

УДК 543.27.8+621.384.8

**ТРЕБОВАНИЯ К РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И КАЛИБРОВКА  
ВРЕМЯПРОЛЕТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ДЛЯ АНАЛИЗА ТОПЛИВНЫХ  
ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ТЕРМОЯДЕРНОГО РЕАКТОРА**

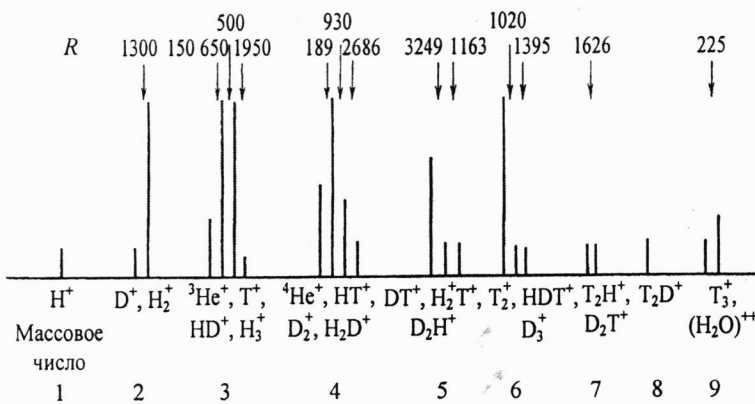
*Аруев Н.Н., Пилюгин И.И. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН), Козловский А.В. (ЗАО «Меттек», СПб),  
Саксаганский Г.Л. (НИИЭФА им. Д.В. Ефремова)*

При создании термоядерных реакторов и, в частности, ИТЕР необходимо проводить непрерывный химический и изотопный анализ дейтерий-тритиевой или дейтерий-гелиевой смеси и содержащихся в ней примесей. Из существующих методов анализа газовых смесей наиболее универсальным точным и надежным является масс-спектрометрический.

Как видно на рис. 1, для полного разделения мультиплетов ионов с одним отношением массы к заряду  $M/q$  разрешающая способность масс-спектрометра должна быть примерно равной  $3 \cdot 10^3$ , при этом дублет  ${}^3\text{He}^+ - {}^3\text{T}^+$  не будет разрешен, так как для его разделения необходима разрешающая способность  $\sim 1,5 \cdot 10^5$  [1]. Примесями в топливной смеси являются протий,  ${}^4\text{He}$ ,

кислород и оксиды различных элементов, азот и его производные, углеводороды, неон, аргон и др. Поскольку концентрация примесей может составлять от  $10^{-3}\%$  до нескольких процентов, то чувствительность масс-спектрометров также должна быть высокой.

Применение масс-спектрометрии для анализа газовых смесей, содержащих радиоактивный тритий, осложняется тем, что фоновые токи детектирующих систем, которые включают в себя вторично-электронные умножители типа ВЭУ-1, -2, -6 или микроканальные пластины, могут возрастать во много раз за счет  $\beta$ -электронов, образующихся при распаде ядер трития на всех поверхностях в зоне детектора [2]. Фоновый ток позволяет регистрировать только



Р и с. 1. Расчетный масс-спектр водородно-гелиевой смеси и теоретическая разрешающая способность  $R$ , необходимая для полного разделения двух соседних линий

основные компоненты газовой смеси, но не малые примеси. В специально разработанном для анализа тритийсодержащих газовых смесей магнитном статическом приборе МИ-3305 [3, 4] и модификациях МИ-1201 в качестве детектора используется цилиндр Фарадея, который не дает возможности детектировать малые примеси. В режиме быстрого сканирования масс-спектра или при работе МИ-3305 с пробами, не содержащими тритий, используется ВЭУ, фоновый ток которого с течением времени также возрастает за счет подвижности сорбированных на всех внутренних поверхностях масс-анализатора атомов трития, что в конечном счете снижает чувствительность прибора. Таким образом, с помощью масс-спектрометров, детектирующие системы которых состоят из цилиндра Фарадея, вторично-электронных умножителей или микроканальных пластин, работающих в непрерывном режиме, нельзя в полном объеме провести химический и изотопный анализ тритийсодержащих газовых смесей.

Перспективным прибором для анализа газовых смесей, содержащих тритий, является времяпролетный масс-рефлектор, детектирующее устройство которого работает в синхронном режиме, т.е. оно открыто и усиливает сигнал только в момент прихода пакета исследуемых ионов [5]. Верхняя оценка фонового тока  $\beta$ -электронов может быть получена исходя из реальных геометрических параметров и устройства детектора масс-рефлектора. Используемые в детекторе микроканальные пластины имеют диаметр 28 мм. Площадь прилегающих к ним поверхностей оценивается 10—20 см<sup>2</sup>. Период полураспада трития составляет  $T_{1/2} \sim 12,3$  года или  $\sim 4 \cdot 10^8$  с,

количество атомов трития на поверхности пластин и окружающих конструктивных элементов при монослойном покрытии —  $\sim 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Учитывая, что длительность ионного пакета составляет примерно 20 нс, получаем, что за время регистрации полезного сигнала фоновый ток не превысит 1 импульс. Работа детектирующей системы предусматривает несколько режимов счета: счет ионов в каждом импульсе, усреднение числа ионов по 2, 5, 10 импульсам в зависимости от сигнала, т.е. числа ионов в пакете. Обычно пакет содержит от 1 до 1000 ионов, т.е. даже в

режиме счета ионов отношение сигнала к шуму значительно больше 1. При работе детектора в токовом режиме отношение сигнала к шуму может достигать  $10^6$  и более.

Результаты экспериментов показали, что масс-рефлектор, работающий в режиме синхронного детектирования, позволяет исключить влияние фонового тока, вызываемого  $\beta$ -распадом ядер трития, и анализировать с высокой точностью химический и изотопный состав водородно-гелиевых смесей [6].

Разрешающая способность времяпролетных приборов выражается формулой  $R = T/2\Delta t$ , где  $T$  — время пролета ионов от источника до детектора;  $\Delta t$  — длительность пакета ионов в плоскости входа в детектор. Для времяпролетного прибора без отражателя длительность пролета ионов массой  $M$  и зарядом  $q$  имеет вид  $T = L(M/2qU)^{1/2}$ , где  $L$  — длина пролета ионов от места их зарождения в источнике до детектора;  $U$  — амплитуда ускоряющего напряжения. Из этих выражений следует, что разрешающая способность зависит от массы ионов. Чем меньше масса ионов, тем выше их скорость дрейфа и меньше время пролета. Выражения для времени пролета в масс-рефлекторах с линейной и  $V$ -образной траекторией движения ионов имеют более сложный вид [5]. Разрешающую способность можно повысить увеличением длины пролета ионов (геометрических размеров масс-анализатора) и понижением их энергии.

Длительность пакета ионов  $\Delta t$ , которая также определяет разрешающую способность масс-рефлектора, зависит от многих причин: разброса ионов по энергии и направлению в области их образования, длительности и формы вы-

талкивающего импульса, неидеальности пространственно-временной фокусировки ионных пакетов, глубины входа микроканальной пластины, полосы пропускания широкополосного усилителя и др. В отличие от времени пролета ионов она не может изменяться в широких пределах. Разрешающая способность времяпролетных масс-спектрометров в области легких масс не превышает 150—200.

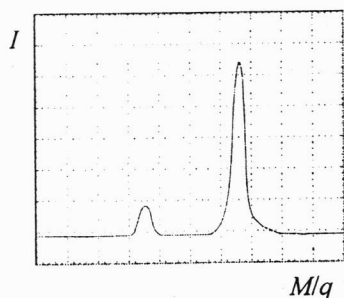
Конструкция масс-рефлектрона (отсутствие апертурных щелей, большая площадь ионного источника, отражателя и детектора, высокая, более 90%, прозрачность сеток и отсутствие в источнике дискриминации по массе) позволяет получать высокую абсолютную и изотопическую чувствительность. Так, абсолютная чувствительность, т.е. минимальное парциальное давление одного изотопа, в частности,  ${}^4\text{He}$ , при котором на детектор приходят единичные ионы, равна  $\sim 10^{-8}$  Па. Изотопическая чувствительность, которая зависит от разрешающей способности, формы линии масс-спектра, наличия хвостов в большом пике и определяет минимально измеряемое соотношение пиков одного элемента, например,  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  при максимально возможном давлении пробы в масс-анализаторе, составляет  $\sim 10^{-4}$  [6].

Для полного и надежного анализа водородно-гелиевых смесей надо учитывать наличие атомов протия, дейтерия и трития во всех молекулах, присутствующих в этих смесях. Из рис. 1 следует, что для разделения всех тримерных ионов ( $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{D}^+$ ,  $\text{H}_2\text{T}^+$ ,  $\text{HD}_2^+$ ,  $\text{HDT}^+$  и др.) надо иметь разрешающую способность масс-спектрометра более 3000, что вряд ли может быть достигнуто в ближайшее время на масс-рефлектронах при разумных габаритах приборов. Однако дейтерий и тритий, входящие в тримеры, могут быть учтены, если при калибровке прибора с помощью эталонных смесей изучить соотношение атомарных, молекулярных, ассоциированных и тримерных пиков протия, дейтерия и трития. Отношения тримерных и молекулярных массовых линий для протия или дейтерия лежат в диапазоне от  $2 \cdot 10^{-5}$  [7] до  $1 \cdot 10^{-3}$  [8, 9], атомарные и молекулярные пики в масс-спектрах газовых смесей, содержащих изотопы водорода, — 0,01—0,03 и зависят от условий измерений, в частности, энергии ионизирующих электронов, степени очистки и промывки масс-анализатора, прогрева, откачки и др. [3, 7, 8].

Интенсивность ассоциированных пиков  $\text{HD}^+$ ,  $\text{HT}^+$  и  $\text{DT}^+$  в масс-спектрах определяется концентрацией отдельных изотопов в газовой смеси и зависит от температуры и времени перемешивания. Известно, что скорость ионно-обменных реакций в отсутствие катализаторов при низкой, например, комнатной температуре мала, изменение температуры в зоне электронной пушки при длительной непрерывной работе масс-анализатора хотя и незначительно, но постоянно присутствует и будет влиять на соотношение между молекулярными и ассоциированными пиками. Отсюда вытекают требования к режимам работы прибора: ток накала катода, ток эмиссии электронов и энергия ионизирующих электронов должны быть минимальны.

Основное требование к разрешающей способности масс-рефлектрона — разделение мультиплета с  $M = 3$  а.е.м. Для разделения пиков  ${}^3\text{T}^+ - {}^3\text{He}^+$  необходима  $R_{\text{очн}} \sim 150$  тыс., для разрешения ассоциированного пика  $\text{HD}^+$  и тримерного пика  $\text{H}_3^+$  —  $R_{\text{очн}} \sim 1940$ . Поэтому разделение двух неразрешенных дублетов ( ${}^3\text{T}^+ + {}^3\text{He}^+$ ) — ( $\text{HD}^+ + \text{H}_3^+$ ) является необходимым и обязательным условием. Для этого разрешающая способность прибора по основанию массовой линии должна быть равна  $\sim 500$ . Вклад в неразрешенный пик ( ${}^3\text{T}^+ + {}^3\text{He}^+$ ) ионов атомарного трития может быть оценен по заранее определенному соотношению атомарного и молекулярного пиков трития. Вклад ассоциированного пика  $\text{HD}^+$  и тримерного  $\text{H}_3^+$  может быть оценен на основе калибровочных измерений на эталонных смесях.

При разрешающей способности прибора  $\sim 500$  мультиплет с  $M = 4$  а.е.м. будет состоять из двух пиков: пика  ${}^4\text{He}^+$  и неразрешенного триплета ( $\text{HT}^+ + \text{D}_2^+ + \text{H}_2\text{D}^+$ ). Вклад тримера  $\text{H}_2\text{D}^+$  в интенсивность неразрешенного пика, по всей видимости, не превысит  $10^{-3}$ . Вклад составляющей  $\text{HT}^+$  также не будет больше  $\sim 10^{-2}$ , если учесть, что содержание протия в топливной смеси не должно превышать 1%. Таким образом, основной вклад в неразрешенный пик ( $\text{HT}^+ + \text{D}_2^+ + \text{H}_2\text{D}^+$ ) вносит молекулярный дейтерий. Поэтому достигнутая разрешающая способность времяпролетного масс-спектрометра ЭМГ-40-2, разработанного и выпущенного ЗАО «Меттек»,  $R = M/\Delta M \approx 600$  на уровне 5—10% высоты массовой линии достаточна для калибровочных измерений на эталонных газовых сме-



Р и с. 2. Дублет  ${}^4\text{He}^+ - {}^2\text{D}_2^+$  с содержанием  ${}^4\text{He}$  в газовой смеси ~15%

сях определенного состава, нахождения соотношений атомарных, ассоциированных, молекулярных и тримерных линий в масс-спектрах и разработки на основе этих данных надежного и достоверного метода расчета состава водородно-гелиевых смесей [10]. На рис. 2 приведена спектрограмма дублета  ${}^4\text{He}^+ - {}^2\text{D}_2^+$ , разница массы в котором  $\Delta M = [M(\text{D}_2^+) - M({}^4\text{He}^+)] = 0,0256$  а.е.м.

Расчет содержания компонентов газовой смеси основан на пропорциональности интенсивности регистрируемых линий в масс-спектре количеству вещества исследуемых компонентов:  $H_i = k_i p_{i0}$ , где  $H_i$  — амплитуда массовой линии в спектре;  $p_{i0}$  — массовое или относительное (%) количество исследуемого компонента. По существу  $k_i$  является коэффициентом чувствительности масс-спектрометра для каждого вида атомов и молекул, содержащихся в газовой смеси. Отметим, что в настоящей работе значения ионных токов определенных компонентов соотносились с площадью массовых пиков, а не с их амплитудой, что является более точным, так как в случае неразрешенных пиков позволяет учесть их уширение и увеличение площади. Для количественных измерений проводится калибровка масс-спектрометра по всем компонентам смеси и определяются коэффициенты чувствительности, при этом необходимым является идентичность условий калибровочных измерений. В результате такой процедуры получается система линейных уравнений, число которых равно числу компонентов исследуемой смеси. Решение системы и дает метод расчета компонентов газовой смеси.

Подтверждением справедливости такого подхода к анализу газовых смесей может служить такой пример. Масс-рефлектроны широко используются на металлургических комбинатах нашей страны, Украины, других стран при кон-

вертерной выплавке стали, когда необходимо определять с высокой точностью содержание углерода в расплаве железа. Например, в мягких сортах стали содержание углерода составляет 0,02—0,03%. Следовательно, допустимая погрешность определения углерода в расплаве менее 0,01%. Такие же требования предъявляются при выплавке и других сортов стали. В процессе выплавки стали с помощью масс-рефлектрона контролируется содержание  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$  и др. При этом надо учитывать, что для разделения дублета  $\text{N}_2^+ - \text{CO}^+$  необходима разрешающая способность по основанию массовой линии ~2500, которая недостижима в существующих приборах такого типа. Однако с помощью калибровки приборов и разработанных методов расчета удастся надежно определять содержание углерода в стали с погрешностью ~0,01%.

Таким образом, для калибровки времяпролетного масс-спектрометра с разрешающей способностью ~600 на уровне 10%-ного массового пика в области 3—4 а.е.м. необходимо было обосновать состав и приготовить несколько эталонных газовых смесей, которые позволили бы разработать метод расчета состава реальных дейтерий-тритиевых или дейтерий-гелиевых газовых смесей.

В качестве эталонной смеси № 1 было предложено использовать смесь гелия-3 и протия с объемным соотношением компонентов 2:1. Возможными примесями в этой пробе так же, как и в топливной смеси, могут быть  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и углеводороды в объемных долях  $\leq 0,01\%$ . Эталонная смесь № 1 дает возможность прокалибровать интенсивность (по площади массовых пиков)  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$  и  ${}^3\text{He}^+$  в зависимости от давления пробы в анализаторе с учетом интенсивности этих пиков в остаточном спектре, а также определить чувствительность по примесям. Как показывают эксперименты, соотношение атомарного и молекулярного пиков протия в остаточном спектре существенно выше, чем при напуске протия в прибор. Это может быть объяснено несколькими причинами. Поскольку для полного разделения дублета  $\text{H}_3^+ - {}^3\text{He}^+$  необходима разрешающая способность  $R_{\text{осн}} = M/\Delta M \approx 405$  [1], то эталонная смесь № 1 позволяет прокалибровать все линии в масс-спектре без введения в систему палладиевой мембраны.

Эталонная смесь № 2 содержит дейтерий и  $^4\text{He}$  в соотношении 45:1, что примерно соответствует содержанию этих компонентов в топливной смеси термоядерного реактора. Смесь № 2 дает возможность прокалибровать соотношение атомарного  $\text{D}^+$ , молекулярного  $\text{H}_2^+$  и тримерного  $\text{D}_3^+$  пиков дейтерия и  $^4\text{He}^+$ . Для разделения дублета  $^4\text{He}^+ - \text{D}_2^+$  необходима разрешающая способность  $\sim 156$ . В то же время для разделения атомарного дейтерия  $\text{D}^+$  и молекулярного протия  $\text{H}_2^+$ , который есть в любом остаточном спектре, необходима разрешающая способность  $\sim 1250$ , поэтому этот дублет не будет разрешен. Путем перекрытия напуска дейтерия удастся оценить вклад остаточного протия в неразрешенный пик ( $\text{D}^+ + \text{H}_2^+$ ).

Следует отметить, что в силу идентичности свойств изотопов водорода и почти одинаковых потенциалов диссоциации, ионизации и сродства к протону соотношения атомарных, молекулярных и тримерных пиков для всех изотопов водорода должны быть одинаковы. Измерения на этой эталонной пробе позволяют определить чувствительность прибора по  $^4\text{He}^+$ .

Эталонная смесь № 3 состоит из трех компонентов ( $^3\text{He} + \text{H}_2 + \text{D}_2$ ) в соотношении 1:2:45. Она дает возможность прокалибровать амплитуды молекулярных пиков  $\text{H}_2^+$  и  $\text{D}_2^+$  и ассоциированного пика  $\text{HD}^+$ . Исходя из простейших расчетов вероятности образования молекул в двухкомпонентных смесях, соотношение площадей пиков  $\text{H}_2^+:\text{HD}^+:\text{D}_2^+$  будет примерно равно 1:50:500. При работе прибора с этой смесью могут быть зарегистрированы тримерные пики  $\text{HD}_2^+$  и  $\text{D}_3^+$ , амплитуды которых не превышают 0,1% амплитуды молекулярного пика  $\text{D}_2^+$ .

Как известно, при хранении газовых проб, содержащих изотопы водорода, в металлических баллонах могут образовываться метан  $\text{CH}_4$  и другие углеводороды  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3$ . Поэтому при работе прибора со всеми тремя эталонными пробами необходимо обращать внимание на наличие в спектре пиков углеводородов в диапазоне 13—40 а.е.м. Наиболее интенсивными пиками являются  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ .

В настоящее время продолжают работы по калибровке разработанного масс-рефлек-

рона ЭМГ-40-2 с помощью эталонных и рабочих газовых смесей. На основе экспериментов определяются соотношения между атомарными, молекулярными, ассоциированными и тримерными пиками всех изотопов водорода, а также изотопов гелия и углеводородов. Исходя из этих данных, разрабатывается метод расчета состава дейтерий-тритиевой или дейтерий-гелиевой смеси, учитывающий все соединения изотопов водорода между собой и с другими химическими элементами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.А., Аруев Н.Н., Мамырин Б.А. и др. Масс-спектрометрический анализ изотопов водорода и гелия. — Атомная энергия, 1981, т. 51, вып. 1, с. 27—31.
2. Malinovski M. Tritium Caused Background Current in Electron Multiplier: Preprint SAND 79-8218, USA, 1979. 32 p.
3. Милешкин Ю.А. Исследования методико-метрологических особенностей и разработка масс-спектрометрической аппаратуры для количественного анализа ДТ топливных смесей термоядерных реакторов. Дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., 2002, ВНИИИМ им. А.А. Бочвара.
4. Ненарокова В.Т., Милешкин Ю.А., Рязанцева Н.Н. Масс-спектрометры для определения изотопного состава водорода и гелия. — Атомная энергия, 1994, т. 76, вып. 2, с. 120—124.
5. Мамырин Б.А., Шмик Д.В. Линейный масс-рефлектор. — Журнал эксп. и теор. физ., 1979, т. 76, вып. 5, с. 1500—1505.
6. Аруев Н.Н., Козловский А.В., Федичкин И.Л., Саксаганский Г.Л. Возможности анализа дейтерий-тритиевых газовых смесей с помощью времяпролетного масс-спектрометра. — Письма в ЖТФ, 1997, т. 23, вып. 20, с. 83—87.
7. Ellefson R., Moddeman W., Dylla H. Hydrogen isotope analysis by quadrupole mass spectrometry. — J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 18, № 3, p. 1062—1066.
8. Seggern J., Berger S., Erdweg M., Hofer W. A residual gas analyzer compatible with reactive and radioactive gases. — Ibid., 1984, v. A2, № 4, p. 1516—1520.
9. Engelmann U., Glugla M., Penzhorn R., Ache H. Application of an omegatron type high resolution mass spectrometer for the analysis of mixtures of hydrogen and helium isotopes. — Nucl. Instrum. Meth., 1991, v. A302, p. 345—351.
10. Абрамов И.А., Аруев Н.Н., Ждан В.Т. и др. Времяпролетный масс-спектрометр для анализа топливных смесей термоядерного реактора. Тезисы докл. 2-й Всерос. конф. «Аналитические приборы». СПб, 27 июня—1 июля 2005 г., с. 222—223.

Поступила 11.07.06

В окончательной редакции 17.03.08