

УДК 621.384.668.8

© Л. Н. Галль, В. Д. Саченко, А. Д. Андреева, В. А. Калашников,
А. Б. Малеев, С. И. Швецов, Д. Н. Кузьмин

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР МТИ-350ГС ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СУБЛИМАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА.

Ч. 1. ИОННО-ОПТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МТИ-350ГС

Представлено новое ионно-оптическое решение, реализованное в специализированном масс-спектрометре МТИ-350ГС, предназначенном для технологического контроля состава отходящих газов в сублиматном производстве гексафторида урана в ядерно-топливном цикле. Малогабаритный магнитный секторный масс-анализатор на постоянном магните обеспечивает разделение и одновременную регистрацию продукта и сопроходящих отходящих газов, различающихся по массе более чем в 15 раз. Разрешающая способность для группы легких масс — не менее 200 на уровне 10 % при высокой абсолютной и изотопической чувствительности. В источнике ионов реализованы меры, способствующие уменьшению дискриминации по массе. Источник и приемники ионов, согласованные с масс-анализатором, обеспечивают высокую чувствительность и разрешающую способность масс-спектрометра в целом.

Кл. сл.: сублиматное производство гексафторида урана, магнитный статический масс-спектрометр, ионно-оптическая система, источник ионов с электронным ударом, регистрирующая система

ВВЕДЕНИЕ

Сублиматное производство является первым этапом ядерно-топливного цикла. Путем фторирования оксида урана оно обеспечивает получение устойчивого газообразного соединения урана — гексафторида урана UF_6 . Считалось [1], что для регулирования хода реакции фторирования достаточен непрерывный контроль содержания фтора (F_2), кислорода (O_2) и гексафторида (UF_6) в отходящих газах пламенного реактора. При этом очевидно, что специализированный масс-спектрометр с электронным ударом, в конструкции которого учтена специфика смеси анализируемых газов (агрессивные газы), позволяет полностью решить указанную задачу, обеспечивая требуемую оперативность, точность и надежность. До настоящего времени контроль работы реакторов сублиматного завода осуществлялся при помощи масс-спектрометров "Сибирь", выпущенных Масс-спектрометрической лабораторией УЭХК в 1975 году. Новый масс-спектрометр МТИ-350ГС призван заменить физически и технически устаревшие масс-спектрометры "Сибирь", не нарушая технологии сублиматного производства, в связи с чем при разработке МТИ-350ГС требовалось обеспечить сходные с "Сибирью" алгоритмы его работы. Одновременно было необходимо расширить диапазон

измеряемых газов, включив в перечень фторид водорода (HF), азот (N_2) и аргон (Ar), а также обеспечить более высокие аналитические и эксплуатационные характеристики нового масс-спектрометра.

Основные требования к ионно-оптической системе масс-спектрометра МТИ-350ГС следуют из рассмотрения устройства и принципа функционирования масс-спектрометра "Сибирь". Масс-спектрометр "Сибирь" представляет собой статический масс-спектрометр с постоянным магнитом и разверткой масс-спектра, осуществляемой путем изменения ускоряющего напряжения [2]. Ионизация анализируемого вещества осуществляется электронным ударом. Ионно-оптическая схема прибора приведена на рис. 1.

Как видно из рисунка, статический магнитный масс-анализатор "Сибири" представляет собой два анализатора — для легких и тяжелых масс, объединенных в единую конструкцию с общей входной границей и двумя выходными границами, ориентированными на различные точки фокуса. Первая часть — "анализатор легких масс" — симметричный 90° -й магнитный анализатор с радиусом центральной траектории 100 мм, ортогональными входом и выходом ионного пучка. В плоскости фокусировки расположены 2 коллектора, обеспечивающие отдельную регистрацию ионных пучков кислорода и фтора. Вторая часть —

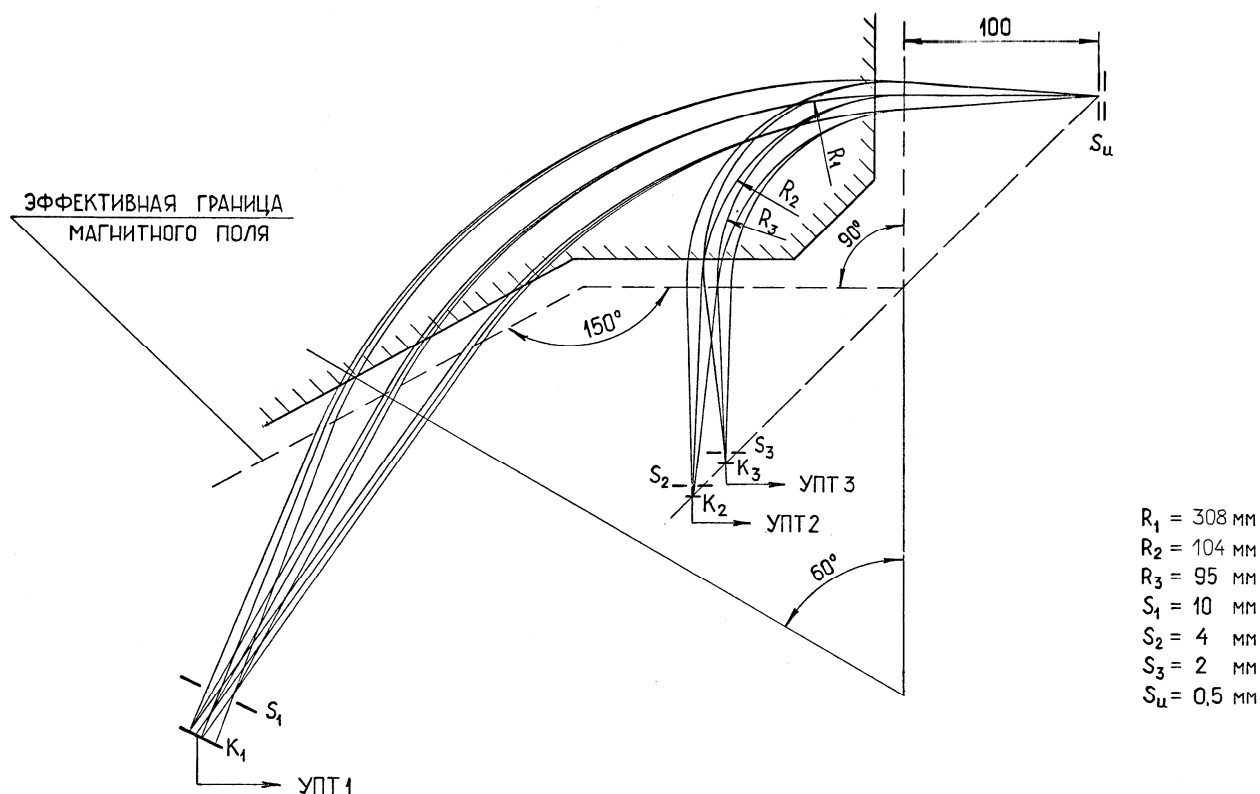


Рис. 1. Ионно-оптическая схема масс-анализатора масс-спектрометра "Сибирь".

S_u — выходная щель источника ионов; K_2 , K_3 — коллекторы приемника легких масс; K_1 — коллектор приемника тяжелой компоненты; S_1 , S_2 , S_3 — щели приемников ионов. Пунктиром показана эффективная граница магнитного поля масс-анализатора

"анализатор тяжелых масс" — асимметричный секторный анализатор с ортогональным входом и наклонным выходом ионного пучка, существенно уменьшающим дисперсию по массе, что позволяет принимать на один коллектор ионные пучки в широком диапазоне масс. В данной задаче это важно, т. к. при ионизации электронным ударом лабильной молекулы гексафторида урана, кроме молекулярного пика, образуется также полный набор осколочных ионов (U^+ , UF^+ , UF_2^+ , UF_3^+ , UF_4^+ , UF_5^+), относительные интенсивности которых зависят от условий ионизации; причем в спектре практически отсутствует молекулярный ион UF_6^+ и всегда наиболее интенсивным является ион UF_5^+ с массовым числом 333. Масс-спектрометр "Сибирь" благодаря уменьшенной дисперсии обеспечивал одновременную регистрацию пучков ионов UF_3 , UF_4 и UF_5 на единый коллектор, что позволяло повысить чувствительность прибора к гексафториду урана и уменьшить влияние условий его ионизации.

За более чем тридцатилетний срок работы масс-спектрометр "Сибирь" отлично зарекомендо-

вал себя в системе регулирования работы пламенного реактора, и с учетом опыта, полученного при его эксплуатации, были сформулированы требования к новому прибору, получившему обозначение МТИ-350ГС и разработанному с учетом новейших достижений в области расчета ионно-оптических систем, а также с использованием современных материалов, технологий и электронных компонентов.

ИОННО-ОПТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МТИ-350ГС

При разработке МТИ-350ГС было необходимо решить три основные ионно-оптические задачи: разработать экономичный масс-анализатор с более высокими по сравнению с масс-анализатором "Сибирь" ионно-оптическими параметрами (разрешающей способностью и пропусканием ионного пучка), разработать источник ионов с минимальными дискриминациями по массе и разработать

приемники ионов со стационарными коллекторами для одновременной регистрации всех веществ, требуемых для контроля сублиматного процесса.

Масс-анализатор

Оригинальным ионно-оптическим решением для масс-анализатора МТИ-350ГС, принципиально отличающим его от масс-спектрометра "Сибирь", является решение "одного масс-анализатора". Ионно-оптические параметры этого масс-анализатора выбирались для наилучшего обеспечения разделения и регистрации на стационарные коллекторы только группы легких газов, необходимых для контроля процесса сублимации: фторида водорода HF, азота N₂, кислорода O₂, аргона Ar и фтора F₂ с массами соответственно 20, 28, 32, 38 и 40 а.е.м. Для этих масс при выходной щели источника ионов 1 мм, угловом расхождении пучка $2\alpha = 2^\circ$ и относительном разбросе ионов по энергии $\Delta U/U$ не более 10^{-3} масс-анализатор обеспечивает получение разрешающей способности не менее 200 при плоской вершине пика не менее

30 % от его ширины. Наклоны входной и выходной границ масс-анализатора обеспечивают высокое пропускание ионного пучка за счет его вертикальной фокусировки. За центральный радиус r_0 (параметр нормировки) для масс-анализатора легких масс принят радиус поворота ионов для массы $M = 32$.

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;

$\gamma = 38^\circ$ — угол наклона линии фокусов.

Дисперсия по массам 84.9 мм / % $\Delta M/M$.

Коэффициент сферической аберрации = 0.

Ионно-оптическая схема масс-анализатора представлена на рис. 2.

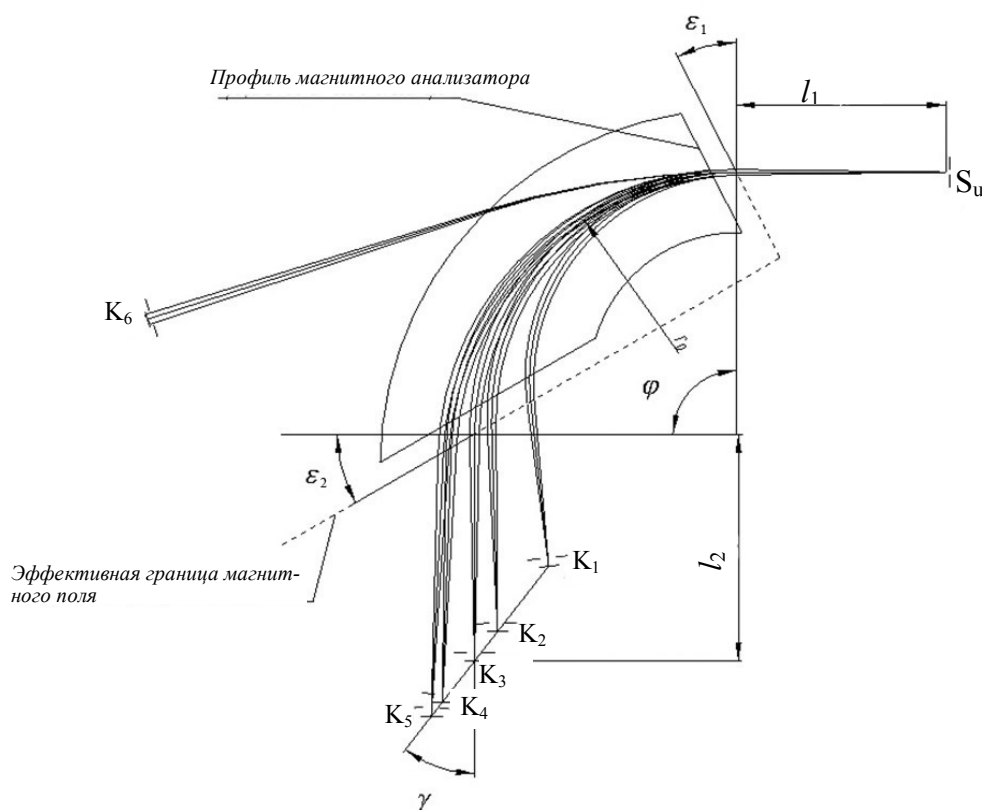


Рис. 2. Ионно-оптическая схема масс-анализатора МТИ-350ГС.

S_u — выходная щель источника ионов; K_1 – K_5 — коллекторы приемника легких масс; K_6 — коллектор приемника тяжелой компоненты. Пунктиром показана эффективная граница магнитного поля масс-анализатора

Для регистрации же продукта — суммы ионных пучков осколков фторида урана — применено новое ионно-оптическое решение: вместо проведения продукта через магнитное поле второго масс-анализатора и фокусировки его на специальный коллектор, как это выполнено в масс-спектрометре "Сибирь", в масс-спектрометре МТИ-350ГС принято проведение продукта через небольшой отрезок магнитного поля, достаточный для того, чтобы отделить его от суммы легких газов технологической смеси, но создающий для ионов продукта минимальную дисперсию по массе. Радиусы поворота ионных пучков продукта лежат в пределах от 340 мм ($U, M/e = 238$) до 415 мм ($UF_6, M/e = 252$), а угол поворота зависит от пересеченного ионами магнитного потока и составляет величину порядка 20° . Благодаря такому ионно-оптическому решению

- все ионные пучки продукта ($UF_6^+, \dots, U^+$) выводятся из магнитного поля с минимальной дисперсией по массе и могут быть зарегистрированы одним коллектором; отклонение ионов продукта в магнитном поле достаточно для их отделения от потока нейтралей, выходящего из источника ионов;

- все ионные пучки детектируемых компонент в диапазоне масс 20–40 регистрируются на стационарные коллекторы, расположенные на линии фокусов секторного магнитного анализатора; угол наклона линии фокусов 38° ;

- ионно-оптическая схема масс-анализатора выбрана с уменьшением изображения ($M_T = 0.84$), что позволяет использовать более широкую выходную щель источника ионов;

- дисперсия масс-анализатора по массе искусственно занижена до величины $0.85 \text{ мм} / \% \Delta M/M$, что позволяет не только более компактно расположить ионные коллекторы, но и уменьшить хроматическую aberrацию;

- коэффициент сферической aberrации для данной схемы равен нулю (фокусировка по углу второго порядка), что позволяет использовать светосильный источник ионов с большим углом горизонтальной расходимости;

- входная граница магнитного поля обладает существенной вертикальной фокусировкой, что позволяет обеспечить высокое пропускание ионных пучков — как продукта, так и легких масс — на соответствующие коллекторы;

- выходная граница основного магнитного анализатора уменьшает вертикальные aberrации изображения, улучшает форму пика и разрешающую способность масс-спектрометра;

- величины вертикального эмиттанса ионного пучка, входящего в масс-анализатор, формируются вертикальными диафрагмами, как указано на

рис. 2 и 3; высота входной диафрагмы — 8 мм, выходной диафрагмы — 7.2 мм;

- положение разрешающих (входных) ионных щелей для масс-анализатора масс-спектрометра МТИ-350ГС, показанное на рис. 3, рассчитано для модельного краевого поля анализирующего магнита. После изготовления магнита и измерения создаваемого им в зазоре реального поля положение ионных щелей корректируется на реальное краевое поле.

Источник ионов

Поскольку масс-спектрометр МТИ-350ГС предназначен для одновременного детектирования пучков ионов, более чем в 15 раз различающихся по массе, для него весьма важной является известная масс-спектрометрическая проблема дискриминаций по массе [3]. Не менее важным является обеспечение устойчивой работы источника ионов в условиях ионизации достаточно сложной смеси агрессивных газов, к тому же включающей легко разлагающийся под электронным ударом продукт — гексафторид урана. Исходя из этих соображений для источника ионов МТИ-350ГС была выбрана ионно-оптическая схема источника ионов типа Нира, характеризующаяся минимальным числом электродов, уменьшенной длиной и жесткой коллимацией выходного пучка ионов по углу. Для

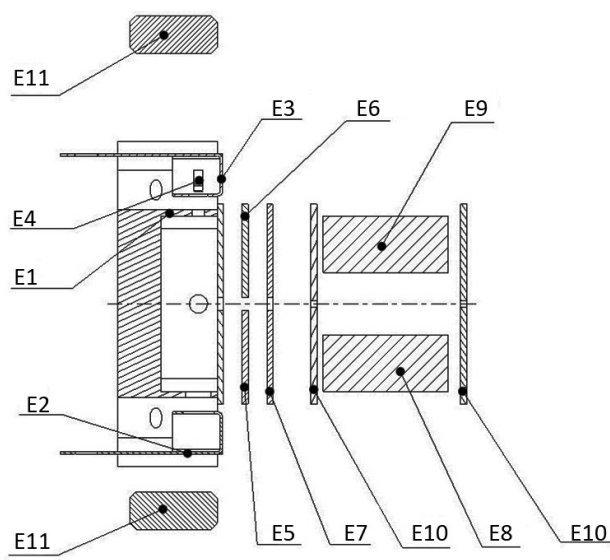


Рис. 3. Ионно-оптическая схема источника ионов.

E_1 — ионизационная камера; E_2 — коллектор электронов; E_3 — венелы электронной пушки; E_4 — катод; E_5, E_6 — вытягивающий электрод с горизонтальной коррекцией; E_7 — фокусирующий электрод; E_8, E_9 — отклоняющие электроды; E_{10} — коллиматор с входной щелью; E_{11} — магниты источника ионов

минимизации дискриминации ионов по массе магниты, фокусирующие электронный пучок, помещены внутрь вакуумной камеры и приближены друг к другу настолько, насколько это допускает конструкция ионизационной камеры, а величина магнитного поля источника ионов не превышает 80 Гс.

Ионно-оптическая схема источника ионов приведена на рис. 3. Электронная пушка источника — трехэлектродная и включает в себя катод E_4 , анод E_1 (передняя стенка ионизационной камеры) и фокусирующий электрод E_3 (цилиндр Венельта). Для прохода пучка ионизирующих электронов в передней и задней стенках ионизационной камеры сделаны щели. За щелью в задней стенке камеры расположен коллектор электронов E_2 . Стабилизация положения электронного пучка осуществляется двумя магнитами, связанными магнитопроводом. Ионизационная камера — открытого типа для лучшего удаления продуктов термического разложения UF_6 .

Ионная пушка источника выполнена по схеме, близкой к классической схеме источника Нира, и состоит из разрезной вытягивающей линзы E_5 , E_6 ,

фокусирующей линзы E_7 , двойной коллимирующей щели с расположенными между щелями корректирующими электродами E_8 и E_9 . 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.

Современные представления о совмещении источника ионов с масс-анализатором для увеличения чувствительности и разрешающей способности масс-спектрометра [4] и возможности ионно-оптических программ позволяют по-новому провести оптимизацию ионно-оптической системы, улучшая ее параметры по сравнению с классической схемой источника типа Нира. В данном случае ионная оптика источника ионов рассчитывалась и оптимизировалась с помощью программы SIMION-8. На рис. 4 представлена трехмерная модель источника ионов. Результаты оптимизации (без учета магнитного поля) представлены в Приложении на рис. П1–П3.

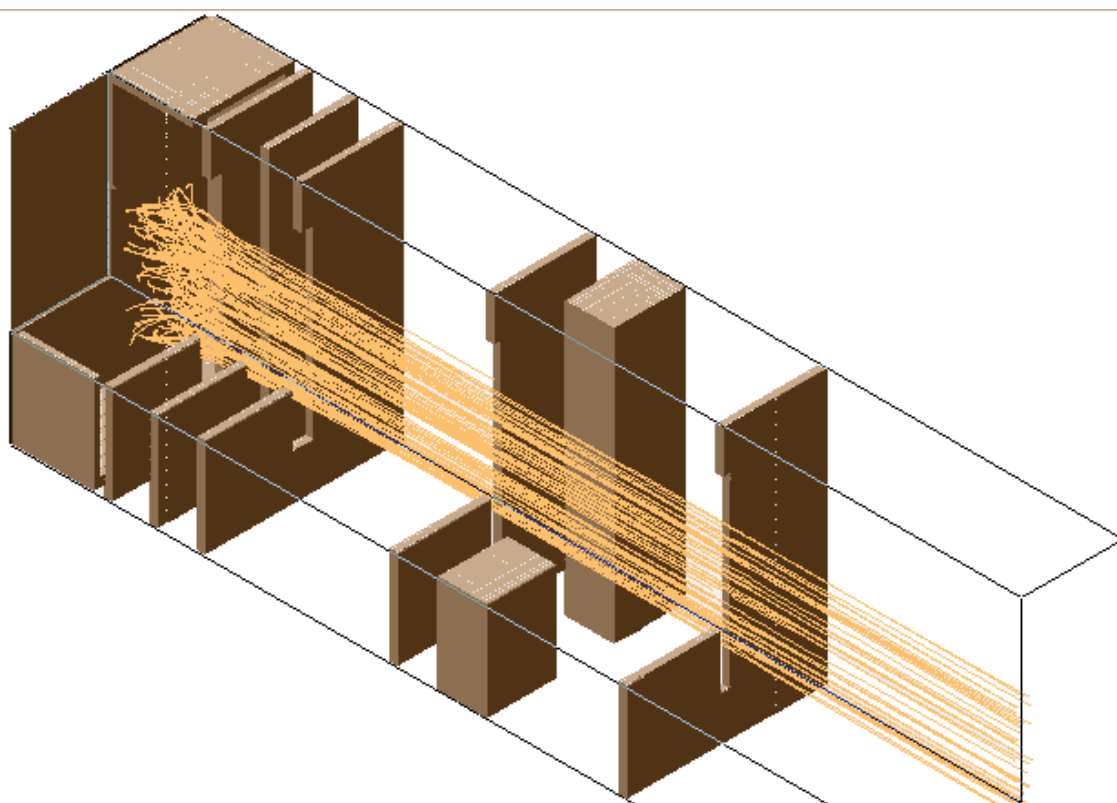


Рис. 4. Трехмерная модель ионно-оптической системы источника ионов

Вид формируемого ионного пучка в двух плоскостях представлен в Приложении на рис. П1. Эмиттанс ионного пучка в двух плоскостях представлен на рис. П2. Источником ионов формируется ионный пучок с угловыми параметрами $2\alpha = 2^\circ$ (горизонтальная плоскость) и $2\beta = 4^\circ$ (вертикальная плоскость). Полный разброс ионов по энергии, полученный при расчете источника, составляет 2.7 эВ.

Как видно из рис. П2, эмиттанс ионного пучка в горизонтальной плоскости хорошо обусловлен и полностью вписывается в аксептанс масс-анализатора. В вертикальной плоскости, наоборот, имеют место большие абберрационные "хвосты", создаваемые ионами, отбираемыми из области ионизации у краев ионной щели. Это подтверждается эмиттансом, приведенным на рис. П3, где отбор ионов проведен только из центральной области ионизационной камеры. При этом угол вертикальной расходимости ионного пучка уменьшается до величины $2\beta = 1^\circ$.

В реальном источнике ионов коллимация в вертикальной плоскости ионов, выходящих из ионизационной камеры вблизи краев ионной щели, проводится уменьшением длины щели диафрагм источника ионов по отношению к длине щели ионизационной камеры. Кроме того, для обеспечения разрешающей способности масс-спектрометра в вертикальной плоскости вводится дополнительное коллимирование ионного пучка с помощью диафрагм, установленных на входе и выходе масс-анализатора. Это позволяет сформировать ионный пучок с параметрами, надежно обеспечивающими как разрешающую способность, так и чувствительность масс-спектрометра в целом.

Многоколлекторный приемник ионов и приемник ионов тяжелой компоненты

Многоколлекторный приемник ионов легких масс предназначен для одновременной и независимой регистрации ионных токов пяти компонент анализируемой смеси:

HF^+ (20 а.е.м.), N_2^+ (28 а.е.м.), O_2^+ (32 а.е.м.), F_2^+ (38 а.е.м.) и Ar^+ (40 а.е.м.)

соответственно на пять отдельных коллекторов — цилиндров Фарадея. Входные диафрагмы коллекторов со щелями 0.8 мм расположены в фокальной плоскости, которая составляет угол 38° с оптической осью анализатора (рис. 2). Точное положение фокальной плоскости определяется после изготовления магнита и измерения его реальных краевых полей. Центральный коллектор приемника закреплен неподвижно, для остальных должна иметься возможность перемещения вдоль линии фокусов для коррекции возможной неоднородности магнитного поля. Устранение динаatronного

Характерные интенсивности осколочных ионов при ионизации электронным ударом

Тип иона	Масса, а.е.м.	Интенсивность
UF_6^+	352	0.01
UF_5^+	333	1
UF_4^+	314	0.3
UF_3^+	295	0.25
UF_2^+	276	0.2
UF^+	257	0.16
U	238	0.1

эффекта с коллекторов должно проводиться выбором их материала с минимальной вторичной эмиссией, а также установкой перед коллекторами дополнительного антидинаatronного электрода, находящегося под отрицательным потенциалом по отношению к коллекторам. Диапазон ионных токов, измеряемых при помощи коллекторов, составляет 10^{-9} – 10^{-16} А.

Для регистрации тяжелой компоненты — слабообделенных ионных пучков осколочных ионов гексафторида урана на внешней стороне магнитного анализатора устанавливается цилиндр Фарадея с большой входной щелью и антидинаatronным электродом. В таблице приведены характерные интенсивности осколочных ионов гексафторида урана при ионизации электронным ударом.

Следует особо отметить, что для регистрации продукта не только не нужны изотопное разделение и высокая разрешающая способность, но, наоборот, были приняты ионно-оптические меры для максимального уменьшения дисперсии по массе на этом участке масс-спектра. Если же размеры коллектора недостаточны для регистрации всех пучков осколочных ионов, перед коллектором может быть установлена дополнительная фокусирующая электростатическая линза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для решения задачи одновременной прецизионной регистрации состава сложной смеси агрессивных газов, включающей в себя вещества, различающиеся по массе более чем в 15 раз, предложено новое ионно-оптическое решение на основе постоянного магнита с малыми габаритами, формирующего диспергирующее магнитное поле с высокой степенью однородности. Особенностью схемы является использование существенного различия в массах регистрируемых компонент смеси таким образом, чтобы повернуть легкие массы в поле на значительный угол, а тяже-

лую компоненту — на минимально возможный. При этом разделение группы осколочных ионов гексафторида урана оказывается настолько малым, что их можно принимать на общий коллектор, расположенный с внешней стороны масс-анализатора. В источнике ионов реализованы меры, способствующие уменьшению дискриминации

ионов по массе. Источник и приемники ионов, согласованные с масс-анализатором, обеспечивают высокую чувствительность и разрешающую способность масс-спектрометра в целом. Конструкторская реализация вакуумно-аналитической системы и масс-спектрометра в целом будет представлена в части 2 данной статьи.

ПРИЛОЖЕНИЕ

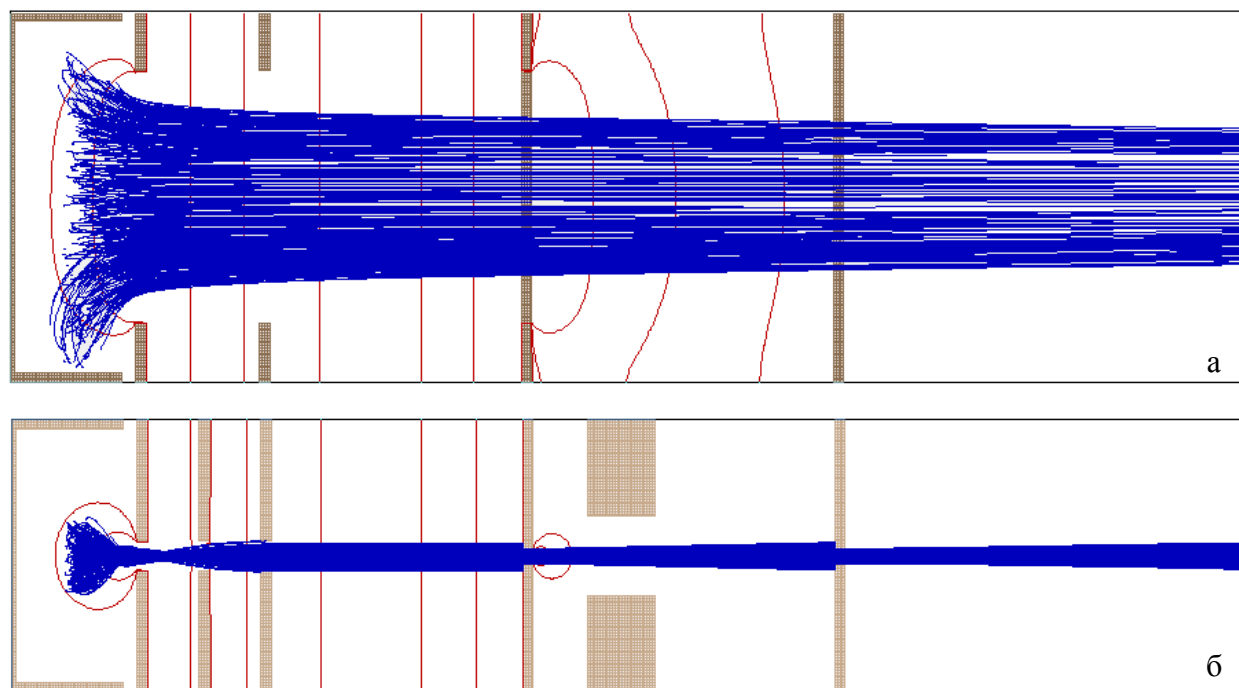


Рис. П1. Ионный пучок в вертикальной плоскости (а) и в горизонтальной плоскости (б)

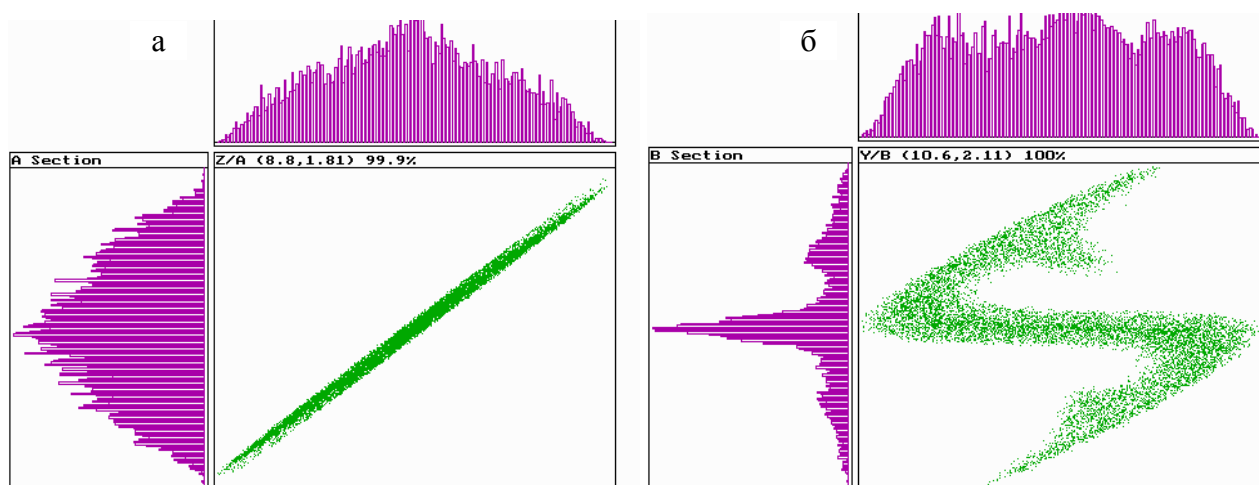


Рис. П2. Эмиттанс ионного пучка в горизонтальной плоскости (а) и эмиттанс ионного пучка в вертикальной плоскости (б)

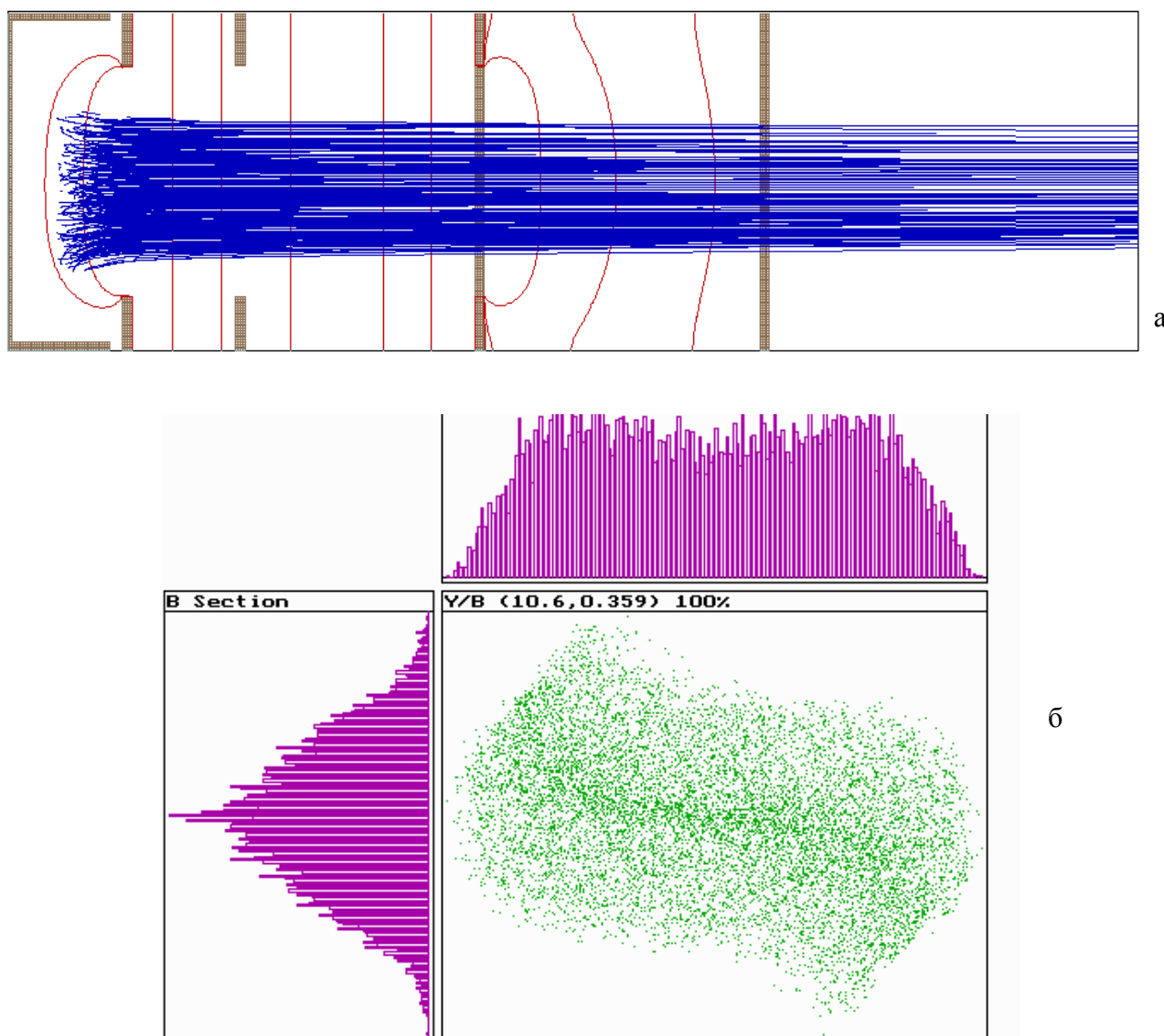


Рис. 13. Ионный пучок в вертикальной плоскости при отборе из середины области ионизации (а) и его эмиттанс (в вертикальной плоскости) (б)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин У.Д. и др. Химия и технология фтористых соединений урана. М.: Госатомиздат, 1961. 348 с.
2. Автоматический масс-спектрометр для контроля и управления процессом производства гексафторида урана. Отчет по теме К-10д "Сибирь". Предприятие п/я А-7354. Инв. № 16/3698. Свердловск-44, 1975. 255 с.
3. Галль Л.Н., Хасин Ю.И. О проблеме дискриминаций по массе в источнике ионов с ионизацией электронным ударом // Научное приборостроение. 2006. Т. 16, № 2. С. 66–72.
4. Сапрыгин А.В., Калашиников В.А., Залесов Ю.Н. и др. Методы моделирования и программное обеспечение для разработки ионно-оптических систем источников ионов масс-спектрометров // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7, № 4. С. 367–379.

**Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург** (Галль Л.Н., Саченко В.Д., Андреева А.Д.)

**ОАО "Уральский электрохимический комбинат",
г. Новоуральск** (Калашников В.А., Малеев А.Б., Швецов С.И.)

Экспериментальный завод научного приборостроения РАН, г. Черногловка, Московская обл.
(Кузьмин Д.Н.)

Контакты: Галль Лидия Николаевна,
lngall@narod.ru

Материал поступил в редакцию 21.02.2011.

SPECIALIZED MASS SPECTROMETER MTI-350GS FOR TECHNOLOGICAL CONTROL OF URANIUM HEXAFLUORIDE SUBLIMATE PRODUCTION. PART. 1. ION-OPTICS SYSTEM OF THE MASS SPECTROMETER MTI-350GS

**L. N. Gall¹, V. D. Sachenko¹, A. D. Andreeva¹, V. A. Kalashnikov²,
A. B. Maleev², S. I. Shvetsov², D. N. Kuzmin³**

¹*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

²*OAO Industrial Electrochemical Complex, Novouralsk*

³*Experimental Factory of Scientific Engineering RAS, Chernogolovka, Moscow region*

A new ion optic solution, realized in the specialized mass spectrometer MTI 350 GS is presented. The instrument is developed for the technological control of the composition of refuse gases in sublimate production of uranium fluoride within nuclear fuel production cycle. A small-sized sector mass analyzer with permanent magnetic poles provides separation and simultaneous registration of both product and associated refused gases when ion masses differ by up to 15 times. The resolving power for low mass - not less 200 at the level of 10 % at the high absolute and isotopic sensitivity is ensured. In the ions source the standards assisting discrimination reduction on ion mass are realized. The ion source and ions receiver, brought into agreement with the mass analyzer, are providing the high sensitivity and resolving power of the mass spectrometer in whole.

Keywords: sublimate production of uranium hexafluoride, static magnetic sector mass analyzer, ion optical system, electron impact ion source, registration system