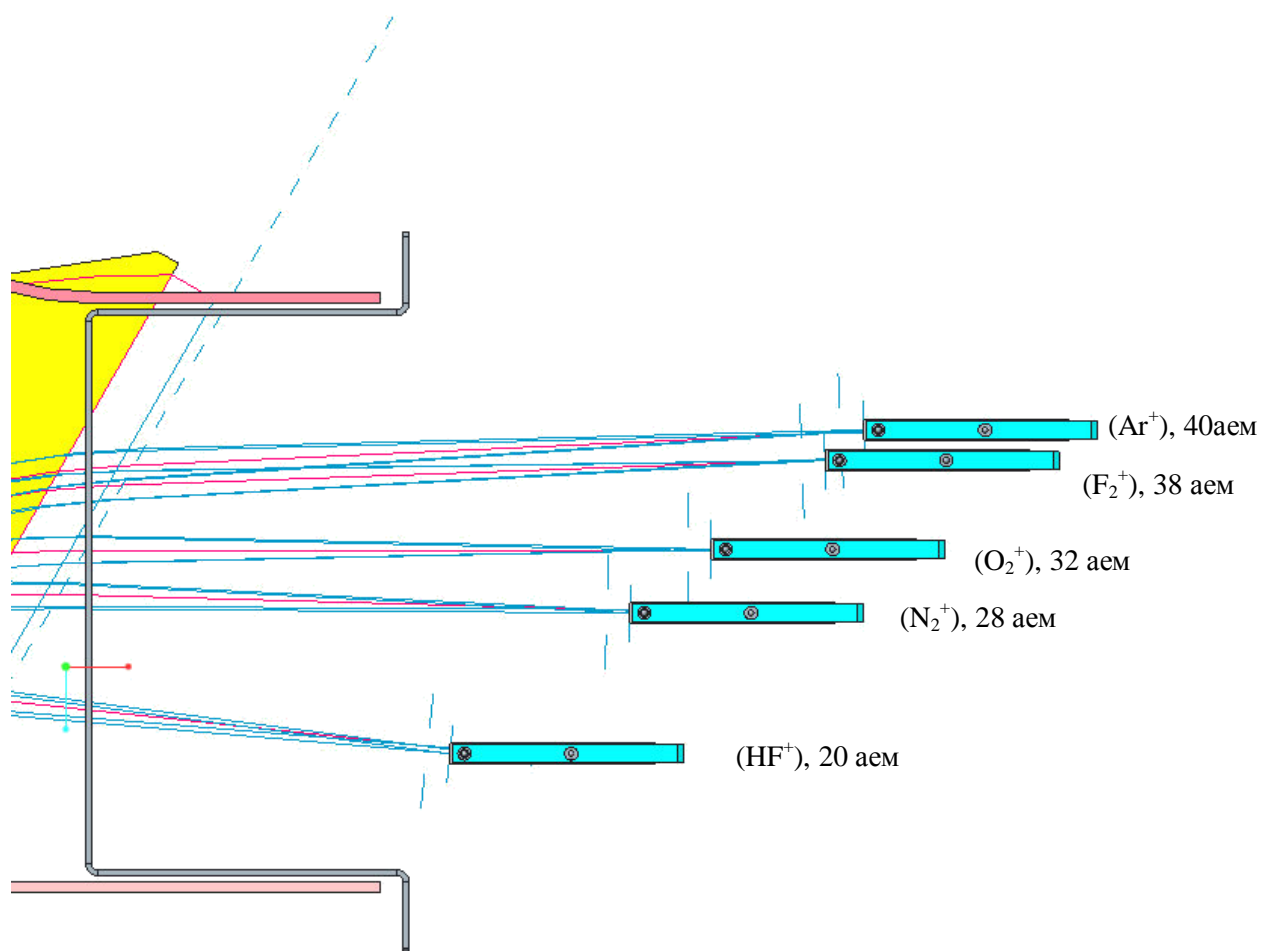


Рисунок 3. Дисперсия определяется тем минимальным расстоянием, которое позволяет разместить коллектора для Ar и F_2 .

Чтобы удовлетворить этим требованиям, дисперсия масс-анализатора по массе была искусственно занижена до величины 0,85 мм на% изменения массы, что позволяет компактно расположить ионные коллектора. При этом дисперсия достаточна для размещения рядом двух коллекторов для одновременной регистрации ионных пучков аргона и фтора.

Чтобы обеспечить требуемую разрешающую способность при выборе фокусирующих свойств первого и второго порядка в плоскости фокусировки (горизонтальной плоскости) ионно-оптическая схема масс-анализатора выбрана с уменьшением изображения ($M_r = 0,84$). Это позволяет использовать более широкую выходную щель источника ионов. Одновременно, заниженная дисперсия масс-анализатора позволяет уменьшить влияние разброса ионов по энергии ионов, поскольку для магнитного анализатора дисперсия по массе и дисперсия по энергии равны, и уменьшение дисперсии по энергии есть уменьшение хроматической aberrации. Соответственно, основной aberrацией масс-анализатора становится сферическая aberrация.

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. Aberrация третьего порядка при этом, несмотря на достаточно большой коэффициент, не превышает нескольких сотых от величины хроматической aberrации. Ионно-оптические характеристики масс-анализатора приведены в таблице 5.

Таблица 5. Ионно-оптические характеристики масс-анализатора масс-спектрометра МТИ-350 ГС.

Параметр	Значение
X/x (оптич. увеличение в X плоскости)	-0.618
У/β (угловой коэф. в вертикальной плоскости, мм)	+413.9
У/у (оптич. увеличение в вертикальной плоскости)	0.000
X/m (дисперсия по массам, мм)	84.9
X/αα (сферическая aberrация 2-го порядка, мм)	0.000
X/ααα (сферическая aberrация 3-го порядка, мм)	-405.6
X/ββ (аксиальная aberrация 2-го порядка, мм)	-275.2
X/αββ (аксиальная aberrация 3-го порядка, мм)	-545.9
Угол наклона линии фокусов, град	33.8

Для обеспечения достаточного пропускания масс-анализатора, а, следовательно, и чувствительности масс-спектрометра в целом, необходимо реализовать ионно-оптические решения, обеспечивающие транспортировку пучка в вертикальной плоскости. Наклон входной границы магнитного поля $\varepsilon_1 = -27^0$ (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 $\varepsilon_2 = +30^0$ основного магнитного анализатора, существенный для легких масс, уменьшает вертикальные aberrации изображения, улучшает форму пика и, соответственно, обеспечивает надежное попадание ионного пучка в щель коллектора ионов. Естественно, одновременно улучшается и разрешающая способность, определяемая масс-анализатором.

Таким образом, выбор параметров и оптимизация свойств магнитного секторного поля позволило предложить оптимальную ионно-оптическую схему для построения магнитного масс-анализатора, решающего комплекс задач одновременной регистрации тяжелого продукта и спектра легких масс, поставленных в ТЗ на разработку масс-спектрографа МТИ-350ГС.

Глава 3. Выбор и оптимизация ионно-оптической системы источника ионов масс-спектрометра.

Вклад источника ионов при изотопном масс-спектрометрическом анализе в обеспечение аналитических параметров анализа необычайно высок, в том числе и потому, что функция масс-анализатора относительно проста. На первый взгляд от источника ионов требуется выполнить немного – сформировать стабильный ионный пучок при высоком коэффициенте использования пробы (КИП,е). Однако это простая на первый взгляд задача при её технической реализации превращается в ряд противоречащих друг другу требований, удовлетворить которым необычайно сложно. Для источника ионов с электронным ударом в эти требования входит ряд очевидных физических и ионно-оптических факторов: интенсивность и стабильность пучка ионизирующих электронов при невысокой их энергии (порядка 70 эВ), форма и величина магнитного поля, стабилизирующего положение электронного пучка в пространстве, величины, градиенты и пространственная форма электрических полей, отбирающих ионы из области ионизации и формирующих ионный пучок [38]. Имеется еще ряд не столь очевидных факторов, но именно они определяют конструктивное исполнение источника ионов. К этим факторам относится требование хорошей прокачки области ионизации с целью освобождения ее от легко разлагающегося гексафторида урана (в масс-спектрометре МТИ-350Г вместо этого использовалось намерзание продукта на специальный «палец», охлаждаемый жидким азотом и введенный в ионизационную камеру), выполнение стабильного температурного режима в области ионизации, требования устойчивости к агрессивным газам для материала катода, материалам ионизационной камеры и электродов ионно-оптической системы, требования простоты сборки-разборки источника и замены катода и т.д. И если при выбранном методе ионизации – ионизации электронным ударом, физические

принципы получения ионов достаточно хорошо исследованы и описаны, то электронно-оптические моменты отбора и фокусировки ионов продолжают оставаться предметом непосредственных расчетов, ибо они ведутся не вообще, а именно для той конструкции источника, которая реализуется в данном масс-спектрометре [39]. Если источник ионов далее предназначен для разделения в статическом магнитном масс-анализаторе, формируемый им ионный пучок заведомо должен быть астигматичным, т.е. иметь различные параметры в вертикальном и горизонтальном направлениях [40].

3.1 Формулировка ионно-оптической задачи расчета ИОС источника ионов.

Как известно, ионный пучок в пространстве характеризуется шестью параметрами: тремя координатами и тремя импульсами, которые ограничивают шестимерный фазовый гиперобъем $\{\alpha_i\}_{i=1-6}$, занимаемый пучком:[41]. Индексами 1 и 3 обычно изображают угол расходимости и высоту пучка в горизонтальном направлении, индексами 2 и 4 – то же в вертикальном направлении, а индексами 5 и 6 – малые вариации энергии и массы в ионном пучке. Для многих задач масс-спектрометрии характерна независимость продольного и поперечного движения, и именно это свойство реализуется в статическом магнитном масс-анализаторе. Если направить ось Oz по направлению движения ионов пучка, то независимое движение частиц вдоль осей Oy и Ox в реальном пространстве можно будет характеризовать независимыми преобразованиями сечений фазового гиперобъема в двумерных плоскостях (x, p_x) и (y, p_y) . Если же пучки очень узкие, а энергия частиц в фазовом сечении постоянна, то можно заменить компоненты импульса p_x и p_y на угловые отклонения пучка в горизонтальном и вертикальном направлениях. В этом случае двумерными фазовыми координатами станут координата и угловое отклонение частицы, т.е. реально

наблюдаемые и измеряемые экспериментальные величины. Такое представление о фазовом пространстве вполне адекватно реальному для ионных пучков, рассматриваемых в магнитной статической масс-спектрометрии.

Фазовая площадь, определяющая область, в которой находятся представительные точки ионного пучка, получила название «эмиттанс». В качестве единицы измерения эмиттаса обычно применяют [см.мрад] или [см.град]. Основной задачей при выборе и оптимизации ионно-оптической системы источника ионов является расчет такой системы, которая позволяет сформировать эмиттансы ионного пучка в горизонтальной и вертикальной плоскостях, наилучшим образом согласованные с масс-анализатором [42]. Естественно, что в этом случае уже рассчитанный и сконструированный масс-анализатор также должен быть описан своими параметрами в том же фазовом пространстве. Фазовая площадь, определяющая область фазового пространства, открытую масс-анализатором для пучка ионов, называется его акцептансом. Совместная оптимизация источника ионов с масс-анализатором состоит в наилучшем из всех возможных совмещении эмиттаса ионного пучка с акцептансом масс-анализатора [43,44].

Таким образом, исходя из свойств найденного масс-анализатора, будем рассчитывать ионно-оптическую систему источника ионов с ионизацией электронным ударом таким образом, чтобы:

а) сформировать в горизонтальной плоскости (плоскости дисперсии и разрешающей способности) у выходной щели источника ионный пучок минимальной ширины и с углом расходимости 2α , не превышающим 2^0 ;

б) сформировать в вертикальной плоскости ионный пучок с углом расходимости 2β , позволяющий наилучшим образом согласовать эмиттанс пучка с акцептансом масс-анализатора в этой плоскости.

3.2 Обеспечение минимальной дискриминации по массе в пучке ионов, формируемом источником.

Особенностью масс-спектрометрической задачи, решаемой масс-спектрографом МТИ-350ГС, является необходимость одновременной регистрации как тяжелой компоненты – суммы масс, близких к 300 Да, так и легких масс в диапазоне 20-40 Да. При условии, что масс-анализатор полностью обеспечивает одновременную регистрацию всех требуемых ионных токов в этом диапазоне, источник ионов, со своей стороны, должен обеспечивать формирование ионного пучка таких разнородных продуктов с минимальной дискриминацией по массе.

Сегодня общеизвестным фактом является то, что любая конфигурация электродов, образующих ионно-оптическую систему (ИОС) источника ионов, обладает конечным аксептансом, т.е. в той или иной мере ограничивает пространственно–угловое распределение ионов, включаемых, в конечном итоге, в сформированный источником пучок, создавая, таким образом, дискриминацию ионов по их основному параметру - по массе. «Дискриминация» означает, что ионы одной массы проходят через систему с меньшими потерями, чем ионы другой массы, и приводит к изменению количественного состава ионов в формируемом источником ионов пучке по отношению к составу анализируемой пробы [45]. В результате дискриминаций по массе, в зависимости от типа проводимого масс-спектрометрического анализа, может изменяться измеряемое соотношение интенсивностей пиков в масс-спектре анализируемого вещества или измеряемое значение распространенности изотопов. Эффект дискриминации ионов по массе в источнике известен давно и активно обсуждался уже на рубеже 40 – 50- х годов прошлого века.

В природе не существует методов ионизации и источников ионов, в которых образовывались бы ионы в строго одинаковых условиях и с

одинаковой кинетической энергией. При ионизации электронным ударом весьма существенным является то, что область ионизации окружена эквипотенциальным электродом, как правило, прямоугольной или цилиндрической формы, называемой ионизационной камерой. В стенках камеры имеются отверстия (щели) для входа и выхода ионизирующих электронов, ввода анализируемой пробы и выхода ионов. При прочих равных условиях именно значение начальной кинетической энергии во многом определяет, выйдет ли образовавшийся ион из ионизационной камеры, а если выйдет, то по какой траектории он будет двигаться через ионно-оптическую систему (ИОС) источника ионов. Наличие, по той или иной причине, различных начальных энергий у ионов с разными массами является одной из очевидных причин дискриминации ионов по массам, приводящим к большим количественным эффектам [46]. При ионизации атомов (А) и молекул (М) электронным ударом возникающие атомные и молекулярные ионы A^+ и M^+ сохраняют энергию своего теплового движения, средняя величина которой при комнатной температуре составляет $3,8 \cdot 10^{-3}$ эВ. При ионизации многоатомных молекул с их последующей диссоциацией на фрагменты начальные кинетические энергии образующихся ионов могут существенно отличаться от этой величины, по некоторым данным - в десятки, а некоторых случаях, - и в сотни раз превышать начальные кинетические энергии молекулярных ионов. В источнике ионов типа Нира с ионизацией электронным ударом ситуация с отбором ионов из области ионизации усложняется присутствием в этой области достаточно интенсивного и неоднородного магнитного поля, используемого для фокусировки электронного пучка и направленного вдоль его оси [47]. При этом атомарные, молекулярные или фрагментные ионы, образующиеся в области ионизации и обладающие в точке своего образования различными массами и начальными энергиями, начинают свое движение и двигаются в пространственных скрещенных электрическом и магнитном полях по несовпадающим траекториям. Условия для прохода ионов различных масс

через ионную щель ионизационной камеры могут быть при этом существенно разными.

На основании теоретических и экспериментальных исследований дискриминаций можно сделать следующие выводы:

- количественная мера дискриминации источника ионов может определяться только на масс-спектрометре. Элементы ИОС масс-анализатора, ограничивая периферийные области проходящего через нее ионного пучка, могут тем самым исказить количественное соотношение ионов, составляющих ионный пучок.

- дискриминация ионов по массе из-за начальных кинетических энергий может иметь место, видимо, лишь в случае, если различные массы почему-либо обладают существенно разными распределениями по начальным кинетическим энергиям.

- дискриминация ионов по массе из-за присутствия магнитного поля в области ионизации и формирования ионного пучка имеет место всегда.

Математическое моделирование источников ионов с электронным ударом с различной конфигурацией электродов в области ионизации и с различной ионно-оптической системой показало, что при наличии фокусирующего электроны магнитного поля ситуация с дискриминациями усугубляется при увеличении длины ионно-оптической системы. Попытка учета всех взаимно связанных параметров источника ионов показывает, что создание бездискриминационного источника ионов ЭУ является чрезвычайно трудной, если вообще выполнимой, задачей [48]. По-видимому, речь может идти только о разработке источника с разумно малыми величинами дискриминаций по массе путем тщательно выбранного компромисса среди множества приборных и физических параметров для решения конкретной аналитической проблемы. При этом задача не может быть решена «вообще»; она обязательно должна решаться для конкретного масс-анализатора, характеризующего его аксептансом.

3.3 Общая постановка задачи выбора и оптимизации ИОС источника ионов

В общем виде поставленная задача решается расстановкой между ионизационной камерой и выходной щелью источника ионов ряда астигматичных иммерсионных и одиночных электростатических линз, совместно формирующих ионный пучок в горизонтальной и вертикальной плоскостях [49]. В данном случае, из-за необходимости весьма короткого ионно-оптического пути в источнике ионов ионно-оптическая система источника ионов была сокращена до минимума – до одной иммерсионной электростатической линзы. Было решено, в качестве базовой ионно-оптической системы, принять известную и широко используемую в масс-спектрометрической практике ионную оптику источника ионов «типа Нира». Эта оптика характеризуется следующими свойствами:

Быстрым ускорением ионов при их отборе из области ионизации, что позволяет уменьшить влияние магнитного поля в этой области на процесс формирования ионного пучка, т.е. уменьшить дискриминации по массе;

Минимальным числом электродов ИОС, что позволяет до предела сократить длину источника ионов и, тем самым, уменьшить дискриминации по массе;

Установкой на выходе ИОС коллимирующей системы, стабилизирующей ионный пучок путем коллимации его периферийных частей, обычно наиболее отражающих нестабильности пучка ионизирующих электронов.

3.4 Моделирование ионно-оптической системы источника ионов МТИ-350ГС.

Схема стандартного источника ионов типа Нира, представлена на рис.4.

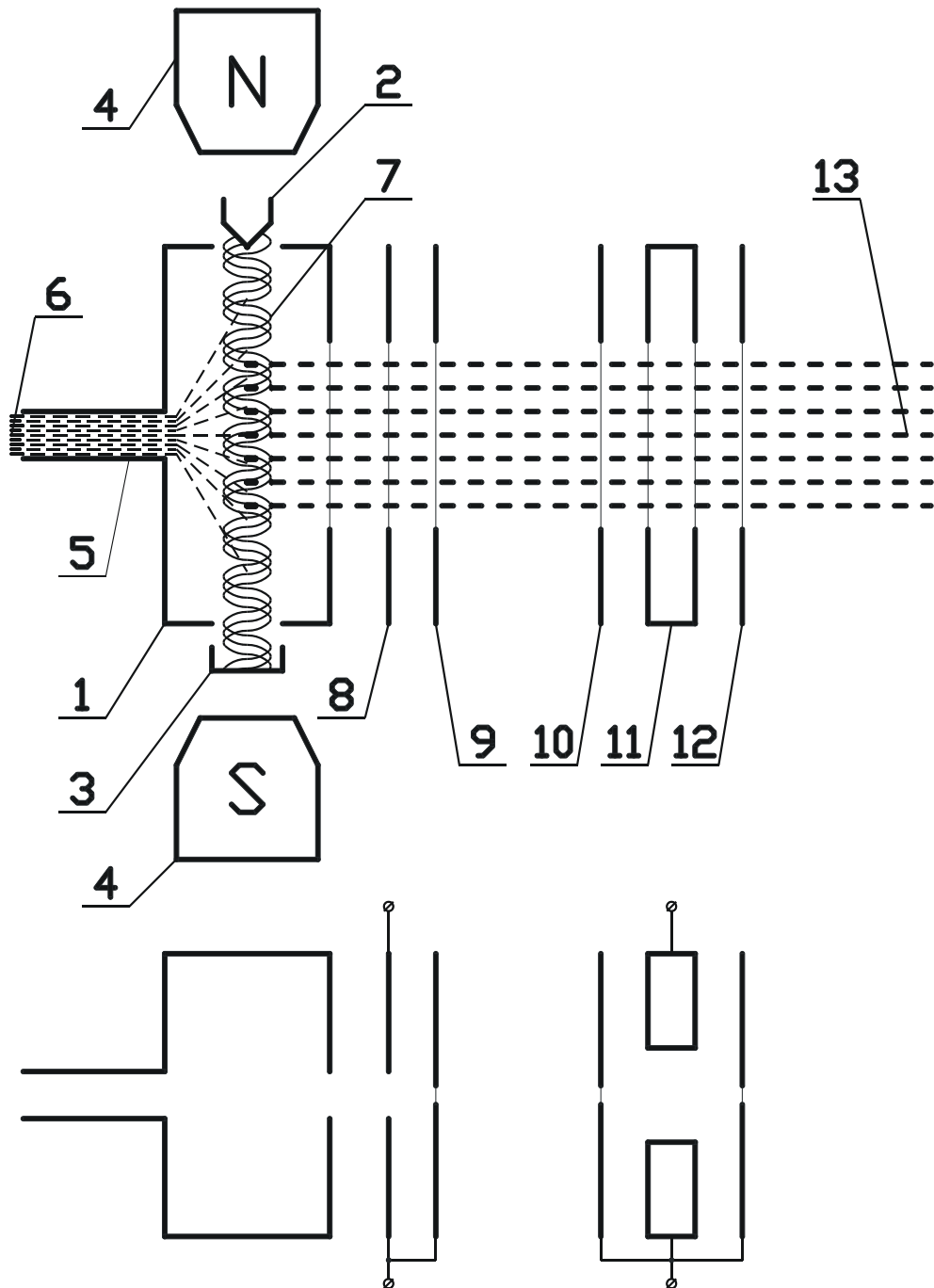


Рисунок 4. – Схема источника типа Нира:

1 – ионизационная камера, 2 – катод, 3 – коллектор электронов, 4 – фокусирующие магниты, 5 – трубка ввода пробы, 6 – газообразное вещество пробы, 7 – электронный пучок, 8 - 12 – ионная пушка, 13 – ионный пучок

Источник состоит из следующих основных элементов: ионизационной камеры (1), устройства для введения газа (5) в область ионизации, электронной пушки (2-4), ионно-оптической системы (ИОС) (8-12).

Ионизационная камера физически ограничивает область ионизации и экранирует ее от воздействия электрических полей ионной пушки. Внутри камеры происходит ионизация вещества пробы пучком ионизирующих электронов. Вытягивание образующихся ионов исследуемого вещества происходит через щель в передней стенке ионизационной камеры. Поскольку ионы образуются непосредственно в той области, где присутствует вытягивающее их поле, ионизационная камера оптически представляет собой иммерсионный объектив, т.е. наиболее сложный для расчета и оптимизации объект электронной оптики. В боковых стенках ионизационной камеры выполнены отверстия для входа и выхода электронного пучка.

Устройство для введения газа в область ионизации, называемое также устройством напуска, служит для подачи газа в ту часть ионизационной камеры, где вещество пробы будет подвергаться воздействию электронного пучка. Обычно оно представляет собой трубочку, входящую в отверстие, выполненное в боковой или задней стенке ионизационной камеры.

Электронная пушка служит для создания и фокусировки пучка электронов, бомбардирующего вещество пробы. Она состоит из катода с управляющим электродом (электродом Венельта) и анода, роль которого выполняет стенка ионизационной камеры. Разность потенциалов между катодом и анодом называется «ионизирующий потенциал» и обычно регулируется в пределах 70-100 эВ. [50]

Катод разогревается до температуры эмиссии (для катода из рения эта температура изменяется в пределах 1900-2000⁰С) прямым пропусканием через него тока накала, при этом за счет термической эмиссии вокруг катода образуется облако эмитированных электронов. Эмитированные электроны отбираются из прикатодной области, и в виде электронного пучка с энергией,

определяемой ионизирующим потенциалом, через щель в анодной стенке ионизационной камеры, входят в нее, где ионизируют вещество пробы. Электроны, не участвовавшие в ионизации, затем выходят из ионизационной камеры через вторую, коллекторную щель и собираются на коллекторе, на который обычно подается дополнительный положительный потенциал. Для стабилизации величины тока эмиссии используется измерение величины тока, протекающего между катодом и ионизационной камерой, либо между ионизационной камерой и коллектором, либо сумма этих величин. Регулировка ионизирующего напряжения позволяет подбирать оптимальную энергию электронов, влияющую на степень ионизации вещества пробы.

Для дополнительной фокусировки эмитируемого с катода пучка электронов в области между катодом и коллектором электронов используется магнитное поле. Это поле создается в зазоре между двумя магнитными диполями и совпадает по направлению с направлением движения ионизирующих электронов. В этом аксиальном магнитном поле электроны, эмитированные с катода, движутся по спиральным траекториям, а сам электронный пучок становится более плотным и узким, что в свою очередь уменьшает и стабилизирует размер области ионизации. Кроме того, при движении электронов по спиральной траектории увеличивается их длина пробега, что приводит к увеличению вероятности ионизации вещества пробы.

Назначение ионно-оптической системы – вытянуть ионы, образовавшиеся в ионизационной камере, сформировать из них пучок с необходимым эмиттансом, сфокусировать и ускорить этот пучок до требуемого значения энергии. В источнике типа Нира ионно-оптическая система представляет собой иммерсионную линзу, которая состоит из фокусирующего, вытягивающего и ускоряющего электродов. Ускоряющий электрод представляет собой коллиматор, геометрически ограничивающий размер и углы расходимости ионного пучка.

Как уже говорилось, ионно-оптическая схема источника ионов масс-спектрографа МТИ-350ГС была выбрана с ионной оптикой минимальной длины и с минимальным количеством электродов, т.е. близкая к стандартному источнику ионов типа Нира.

При компьютерном моделировании и оптимизации источника ионов использовалась следующая его модель. Ионизационная камера – закрытая коробочка, извлечение ионов из области ионизации производится внешним вытягивающим напряжением. Окончательное формирование ионного пучка производится коллиматором по типу источника ионов типа Нира. Формирование пучка ионов с требуемыми параметрами производится иммерсионной линзой, состоящей из вытягивающего, фокусирующего и ускоряющего электродов, причем ускоряющий электрод одновременно является и первым электродом коллиматора ионно-оптической системы. Коллиматор ограничивает ионный пучок и задает его окончательные параметры. Расчет и оптимизация ионно-оптической системы источника ионов проводился с использованием программы расчета полей и траекторий Simion-8, дополненной подпрограммами для задания начальных параметров ионов и для расчета двумерных эмиттансов сформированного пучка ионов.

Начальный фазовый объем ионов в ионизационной камере моделировался следующим образом. Координатная часть фазового объема – область образования ионов, ограничивалась пространством, занимаемым ленточным пучком ионизирующих электронов. Геометрическими параметрами электронного пучка считались его высота в вертикальной плоскости (1,5 мм по оси Y) и ширина в горизонтальной плоскости (3 мм – по оси X). Катод источника ионов был расположен таким образом, что центр электронного пучка по оси X располагался на расстоянии 1,5 мм от верхней крышки ионизационной камеры.

Начальная энергия ионов считалась равной температурному разбросу (случайная величина из диапазона от 0,02 до 0,05 эВ). Выходная энергия ионов в ионном пучке определялась потенциалом места рождения иона в

ионизационной камере. Направление начальной скорости задавалось случайно во всём возможном диапазоне углов. При рассмотрении формирования ионного пучка магнитное поле в области источника ионов не моделировалось, поскольку в программе SIMION практически очень сложно получить адекватную реальной картину распределения магнитного поля. Распределение потенциалов для начального варианта было задано на основе общих соображений об условиях работы источника ионов. Именно это распределение далее определялось в процессе оптимизации источника ионов. Одновременно изменялась и подбиралась геометрия ИОС с тем, чтобы получить требуемые эмиттансы пучка ионов при их максимальной насыщенности ионами.

Схема электрических напряжений и размеров ИОС источника ионов представлена на рис.5. Величины потенциалов на электродах в оптимальном режиме: $U_{\text{уск.}} = 3000 \text{ В}$; $U_{\text{В1,2}} = 2800 \text{ В}$; $U_{\text{ф}} = 2500 \text{ В}$; $U_{\text{корр1}} = U_{\text{корр2}} =$ потенциалу коллиматора.

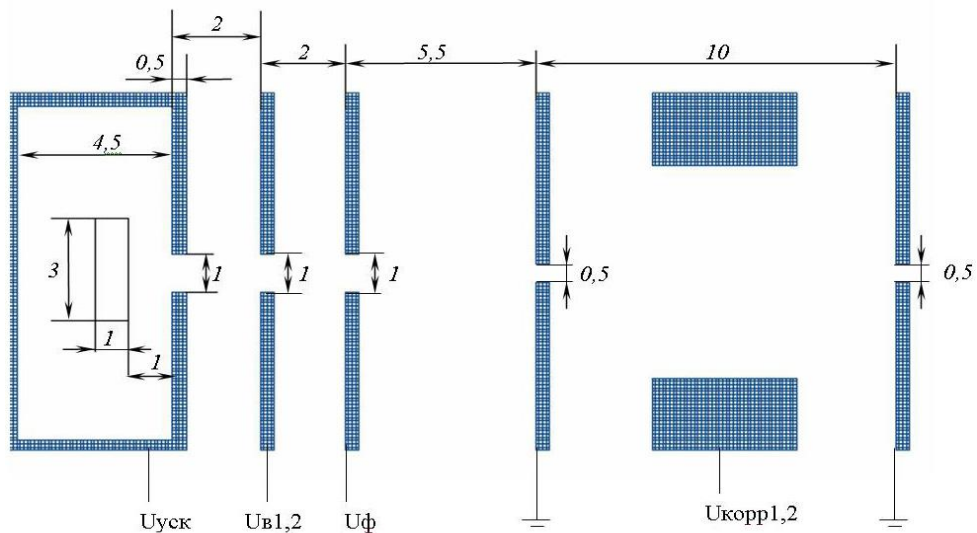


Рисунок 5. Ионно-оптическая схема источника ионов.

На рисунках 6,7,8 представлены: трёхмерная схема источника (рис.6), ионный пучок в режиме оптимальных потенциалов в вертикальной (рис.7) и горизонтальной (рис.8) плоскостях.

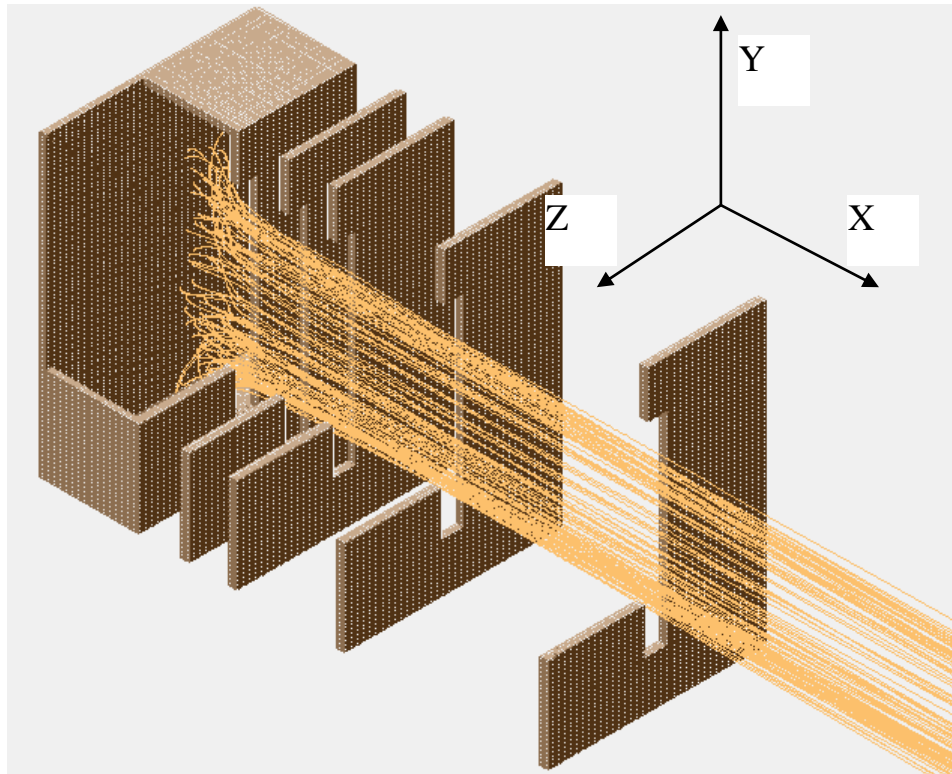


Рисунок 6. Трехмерная расчетная модель источника ионов.

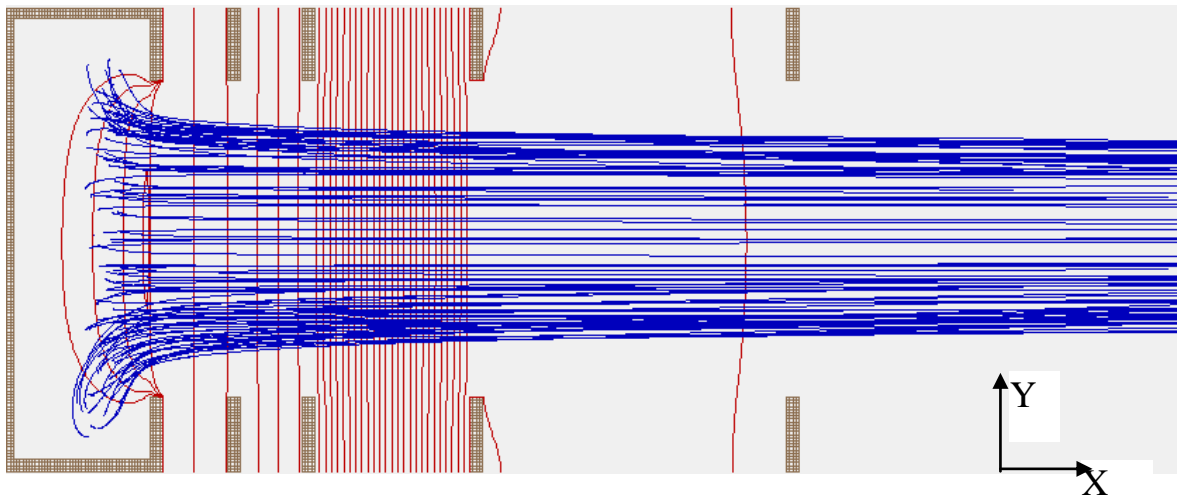


Рисунок 7. Ионный пучок в вертикальной плоскости.

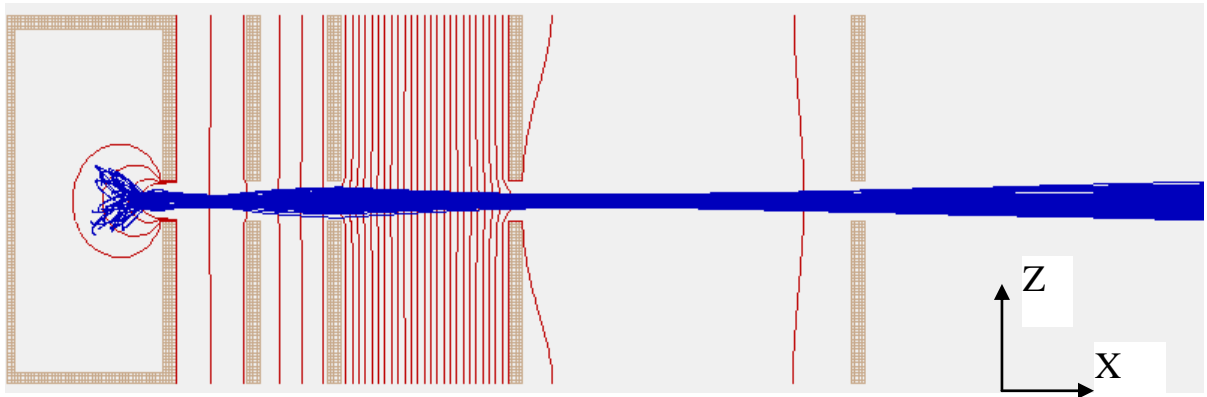


Рисунок 8. Ионный пучок в горизонтальной плоскости.

Эмиттанс ионного пучка в двух плоскостях представлен на рис.9,10. Из рисунков видно, что источником ионов формируется ионный пучок с угловыми параметрами $2\alpha = 3,5^\circ$ (горизонтальная плоскость) и $2\beta = 4^\circ$ (вертикальная плоскость). Полный разброс ионов по энергии 2,7 эВ

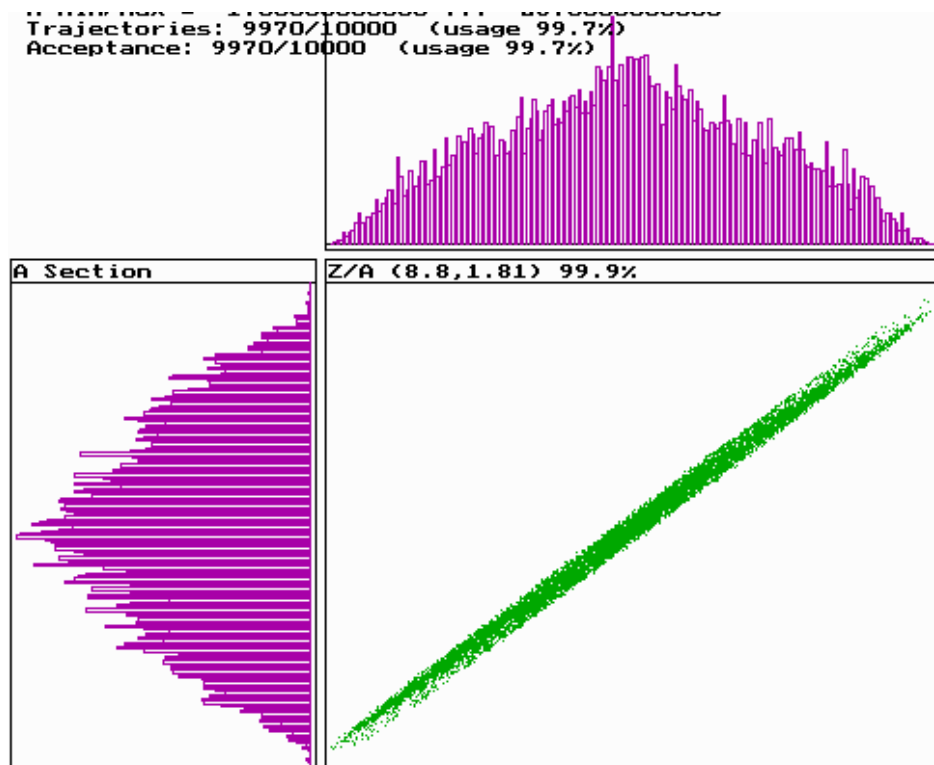


Рисунок 9. Эмиттанс ионного пучка в горизонтальной плоскости.

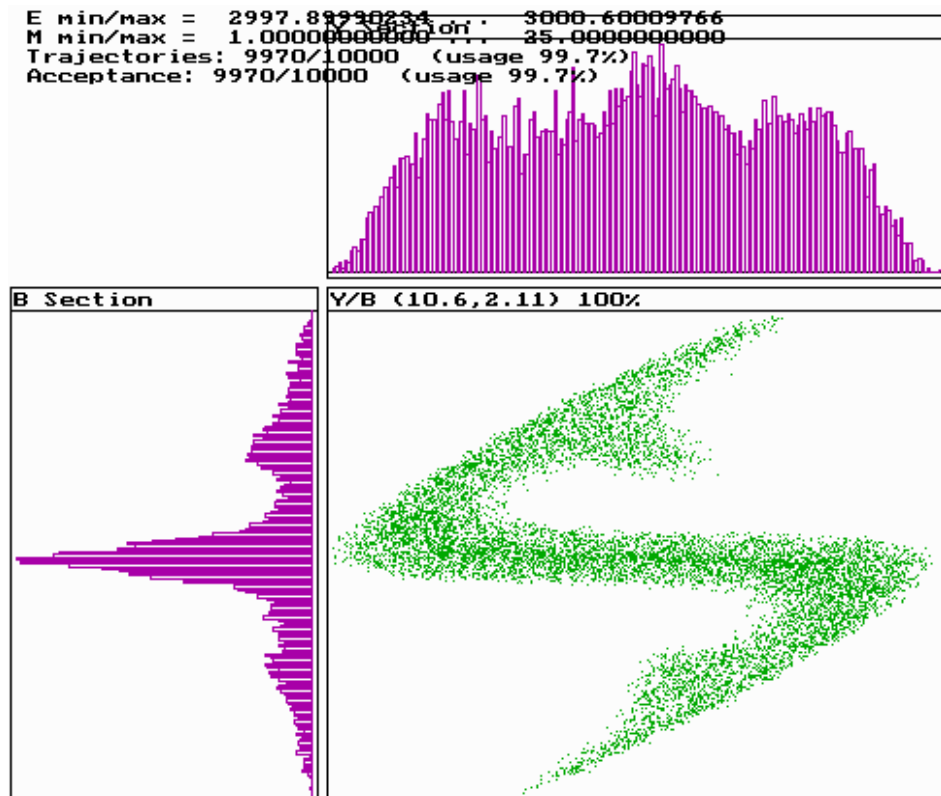


Рисунок 10. Эмиттанс ионного пучка в вертикальной плоскости.

Как видно из рисунка 9, эмиттанс ионного пучка в горизонтальной плоскости хорошо обусловлен и полностью вписывается в аксептанс масс-анализатора. В вертикальной плоскости (Рис.10), наоборот, имеют место большие абберационный «хвосты», создаваемые ионами, отбираемыми из области ионизации у краев ионной щели. То, что хвосты вертикального эмиттанса формируются именно полем у краев ионной щели, подтверждается эмиттансом, приведенным на рис.11,12, где отбор ионов проведен только из центральной области ионизационной камеры. При этом угол вертикальной расходимости ионного пучка уменьшается до величины $2\beta = 0,75^\circ$.

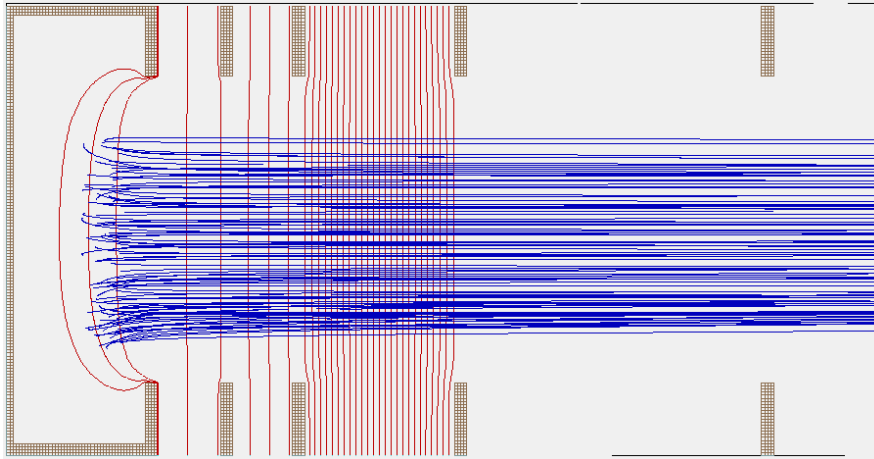


Рисунок 11. Ионный пучок в вертикальной плоскости при отборе из середины области ионизации.

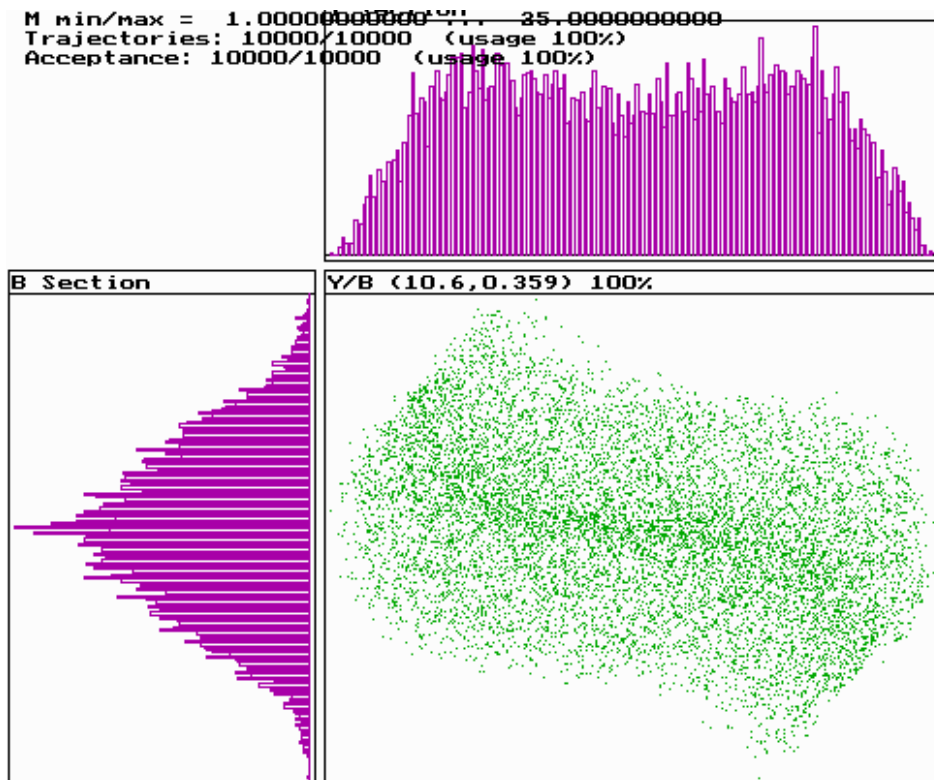


Рисунок 12. Эмиттанс ионного пучка в вертикальной плоскости при отборе из середины области ионизации.

В реальном источнике ионов невозможно образовать отбор ионов только из середины ионизационной камеры и потому формирование окончательного эмиттанса ионного пучка в вертикальном направлении эмиттанса проводится его коллимированием на первом плече масс-

анализатора вблизи входа в магнитное поле, когда центральный квазипараллельный пучок и боковые наклонные пучки достаточно хорошо разойдутся в пространстве. Для этого была задана и реализована в конструкции установка дополнительных коллимирующих диафрагм на входе и выходе масс-анализатора. Эти диафрагмы показаны на рис.13.

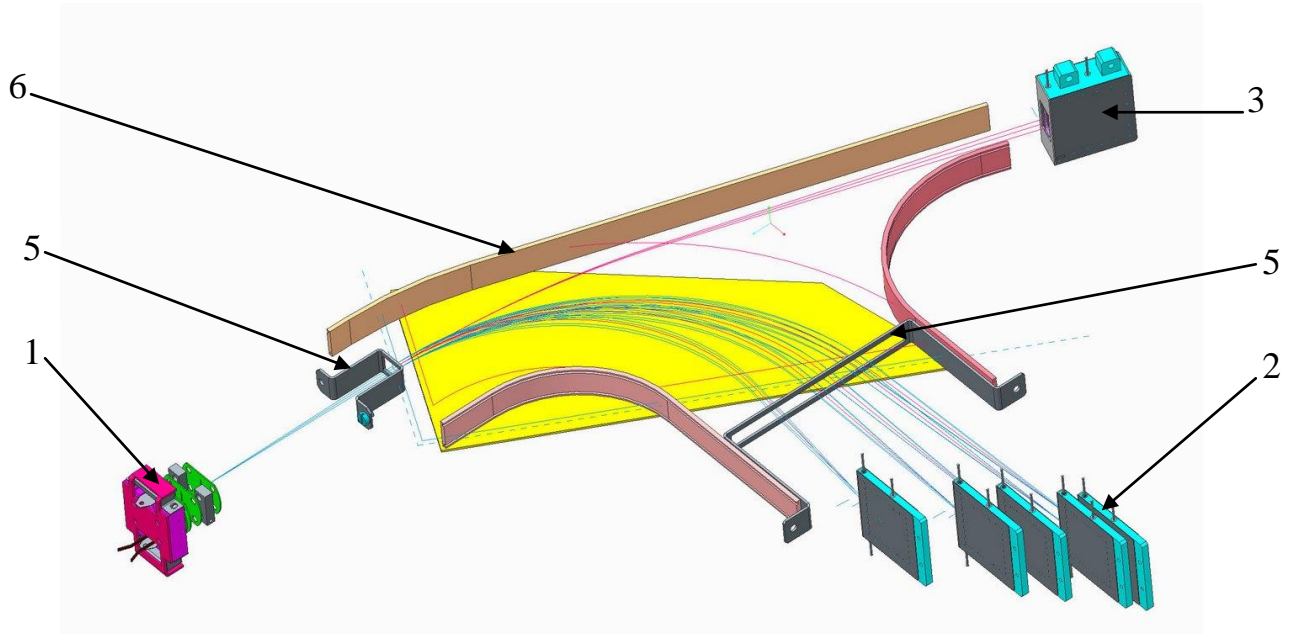


Рисунок 13. Коллимирующие диафрагмы на входе и выходе пучка.

1-Источник ионов, 2-Коллекторы приемника легких масс, 3- коллектор приемника тяжелых масс, 4–коллимирующие диафрагмы на входе, 5-коллимирующие диафрагма на выходе, 6- стенки камеры масс-анализатора.

В результате проведенной оптимизации ИОС источника ионов была получена ионно-оптическая схема источника, эмиттанс которого оптимально согласован с акцептансом масс-анализатора.

В окончательном виде ионно-оптическая схема масс-спектрографа МТИ-350ГС, полученная в результате оптимизации и далее положенная в основу конструкции источника ионов, представлена на рис.14.

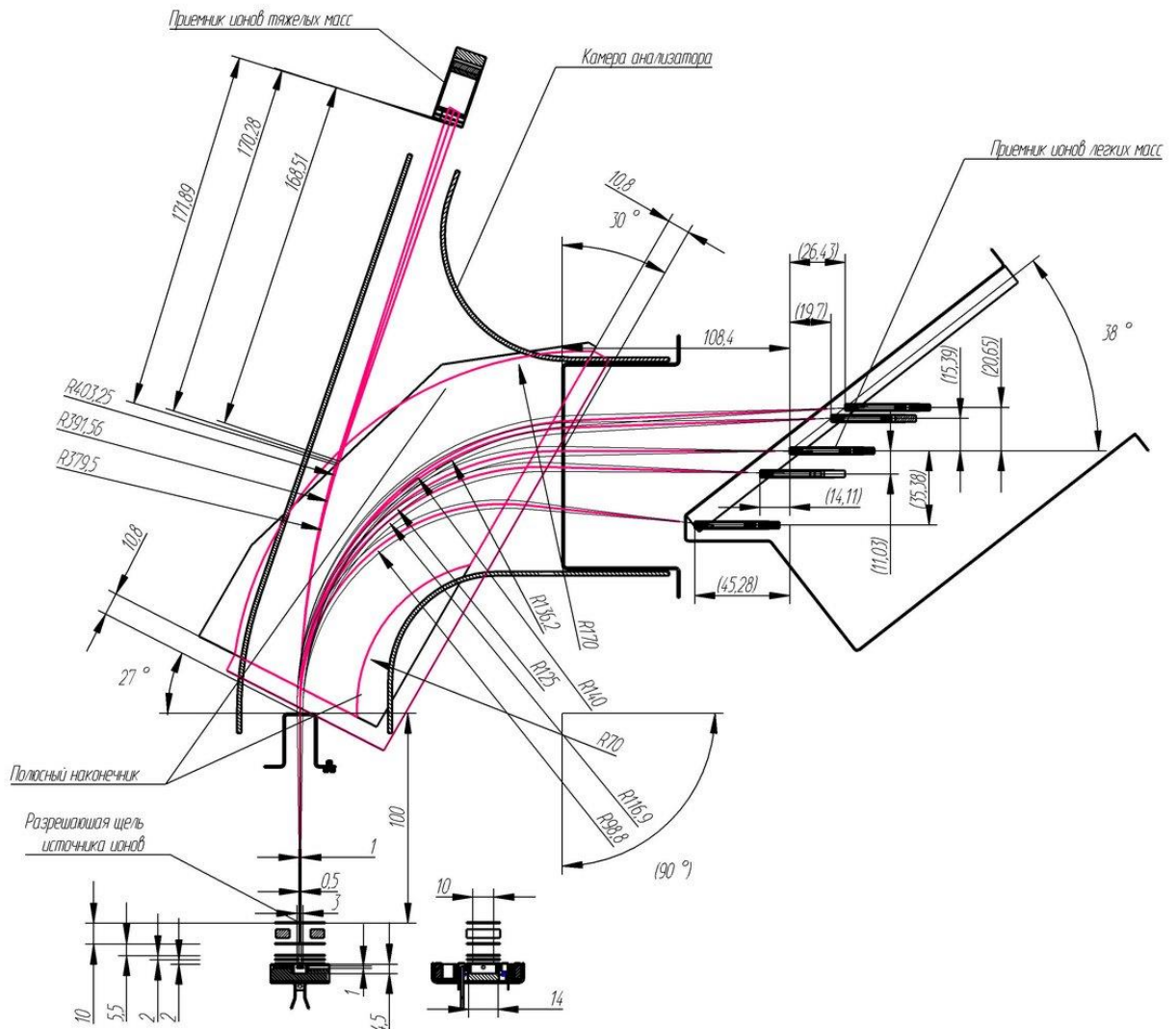


Рисунок 14. Окончательный вариант ИОС, использованный при разработке конструкции масс-спектрографа.

Таким образом, из изложенного выше следует следующее заключение и выводы.

Поскольку, как уже говорилось ранее, соотношение масс молекул в анализируемой смеси достигает почти 18 раз, то важнейшей задачей при разработке источника ионов является задача обеспечения минимальной дискриминации ионов по массе в его ионно-оптической системе и конструкции. Для достижения этой цели был выполнен следующий комплекс мер:

1. Для уменьшения дискриминации ионов по массе, вызываемой магнитным полем источника ионов, была выбрана и реализована конфигурация ИОС источника с минимальной длиной оптики ионной пушки при достаточно широкой выходной щели.

2. Для той же цели величина магнитного поля, формирующего ионный пучок, была принята минимальной (80 э), еще достаточно надежно удерживающей электронный пучок на его оси. Кроме того, в конструкции источника были приняты меры к обеспечению минимального расстояния между магнитами электронной пушки.

3. Эмиттанс ионного пучка в горизонтальной плоскости был согласован ионной оптикой источника с акцептансом масс-анализатора. В вертикальной же плоскости эмиттанс ионного пучка согласуется с акцептансом масс-анализатора благодаря установке на входе в масс-анализатор диафрагмы, коллимирующей ионный пучок в вертикальном направлении.

Глава 4. Принципы конструирования специализированного масс-спектрометра для анализа легких масс.

4.1 Источник ионов.

Как уже говорилось в главе 3, одной из проблем, поставленной при разработке аналитической части прибора, стала проблема обеспечения минимально возможной дискриминации ионов по массам в источнике ионов. Действительно, магнитное поле, используемое в источнике ионов для стабилизации ионизирующего электронного пучка, оказывает воздействие на траектории компонентов ионного пучка. Чем больше длина источника, чем уже коллимирующие щели, чем мощнее магниты и чем дальше они расположены друг от друга, тем больше заметно действие дискриминации [45]. Исходя из этих соображений для источника ионов МТИ-350ГС была выбрана ионно-оптическая система, характеризующаяся минимальным числом электродов и уменьшенной длиной, причем для минимизации воздействия магнитного поля, фокусирующие магниты приближены максимально близко друг к другу насколько это допускает конструкция ионизационной камеры.

Схема источника ионов приведена на рисунках 15 и 16. Электронная пушка источника состоит из ионизационной камеры E1, коллектора E2, катода E4 и отражательного электрода E3 (т.н. электрод Венельта). Ионизационная камера – закрытого типа, для ввода и вывода анализируемого вещества и для эффективной прокачки камеры в боковых стенках выполнены отверстия. Для фокусировки электронного пучка служит магнитная система, состоящая из двух магнитов (E11), расположенных за коллектором и катодом.

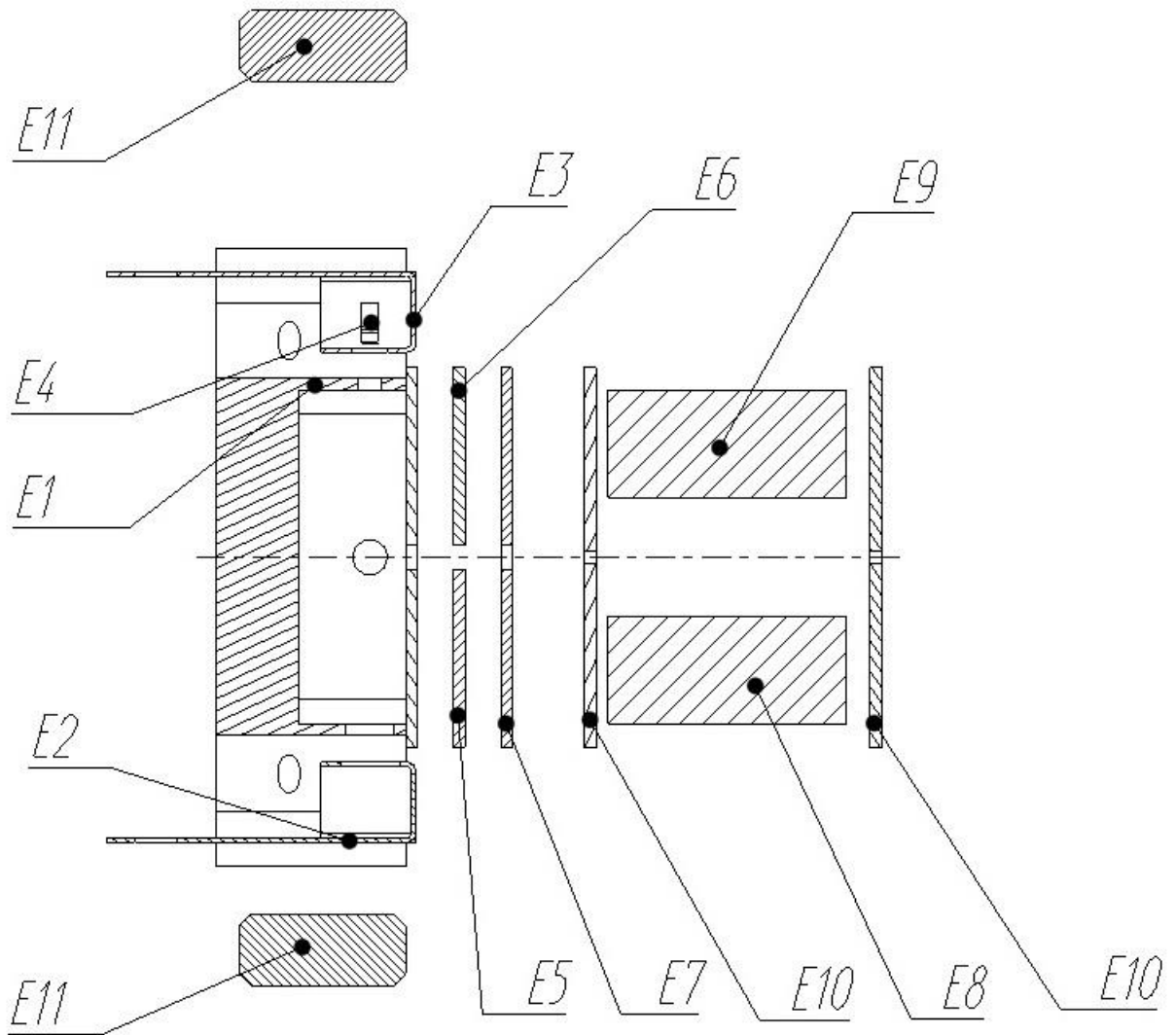


Рисунок 15. Схема источника ионов.

Е1- ионизационная камера, Е2- коллектор, Е3 – отражательный электрод, Е4 – катод, Е5 и Е6 - разрезная вытягивающая линза, Е7- фокусирующая линза, Е8 и Е9 корректирующие электроды, Е10 - двойная коллимирующая щель, Е11 – магниты,

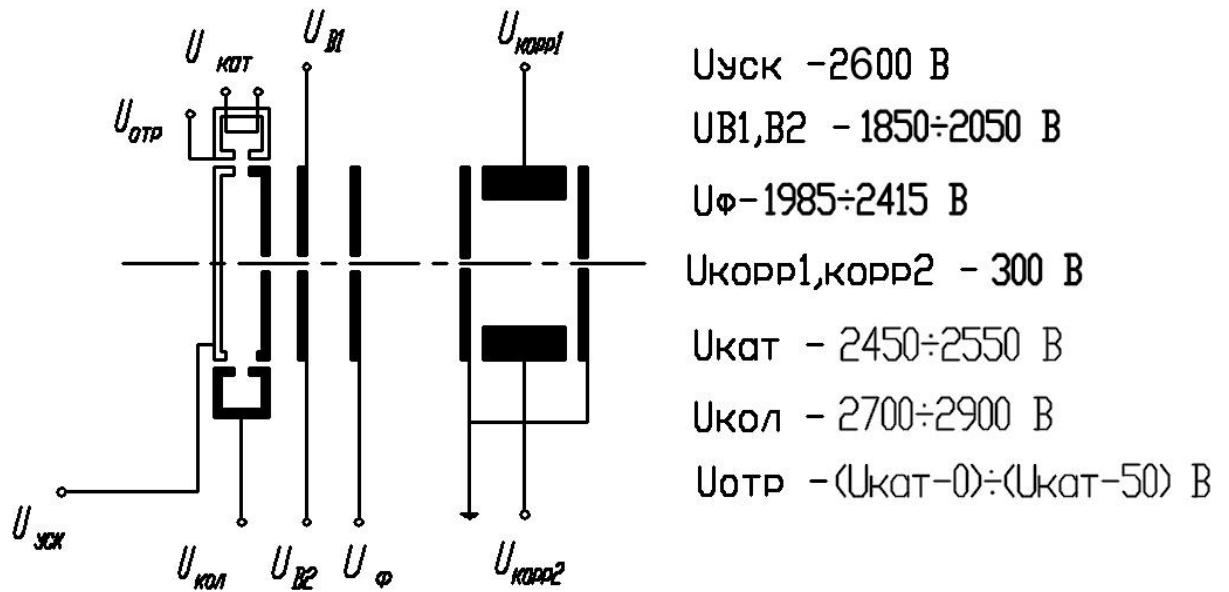


Рисунок 16. Схема питания источника ионов.

Ионная пушка источника выполнена по схеме, близкой к классической схеме источника Нира, состоит из разрезной вытягивающей линзы E5 и E6, фокусирующей линзы E7, двойной коллимирующей щели E10 с расположенными между щелями корректирующими электродами E8 и E9. Все линзы работают в горизонтальной плоскости, фокусировка либо коррекция пучка по вертикали не предусмотрена по причине небольшой длины входного плеча анализатора и сильной вертикальной фокусировки магнитного анализатора. Ширина коллимирующих щелей составляет 0,5 мм.

Присутствие в анализируемом веществе соединений фтора и, в частности, возможность образование плавиковой кислоты (HF), накладывает ограничения на материалы, используемые в конструкции источника. Кроме того, для стабилизации электронного пучка в камере ионизации важно, чтобы силовые линии магнитного поля не искажались из-за остаточного намагничивания материала камеры ионизации. Поэтому все корпусные детали, линзы, соединительные элементы выполнены из стали 12X18H10T, а все электроизоляционные элементы выполнены из лейкосапфира (Al_2O_3).

В ходе работы источника ионов происходит осаждение пробы на внутренних поверхностях камеры ионизации (поз. 8 рис.17) и электродах источника ионов (поз. 4 рис.17), это снижает как коэффициент использования пробы, так и работоспособность источника ионов в целом. Как следствие падает интенсивность ионного тока, что в свою очередь приводит к необходимости постоянной подстройки источника. По этой причине источник ионов необходимо подвергать очистке не реже чем раз в месяц, что накладывает свой отпечаток на конструкцию источника. Быструю и качественную очистку источника ионов легче всего провести с помощью процесса электрополировки элементов источника. Так как материалы, используемые в конструкции источника ионов, практически не подвержены растравливанию в процессе очистки, то наиболее критичным становится процесс сборки источника ионов после очистки. Чтобы облегчить процесс сборки и повысить его точность, источник ионов собирается на базовом фланце (поз.1 рис 17) и выполнен в виде элементов, последовательно «нанизываемых» на четыре оси – траверсы (поз. 2 рис.17), разделенными шайбами-проставками (поз. 3 рис.17). 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 (поз. 5 рис.17) на каждой из траверс.

В процессе работы прибора регулярно возникает необходимость демонтажа катодного узла (поз. 6 рис.17) для замены катода (поз. 7 рис.17). Благодаря примененной конструкции демонтировать камеру ионизации (поз. 8 рис.17) с установленным на ней катодным узлом значительно проще – достаточно освободить поджимные пружины. Катодный же узел зафиксирован на камере ионизации всего двумя винтами, а его положение определяется

установочными штифтами, позиционирующими керамическое основание катодного узла с точностью в несколько микрон. Сам катод можно быстро заменить с помощью специального устройства приварки и формовки катодной ленты.

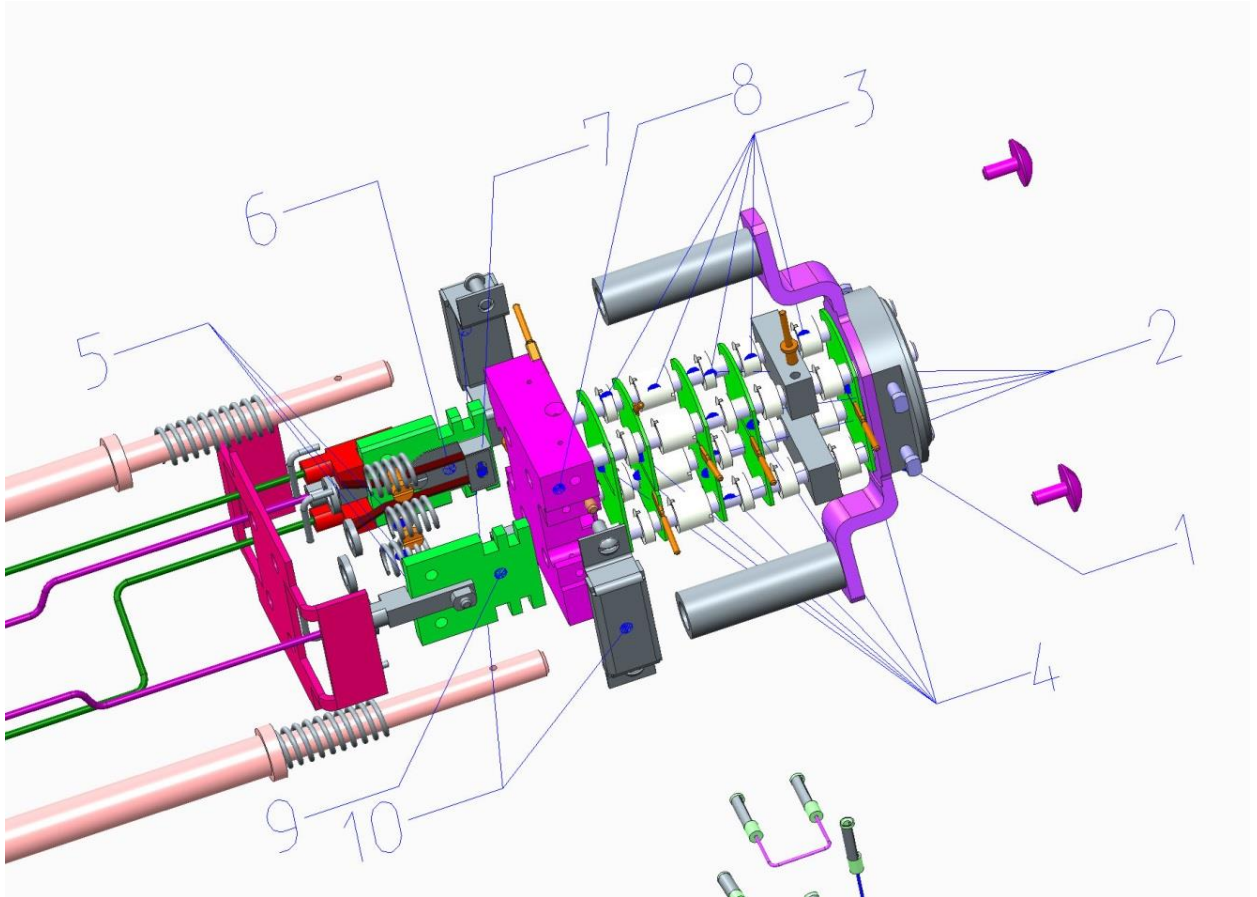


Рисунок 17. Трехмерная модель источника ионов в «разобранном» виде. 1- базовый фланец, 2- оси – траверсы, 3- шайбы-проставки, 4- электроды, 5- пружины, 6 – катодный узел, 7- катод, 8- камера ионизации, 9- анодный узел, 10 – магнитная система.

Таким образом, конструктивно источник ионов - это последовательно собранная на лейкосапфировых траверсах ионная пушка, электроды которой разделены между собой лейкосапфировыми изоляционными втулками-проставками. Камера ионизации представляет собой металлический корпус, закрытый электродом-крышкой. На боковых торцах корпуса напротив друг

другу закреплены катодный (поз. 6 рис.17) и анодный узлы (поз. 9 рис.17), они создают поток электронов и являются начальным и конечным элементами электронной пушки, формирующей ионизирующий поток электронов. В ортогональном направлении по отношению к пучку электронов расположен канал подвода и откачки анализируемого вещества, подаваемого на «проток» специальным устройством ввода пробы. Для стабилизации пучка электронов на камере ионизации закреплена магнитная система из двух постоянных магнитов (поз. 10 рис.17). Силовые линии создаваемого ими магнитного поля проходят в направлении, параллельном направлению пучка электронов, и удерживают его в пространстве при изменении величины вытягивающего напряжения в процессе настройки источника ионов. Магниты, входящие в состав этой системы, запаяны в кожухи, выполненные из стали 12Х18Н10Т, и установлены на торцах камеры ионизации сразу за катодным и анодным узлом электронной пушки. При этом магнит, расположенный за катодом, установлен на некотором удалении, что связано с тем, что нагрев магнита, вызванный накалом катода, приводит к размагничиванию магнита и потери напряженности магнитного поля. Трехмерная модель источника ионов представлена на рис. 18.

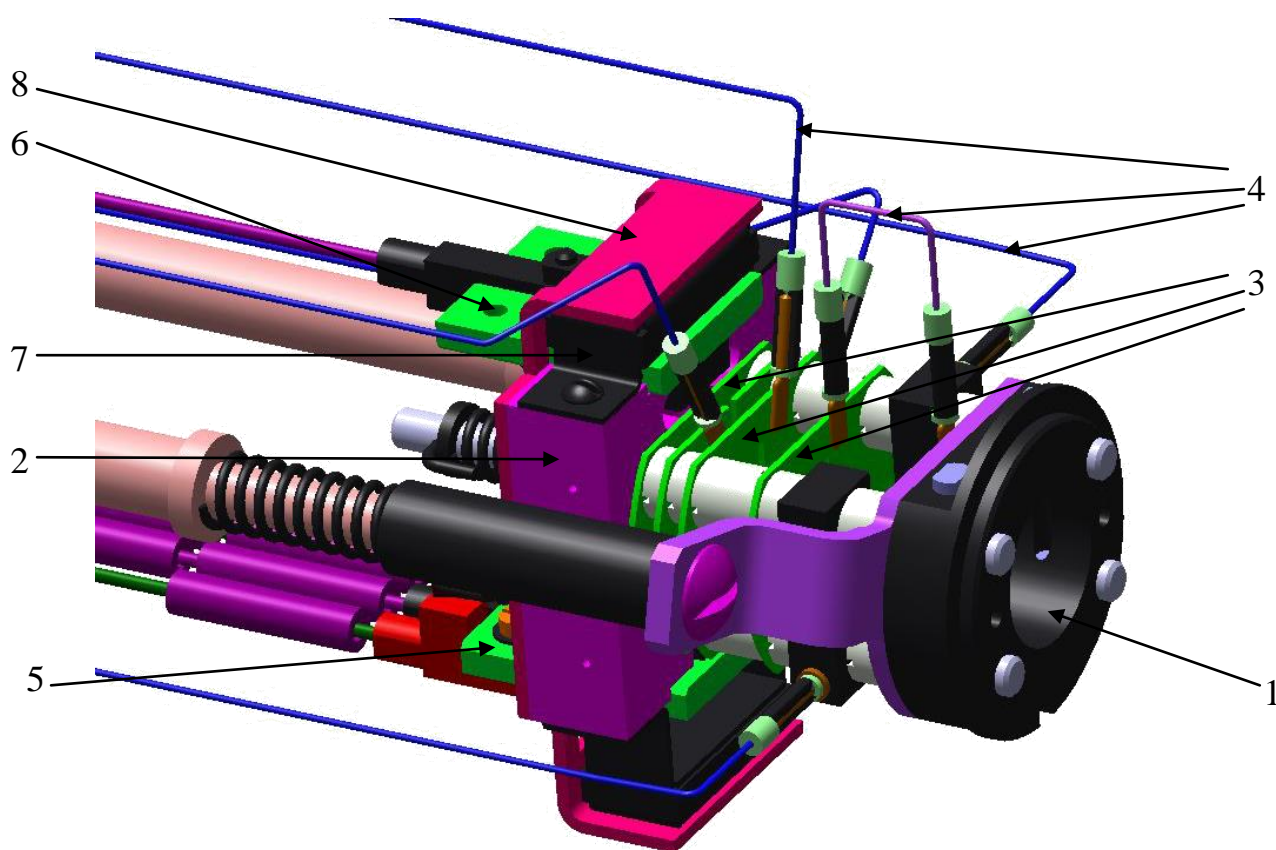


Рисунок 18. Трехмерная рабочая модель источника ионов в сборе. 1- базовый фланец, 2- камера ионизации, 3- электроды, 4 – подводка электрических потенциалов, 5- катодный узел, 6 –анодный узел, 7- магнитная система, 8 –магнитопровод.

Для работы масс-спектрометра в целом очень важно, чтобы источник ионов был установлен в расчетное положение, определяющее входное плечо ионно-оптической схемы, максимально точно. Этой цели служит базовый фланец, выполняющий так же функции выходной коллимирующей щели. В конструкции фланца предусмотрена посадочная шейка, которая задает параллельность (отклонение от параллельности не более 0,01 мм на длине 100 мм) оси фланца и оптической оси прибора, при установке его в специальное гнездо камеры источника ионов. Кроме того, та глубина, на которую фланец заходит в гнездо камеры, определяет положение выходной щели источника ионов. Для того чтобы сориентировать весь источник ионов по углу поворота в вертикальной плоскости, на фланце выполнен паз, который при установке совпадает со штифтом в камере источника ионов.

Существенным фактором, влияющим на режим работы источника ионов, является процесс напуска пробы. Во-первых, важно чтобы режим течения газов был ламинарным, что в МТИ-350 ГС достигается путем напуска малых объемов рабочего газа, а так же тем, что канал напуска это ровная трубка без изгибов. Это позволяет потоку за время истечения пробы от дозирующего клапана к камере источника ионов выровнять скорость и перейти в ламинарный режим течения. Во-вторых, важно чтобы проба напускалась точно в камеру ионизации источника ионов, а часть пробы, не подвергшаяся ионизации, удалялась из вакуумного объема как можно быстрее. Это обеспечит максимальный коэффициент использования пробы, увеличит срок службы источника ионов и уменьшит загрязнение рабочих камер прибора исследуемым продуктом. Для обеспечения точного совмещения канала напуска пробы с камерой ионизации, патрубков, на который устанавливается узел ввода пробы, выполнен в привязке с точностью $\pm 0,05$ мм к посадочному гнезду камеры источника ионов, куда становится базовый фланец источника ионов. В тоже время погрешность положения окна напуска в камере ионизации определяется точностью изготовления элементов ионной пушки и базируется от установочного фланца источника ионов. Благодаря этим конструкторским решениям удалось добиться совпадения оси узла ввода пробы и оси окна напуска камеры ионизации с точностью до $\pm 0,1$ мм. Кроме того окно для удаления остатков пробы расположено напротив окна напуска, что позволяет облегчить процесс скачивания лишнего газа. Это решение хорошо иллюстрирует рисунок 19.

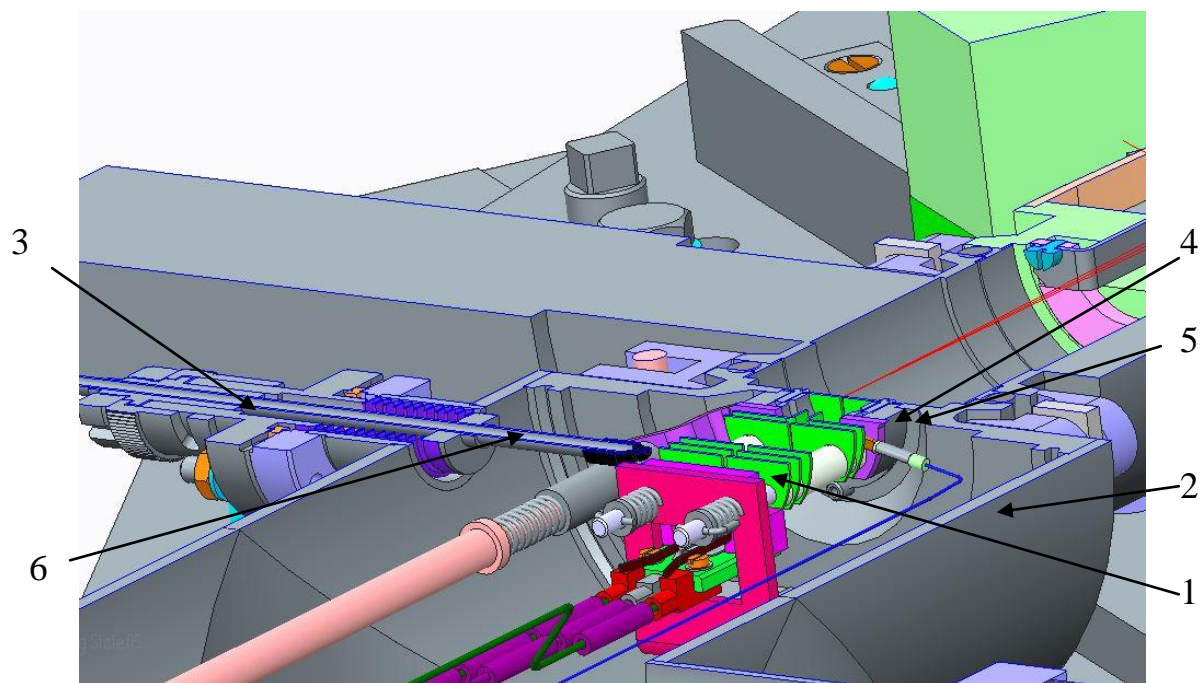


Рисунок 19. Источник ионов и узел ввода пробы, установленные в камере источника ионов. 1- Источник ионов, 2-камера источника ионов, 3- узел ввода пробы, 4- базовый фланец источника ионов, 5- установочное гнездо камеры источника ионов, 6- трубка напуска.

Как уже говорилось, для обеспечения свободного пробега ионного пучка необходимо в рабочем объеме прибора обеспечить среду с минимальным присутствием молекул посторонних газов. Для этого внутренний объем прибора откачивают, достигая высокого вакуума не хуже 10^{-5} мм.рт.ст. Чтобы получить такой вакуум, в масс-спектрометре применяются медные уплотнения типа “Conflat”, что обеспечивает возможность безопасного прогрева вакуумных камер и их обезгаживания. При установке источника ионов в камеру источника ионов необходимо добиться герметичности соединений, при этом величина поджима медного уплотнения каждый раз индивидуальна и зависит от жесткости меди, чистоты поверхности, квалификации сборщика. В результате расстояние от торцевой поверхности вакуумного уплотнительного фланца до установочного гнезда в камере источника ионов может изменяться в пределах ± 1 мм и тем самым влиять на ионно-оптические параметры прибора. Поэтому сборка источника ионов должна быть механически

развязана от уплотнительных фланцев. Это требование выполняется благодаря тому, что источник ионов смонтирован на вакуумном фланце посредством двух стоек, опираясь на которые с помощью пружин вся жесткая сборка источника ионов развязана от внешних механических воздействий. Электрическая разводка от гермовводов, вваренных в вакуумный фланец источника ионов, выполнена гибкими электрическими проводниками, что так же уменьшает механическое воздействие на сборку источника ионов. Кроме этого, со стороны атмосферы на вакуумном фланце смонтирован разъем, на который выполнена электрическая разводка питающих потенциалов источника ионов с гермовводов фланца. Это решение позволяет значительно увеличить срок службы источника ионов, так как при регулярном монтаже и демонтаже источника ионов уменьшает механические нагрузки на хрупкие, сварные, трудно ремонтируемые соединения гермовводов.

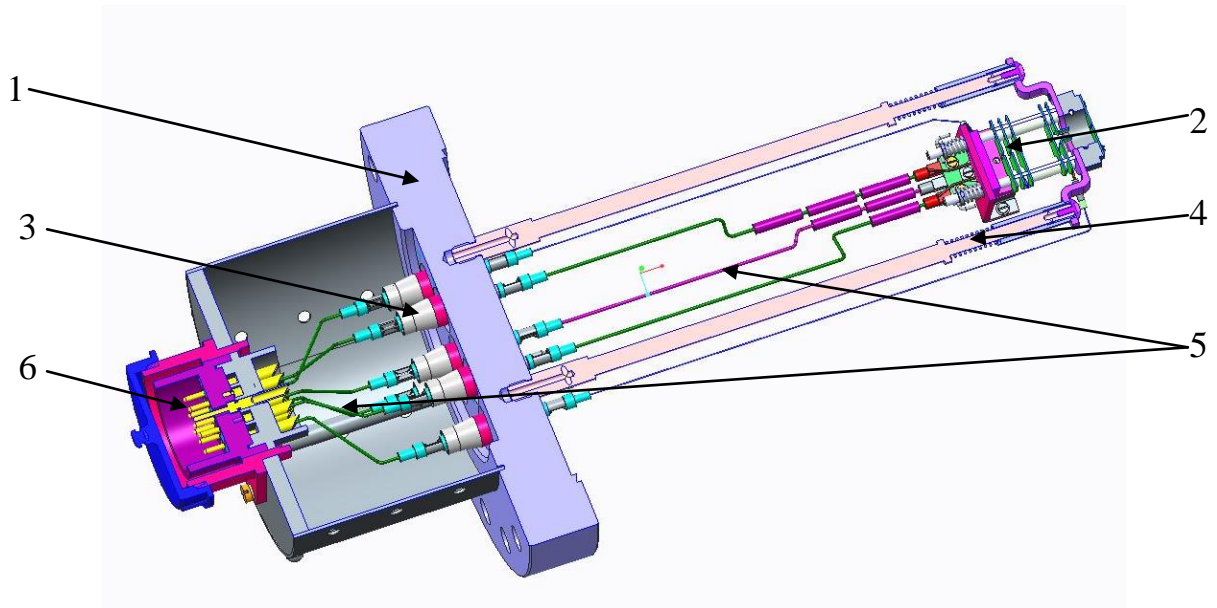


Рисунок 20. Источник, собранный на установочном фланце. 1- вакуумный фланец, 2-источник ионов, 3- гермовводы, 4- подпружиненные стойки, 5-гибкие электрические проводники, 6- электрический разъем

4.2 Масс-Анализатор и вакуумно-транспортная система прибора.

После получения ионов и формирования пучка ионов исследуемого вещества следующим этапом в получении масс-спектра является разделение пучка ионов в поперечном магнитном поле масс-анализатора в соответствии с их массой. Этой цели служит важнейший элемент масс-спектрографа – масс-анализатор, основным компонентом которого является полеобразующий магнит. Для МТИ-350ГС был рассчитан, сконструирован и изготовлен оригинальный постоянный диспергирующий магнит секторного типа, неортогональный, с прямолинейными границами (рис.21).

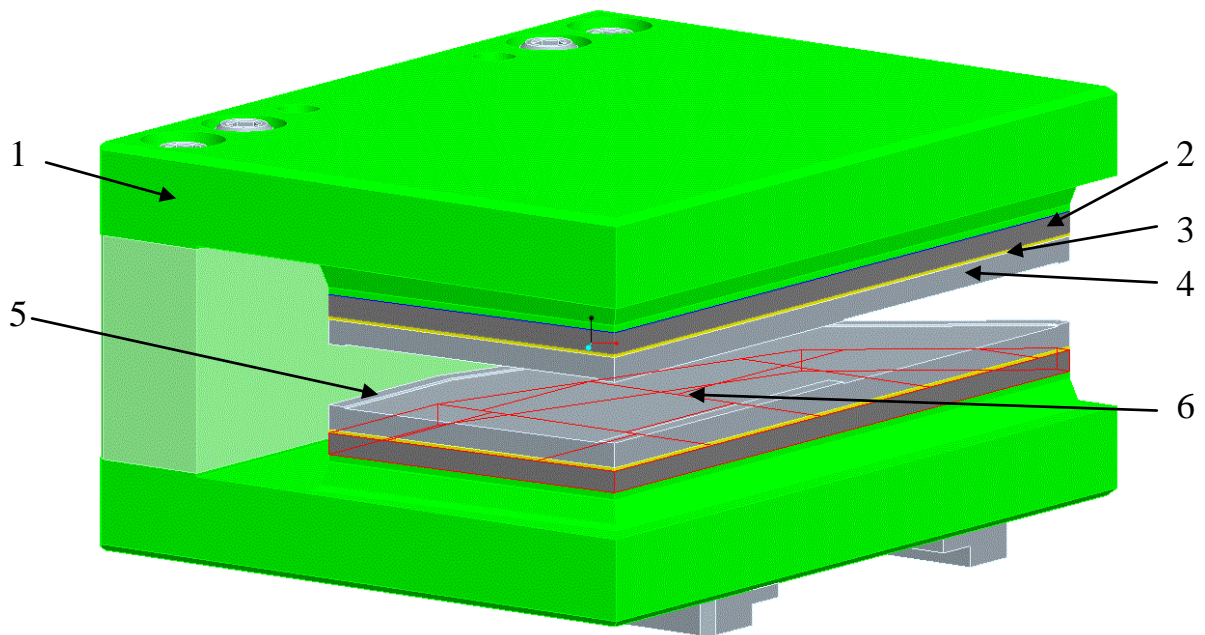


Рисунок 21. Диспергирующий магнит масс-анализатора. 1- магнитопровод С-типа, 2-магниты из сплава типа Nd-Fe-B, 3- прокладка из немагнитного материала, 4- наконечник, 5- «напльвы» основного металла, 6-схема разбиения магнита на призмы.

Диспергирующий магнит - это магнитная система на основе постоянных магнитов, являющихся магнитодвижущей частью системы, магнитопровода С-типа и наконечников, концентрирующих магнитное поле и определяющих

его форму. Конечный вариант магнита был выбран, опираясь на магнитную систему, в которой в качестве магнитодвижущих элементов используются магниты из сплава типа Nd-Fe-B. В связи с рядом технологических ограничений и с целью упрощения изготовления, геометрическая форма магнитного полюса была приведена к многоугольнику. Благодаря этому стало возможно разделить магнитодвижущий элемент на составляющие его призмы, что в значительной степени облегчило изготовление магнитного полюса. В итоге получился своеобразный «слоеный пирог», основанием которого является ярмо – магнитопровод, механическая функция которого - это обеспечение точности сборки магнитодвижущего слоя магнита. Несовпадение полюсных наконечников и параллельность полюсов, влияющие, в конечном счете, на неоднородность магнитного поля, в наибольшей степени зависят от точности изготовления и сборки ярма. Чтобы достичь требуемой однородности магнитного поля, а это величина не хуже чем 10^{-3} , необходимо, чтобы неплоскостность базовых поверхностей не превышала 0,01 мм, а несовпадение контуров верхнего и нижнего полюса было не более $\pm 0,1$ мм. Фактически эти величины достигаются точностью изготовления ярма и последующей сборки магнитной системы. Физический же смысл ярма состоит в замыкании им магнитного потока.

Второй «слой пирога» это собственно магнитодвижущая часть системы – магнитные призмы. Магнитный полюс собирается из призм уже намагниченных до необходимой величины. После установки и склейки составных частей полюсов основную плоскость, обращенную в магнитный зазор магнитной системы, шлифуют для получения равновысотности магнитодвижущей части и обеспечения рабочего зазора. Тем не менее, так как весь полюс выполнен из кусков, намагниченность которых колеблется в пределах технологического допуска, это приводит к разнородности суммарного магнитного поля особенно в местах стыка магнитов. Для компенсации этой неравномерности магнитного поля в конструкцию был введен третий «слой» - прокладка из немагнитного материала (лист из стали

12X18Н10Т) толщиной 1 мм. С физической точки зрения введение такой прокладки эквивалентно созданию магнитного сопротивления с помощью воздушного зазора. После того как магнитный поток создан, его необходимо «собрать и направить» в магнитный зазор. Эта роль отведена последнему «слою» – наконечнику магнитной системы. Наконечник выполнен по форме идентичной магнитному полюсу. По периметру наконечника выполнены специальные напльвы основного металла, что позволяет уменьшить эффект краевого поля. Благодаря такой оригинальной конструкции удалось добиться достаточно высокой однородности поля в зазоре масс-анализатора, снизить эффект краевого поля и существенно снизить стоимость магнита, что и было отражено в патенте [51].

Для того чтобы выполнялось условия фокусировки ионного пучка, необходимо, чтобы реальные входные и выходные плечи ионно–оптической схемы соответствовали или по крайней мере были максимально близки к расчетным величинам. Применительно к МТИ-350ГС это означает, что расположение реальных границ краевого поля создаваемого анализатором играет первостепенную роль. В тоже время в силу ограничений процесса изготовления прибора, а именно за счет погрешностей, обусловленные точностью и естественным износом оборудования, ошибками исполнения, а также допусками изготовления деталей и узлов, невозможно гарантировать, что пространственное расположение границ магнитного поля будет соответствовать расчетным. Кроме того магнитное поле, создаваемое масс-анализатором, является постоянным, поэтому для исправления накопленных отклонений изготовления от номинала была предусмотрена юстировка путем корректировки положения масс-анализатора относительно остальных элементов прибора.

Задачи повышения точности расположения основных узлов масс-спектрометра (источника ионов, масс-анализатора и приемников ионов) взаимосвязаны, в связи с этим решение задачи основывается на выполнении одной общей базы, к которой затем привязывается положение основных узлов

(рис. 22). Общей базой прибора является столешница – толстая алюминиевая плита, на которой с точностью $\pm 0,01$ мм выполнены конструктивные элементы, расположенные в соответствии с ионно-оптической расчетной схемой и являющиеся привязками для позиционирования узлов прибора.

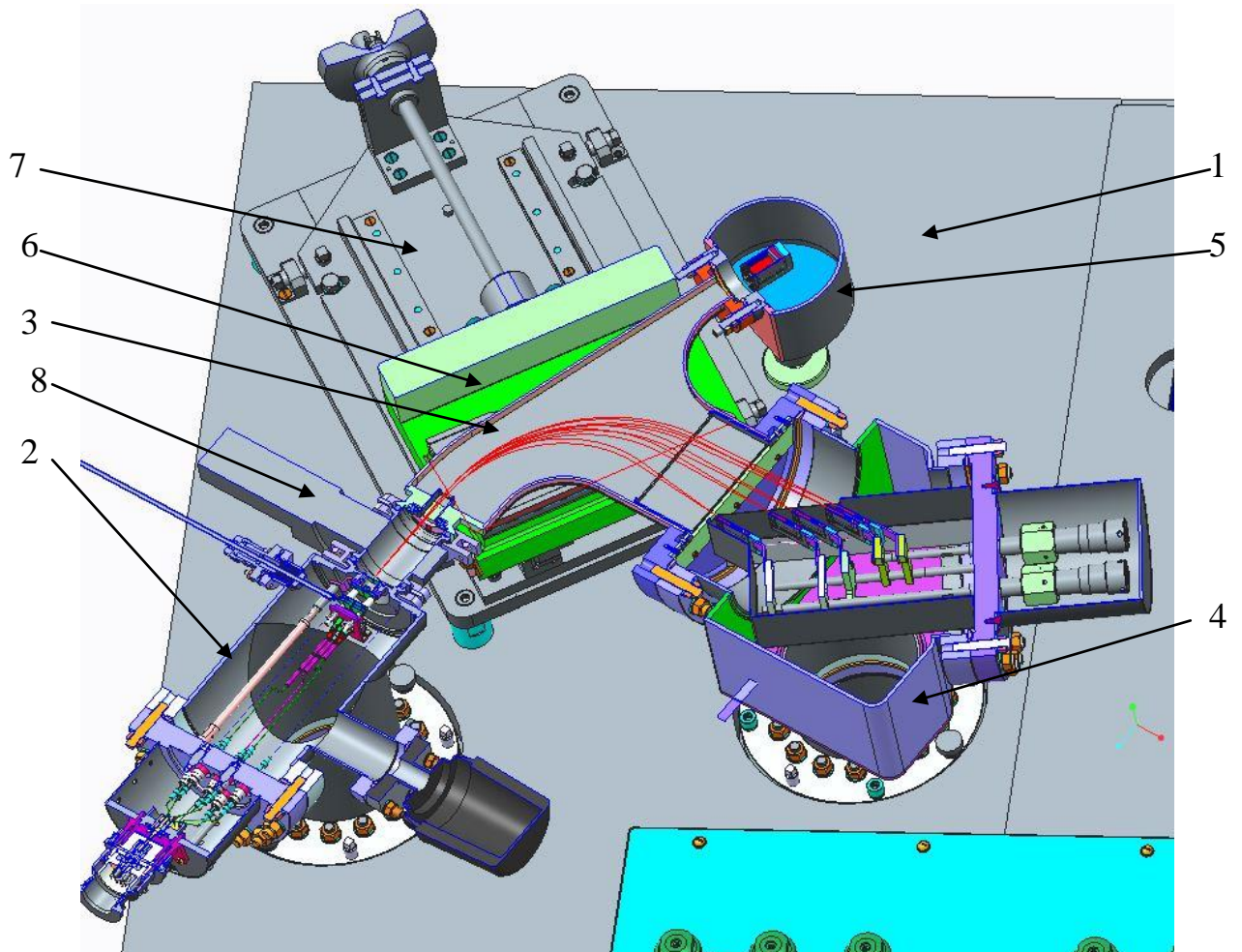


Рисунок 22. Базовая плита с установленными основными узлами ионно-оптической схемы. 1-базовая плита, 2-камера источника ионов, 3- камера масс-анализатора, 4- камера приемника ионов легких масс, 5- камера приемника тяжелых масс, 6-диспергирующий магнит масс-анализатора, 7- механизм перемещения магнитной системы. 8- отсечной вентиль.

В привязке к столешнице для позиционирования масс-анализатора был разработан механизм перемещения магнитной системы (рис.23). Конструктивно это столик из стали 12X18Н10Т, на котором расположена подвижная плита, имеющая свободу вращения относительно точки, на ионно-оптической схеме соответствующей положению эквивалентной линзы, а также

глубину, на которую вдвигается система. Это позволяет корректировать положение линии симметрии угла разворота масс-анализатора, и, как следствие, положение краевых полей.

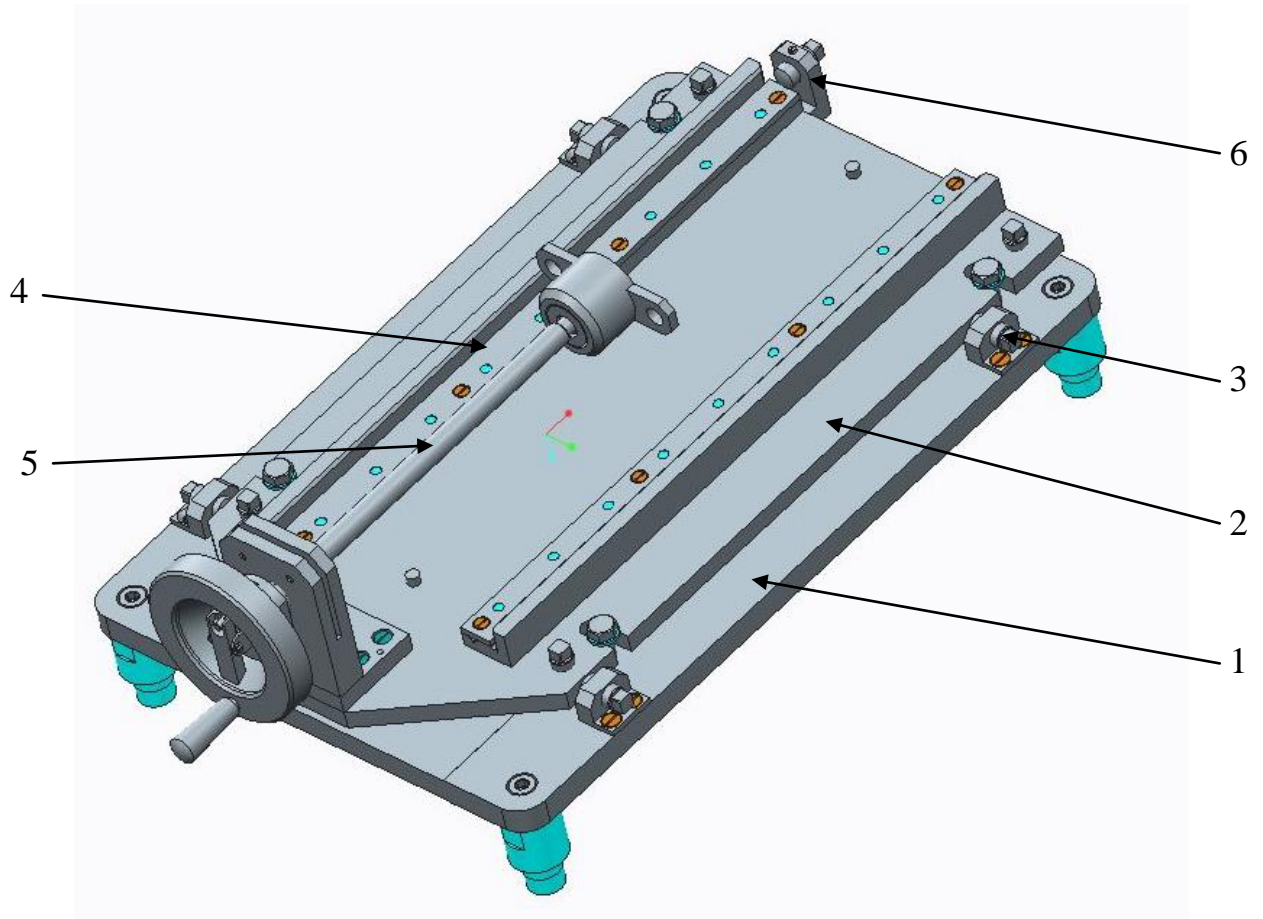


Рисунок 23. Механизм перемещения магнитной системы.

1- базовый столик, 2- юстировочная плита, 3-поворотные винты углового перемещения, 4-направляющие линейного перемещения, 5- ходовой винт линейного перемещения, 6- ограничительный винт линейного перемещения.

Обязательным условием проведения успешного масс-спектрометрического анализа является обеспечение свободного пробега ионов анализируемого вещества на всем маршруте от источника к детектору, что возможно только в условиях высокого вакуума. Для этой цели служит вакуумно-транспортная система прибора, входящая в состав аналитической

стойки прибора.

Как уже упоминалось, основой для размещения компонентов вакуумной части прибора является базовая плита, на которой с высокой точностью (до $\pm 0,01$ мм) исполнения геометрических размеров выполнены конструктивные монтажные элементы, расположение которых в точности повторяет ионно-оптическую схему прибора. Благодаря такому решению точность позиционирования ключевых элементов прибора – источника ионов, анализатора, приемников ионов, от исполнения переходных элементов конструкции зависит минимально. Сама же вакуумная система прибора включает четыре основные узла-камеры: камеру источника ионов, камеру анализатора, камеру приемника тяжелых масс и камеру приемника легких масс. Эти узлы, помимо обеспечения вакуумной герметичности пути пролета ионных пучков, играют основную роль в обеспечении работоспособности всей системы.

Камера источника ионов, благодаря своей конструкции обеспечивает однозначное и воспроизводимое положение источника ионов, его выходной щели и ионизационной камеры. Выходная щель источника ионов устанавливается в расчетное положение в соответствии с ионно-оптической схемой масс-анализатора с точностью 2-3 мкм. Кроме того, камера источника ионов обеспечивает его работу совместно с системой ввода анализируемого газа и систем откачки. Узел ввода пробы смонтирован на отдельном фланце, и с его помощью трубка напуска присоединяется к камере источника ионов. В масс-спектрографе МТИ-350ГС использован прямой напуск. Трубка напуска закреплена на байонетном механизме перемещения, установленном на фланце. С помощью механизма перемещения капилляр вплотную подводится к отверстию для напуска в ионизационную камеру источника ионов. При снятии источника ионов капилляр отводится от источника ионов поворотом ручки байонетного соединения.

Один из факторов, которые невозможно игнорировать и которые существенно сказываются на работе прибора, это физические и химические

свойства анализируемого вещества. Во-первых, газовая смесь химически агрессивна, во-вторых, имеет свойства оседать на рабочих поверхностях внутренних объёмов прибора. Чтобы уменьшить количество газа, оседающего на рабочих поверхностях, в приборе в верхней части камеры источника ионов установлена вымораживающая ловушка, которая предназначена для конденсации на вымораживающих поверхностях гексафторида урана, откаченного вакуумными насосами, и таким образом способствующая снижению давления в области источника ионов. Конструктивно вымораживающая ловушка состоит из корпуса с соединительным фланцем, стакана для жидкого азота и вымораживающего пальца. При работе стакан вымораживающей ловушки должен быть всегда заполнен жидким азотом. Конструкция ловушки обеспечивает минимальную скорость испарения жидкого азота, что позволяет производить заливку один раз в сутки. Камера источника отделена от средств откачки с помощью одного шибберного клапана ДУ-100, установленного в нижней части камеры и второго шибберного клапана ДУ-63, расположенного между камерой источника ионов и камерой масс-анализатора (рис.24). Так как входное плечо ионно-оптической схемы очень мало, всего 100мм, а в это расстояние необходимо было ввести отсечной клапан, то камеры в этом месте стыкуются с использованием быстроразъемного соединения на резиновом уплотнении марки "Viton". Использование шибберных клапанов для отсечения объема камеры источника позволяет обеспечить быструю смену источника ионов без полной разгерметизации прибора и существенное сокращение времени выхода на рабочий режим всего прибора за счет сокращения времени откачки.

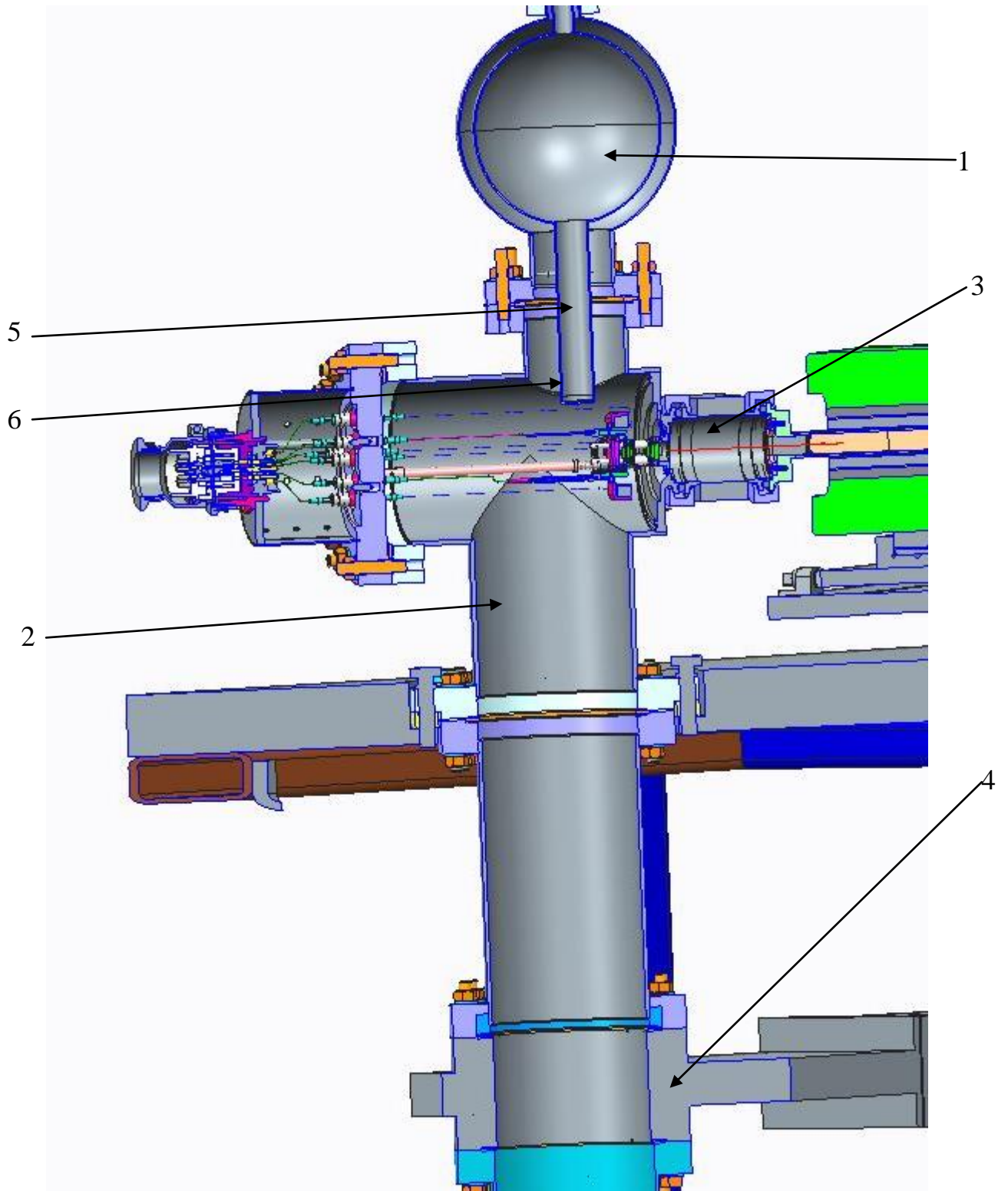


Рисунок 24. Вымораживающая ловушка и система отсечных шиберных клапанов на камере источника ионов. 1- вымораживающая ловушка, 2- камера источника ионов, 3- отсечной шиберный клапан Ду-63, 4- отсечной шиберный клапан Ду-100, 5- стакан для жидкого азота, 6- вымораживающий палец.

Камера масс-анализатора благодаря тому, что выполнена из абсолютно немагнитного материала (сталь 36НХТЮ), не влияет на однородность магнитного поля в зазоре масс-анализатора на форму краевых полей магнитной системы. Немаловажно и то, что в камере масс-анализатора смонтированы коллимирующие диафрагмы. Так со стороны источника установлена диафрагма, корректирующая эмиттанс ионного пучка, формируемого источником ионов. Со стороны одноколлекторного приемника ионов тяжелых масс диафрагма отсутствует. Со стороны многоколлекторного приемника ионов легких масс в камере установлена диафрагма, коллимирующая выходной пучок. Ширина регистрируемого спектра в области легких и тяжелых масс сильно различается, поэтому присоединительный фланец приемника легких масс значительно больше. По этой причине камера масс-анализатора имеет разные по поперечному сечению выходные патрубки. Поперечная жесткость этих патрубков различна. Как следствие в центре камеры образовалась зона, которая при откачке прибора до высокого вакуума могла прогибаться вовнутрь вакуумного объема. Что могло привести к «зарезанию» проходного сечения и искажению показаний ионного тока. Поэтому в этой части камеры было установлено ребро жесткости, предотвращающее сжатие верхней и нижней стенок камеры после откачки под воздействием атмосферного давления. У этого ребра есть еще одна функция – оно служит уловителем, предотвращающим случайное попадание отраженных от стенок камеры ионов на коллекторы приемников. Камера масс-анализатора с установленными коллимирующими диафрагмами и ребром жесткости – уловителем приведена на рисунке 25.

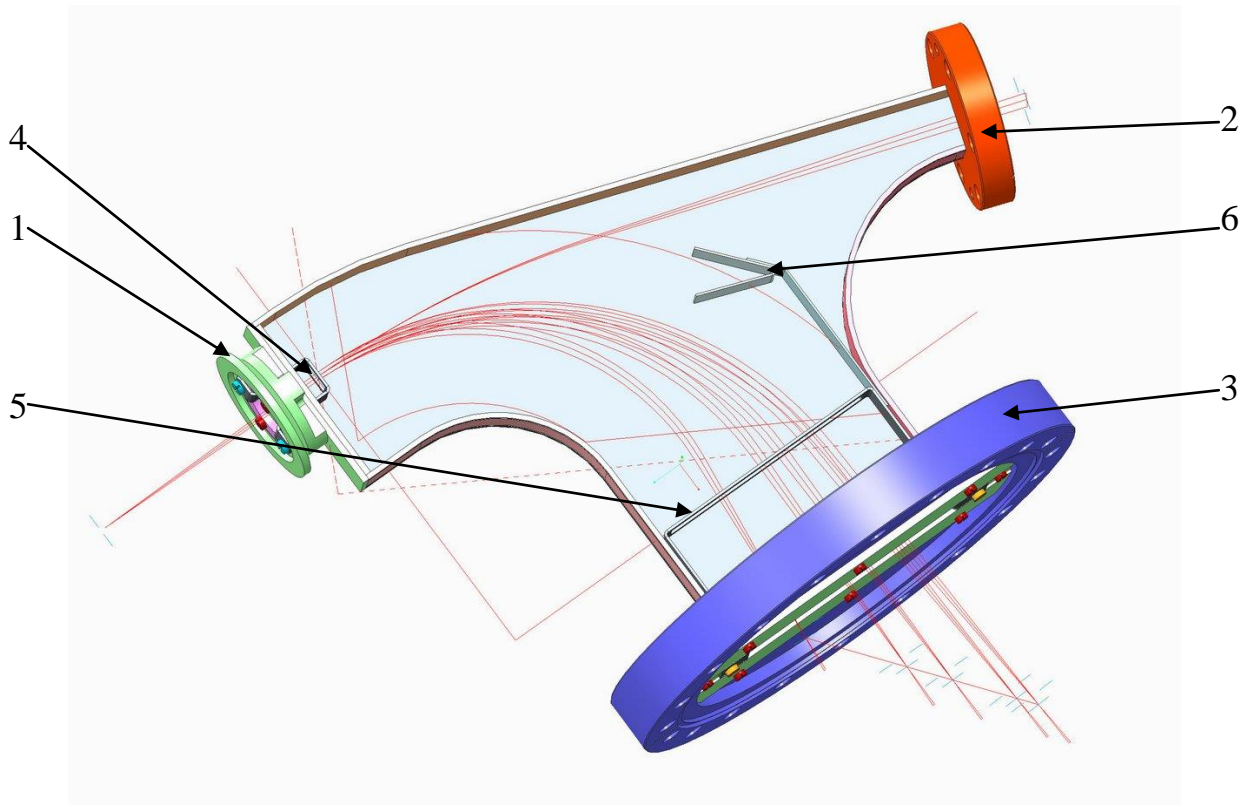


Рисунок 25. Камера масс-анализатора в сечении.

1- Фланец к камере источника ионов, 2 – фланец к приемнику тяжелых масс, 3- фланец к приемнику легких масс, 4- диафрагма, коллимирующая эмиттанс источника ионов, 5- диафрагма, коллимирующая выходной спектр в области легких масс, 6- ребро жесткости –уловитель ионов.

Сами же камеры приемников обеспечивают максимально точное размещение коллекторов системы детектирования в расчетных точках.

Все вакуумные объемы прибора, входящие в вакуумно-транспортную систему, соединены между собой болтовыми соединениями через уплотняющие медные прокладки посредством фланцев, выполненных по международному стандарту Conflat. Вакуумные камеры выполнены из коррозионностойких легированных сталей, а уплотнение соединений - из меди. Поэтому при получении вакуума в рабочей полости вакуумные объемы можно безболезненно подвергать прогреву, что уменьшает время выхода на рабочий вакуум и также уменьшает возможный «фон» во время работы прибора. Принципиальная вакуумная схема аналитической стойки

МТИ-350ГС приведена на рисунке 26.

Откачка полостей аналитической стойки на форвакуум осуществляется при помощи роторного форвакуумного насоса N1 с последующим улучшением вакуума благодаря применению сорбционного насоса NS. Такое решение позволяет сразу же переходить к откачке на высокий вакуум с помощью магнеторазрядных насосов NM1 (откачка камеры источника ионов) и NM2 (откачка приемника ионов и камеры анализатора) без использования дополнительной промежуточной откачной ступени. Для реализации возможности разобщения откачиваемых полостей в вакуумной схеме предусмотрены два высоковакуумных шиберы: VП1, отделяющий камеру источника ионов от камеры анализатора и VП2, отделяющий насос NM1 от камеры источника ионов. Кроме рабочего источника ионов, установленного в камере А1, предусмотрены два запасных источника, постоянно находящихся в горячем резерве. Для поддержания источников в «чистом состоянии» и постоянной готовности к установке в прибор, в камере запасных источников А7 поддерживается вакуум. Благодаря тому, что каждый запасной источник имеет свою независимую, отсекаемую отдельным клапаном, откачную ветку вакуумного трубопровода, обеспечивается отсутствие рабочих газов в объемах хранения запасных источников.

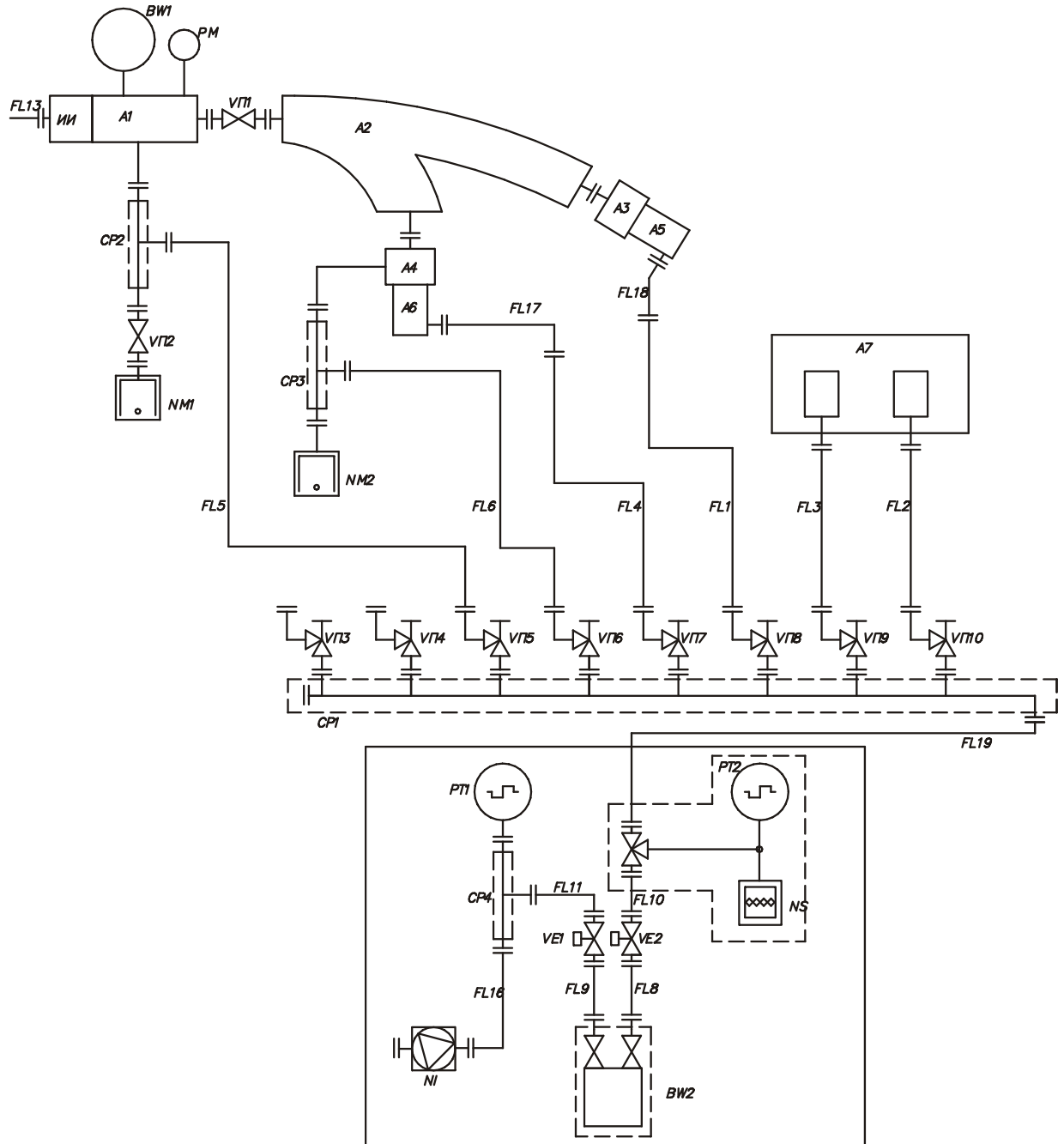


Рисунок 26. Вакуумная схема аналитической стойки МТИ-350ГС. А1- камера источника ионов, А2- камера масс-анализатора, А3-А4 – камеры приемников ионов, А5-А6- камеры электрометров, А7- камеры источников ионов горячего резерва, NM1, NM2 – магниторазрядные насосы, N1- роторный форнасос, NS-сорбционный насос, PT1-PT3, PM- вакуумные датчики, BW1-BW2 – азотные ловушки, VT1- VT10, VE1-VE2 – отсечные клапана, CP1-CP4, FL1-FL16 – вакуумные коллектора и трубопроводы.

Контроль текущего состояния вакуумной системы и степени разрежения осуществляется при помощи низковакуумных датчиков давления РТ1(установленного на коллекторе перед роторным насосом) и РТ2 (установленном на сорбционном насосе) и высоковакуумного датчика давления РМ, установленного на камере источника ионов в непосредственной близости к ионно-оптическому тракту. Отображение значений степени откачки, измеренных датчиками, происходит при помощи блоков контроля вакуума, установленных в передней части аналитической стойки.

Для выключения источника ионов и снятия с него ускоряющего напряжения при нарушении вакуума в камере источника ионов или камере анализатора предусмотрена схема высоковакуумной блокировки, отключающей накал катода и ускоряющее напряжение при помощи управляющего сигнала, генерируемого блоком контроля вакуума.

4.3 Детекторы ионов.

Под действием поперечного магнитного поля масс-анализатора, ионы распределяются в пространстве пропорционально своей массе, и занимают индивидуальную радиусную траекторию, соответствующую этому иону и его энергии. Достаточно определить величину ионного тока (по сути, количество ионов вещества определённой массы), чтобы получить представление об изотопном или элементном составе исследуемого вещества. Эта задача возлагается на детекторы ионов.

Регистрация ионного пучка на выходе анализатора масс-спектрографа МТИ-350ГС осуществляется с помощью детекторов по типу коллекторов Фарадея. Эти коллектора представляют собой металлические рамки, в вертикальное ребро которой вмонтирован графитовый брусок для уменьшения эффекта вторичной эмиссии. К рамке приварены металлические щеки, так чтобы сформировать металлический коробок с графитовым «дном». Ион,

попав в такой уловитель, практически не имеет возможности выйти наружу, что позволяет гарантировать чистоту сигнала соседних коллекторов. Получившейся коробок через электрические изоляторы установлен внутри опорной рамки, к которой по аналогии с центральным коробком приварены щёки. Таким образом, в получившемся коллекторе, собранном по принципу «матрешки», внутренний коробок гарантированно защищен от попадания на его боковые поверхности отраженных ионных пучков. Единственный выход наружу от внутреннего коробка - это металлический стержень, служащий для передачи электрического сигнала от коробка к электрометру, и проходящий через электрический изолятор в несущей рамке. Чтобы снизить влияние паразитных хвостов, переотраженных пучков и т.п. на входе в коллектор расположена коллимирующая щель, отсекающая все посторонние частицы. Непосредственно за ней расположен электрод, подавляющий динаatronный эффект (вторичную эмиссию). Он установлен через изоляторы на несущей рамке, так чтобы его электрический потенциал не попадал на наружную рубашку коллектора. Далее установлена последняя защита от нежелательных частиц – электрод, закрывающий вход в центральный коробок и имеющий самую большую входную щель. Сигнал с коробков усиливается и фильтруется от помех с помощью электрометров и передается на регистрирующую электронику. Благодаря тому, что в области «легких» компонент газовой смеси было достигнуто достаточное разрешение, удалось решить задачу детектирования механической конструкцией хоть и весьма малых, но приемлемых для изготовления размеров. Коллектора используемые в конструкции приемника легких масс для детектирования ионных токов, имеют ширину сборки 3.5 мм, а ширина входной щели составляет 0,75 мм. Описанная конструкция приведена на рисунке 27.

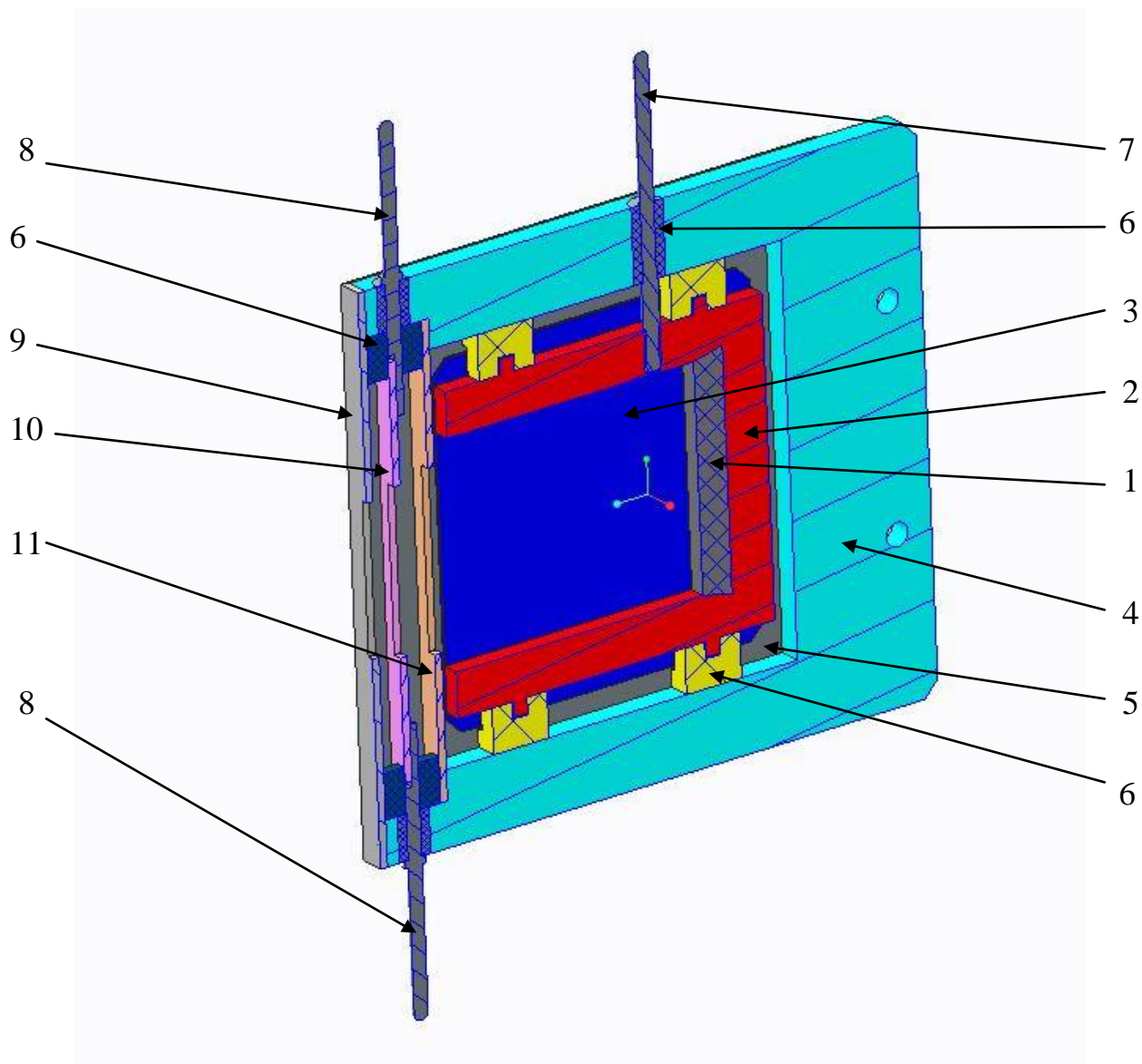


Рисунок 27. Сборка коллектора легких масс. 1- графитовое «дно», 2- внутренняя рамка, 3- внутренняя щека, 4- внешняя рамка, 5- внешняя щека, 6- изолятор, 7- вывод коллектора, 8- вывод антидинаatronного электрода, 9- входная коллимирующая щель, 10-антдинаatronный электрод, 11-входная крышка центрального коробка.

Несмотря на все предпринимаемые меры при разработке и изготовлении прибора, сказывается высокая технологическая и конструкционная сложность масс-спектрометрического оборудования. Поэтому каждый прибор имеет свою индивидуальность, своё «поведение». Практически невозможно

изготовить даже пару масс-анализаторов, абсолютно идентичных по величине краевого поля. Это факт, безусловно, необходимо учитывать при настройке прибора, для чего в конструкцию приемника ионов легких масс введены механизмы перемещения коллекторов. Чтобы облегчить юстировку приемника и уменьшить количество вариантов, один из коллекторов выставляется «жестко», а остальные четыре имеют индивидуальный ручной привод перемещения. Начальные положения всех коллекторов определяются расчетной ионно-оптической схемой прибора, в непосредственной близости от этих расчетных положений и происходит поиск точек фокусировки пучков. В качестве «жесткого» коллектора был избран детектор, расположенный в центре группы из пяти коллекторов, предназначенный для детектирования O_2 (32 а.е.м.), под него подбирается ускоряющее напряжение источника ионов. Положение оставшихся четырех коллекторов корректируется с помощью механизмов юстировки, определяя положение, при котором ионный ток будет максимальный. Механизмы юстировки положения коллекторов представлены на рисунке 28. Так как внутренний объем приемника ионов достаточно велик, то для лучшей защиты от переотраженных ионов и паразитных шумов в конструкцию приемника ионов легких масс введен защитный экран, что видно из рисунка 29. В результате получилась гибкая, относительно дешевая и предельно простая система, позволяющая провести настройку прибора механически, не подвергая прибор трудоемкой разборке и не усложняя систему управления прибором.

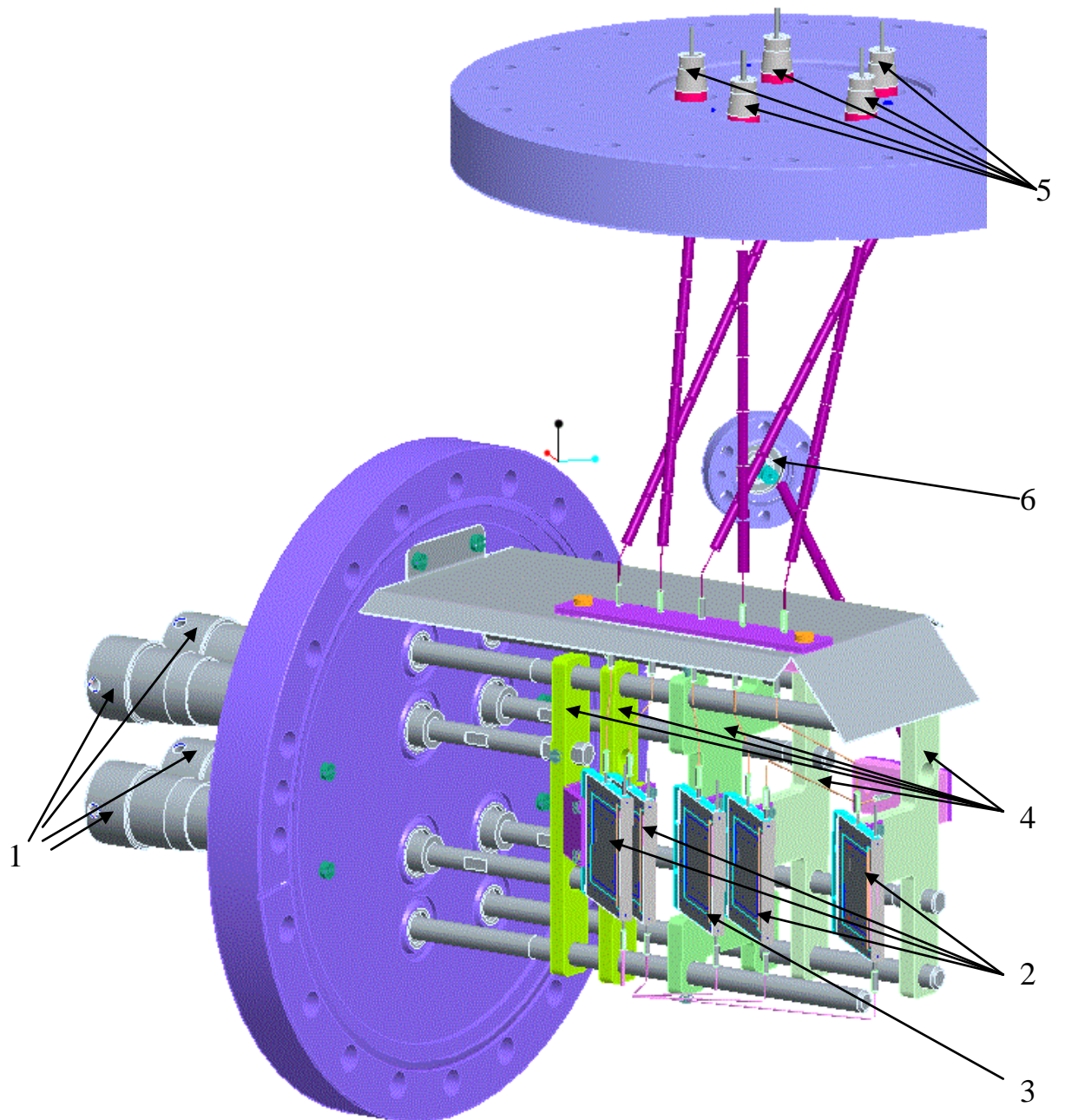


Рисунок 28. Механизмы юстировки положения коллекторов легких масс.
 1- механизм перемещения коллектора, 2-коллектор, 3- неподвижный коллектор, 4- держатель коллектора, 5- гермоввод для съема показаний ионного тока, 6- гермоввод для питания антидинаatronных электродов.

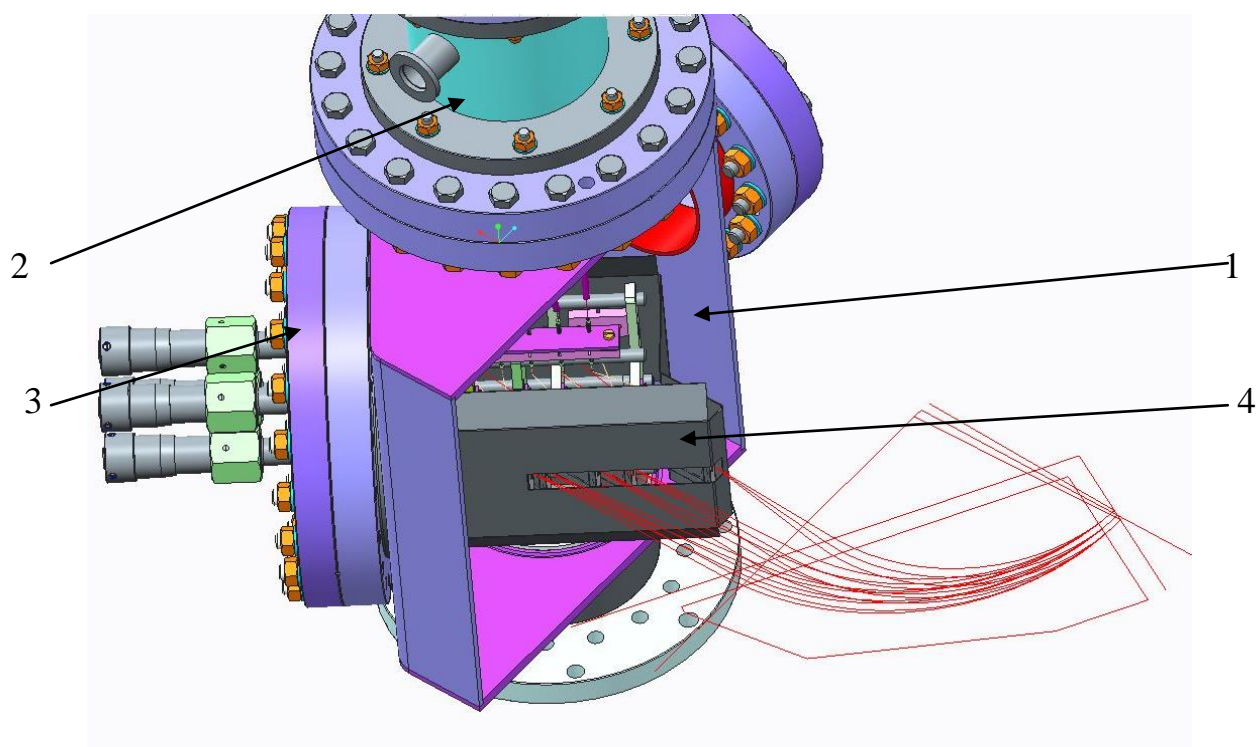


Рисунок 29. Узел детектирования ионов «легких» масс. 1-камера приемника ионов легких масс, 2-камера электрометров, 3-фланец с механизмами юстировки положения коллекторов, 4-экран коллекторов.

В области же «тяжелых» компонент газовой смеси задача несколько упростилась. В постановке задачи необходимо было детектировать максимальный объем ионов гексафторида урана (диапазон масс 292-333 а.е.м.). Благодаря новому решению ионно-оптической задачи пучок осколочных ионов собирается воедино, и нет необходимости детектировать каждую группу ионов отдельно, а затем суммировать показания каждого коллектора. Таким образом, задачу детектирования ионов «тяжелой» группы удалось решить с помощью коллектора, аналогичного по конструкции коллекторам приемника легких масс, но значительно большего по ширине (ширина итоговой сборки коллектора 15 мм). В тоже время в приемнике предусмотрена юстировка положения коллектора посредством ручной подстройки с помощью винтовой оси. Однако эта корректировка возможна только при полном демонтаже приемника тяжелых масс.

Выбранное ионно-оптическое решение, в принципе, если это

потребуется, после доработки приемника тяжелых масс, позволяет детектировать ионы фторидов урана посредством индивидуальных коллекторов. Для этого достаточно установить магнитную линзу на выходе анализатора в области «тяжелых» масс и заменить один большой коллектор на необходимое число малых коллекторов. Это позволяет говорить о модернизационном потенциале такого решения [52].

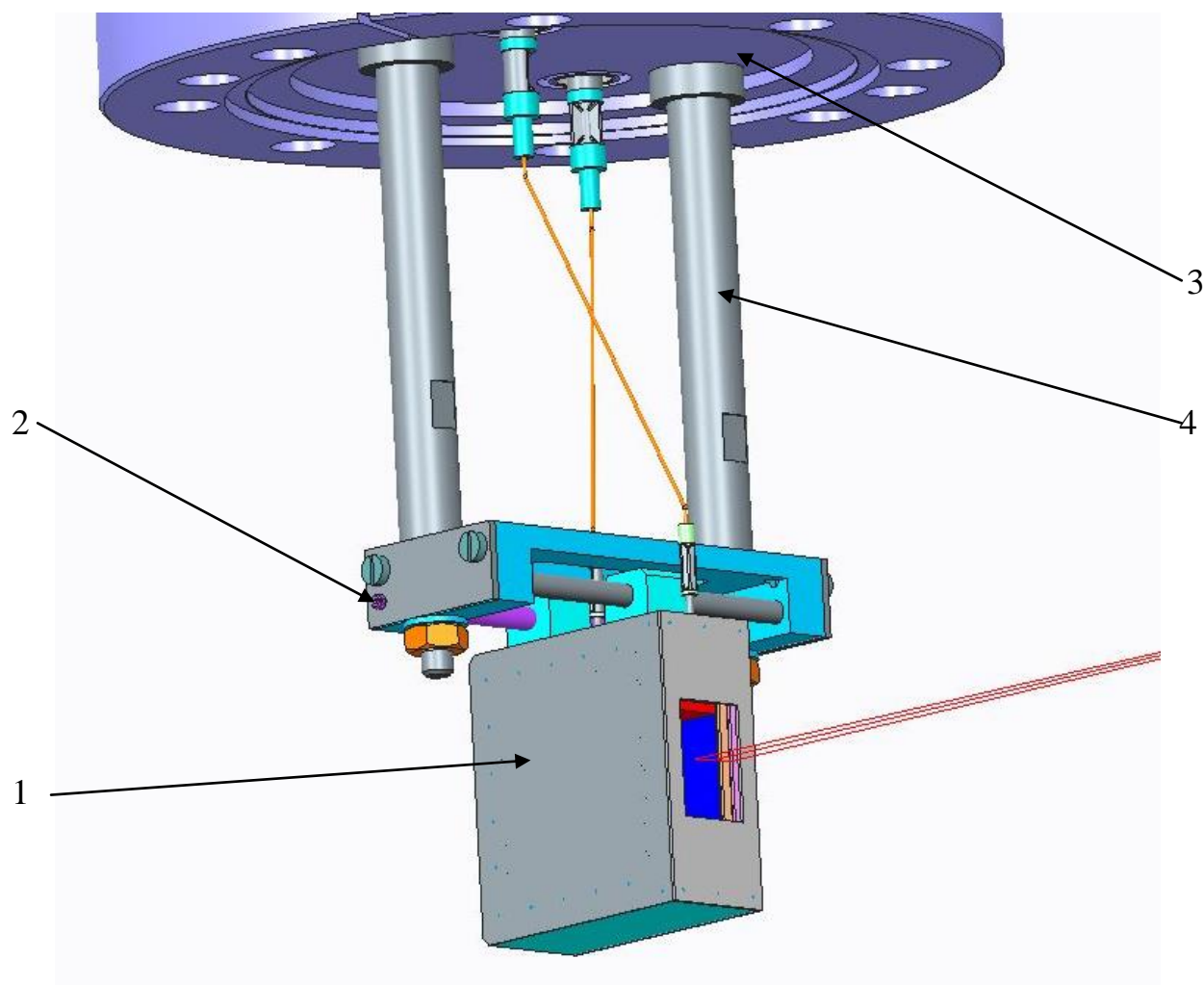


Рисунок 30. Узел детектирования ионов «тяжелых» масс.

1-коллектор тяжелых масс, 2-юстировочная ось, 3- фланец гермовводов, 4-несущая стойка.

Выводы:

Следует отметить, что масс-спектрограф МТИ 350 ГС создавался, как управляющий технологической цепочкой прибор, что, безусловно, нашло своё отражение в конструкции прибора. Так при разработке источника ионов, помимо решения аналитических задач, необходимо было учесть проведение регламентных работ по демонтажу, разборке и сборке узлов и элементов источника ионов. При этом, несмотря на регулярность проведения этих технологических операций, конструкция источника ионов обеспечивает повторяемость геометрии источника ионов без дополнительных приспособлений и усложнений процесса сборки. Исполнение камеры источника ионов и узла ввода пробы позволяет обеспечить простой монтаж источника в рабочее положение. А точность совмещения устройства напуска газа и камеры ионизации позволяет существенно экономить расход дорогостоящей пробы.

Найденное конструкционное решение позволило создать диспергирующий магнит, отличающийся малыми габаритными и массовыми характеристиками, наравне с высокими аналитическими свойствами. Кроме того, узел оказался существенно дешевле аналогов по чисто стоимостному критерию.

Конструкция детекторов ионов за счет своих габаритов обеспечивает регистрацию ионов с расчетной разрешающей способностью, при этом выполнено подавление динаatronного эффекта и приняты меры от засветки отраженными пучками ионов. Механизмы юстировки положения цилиндров Фарадея облегчают настройку прибора.

В конструкции аналитической стоки использованы решения, облегчающие подготовку прибора к выходу на рабочий режим. Благодаря использованию отсекающих шиберных клапанов и отдельных откачиваемых камер для хранения источником в горячем резерве, существенно сокращается время подготовку прибора к работе. В целом прибор отличает удобство эксплуатации в технологической линии сублиматного производства.

Глава 5. Экспериментальное подтверждение работоспособности расчетных схем и конструкции масс-спектрографа мти-350гс.

На основании разработанного комплекта конструкторской документации был изготовлен экспериментальный образец масс-спектрографа, включающего три стойки. Первая стойка – аналитическая, в которой размещен собственно масс-спектрограф, вакуумная система его откачки и блоки управления вакуумом, а также камера, в которой размещаются запасные источники ионов в состоянии «горячего резерва». Во второй стойке – электронной, размещены блоки питания и управления системами масс-спектрометра, блоки обработки масс-спектрометрической информации и связи с АСУТП сублиматного производства. Третья стойка – стойка приготовления калибровочных смесей и коммутации их напуска в источник ионов и напуска анализируемых газов [52].

Общий вид масс-спектрометра МИТ-350ГС в трехстоечном исполнении представлен на рис. 31.

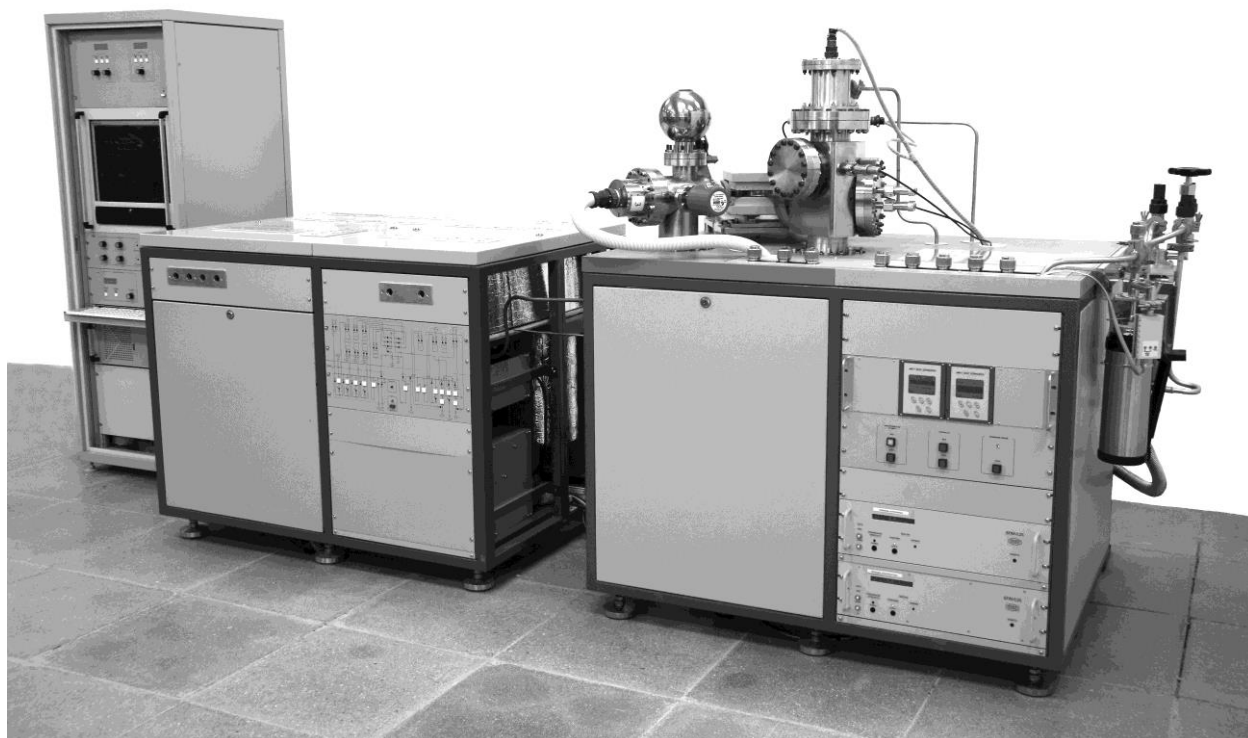


Рисунок 31. Общий вид масс-спектрометра МТИ-350ГС.

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

Включение масс-спектрометра непосредственно после его изготовления и сборки показало, что все основные узлы аналитической стойки прибора функционируют нормально: при напуске калибровочной смеси в источник ионов был получен ионный ток, который при разделении в области магнита масс-анализатора был зарегистрирован обоими детекторами, как тяжелых, так и легких масс. Таким образом, была продемонстрирована работоспособность как ионно-оптической схемы, так и всех аналитических систем масс-спектрометра, разработанных для решения поставленной задачи [54].

Однако форма ионного пика, разрешающая способность и другие ионно-оптические параметры, полученные при первом включении масс-спектрометра, показывали, что фокусировка ионного пучка не является

оптимальной.

Попытки улучшить фокусировку методами юстировки, т.е. путем изменения положения диспергирующего магнита, не привели к улучшению формы пика. Однако при изменении положения магнита было отмечено, во-первых, что незначительному улучшению фокусировки соответствует максимальное смещение магнита в сторону приемника ионов, а во-вторых, что при улучшении фокусировки на среднем коллекторе ухудшается фокусировка на крайних коллекторах. Последнее означало, что реальное положение линии фокусов не соответствует расчетному положению, заложенному в конструкцию приемника ионов.

Этот результат полностью соответствовал ожидаемому, поскольку расчет диспергирующего магнита проводился с использованием распределения краевых полей, относящихся к электромагниту, и заранее предполагалось, что положение коллекторов в реализованной ионно-оптической схеме должно быть скорректировано на распределение магнитного потока в рабочем постоянном магните. Поэтому первым этапом экспериментального приведения масс-спектрометра к оптимальному соответствию расчету было измерение пространственного распределения магнитного поля, как в зазоре магнита, так и его краевых полей с последующим пересчетом ионно-оптической схемы.

5.1 Корректировка ионно-оптической схемы прибора по величине реального магнитного поля масс-анализатора.

При конструировании масс-спектрографа МТИ-350ГС коллектора в приемнике ионов были расположены в соответствии с его ионно-оптической схемой, при расчете которой, как уже говорилось, было использовано распределение краевого (рассеянного) поля электромагнита с аналогичным межполюсным зазором. При интегрировании этого поля было найдено, что

эффективная граница магнитного поля должна располагаться на расстоянии 10,8 мм от края полюсного наконечника (зазор магнита составляет 18 мм). Найденное при первом включении прибора несовершенство фокусировки и низкая разрешающая способность свидетельствовали, что положение реальной линии фокусов не соответствует расчетному положению. Это могло быть результатом как неверного учета краевых полей диспергирующего магнита, так и недостаточной однородности магнитного поля в зазоре в целом.

Для экспериментального определения параметров магнитного поля масс-анализатора было проведено измерение его распределения как внутри зазора, так и краевых полей на входе и на выходе магнита. Для проведения замеров интенсивности магнитного поля был собран стенд на основе трехкоординатного столика. На конце поводка столика был установлен датчик Холла (преобразователь Холла ПХЭ-602-118 В), показания, которого снимались с помощью цифрового универсального вольтметра В7-28. Канал питания датчика Холла и схема подключения был полностью заимствован с серийного масс-спектрометра МТИ-350Г. В точке расположения датчика Холла, на поводке столика, был выполнен хорошо видимый маркер, необходимый для выставления точки отсчета. За точку отсчета была принята точка в средней плоскости магнита на пересечении реальных входной и выходной границ наконечника магнита. Измерения магнитного поля проводились в трех областях магнита: В области входной границы, оценивалось изменение интенсивности краевого поля вдоль траектории пролета пучка и по нормали к входной границе магнита. Во внутренней области магнита в зазоре между наконечниками интенсивность магнитного поля оценивалась по расчетным теоретическим траекториям движения разделённых масс, как легких компонент, так и тяжелых. Третья область это сектор выходного плеча пучка легких масс. Замеры изменения интенсивности краевого выходного магнитного поля проводились по нормали к выходной границе наконечника магнита и по траектории 32 массы. Шаг изменения координаты точки замера был принят 15 мм, и в отдельных случаях

(дополнительные промеры внутри зазора в интервале между 0 и 15 координатой) уменьшался до 2 мм. Подробно схема, наглядно отображающая геометрическую привязку точек замера интенсивности магнитного поля к наконечнику магнита, представлена в Приложении 1. Результаты измерений так же приведены в Приложении 1.

Для оценки точности проведённых измерений необходимо учесть, что на результат измерений влияют две независимые погрешности. Первая погрешность - это погрешность позиционирования датчика Холла. Основной вклад в нее вносят точность перемещения измерительной головки, и точность установки начала отсчета. Стенд для измерений был собран на базе предварительно откалиброванного трехкоординатного столика и обеспечивающего перемещение щупа с точностью $\pm 0,01$ мм. Шаг, с которым необходимо измерять изменение интенсивности магнитного поля варьировался от 15 мм внутри полевого наконечника, до 2мм на входной границе наконечника. Таким образом, очевидно, что точности перемещения щупа достаточно для точного позиционирования измерительной головки. Интенсивность магнитного поля измерялась на основе показаний датчика Холла, посредством цифрового универсального вольтметра В7-28. Так как для питания и стабилизации датчика была использована проверенная и отработанная ранее схема, и тем самым была устранена большая часть вносимых погрешностей, то основная погрешность будет определяться погрешностью измерения вольтметра, и составит 0,03% (в диапазоне от 0 до 10в, что соответствует интенсивности поля от 0 до 250 мТл) и 0,01% (в диапазоне от 10 до 100в, что соответствует интенсивности поля от 250 до 2.4Тл).

В тоже время задача проведённых измерений – это, во-первых, оценка распределения однородности интенсивности поля внутри зазора магнита, во-вторых, это оценка формы краевых полей. Реальная величина поля легко компенсируется за счет изменения ускоряющего напряжения в источнике ионов, поэтому погоня за получением точной расчетной величины

интенсивности магнитного поля в зазоре магнита становится дорогостоящей ненужной переделкой магнита. При оценке же распределения однородности магнитного поля абсолютная величина поля не имеет решающего значения, а важным является лишь ее относительное изменение.

В оценке формы изменения краевого поля наиболее важным является привязка значения краевого поля к реальной границе магнитного наконечника, поскольку именно оно позволяет рассчитать реальное положение эффективной границы. Исходя из этого, можно считать, что для оценки однородности основного поля и краевых полей проведенных изменений вполне достаточно и их результаты могут быть приняты как основание для последующих выводов о доработке конструкции масс-анализатора.

На рисунках 32,33 приведено наложение на геометрию полюсного наконечника изометрической поверхности, иллюстрирующей распределение интенсивности магнитного поля.

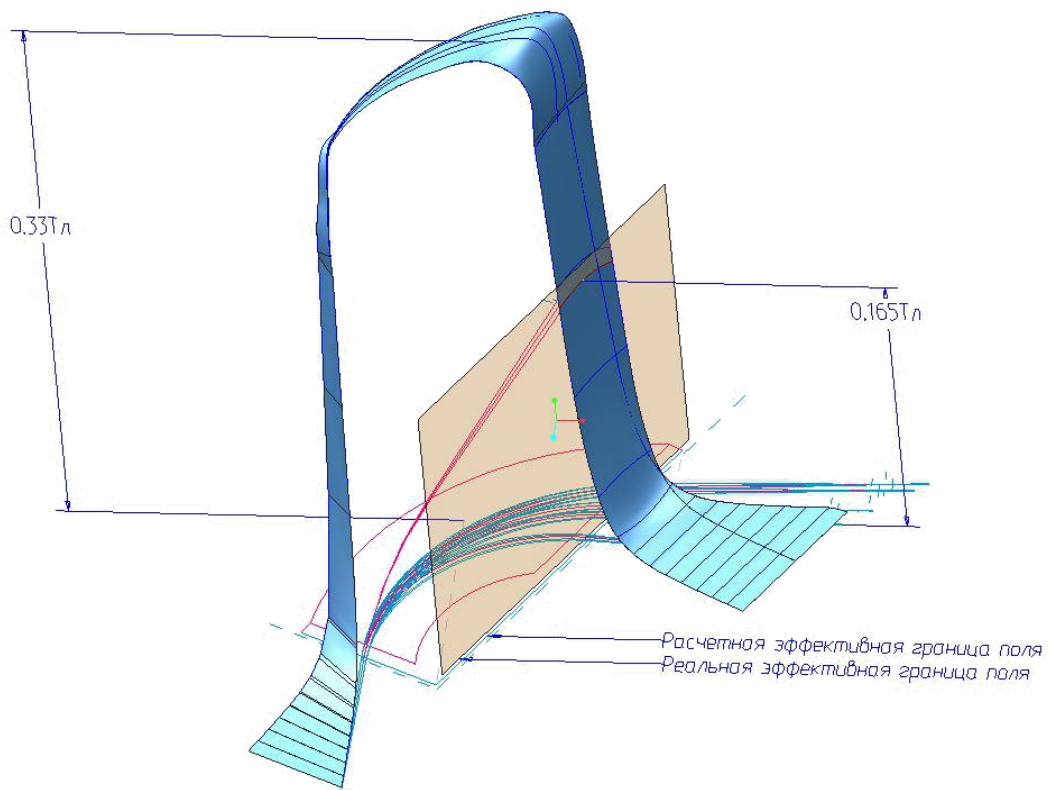


Рисунок 32. Изометрическое распределение магнитного поля по центральной ионной траектории в магните масс-спектрографа МТИ-350ГС.

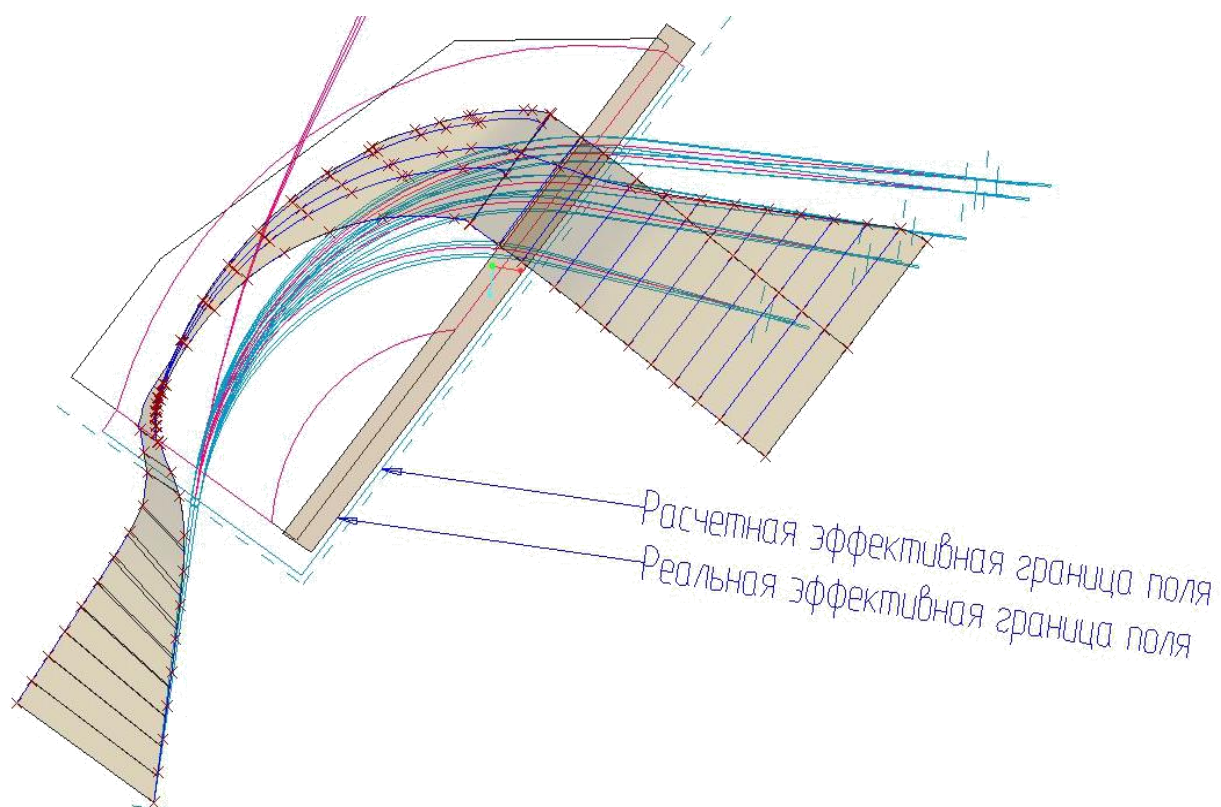


Рисунок 33. Изометрическое распределение магнитного поля по центральной ионной траектории в магните масс-спектрографа МТИ-350ГС, Вид сверху.

На рисунке 33 крестами обозначены точки замера напряженности магнитного поля, по которым затем была построена трехмерная поверхность, иллюстрирующая распределение интенсивности магнитного поля в средней плоскости рабочей области полюсных наконечников. Координатная сетка в плоскости XY построена, так что ось X проходит вдоль выходной границы анализатора, а ось Y по нормали к ней, начало координат соответствует точке пересечения входной и выходной границ. По оси Z откладывалась величина напряженности поля в точке измерения. Измерения показали, что однородность магнитного поля в области прохождения пучка ионов не хуже чем $3 \cdot 10^{-4}$, что с большим запасом достаточно для обеспечения требуемой по Техническому заданию разрешающей способности $R_{10\%}=100$. Это означает, что погрешность формы пика связана с неправильным определением эффективных границ масс-анализатора, поскольку спад краевого поля для

данного магнита оказался более крутым, чем распределение, заложенное в первоначальный расчет масс-анализатора.

Для корректировки положения линии фокусов интегрированием распределения краевого поля, полученного экспериментально, определялась ширина прямоугольника, в котором рассеянное поле создало бы магнитный поток с амплитудой, равной основному магнитному полю, и эта ширина в приближении прямоугольной модели определяет положение эффективной границы магнитного поля по отношению к точке начала интегрирования

Из анализа приведенных в таблицах распределений магнитного поля следует, что краевое поле постоянного магнита спадает существенно быстрее, чем краевое поле электромагнита. Учет реального краевого поля показал, что эффективный угол поворота ионов в масс-анализаторе на 1° меньше угла поворота, заложенного в первоначальный разброс.

На рисунке 34 приведена ИОС прибора с разбросом ионов легких масс, построенная с учетом реальной эффективной границы. Для наглядности новый разброс ионов, учитывающий реальную эффективную границу выделен красным цветом и наложен на разброс ионов, учитывающий расчетную эффективную границу и выделенный синим цветом.

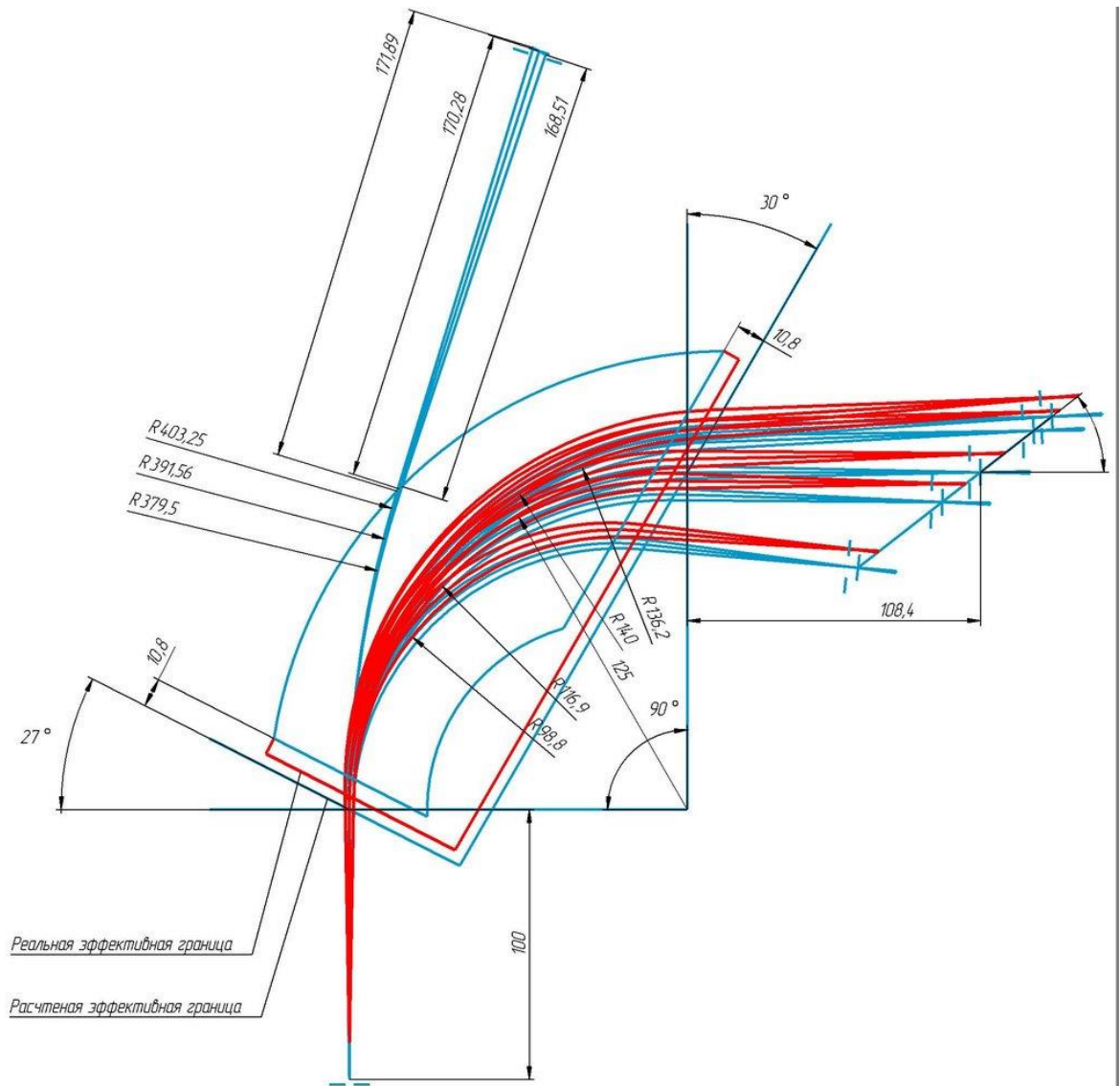


Рисунок 34. ИОС, построенная на основе реальной эффективной границы, наложенная на первоначальную ИОС. Синим – расчетное положение фокусов масс, красным – их положение после прохождения реального магнитного поля.

На рисунке 35 приведены траектории ионов в масс-анализаторе, учитывающие реальную эффективную границу, с коллекторами, установленными в их штатное положение, и экраном, защищающим от отраженных ионов. Из этого рисунка хорошо видно, что крайний пучок ионов аргона Ar (40 а.е.м.) для реального магнита попадает на экран приемника и не может быть уловлен своим коллектором.

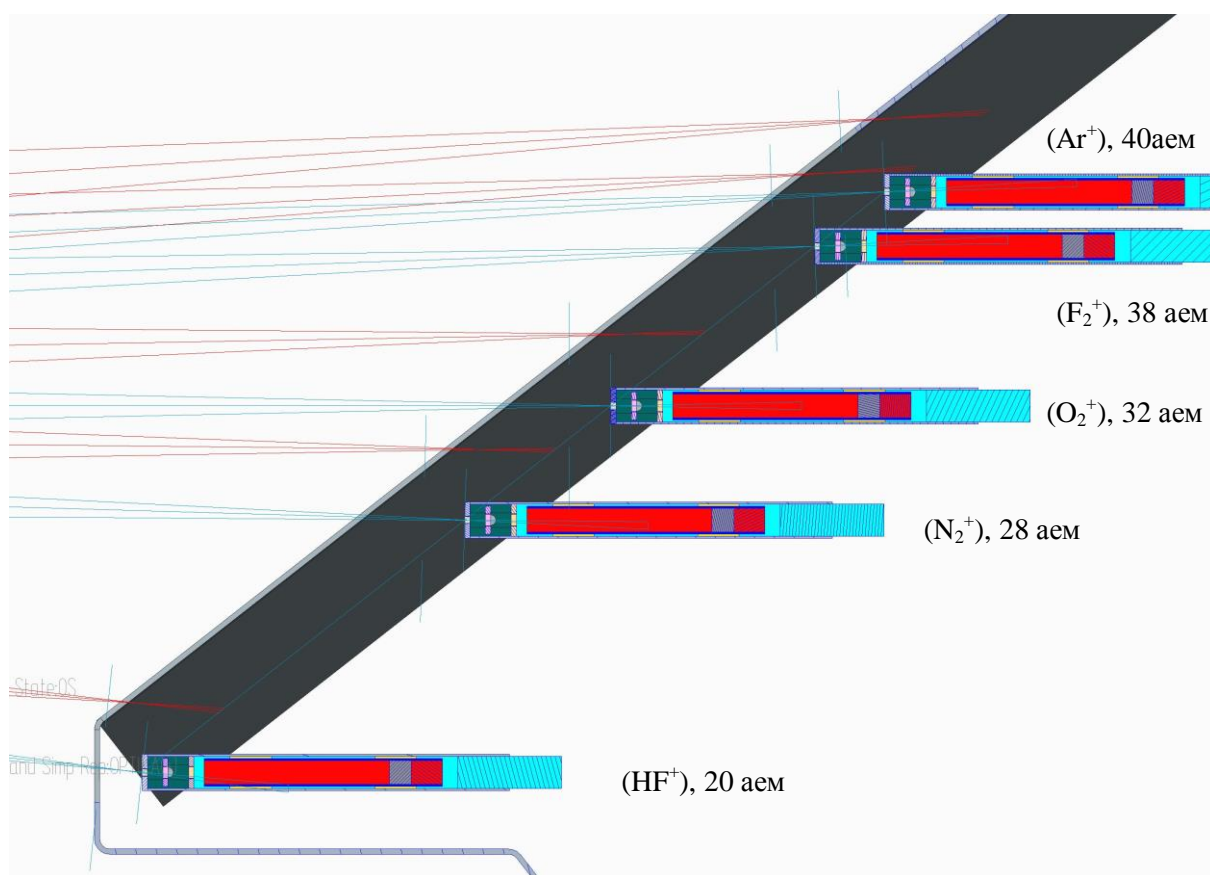


Рисунок 35. Дисперсия ионов в плоскости фокусировки, построенная с учетом реальной эффективной границы, с установленным штатными коллекторами и экраном приемника. Синим цветом дисперсия с учетом расчетной границы краевого поля, красным дисперсия с учетом измеренной границы краевого поля.

Для компенсации влияния краевого поля было уменьшено на 8,5 мм входное плечо масс-анализатора, выходное плечо уменьшено на 10,5 мм и скорректировано положение коллекторов приемника ионов легких масс. Для того чтобы переместить приемные щели коллекторов приемника ионов легких масс в положение оптимальной фокусировки при минимальных изменениях конструкции прибора, было выполнено удлинение крепежных кронштейнов коллекторов на 10 мм, и изменена конструкция экрана приемника ионов легких масс. Это позволило существенно улучшить форму пиков и увеличить разрешающую способность для пиков легких масс на уровне 10 % до 210 а.е.м. (По техническому заданию требовалось, чтобы разрешающая

способность в области легких масс была бы не ниже 100).

Пример записи формы пика кислорода и разрешающей способности приведен на рисунке 36.

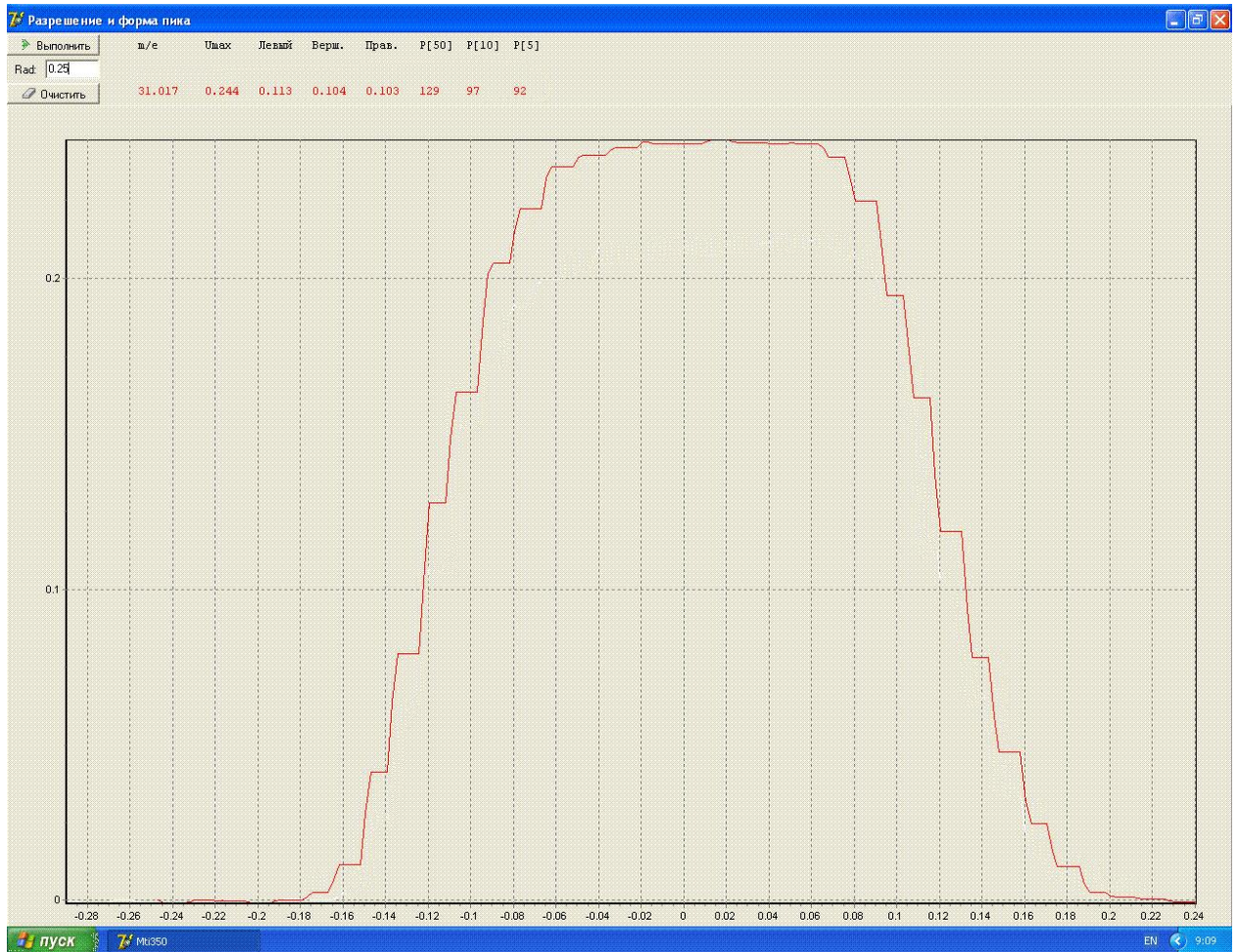


Рисунок 36. Форма пика ионного тока и разрешающая способность масс-спектрометра после корректировки ионно-оптической схемы масс-анализатора.

5.2 Испытания и доработка источника ионов.

Проверка и испытания источника ионов в реальных условиях работы включали в себя следующие этапы:

Проверка эффективности использования ионизирующего электронного пучка $K_{\text{Э}}$, представляющего собой отношение тока коллектора к общему току электронной эмиссии.

Определение ресурса работы источника ионов (загрязнения ионизационной камеры продуктами распада UF_6) и установление периодичности его необходимых очисток.

Проверка оптимальности ионно-оптической системы источника ионов и ее корректировка.

Определение основных параметров масс-спектрометра, определяемых его масс-анализатором: ресурса работы, разрешающей способности, точности измерений состава смеси.

5.2.1 Эффективность использования ионизирующего электронного пучка КЭ.

В ходе пробного запуска в работу источника ионов было обнаружено, что коэффициент эффективности использования ионизирующего электронного пучка $K_{\text{Э}}$ составляет всего 60%. При этом режим работы источника был задан следующий: потенциал катода -129В, потенциал фокусирующего электрода -30В, потенциал коллектора +300В, ток эмиссии катода 225мкА, ток накала 4,67А, ток на коллекторе электронов 130мкА, (потенциалы катода и коллектора даны относительно ионизационной камеры). Такой результат означает, что 40% электронного пучка теряется на пути от катода к коллектору, попадая на стенки ионизационной камеры. Отрицательными последствиями работы источника ионов с низкими значениями коэффициента $K_{\text{Э}}$ являются: низкая эффективность ионизации, а, следовательно, большой расход пробы, а также повышенное загрязнение анализируемым веществом поверхностей ионизационной камеры, на которые попадает электронный пучок. Это приводит как к увеличению расхода анализируемого вещества, так и к быстрому загрязнению источника ионов, что требует остановки прибора для чистки и восстановления источника ионов.

При осмотре источника ионов, отработавшего некоторое время в приборе, было установлено, что отверстие для входа электронного пучка

имеет меньшие размеры, чем контур пучка, определяемый контурами отверстия фокусирующего электрода ЕЗ, вследствие чего часть пучка теряется на границах этого отверстия. Об этих потерях свидетельствовал четкий контур «засветки» на внешней поверхности ионизационной камеры напротив катода. Входное отверстие было расширено до размеров, на 0,2мм превышающих габариты отверстия электрода ЕЗ. После доработки значение K_3 составило 75% (потенциал катода 129В, потенциал фокусирующего электрода 30В, потенциал коллектора 300В, ток катода 170мкА, ток эмиссии 225мкА, ток накала 4,83А).

Для определения влияния потенциалов электродов электронной пушки на эффективность использования электронного пучка был проведен эксперимент по поиску оптимальных параметров работы источника. Результаты эксперимента подтвердили теоретически предсказанные закономерности: уменьшение потенциала катода позволяет электронному пучку лучшим образом сфокусироваться на начальном участке траектории от катода к входному отверстию ионизационной камеры, увеличение потенциала коллектора позволяет лучше вытягивать электроны из внутреннего пространства ионизационной камеры на коллектор. Влияние потенциала фокусирующего электрода имеет четкий максимум: сначала увеличение потенциала от 0В до четвертой части потенциала катода улучшает фокусировку электронного пучка, затем следует небольшой участок оптимальной фокусировки, но дальнейшее увеличение потенциала приводит к уменьшению электронного тока и запираанию электронного пучка.

5.2.2 Определение ресурса работы источника ионов (загрязнения ионизационной камеры продуктами распада UF_6) и установление периодичности его необходимых очисток.

При напуске гексафторида урана в источник ионов была выявлена еще

одна серьезная проблема: нестабильность выходного сигнала гексафторида урана (ГФУ), интенсивность которого уменьшалась со скоростью 3% в час. Это приводило к тому, что для поддержания выходного сигнала на заданном уровне приходилось периодически открывать дозирующий вентиль и увеличивать напуск. При непрерывном режиме работы и больших напусках ресурс работы источника ионов составлял не более 2 недель.

Для улучшения параметров работы катода и уменьшения отравления материала катода гексафторидом урана были предприняты следующие действия: диаметр отверстия в фокусирующем электроде был уменьшен до 0,9 мм, а сам катод был установлен таким образом, чтобы передний край катода находился на одном уровне с наружной поверхностью фокусирующего электрода.

После внесения изменений источник настраивался с целью получения максимального выхода по ГФУ. Максимальный выход источника наблюдался при напряжении на фокусирующем электроде 0 В, при этом интенсивность сигнала легких компонент незначительно падала (не более 10 %).

В процессе испытаний определялся ресурс работы источника ионов до его загрязнения и влияние на этот ресурс параметров катода. Были рассмотрены и сравнены друг с другом катод из танталовой ленты (0,8x10x0,02 мм) и катод из вольфрамовой нити диаметром 0,5 мм. Преимущества танталового катода состоят в меньшей мощности нагрева при эмиссии, одинаковой с вольфрамом: температура плавления вольфрама составляет 3420 °С, в то время как температура плавления тантала 2996 °С, при сравнительно близкой работе выхода электронов (4,54 эВ и 4,12 эВ соответственно), однако вольфрамовый катод не отравляется водородом. Отрицательной характеристикой вольфрамового катода является его хрупкость и сложность при сварке катода и подводящих электродов.

Испытания показали, что материал катода практически не оказывает влияния на рабочие характеристики источника ионов: ресурс работы источника ионов превышает пять недель, как с вольфрамовым, так и с

танталовым катодом. Скорость уменьшения интенсивности сигнала на выходе позволяет подстраивать натекаТЕЛЬ не чаще одного раза в неделю.

5.2.3 Проверка оптимальности ионно-оптической системы источника ионов и ее корректировка.

При измерении разрешающей способности по легким компонентам наблюдался уменьшенный сигнал по ионному току, что свидетельствовало о наличии нескорректированного угла отклонения ионного пучка в источнике ионов. Об этом же свидетельствовала невозможность полного отключения ионного луча при подаче напряжения на корректирующие электроды, находящиеся между пластинами выходного коллиматора. При подаче газовой смеси в источник ионов наблюдалась также утечка по изоляторам между электродами ионно-оптической системы. Было предположено, что именно утечка является основной причиной снижения ионного тока, и его нестабильности во времени. Для устранения этой причины и увеличения эффективности работы источника была проведена корректировка ионно-оптической системы, заключающаяся в обеспечении эффективной откачки газовой смеси из ионизационной камеры и в увеличении расстояния между линзами с заменой материала разделяющих шайб. В процессе доработки были внесены следующие изменения:

- крышка ИК сдвинута на 0,5 мм от ИК;
- расстояния между крышкой ИК, вытягивающими линзами E5 и E6, и фокусирующей линзой E7, увеличены с 2 мм до 2,5 мм;
- выходная коллимирующая щель перенесена на передний край центрирующего кольца, толщина кольца уменьшена на толщину линзы;
- расстояние между фокусирующей линзой E7 и первой коллимирующей линзой увеличено с 7 мм до 10,5 мм.

Ионно-оптическая схема источника и изменение в его конструкции до и

после доработки приведены на рисунке 37. Для измененной ионно-оптической схемы были экспериментально подобраны новые потенциалы на электродах и соответствующие изменения были внесены в блоки питания масс-спектрографа. Корректировка источника привела к улучшению формы всех пиков легких компонент масс-спектра и к увеличению разрешающей способности прибора на уровне 10% интенсивности пика до величины более 200.

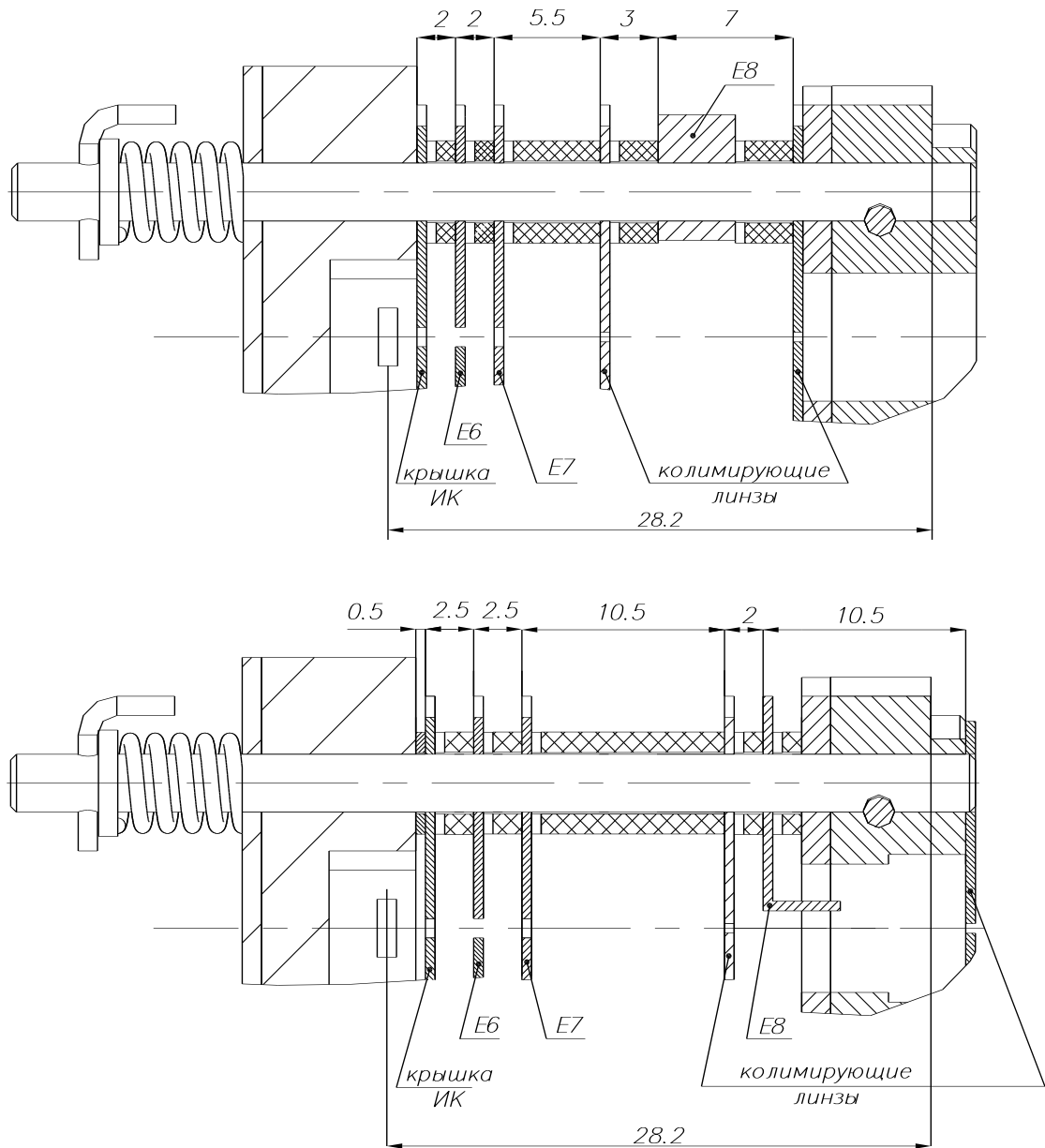


Рисунок 37. Изменение ионно-оптической схемы источника ионов при его корректировке.

При долговременной работе источника под напуском внутренняя поверхность ионизационной камеры покрывалась темным налетом, что говорит о том, что внутри камеры ионизации постоянно находится облако нейтральных молекул гексафторида урана. Следствием чего является низкий ресурс источника, и быстрое снижение интенсивности сигнала на коллекторе тяжелых масс. Для устранения этого явления следовало интенсифицировать удаление нейтральных молекул из камеры ионизации. Наиболее оптимальным решением стал переход от закрытой конструкции ионизационной камеры к камере ионизации открытого типа. При использовании новой конструкции были достигнуты наилучшие результаты, как по ресурсу работы источника, так и по скорости уменьшения интенсивности. Испытания показали, что ресурс работы источника ионов превышает 5 недель, что удовлетворяет требованиям технологического процесса.

Конструкция источника ионов после всех описанных доработок приведена на рисунке 38, а его трехмерная модель – на рис. 39.

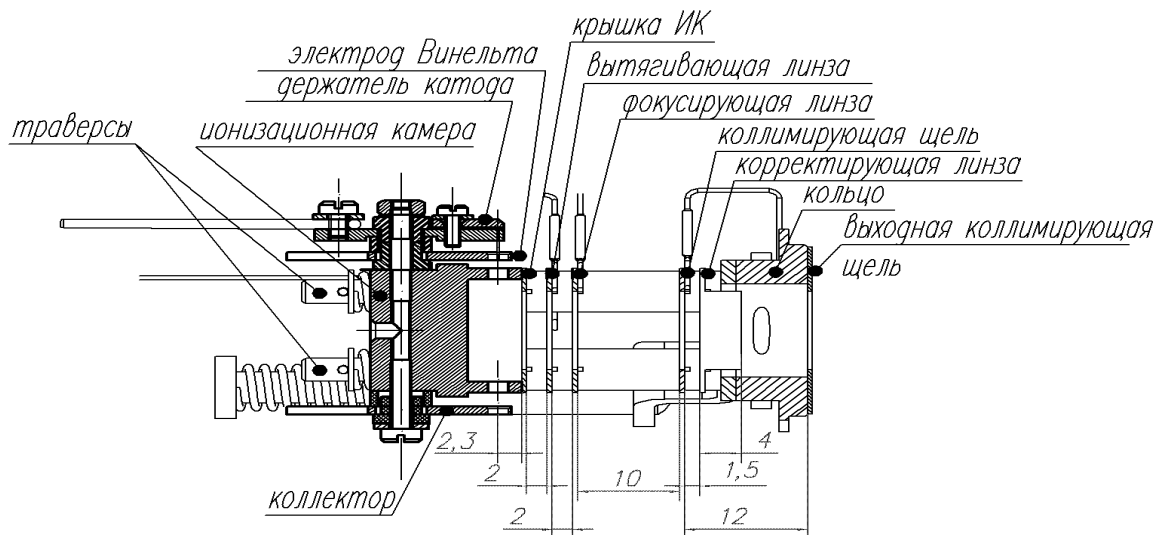


Рисунок 38. Схема источника ионов после доработок.

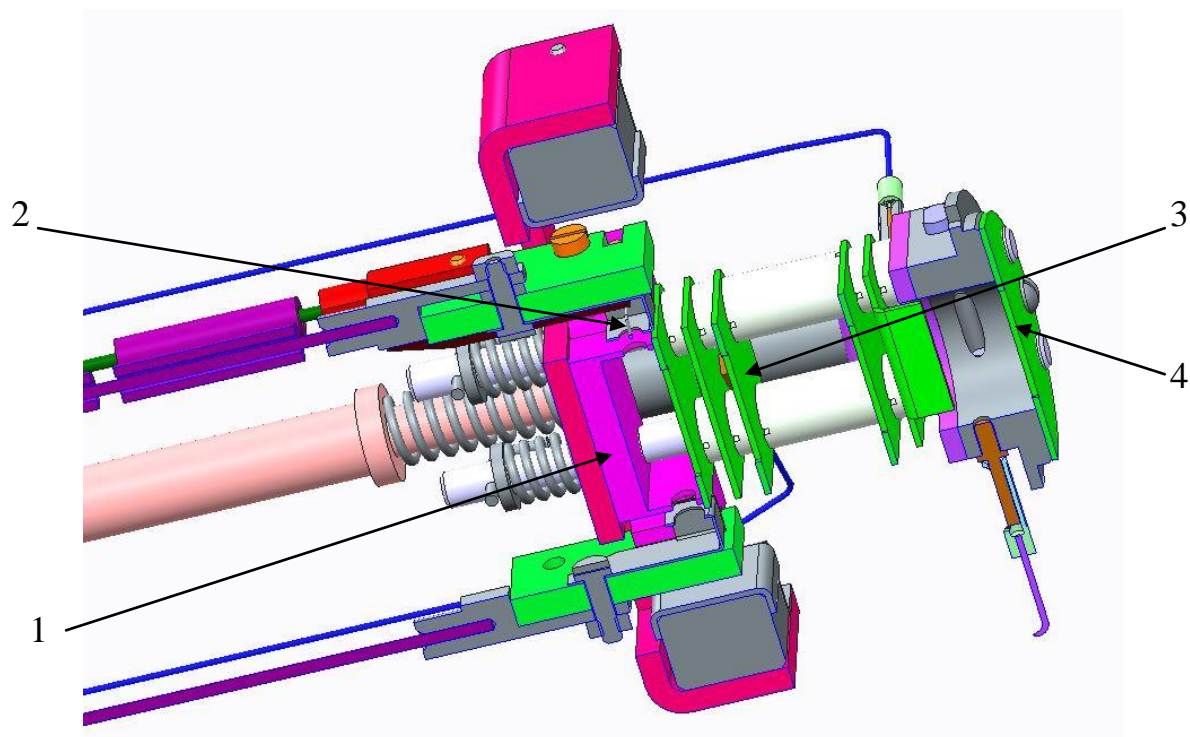


Рисунок 39. Трехмерная модель модернизированного источника ионов.
 1- открытая камера ионизации, 2- катод, выступающий за электрод Венельта,
 3-измененная ионная оптика, 4-выходная коллимирующая щель.

5.3 Испытания и доработка приемников ионов.

5.3.1 Испытания и корректировка приемника ионов тяжелых масс.

Важной частью проводимых измерений является измерение тяжелой компоненты смеси – «продукта» UF_6 . Эти измерения проводятся с помощью коллектора, установленного в приемнике тяжелых масс. Первоначально на этапе формулирования задачи предполагалось, что ионный пучок из всех вторичных ионов UF_6 , от чистого урана до продукта будет фокусироваться дополнительной электростатической линзой и направляться на коллектор, расположенный в съемном приемнике. При этом уже в ходе работы по разработке прибора дисперсия пучка тяжелых ионов оценивалась как небольшая. Усложнения же конструкции, связанные с установкой

электростатической линзы, были весьма существенны и трудозатратны. В тоже время решить проблему перехвата ионного пучка вторичных электронов можно путем вдвигания коллектора тяжелых масс «глубже» в сторону выхода пучка ионов. С учетом этих факторов было принято решение отказаться от установки электростатической линзы.

Предварительные испытания показали, что пучки фрагментных ионов тяжелых масс слишком сильно расходятся к тому месту, где расположен коллектор. Более того, из-за недостатка магнитного поля в области отклонения пучка ионов фрагментов продукта UF_6 ионы наиболее интенсивного фрагментного UF_5^+ вообще не проходят на коллектор. Схема движения пучков фрагментных ионов на коллектор тяжелых масс представлена на рис.39. Анализ этой схемы, однако, показал, что проблема может быть решена увеличением ширины входного отверстия коллектора и его вдвиганием в камеру анализатора, туда, где ионные пики еще слабо разошлись и могут быть одновременно измерены без использования дополнительной фокусировки. Для лучшего сбора ионных пучков продукта конструкция коллектора тяжелых масс была изменена с тем, чтобы уменьшить влияние динаatronного эффекта на измеряемую величину тока. Новая конструкция коллектора показана на рис. 40, а его новое положение – на рис.41.

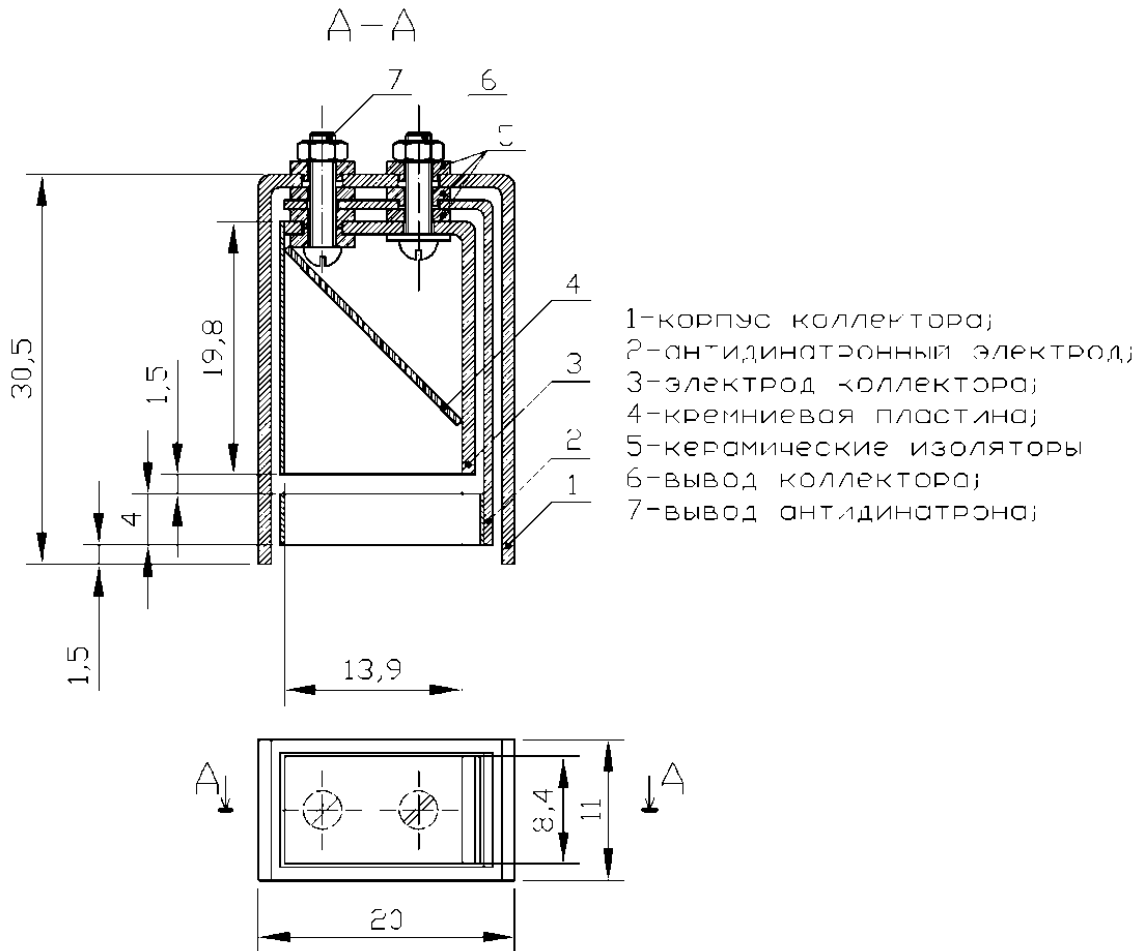


Рисунок 40. Конструкция коллектора тяжелых масс. Скошенное дно коллектора (4) уменьшает ошибку, связанную с динатронным эффектом.

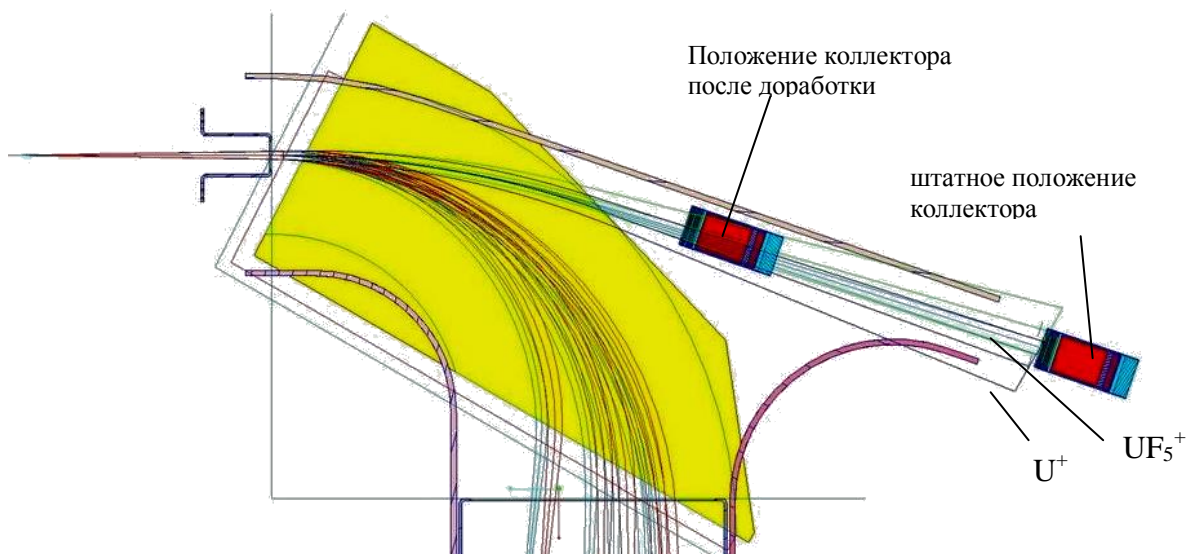


Рисунок 41. Траектории ионов в анализаторе МТИ-350ГС.

В результате проведенной корректировки приемника тяжелых масс интенсивность ионного тока увеличилась до уровня, соответствующего условиям технического задания.

5.3.2 Испытания и корректировка приемника ионов легких масс.

В ходе проведения первых испытаний масс-спектрографа были получены масс-спектры калибровочных смесей. При этом разрешающая способность и форма пиков на многоколлекторном приемнике ионов легких масс указывали на невыполнение условий фокусировки в точках входных щелей приемника ионов.

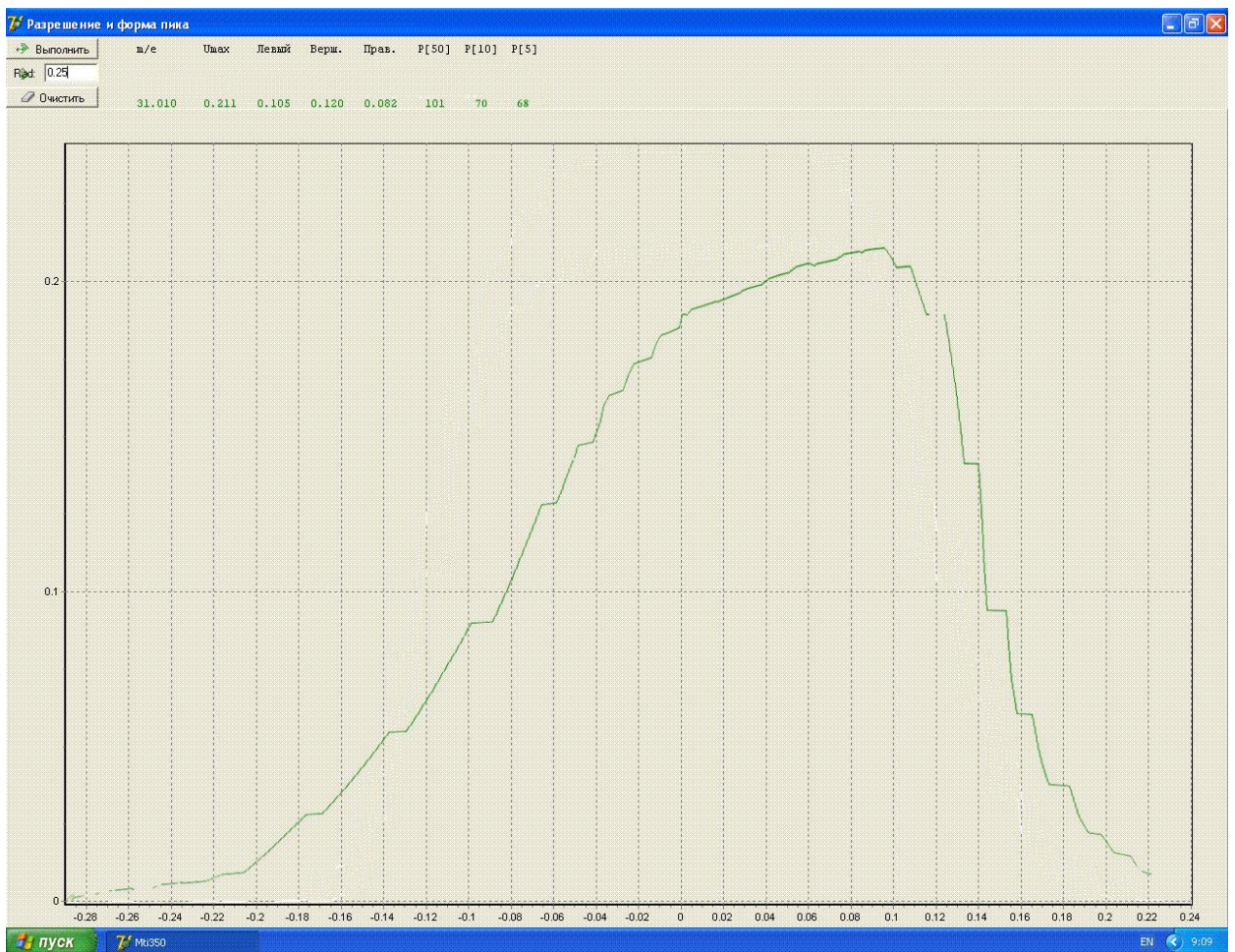


Рисунок 42. Форма пика ионного тока кислорода ($M=32$) при первом включении масс-спектрометра. Разрешающая способность $R_{10\%} \sim 70$.

Попытки улучшить фокусировку традиционными методами путем изменения положения диспергирующего магнита не привели к улучшению результатов. При анализе ионно-оптической схемы масс-анализатора, приведенном на рис.34, было найдено, что коллектора в приемнике легких масс должны быть передвинуты таким образом, чтобы они оказались на новой линии фокусов в точках, где фокусируются ионные пучки после прохождения реального магнитного поля. Это позволило существенно улучшить форму пиков и получить разрешающую способность для пиков легких масс на уровне 10% выше 200, что существенно превышает требование технического задания на масс-спектрометр. Пример записи формы пика и измерения разрешающей способности приведен на рис. 43.

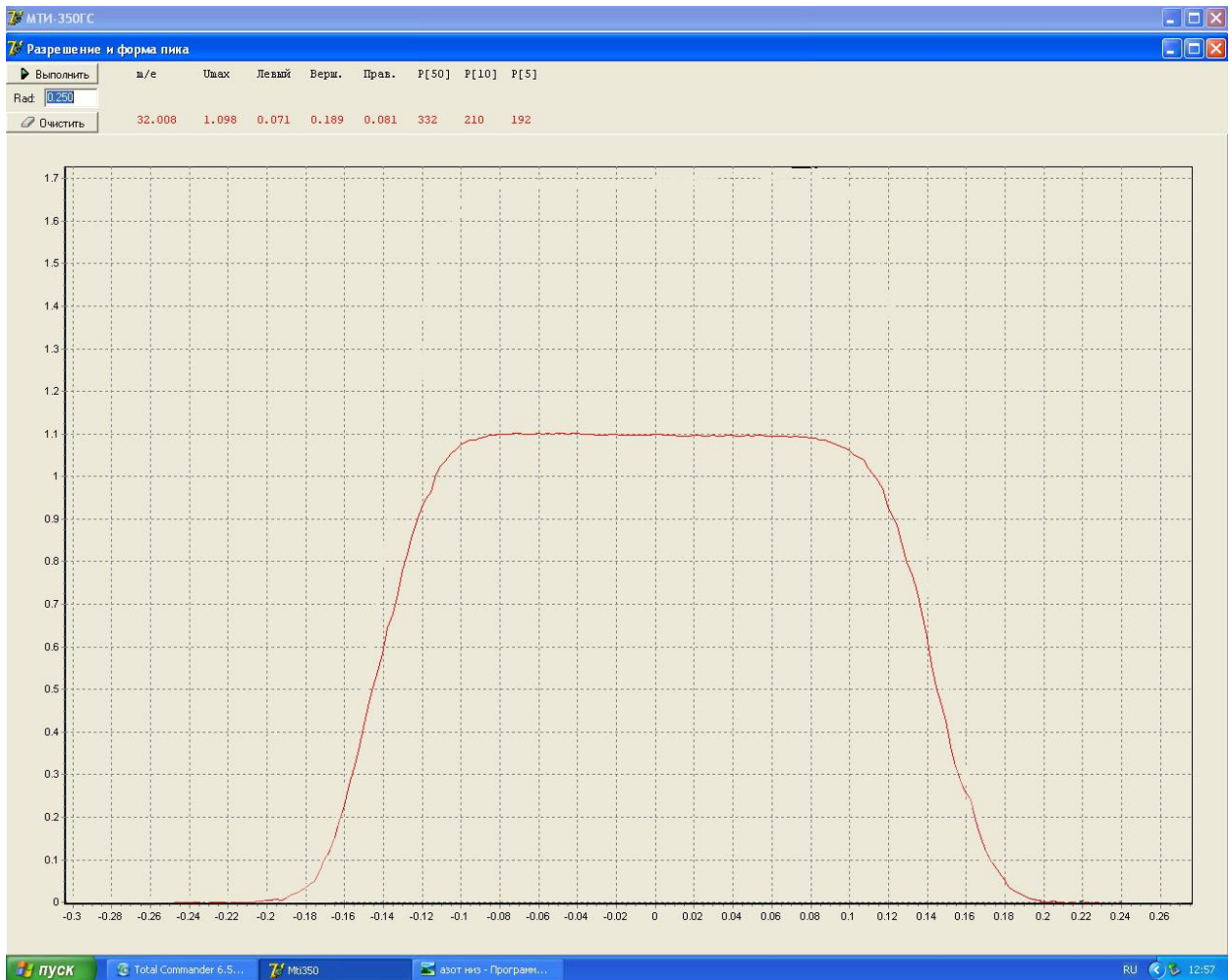


Рисунок 43. Форма пика и разрешающая способность после установки коллекторов в приемнике легких масс в новое расчетное положение.

5.3.3 Сравнение основных параметров масс-спектрографа, определяемых его Техническим заданием, с экспериментально полученными параметрами.

1. Разрешающая способность

В соответствии с требованиями Технического задания, п. 5.2.1, разрешающая способность масс-спектрометра, измеренная на уровне 10% интенсивности пиков масс-спектра пяти технологических компонентов смеси (фторида водорода и фтора, а также примесных компонентов: азота, кислорода и аргона) с вычетом ширины плоской части вершины пиков, должна быть не менее 100. На основании рис. 42 для записи пика массы 32 находим:

- ширина пика на уровне 10% в единицах а.е.м. – 0,32
- ширина плоской части вершины пика: 0,165 а.е.м.
- разрешающая способность: $R_{10\%} = 32 \text{ а.е.м.} / (0,32 - 0,165) \text{ а.е.м.} = 210$

2. Диапазон массовых чисел

В соответствии с п.5.2.2. Технического задания верхнее значение диапазона массовых чисел должно быть не менее 360. Корректировкой приемника тяжелых масс выполнение этого пункта полностью обеспечено.

3. Чувствительность.

В соответствии с п. 5.2.3. минимальная концентрация измеряемых компонент смеси в различных точках пробоотбора (таблица 2 /таблица 1 ТЗ) составляет для кислорода, аргона и азота 0,1% (об). В соответствии с измеренной светосилой источника ионов и масс-анализатора этой концентрации будут соответствовать следующие ионные токи:

Для аргона – $0,6 \cdot 10^{-12} \text{ А}$

Для кислорода – $0,57 \cdot 10^{-12} \text{ А}$

Для азота – $0,52 \cdot 10^{-12} \text{А}$

Таким образом, масс-спектрограф МТИ-350ГС полностью обеспечивает требования ТЗ по чувствительности при измерении смеси технологических газов.

4. Точность определения компонент газовой смеси.

Для проверки точности определения компонент газовой смеси и в соответствии с требованием технического задания было проведено определение относительного стандартного отклонения единичного содержания компонент в калибровочной газовой смеси.

При проведении измерений использовались две калибровочные газовые смеси, отличающиеся содержанием в них продукта (ГФУ) и фтора:

- Калибровочная смесь №1 с содержанием компонент:

UF_6 - 50%, F_2 - 10%, O_2 - 20%, N_2 - 20%.

- Калибровочная смесь №2 с содержанием компонент:

UF_6 - 30%, F_2 - 30%, O_2 - 20%, N_2 - 20%

Измерения показали, что относительное стандартное отклонение единичного определения содержания компонент анализируемой смеси (гексафторид урана), измеренное через 60 с после напуска, не превышает 0,16% при трёхкратном отклонении значений концентраций анализируемой смеси от концентрации калибровочной газовой смеси.

Результаты последовательных измерений калибровочной смеси №1 относительно калибровочной смеси №2 приведены в Таблице 6.

Таблица 6. Результаты последовательных измерений калибровочной смеси №1.

время	HF	N ₂	O ₂	F ₂	Ar	UF ₆
13:13:23	0.00	20.00	20.41	10.79	0.00	48.80
13:13:24	0.00	19.96	20.39	10.77	0.00	48.88
13:13:25	0.00	19.94	20.35	10.76	0.00	48.95
13:13:26	0.00	19.92	20.32	10.72	0.00	49.04
13:13:27	0.00	19.88	20.29	10.72	0.00	49.11
13:13:28	0.00	19.85	20.25	10.71	0.00	49.20
13:13:29	0.00	19.83	20.21	10.70	0.00	49.26
13:13:30	0.00	19.82	20.20	10.68	0.00	49.30
13:13:31	0.00	19.80	20.18	10.65	0.00	49.37
13:13:32	0.00	19.78	20.17	10.64	0.00	49.41
13:13:33	0.00	19.74	20.13	10.63	0.00	49.50
Среднее	0.00	19.778	20.153	10.652		49.420
ОСКО		0.602	0.731	0.711		0.691
ОСКО ед. опр-я		0.134	0.164	0.159		0.155

Из приведенной таблицы следует, что по точности измерения компонент анализируемой смеси масс-спектрограф МТИ-350ГС не только удовлетворяет требованиям ТЗ, но и существенно их превышает (относительное стандартное отклонение единичного определения содержания компонент анализируемой смеси (гексафторид урана) не должно превышать 10 % при трёхкратном отклонении значений концентраций в контрольных точках пробоотбора от концентраций калибровочных газовых смесей).

Выводы.

1. Проведенные в ходе экспериментальных испытаний доработки ИОС масс-анализатора и источника ионов позволили устранить все замечания к прибору и достичь требуемых характеристик.

2. Испытания масс-спектрографа МТИ-350ГС показали, что он полностью соответствует требованиям Технического задания, а по ряду параметров превышает его.

3. Масс-спектрограф не только решает проблему обеспечения сублиматного производства современными надежными средствами аналитического контроля, но может найти широкое применение в изотопном анализе в области легких масс.

Заключение и выводы.

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 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 значимые 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.

Приложение 1.

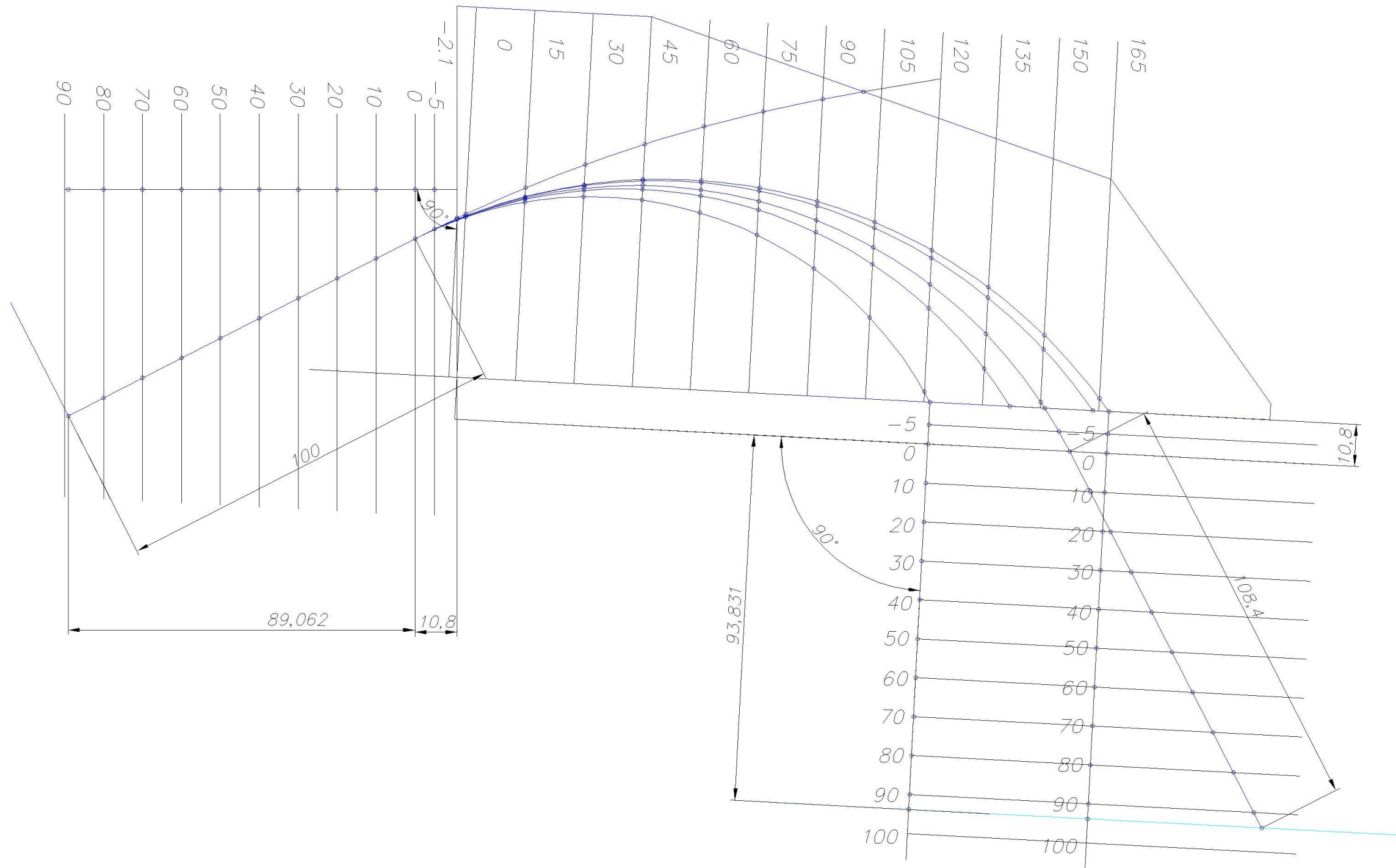


Рисунок 44. Схема расположения точек замера интенсивности поля в привязке к физической границе наконечника диспергирующего магнита..

Таблица 7. Распределение интенсивности магнитного поля в зазоре диспергирующего магнита, измеренное по расчетной траектории, с шагом 15 мм. мТл

	"-2.1	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165
20 аем	284,6341	307,3171	341,4634	341,4634	341,2195	340,9756	340,7317	340,7317	340,9756	302,439	"-"	"-"	"-"
28 аем	284,6341	307,3171	341,4634	341,4634	341,2195	340,9756	340,7317	340,4878	340,4878	340,7317	336,5854	"-"	"-"
32 аем	284,6341	307,3171	341,4634	341,4634	341,2195	340,9756	340,7317	340,4878	340,4878	340,7317	340,7317	294,3902	"-"
38 аем	284,6341	307,3171	341,4634	341,4634	341,2195	340,9756	340,7317	340,2439	340,2439	340,4878	340,7317	340,0000	"-"
40 аем	284,6341	307,3171	341,4634	341,4634	341,2195	340,9756	340,7317	340,2439	340,2439	340,2439	340,4878	340,4878	307,8049

Таблица 8. Распределение интенсивности магнитного поля в зазоре диспергирующего магнита, измеренное по расчетной траектории тяжелых масс. мТл.

	"-2.1	0	15	30	45	60	75	90	100,4
тяжелые массы	284,6341	312,1951	341,4634	341,2195	340,9756	340,4878	340,2439	335,122	288,7805

Таблица 9. Распределение интенсивности магнитного поля в зазоре диспергирующего магнита, измеренное по расчетным траекториям легких и тяжелых масс в на участке от 0 до 15 мм с шагом 2 мм. мТл.

	0	2	4	6	8	10	12
легкие массы	310,9756	321,9512	333,6585	337,561	339,5122	340,4878	340,9756
тяжелые массы	310,9756	324,3902	333,6585	337,8049	339,5122	340,4878	340,9756

Таблица 10. Распределение интенсивности магнитного поля по выходной кромке диспергирующего магнита, измеренное по расчетной траектории. мТл.

	121,6	142,1	151,1	163,4	167,6
20 аем	259,2683	"-"	"-"	"-"	"-"
28 аем	"-"	268,5366	"-"	"-"	"-"
32 аем	"-"	"-"	271,2195	"-"	"-"
38 аем	"-"	"-"	"-"	267,3171	"-"
40 аем	"-"	"-"	"-"	"-"	272,6829

Таблица 11. Распределение интенсивности магнитного поля диспергирующего магнита, измеренное по расчетной траектории 32 массы и по нормали к входной границе. мТл.

	"-5	0	10	20	30	40	50	60	70	80	89,062	на кромке
по нормали	190,4878	104,6341	37,80488	15,85366	7,804878	4,634146	3,170732	2,439024	1,95122	1,95122	1,707317	282,439
по траектории	176,8293	108,7805	38,53659	15,36585	7,073171	3,902439	2,682927	2,195122	1,95122	1,707317	1,707317	283,561

Таблица 12. Распределение интенсивности магнитного поля диспергирующего магнита, измеренное по расчетной траектории 32 массы, по нормали к выходной границе в точке выхода 20 массы и по нормали к выходной границе в точке выхода 40 массы. мТл.

	"-5	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	93,831	на кромке
по нормали	159,2683	91,70732	32,92683	14,39024	7,317073	4,390244	3,170732	2,439024	2,195122	1,95122	1,95122	1,780488	267,2195
по траектории	164,1463	95,36585	33,17073	14,14634	7,073171	4,146341	2,926829	2,195122	1,95122	1,95122	1,707317	1,707317	268,2927
по нормали	165,6098	98,29268	34,39024	14,39024	7,317073	4,390244	3,170732	2,439024	2,195122	1,95122	1,707317	1,707317	266,3415

Литература.

1. Сысоев А.А., Артаев В.Б., Кашеев В.В. Изотопная масс-спектрометрия. М: Энергоатомиздат. 1993 г.
2. Сысоев А.А., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М. Атомиздат, 1977, 304с.
3. Хефс Й. Геохимия стабильных изотопов. М: МИР, 1983. 198 с.
4. Сысоев А.А., Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок. М: Энергоатомиздат. 1983 г.
5. Семенов А.А., Кудрявцев В.Н., Галль Л.Н. Исследование возможностей масс-спектрометрического метода определения изотопных отношений для идентификации объектов при проведении экспертиз // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции по криминалистике и судебной экспертизе. 2009. 4-5 марта Москва. с.317.
6. www.thermo.com
7. Кирьянов Г.И., Штань А.С. Основные тенденции в разработках специализированных масс-спектрометрических установок. Сб. Тезисы докладов I Всесоюзного н-т. совещания "Разработка и применение специализированных масс-спектрометрических установок" 1 ВССМ. Москва, ВНИИРТ ГКАЭ, 1983.Стр.21
8. Л.Н.Галль, В.Д.Саченко, В.А.Леднев, А.С.Бердников, В.А.Васильев, А.П.Иванов, В.А.Калашников. Ионно-оптическая схема базовой модели нового поколения прецизионных изотопных масс-спектрометров. Научное приборостроение, 2001, т..11, №4, с.21-27.
9. Штань А.С., Кирьянов Г.И. и др. Комплекс специализированных масс-спектрометров МТИ-350 для решения задач ядерно-топливного цикла // Тезисы докладов 3-ей Всероссийской конференции Аналитические приборы. 2008. Санкт-Петербург, 22-26 июня 2008, С.24

10. А.С. Штань, Г.И. Кирьянов, В.А. Калашников, Л.Н. Галль и др. Отчёт "Разработка масс-спектрометра для изотопного анализа урана и МОХ-топлива в твердой фазе" - МТИ-350Т, Москва, ВНИИТФА, 2007, 204 с.
11. Галль Л.Н., Кузьмин А.Г., Манойлов В.В и др. Пути трансформации ионно-оптической системы статического масс-спектрометра МСД-650 для повышения достоверности и точности результатов изотопного анализа водородно-гелиевых смесей. // Атомная энергия. 2006. т.96, №3, с.228-236
12. О.С. Чижов. У истоков органической масс-спектрометрии в советском союзе. Сборник "Очерки истории масс-спектрометрии". Уфа: Башкирский НЦ УрО АН СССР, 1988
13. Р.Н. Галль, Л.Н. Галль. Развитие масс-спектрометрического приборостроения: от СКБ АП АН СССР до ИАНП РАН Научное приборостроение, 2002, т.12, №3, с.3-9.
14. Перечень разработанных приборов. Л., «Наука», 1969 Стр. 1-156.
15. Каталог разработанных приборов. Л., «Наука», 1977 Стр. 159.
16. Л.Н.Галль, В.Д.Саченко. Статические масс-спектрометры секторного типа с объемной фокусировкой. Сб. «Инструментальные методы химического анализа», Новосибирск, 1987, с.3-9
17. Л.Н.Галль, Р.Н.Галль, Ю.С.Рутгайзер, А.М. Шерешевский. Трехленточный источник ионов. ЖТФ, 1962, т.32, №2, с.202-207.
18. Залесов Ю.Н., Калашников В.А. Система автоматического удержания ионного луча на входной щели коллектора масс-спектрометра МИ-1201. Сб. Тезисы докладов I Всесоюзного н-т. совещания "Разработка и применение специализированных масс-спектрометрических установок" I ВССМ. Москва, ВНИИРТ ГКАЭ, 1983. Стр.121
19. Штань А.С., Кирьянов Г.И. Сапрыгин А.В., Калашников В.А., Залесов Ю.Н., Малеев А.Б., Новиков Д.В., Галль Л.Н., Манойлов В.В., Саченко В.Д., Хасин Ю.И., Иванов А.П., Леднев В.А., Горбунов В.Г.-. Масс-спектрометрический комплекс для контроля изотопного состава урана в

- разделительном производстве. (МТИ-350Г) Атомная энергия, 2004, т.94, №3, с.211-218.
20. Штань А.С., Кирьянов Г.И., Галль Л.Н., Хасин Ю.И., Саченко В.Д., Иванов А.П., Леднев В.А., Калашников В.А., Малеев А.Б., Новиков Д.В., Галль Н.Р., Бородин В.А., Савина Ж.А., Кузьмин Д.Н. Комплекс современных отечественных масс-спектрометров для предприятий атомной промышленности. ПЛ-2, с.19
21. А.С. Бердников, Л.Н. Галль, Ю.Н. Залесов, В.А. Калашников, В.А. Леднев, А.Б. Малеев, Ю.И. Хасин. Источник ионов для масс – спектрометрического изотопного анализа газов. Часть III. Разработка источника ионов специализированного масс – спектрометра МТИ350Г для изотопного анализа гексафторида урана. Научное приборостроение, 2002, т.12, № 1 с. 35-39.
22. Галль Л.Н., Лохов К.И., Хасин Ю.И. Источник ионов для масс – спектрометрического изотопного анализа газов. Часть I. Сравнительный анализ экспериментальных характеристик источников ионов масс-спектрометров для изотопного анализа газов. Научное приборостроение, 2001, т.11, № 4, с. 16-20
23. А.С. Бердников, Л.Н. Галль, Ю.И. Хасин. Источник ионов для масс – спектрометрического изотопного анализа газов. Часть II. Теоретическое сравнение источников ионов для изотопного анализа методом математического моделирования. Научное приборостроение, 2002, т.12, № 1, с. 30-34.
24. Л.Н. Галль, В.Д. Саченко, Б.Н. Соколов и др. Принципы и методы расчета ионно-оптических схем масс-спектрометров для изотопно-химического анализа. // Научная аппаратура. 1988. т.3, №4, с.3-17.
25. Л.Н. Галль. Источники ионов с электронным ударом (Обзор). Сб. «Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента». Л., Наука, 1982, с.10-22.

26. Л.Н. Галль, Б.Н. Соколов. Источник ионов с поверхностной ионизацией. Научные приборы, 1978, №16, с.17.
27. Л.Н. Галль Масс-спектрометрические методы исследования материалов. Учебное пособие. 1999 г.
28. Астон. Ф. Масс-спектры и изотопы, М., ИЛ, 1948 г.
29. Л.Н. Галль, А.Г. Кузьмин. Масс-спектрометрический элементный и изотопный анализы: особенности приборной реализации. // Научное приборостроение, 2002, т.12, №3, с.26-30.
30. Галль Л.Н., Баженов А.Н., Кузьмин А.Г., Галль Н.Р. Сравнительные возможности масс-анализаторов разных типов в решении аналитических задач масс-спектрометрическими методами. // Масс-спектрометрия. 2008.Т. 5, №4, с. 295-300.
31. Латыпов З.З. , Галль Л.Н. , Сапунов П.С. Исследования рассеяния ионов UF_5^+ на молекулах N_2 Атомная энергия, 2001 г., т.91, №4, с.287-291.
32. Галль Л.Н., Латыпов З.З. Методы теоретических оценок влияния рассеяния и отражения ионов на изотопическую чувствительность статических магнитных масс-спектрометров. Атомная энергия, 2002, т.92, №2 , с.124-130.
33. Техническое задание на опытно-конструкторскую работу «Разработка масс-спектрометра для контроля химического состава технологических газов в АСУТП сублиматного производства гексафторида урана». 11с.
34. 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, т.9, №1, с.29-35.
35. М.Л. Александров, Л.Н. Галль, В.Д. Саченко. Теоретические основы расчета оптимальных ионно-оптических систем масс-спектрометров. с.310.

36. М.Л. Александров, Л.Н. Галль, В.Д. Саченко. К выбору целевой функции при оптимизации ионно-оптических систем. Научные приборы, 1976, №12, с.23.
37. 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, т.21, №2, с.11-19.
38. Галль Л.Н. Об отборе ионов из источника ионов масс-спектрометра. ЖТФ. 1977. т. 47, № 10, с. 2198 – 2203.
39. Л.Н. Галль. О критерии оптимизации источников ионов с ионизацией электронным ударом. ЖТФ, 1982, т.52, №10, с.2086-92.
40. Бердников А.С., Галль Л.Н., Хасин Ю.И. Методика согласования источника ионов статического масс-спектрометра с анализатором. Научное приборостроение, 2001, т.11, № 4, с.28-34.
41. Л.Н. Галль. Использование теории транспортировки и концепции фазового пространства при расчетах источников ионов. III Всесоюзная конференция по масс-спектрометрии. Сумы, 1982 год., Тезисы, с.236
42. А.С. Бердников, Л.Н. Галль, В.Д. Саченко, Ю.И. Хасин, А.В. Сапрыгин, В.А. Калашников, Ю.Н. Залесов, А.Б. Малеев, Методы моделирования и программное обеспечение для разработки ионно-оптических систем источников ионов масс-спектрометров. Научное приборостроение, 2003, т.13, №4, с.3-21.
43. М.Л. Александров, Л.Н. Галль, В.Д. Саченко. О расчете и выборе ионно-оптических систем статических масс-спектрометров. Расчет ширины пучка в плоскости фокусировки. Научные приборы, 1976, №12, с.26.
44. М.Л. Александров, Л.Н. Галль, Н.С. Плисс, А.П. Щербаков. Исследование рассеяния пучка ионов при отражении от кромок щелей коллимирующих диафрагм. ЖТФ, 1978, т.48, №5, с.1026.

45. Л.Н. Галль, О.А. Гринева, А.К. Огородников. Дискриминация по массам под действием магнитного поля в источнике ионов с электронным ударом. Там же, с.86-87.
46. Л.Н. Галль, В.Д. Саченко, Г.М. Трубачев. Влияние начальной формы фазового контура на формирование изображения в статических масс-спектрометрах. III Всесоюзная конференция по масс-спектрометрии. Сумы, 1982 год, Тезисы, с.235.
47. Л.Н. Галль, В.Г. Лебедев. Искажение аксептанса ионизационной камеры под влиянием магнитного поля источника ионов. ЖТФ, 1978, т.48, №3, с.608.
48. Л.Н. Галль, Ю.И. Хасин. О проблеме дискриминаций по массе в источнике ионов с ионизацией электронным ударом. Научное приборостроение, 2006, т.16, №2, с.66-72.
49. Л.Н. Галль, В.С. Ганзбург-Преснов, М.С. Степанова. Выбор ионно-оптической системы источника ионов с использованием методов транспортировки заряженных частиц., Тезисы 2 Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии, Ленинград, 1974, с.220.
50. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. Москва: Техносфера, 2013. – 632с.
51. Патент на полезную модель "Масс-спектрометр и отклоняющая магнитная система" Регистрационный No. 113070. Действует с 25.08.2011 Д.Н. Кузьмин, правообладатель - ФГУП ЭЗАН.
52. 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, т.21, №3, с.35-41.
53. IV Всероссийская конференция с международным участием "Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». 5-9 сентября 2011 г., Москва.

Г.И. Кирьянов, 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 для обеспечения сублиматного производства гексафторида урана МТИ-350ГС. ПС-18.

54.П Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» 3-7 сент.2007 г. Москва. Л.Н. Галль, В.Д. Саченко, Д.Н. Кузьмин, В.Г. Горбунов, М.Н. Кузьмин, В.А. Калашников, Ю.Н. Залесов, Б.Г. Джаваев, С.И. Швецов, Д.В. Новиков. МТИ-350ГС – специализированный масс-спектрометр для анализа агрессивных газов. ПУ-10.