

# Применение времяпролетной масс-спектрометрии для непрерывного контроля микропримеси гелия в промышленном производстве особо чистых инертных газов

Валерий Тимофеевич Ждан<sup>1</sup>, Александр Васильевич Козловский<sup>1</sup>,  
Александр Николаевич Можжев<sup>1</sup>, Иван Иванович Пилюгин<sup>1,\*2</sup>

<sup>1</sup> ЗАО «МЕТТЕК»,  
Россия, 195220, Санкт-Петербург, ул. Гжатская, 27,  
E-mail: manage@mettek.ru

<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Россия, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26,  
E-mail: i.pilyugin@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 09.06.2009 г.; после переработки — 14.01.2010 г.

Разработан промышленный времяпролетный масс-спектрометр ЭМГ-20-9 для контроля в режиме реального времени микропримеси гелия при концентрации последнего на уровне 0.05 ppm. Спектрометр внедрен в производство для осуществления непрерывного контроля состава газовой смеси в технологии очистки неона от примеси гелия, несмотря на большую разницу в концентрациях компонент смеси. Прибор сертифицирован как средство измерения и внесен в Государственный реестр средств измерения Российской Федерации. Показана возможность применения прибора такого типа для контроля промышленного производства ксенона и криптона из воздуха.

**Ключевые слова:** особо чистые газы, гелий, неон, криптон, ксенон, времяпролетный масс-спектрометр, линейный масс-рефлектор, промышленная масс-спектрометрия, V-образный масс-рефлектор.

Time-of-flight mass spectrometer EMG-20-9 was designed for on-line monitoring of helium impurity at 0.05 ppm level. The spectrometer was introduced for the continuous control of a gas mixture composition in a technology of neon purification from helium impurity in spite of a large difference in concentrations of components. The instrument was certified. The characteristics of the mass spectrometer and its modifications was overviewed and its possibilities for monitoring of xenon and krypton production from air was shown.

**Keywords:** high purity gases, helium, neon, krypton, xenon, time-of-flight mass spectrometer, linear mass-reflectron, process mass spectrometry, V-type mass-reflectron.

## Введение

Основными промышленными газоанализаторами до настоящего времени были поточные хроматографы. Они просты и надежны в эксплуатации. К недостаткам хроматографов можно отнести большое время проведения одного измерения (~ 2 мин).

Хроматографы принципиально не могут решить задачу разделения гелия и неона при производстве особо чистого неона [1]. Времена удерживания пиков неона и гелия на хроматограмме близки, при этом интенсивность пика неона на несколько порядков больше интенсивности пика гелия. Вследствие этого пик гелия становится неразличим на фоне пика неона, и количественный анализ примеси гелия в неоне невозможен. При масс-спектрометрическом методе анализа пики неона и гелия существенно разделены за счет различия в атомных массах исследуемых газов, что делает возможным проведение количественного анализа смеси с высокой точностью.

Особенностью промышленных газоаналитических приборов является необходимость проводить

большие объемы измерений в непрерывном режиме при ограниченном числе обслуживающего персонала. В связи с этим необходима высокая степень автоматизации процесса измерений и пробоподготовки [2].

К настоящему времени уже сложились общие требования к промышленному масс-спектрометрическому комплексу [3]. Эти требования сводятся к следующему:

1. данные должны быть доступны в течение большого периода времени (несколько лет);
2. время остановки работы технологической линии для технического обслуживания масс-спектрометрического комплекса должно быть минимальным (< 30 мин);
3. должна быть реализована возможность записи данных масс-спектра с маленьким шагом (менее 1 мин между измерениями);
4. шаг измерений должен определяться конкретной решаемой задачей;
5. должны быть созданы специальные системы пробоподготовки, поскольку изначально предо-

ставляемые пробы могут не соответствовать условиям эксплуатации масс-спектрометра: они могут быть «грязными», с большим содержанием пыли и водяных паров, находиться под высоким давлением, иметь высокую температуру [4];

6. обслуживание комплекса проводится обычно персоналом со среднетехническим образованием, что накладывает дополнительные требования к надежности прибора, простоте в эксплуатации и уровню автоматизации; спектрометр должен быть снабжен устройствами, обеспечивающими автокалибровку и самодиагностику работоспособности прибора;
7. для повышения уровня надежности необходима минимизация количества подвижных частей прибора; измерения и обработка результатов должны проводиться автоматически в режиме реального времени.

### Экспериментальная часть

Для решения задачи непрерывного контроля микропримеси гелия при промышленном производстве особо чистого неона был разработан газоаналитический комплекс на основе времяпролетного масс-спектрометра ЭМГ-20-9, удовлетворяющий всем требованиям, предъявляемым к промышленному комплексу. Технические характеристики прибора приведены в табл. 1. Общий вид прибора представлен на рис. 1.

Масс-спектрометр ЭМГ-20-9 представляет собой линейный масс-рефлектор с дифференциальной системой откачки источника ионов и электронной пушки. Конструкция масс-спектрометра защищена патентом Российской Федерации в части создания условий повышенного давления в камере источника [5]. Предельное допустимое давление в камере источника составляет  $1.33 \times 10^{-3}$  Па, чем обуславливается надежная работа источника. Вакуумная система прибора обеспечивает безмасляную откачку.

Конструктивно масс-спектрометр состоит из трех частей: источника ионов с электронной пушкой и генератором прямоугольных импульсов, отражателя и детектора с микроканальными пластинами и широкополосным усилителем на выходе коллектора. Источник ионов работает с частотой повторения выталкивания ионов 10–20 кГц. Электронная пушка снабжена дифференциальной откачкой, что обеспечивает щадящий режим работы вольфрамового като-

Таблица 1. Основные технические характеристики прибора ЭМГ-20-9.

Параметр	Значение
Верхняя граница определяемых масс, Да	150
Разрешающая способность, Да	150
Предел обнаружения примесей, ppm	0.1
Экспрессность анализа, с	2–3
Габариты прибора, мм	1200 × 600 × 600
Масса прибора, кг	120

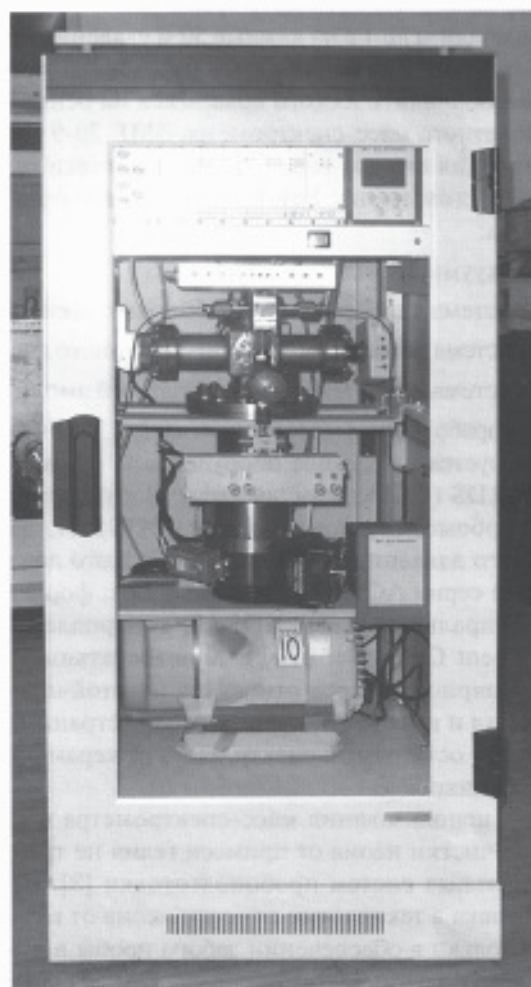


Рис. 1. Общий вид прибора ЭМГ-20-9.

да в условиях изоляции от кислорода воздуха. Средний срок службы катода — 1 год. В качестве отражателя применен отражатель конструкции Б.А. Мамырина [6]. Детектор на 1–2 микроканальных пластинах МКП-25 с коэффициентом усиления  $10^4$ – $10^7$  и широкополосный усилитель с полосой пропускания 300 МГц обеспечивают неискаженный прием импульсов с длительностью по основанию 20–30 нс.

Комплекс управляется встроенным компьютером, который включается в локальную сеть АСУ ТП по протоколам EtherNet, RS-232, RS-422, RS-485. Газоаналитический комплекс может управляться с удаленного центрального компьютера. Реализована самодиагностика работоспособности и отказа блоков электроники. Блоки питания состоят из отдельных модулей в стандарте EuroMechanics ([www.schroff.de](http://www.schroff.de)). Измеренные за промежуток времени 0.3–100 с данные записываются в архив в виде Excel-файла. В масс-спектрометре ЭМГ-20-9 реализована возможность записи данных масс-спектра с маленьким шагом между измерениями. Минимальный шаг измерений составляет 0.3 с.

Масс-спектрометр ЭМГ-20-9 имеет возможность в одном цикле измерений анализировать до 16 проб, отобранных в различных местах технологической цепочки с удалением до 400 м от прибора. Для обеспечения этой возможности необходимо обеспечить

подачу пробы на вход прибора и увеличить общее время анализа до 1 с на каждые 50 м удаления пробы.

Авторами была проведена разработка четырех узлов газоаналитического комплекса на основе времяпролетного масс-спектрометра ЭМГ-20-9 с целью применения его для анализа микропримеси гелия в особо чистом неоне. Разработаны следующие узлы прибора:

1. вакуумная система;
2. система калибровки и пробоподготовки;
3. система регистрации и количественного анализа;
4. система подавления пиков большой амплитуды.

В разработанном масс-спектрометре ЭМГ-20-9 [7] используется вакуумное оборудование фирмы BOC EDWARDS (США, [www.boc.com](http://www.boc.com)). В его состав входят: турбомолекулярный насос EXT255H; датчик высокого давления AIGX; датчик низкого давления Пиранни серии ACTIVE; блок Relay Box; форвакуумный спиральный насос XDS 10; контроллер Turbo Instrument Controller (TIC). К недостаткам турбомолекулярного насоса относится неустойчивость к вибрации и имеется незначительный устранимый со временем остаточный спектр масла от керамических подшипников.

Для использования масс-спектрометра в технологии очистки неона от примеси гелия не требуется специальных систем пробоподготовки [8]. Пробоподготовка в технологии очистки неона от гелия состоит только в обеспечении забора пробы в нужном месте технологической цепочки. Созданная авторами система доставки пробы в масс-спектрометр включает в себя устройство экстрагирования и подогреваемую газовую линию с натекателем для передачи анализируемого образца непосредственно в масс-спектрометр. В систему доставки пробы также входит насос для создания потока газа от устройства экстрагирования к масс-спектрометру. После выхода анализируемой пробы из прибора прокачиваемая проба обычно попадает в систему утилизации. При производстве особо чистого неона системы утилизации не требуется, и проба просто возвращается обратно в окружающую среду.

Авторами создана специальная система калибровки комплекса, включающая баллоны с поверочной градуировочной смесью (ПГС), капиллярный узел и пьезонатекаТЕЛЬ. Состав ПГС для очистки неона от примеси гелия поставляется ООО «Айсбллик» (Украина, г. Одесса, [iceblick.tenet.odessa.ua](http://iceblick.tenet.odessa.ua)). При этом изготавливается не менее двух ПГС. Это необходимо, так как примесь гелия в разных смесях имеет различную концентрацию, позволяющую, с одной стороны, точно выставить временные границы пика гелия в рамках времяпролетного спектра, а с другой, определить коэффициент чувствительности спектрометра по гелию. В технологии очистки неона от примеси гелия концентрация гелия в смеси должна составлять не более нескольких единиц ppm. Баллоны со смесями одновременно подключаются к масс-спектрометру к отдельным входам капиллярного узла. Переключение между смесями осуществляется

оператором посредством электромагнитных клапанов. Рабочая газовая смесь подается в масс-спектрометр через капиллярный узел с программным образом управляемым пьезонатекателем.

Используются натекатели двух типов: пережимной разработки Б.А. Мамырина [9] и пьезонатекаТЕЛЬ с ПИД-регулированием (пропорционально-интегрально-дифференциальное регулирование). Для предотвращения попадания жидкости в газовую пробу в систему пробоподготовки вводится предохранительный фильтр, поглощающий влагу. Натекатели — самый быстро изнашиваемый узел прибора с наименьшим сроком службы.

Авторами разработана интегральная система регистрации. На время поступления на детектор какого-либо массового пика длительностью 10–200 нс система синхронно формирует временные ворота. Во временном интервале ворот происходит заряд (и одновременно разряд через нагрузочное сопротивление) накопительной емкости импульсным током. Измеренное значение интеграла тока регистрируется. Ширина ворот регулируется оператором индивидуально для каждого ионного пика перед началом измерений. Всего ворот может быть установлено 32, из них 16 — в режиме счета ионов. Счетный режим состоит в записи однобитового сигнала при превышении ионным пиком порога регистрации. Порог регистрации для режима счета ионов выбирается оператором, им же устанавливается задержка и ширина интегрирующих ворот. Главным условием поддержания высокой разрешающей способности и повторяемости спектра является стабильность напряжения выталкивания ионизованных газовых молекул в беспольное пространство дрейфа камеры анализатора. При напряжении выталкивания 600 В для достижения стабильности временного положения спектральной линии на уровне  $\pm 1$  нс требуется стабилизация напряжения на уровне 0.1 В.

Подобная система регистрации может быть использована в таких технологиях, где компонентный состав газовой пробы известен заранее.

В работе [10] разработано специализированное программное обеспечение для определения объемной концентрации компонент газовой смеси, которое сводится к решению системы линейных уравнений для площадей массовых пиков. При этом, если позволяют условия эксперимента, в измерения могут включаться и счетные каналы для определения компонент смеси с малой концентрацией. Система уравнений представляет собой градуировочную матрицу, диагональные элементы которой представляют собой коэффициенты чувствительности компонент смеси. Матрица строится по измеренным площадям пиков (или по подсчету числа событий в счетном канале) в процессе калибровки. Для каждого технологического процесса калибровка уникальна и требует приготовления набора поверочных градуировочных смесей газов. В приборах серии ЭМГ-20 сам процесс калибровки автоматизирован, и программным путем можно задавать интервал времени между калибровками.

Особенностью применения времяпролетного масс-спектрометра в промышленной масс-спектрометрии является измерение малых концентраций одних компонент на фоне высоких концентраций других. Для этого прибор должен обладать большим динамическим диапазоном. Для масс-спектрометра ЭМГ-20-9 динамический диапазон составляет 6 порядков.

Для выполнения этой задачи в масс-спектрометрической части комплекса применена разработанная авторами радиотехническая система подавления пиков большой амплитуды, поскольку концентрация неона составляет 99.9999 % и высокая интенсивность пика  $^{20}\text{Ne}$  может приводить к перегрузке микроканальных пластин детектора. Принцип работы системы состоит в запираании входа детектора на момент прихода пика большой амплитуды. Подавление пиков позволяет увеличить рабочее напряжение на микроканальной пластине и работать в режиме счета ионов.

## Обсуждение результатов

**Времяпролетный масс-спектрометр ЭМГ-20-9.** При подготовке прибора к эксплуатации на стенде ЗАО «МЕТТЕК» были проведены калибровочные испытания для определения предельно малой концентрации гелия в анализируемой газовой смеси с неона. В приборе ЭМГ-20-9 для откачки используется вакуумный комплекс фирмы ВОР EDWARDS на основе турбомолекулярного насоса вместо применявшегося ранее магнитоэлектрического насоса. После нескольких дней непрерывной откачки всей системы был получен остаточный вакуум в камере масс-анализатора порядка нескольких единиц на  $10^{-6}$  Па. Программа системы регистрации позволяет проводить сканирование спектра с шагом до 2 нс в счетном режиме (напряжение на пластинах детектора порядка 1600 В) для того, чтобы оценить уровень фона в области малых масс. Результат сканирования остаточного спектра показан на рис. 2.

На рисунке видно, что в области 4 Да остаточный спектр оказался «чистым». Тот же эксперимент был повторен при напуске из баллона с чистым неона, в котором присутствовало 10 ppm гелия. Это было

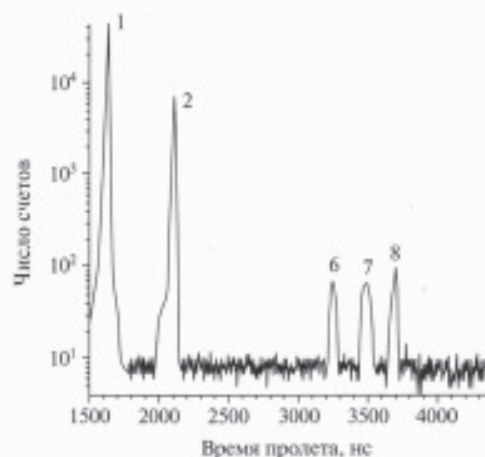


Рис. 2. Фоновый остаточный спектр прибора ЭМГ-20-9. Цифры вблизи пиков — масса, Да.

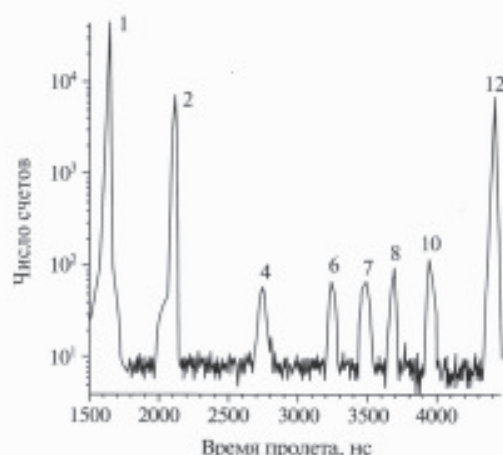


Рис. 3. Спектр тестового баллона с неона, содержащим 20 ppm гелия. Цифры вблизи пиков — масса, Да.

необходимо для оценки чувствительности масс-спектрометра. Давление напуска составляло  $1.33 \times 10^{-4}$  Па. Результат сканирования представлен на рис. 3.

На рисунке отчетливо виден пик гелия. Сканирование в счетном режиме проводилось примерно до 12 Да. Учитывая, что при этом в масс-спектрометре еще имелся запас по управлению режимом коэффициента усиления детектора, коэффициент чувствительности оказался достаточно высоким — 100 отсчетов ppm<sup>-1</sup>. Таким образом, экспериментально определена микропримесь гелия на уровне 1 ppm со средней квадратичной погрешностью на уровне 0.05 ppm, что позволяет использовать комплекс в производстве. На основании успешно проведенных испытаний комплекса на основе ЭМГ-20-9 прибор ЭМГ-20-9 зарегистрирован в Государственном реестре средств измерения под № 42527-09 (свидетельство RU.E.31.001.A № 37616 от 22.12.2009).

**Времяпролетный масс-спектрометр ЭМГ-20-8.** Дальнейшему увеличению чувствительности ЭМГ-20-9 препятствовало использование в конструкции линейной схемы масс-спектрометра. Это связано с тем, что при увеличении напуска газовой пробы наблюдается увеличение рассеяния ионов в источнике при пролете их от отражателя к детектору. Чтобы избежать это, был сконструирован масс-спектрометр с V-образной траекторией пролета ионов. В этом случае источник ионов и детектор располагаются под небольшим углом по отношению к оси масс-спектрометра, а отражатель находится на оси прибора. Этот вариант спектрометра получил наименование ЭМГ-20-8.

Была исследована чувствительность прибора ЭМГ-20-8 в режиме регистрации криптона и ксенона в воздухе. Для эксперимента была приготовлена поверочная градуировочная смесь, содержащая кроме азота 1.2 % ксенона, чтобы настроить систему регистрации на массовые линии ксенона в токовом режиме при максимальном напуске по ксенону, т.е. до того момента по напуску, когда пики изотопов ксенона перестают расти по амплитуде. Напряжение

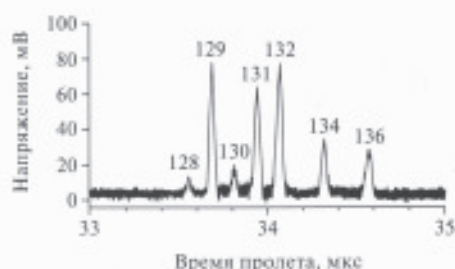


Рис. 4. Осциллограмма спектра 1.2 % ксенона в азоте.

на микроканальной пластине детектора составляло 1000 В. Полученный спектр показан на рис. 4.

При этом наблюдали не только все основные однозарядные изотопы ксенона, но и дважды ионизованные ионы в виде группы пиков в области 60 Да. Известно, что объемная концентрация ксенона в воздухе составляет 87 ppb, или  $8.7 \times 10^{-6} \%$ , а криптона — 1.14 ppm, или  $1.14 \times 10^{-4} \%$ . Мы попытались зарегистрировать ксенон и криптон в пробе воздуха, используя счетный режим регистрации при напуске газа, близкий к максимальному. Напряжение на пластине детектора увеличили до 1800 В. Визуализация и архивация данных при удаленном доступе к масс-спектрометру осуществлялась через графическую станцию.

Испытания показали, что чувствительность масс-спектрометра ЭМГ-20-8 примерно на полтора порядка выше, чем чувствительность линейного время-пролетного масс-спектрометра ЭМГ-20-9. На рис. 5 приведен общий вид масс-анализатора прибора ЭМГ-20-8.

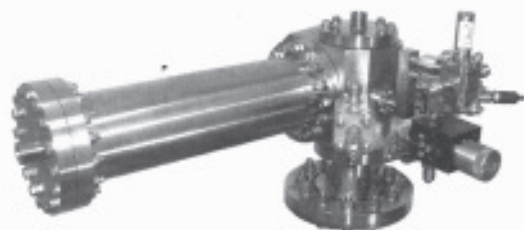


Рис. 5. Общий вид масс-анализатора прибора ЭМГ-20-8.

## Заключение

Промышленный времяпролетный масс-спектрометр ЭМГ-20-9 успешно внедрен для непрерывного контроля микропримеси гелия в неоне на заводе ООО «Айсблик» (Украина). Комплекс на основе ЭМГ-20-9 успешно эксплуатируется на участке получения особо чистого неона ООО «Айсблик» на протяжении более трех лет. Эксплуатация прибора позволила существенно улучшить качество поставляемой продукции. ЭМГ-20-9, кроме того, позволил зарегистрировать присутствие в особо чистом газе хладагента (фреона), что возникает при нарушении целостности системы

охлаждения ректификационной колонны. Газоаналитические комплексы на основе промышленных времяпролетных масс-спектрометров обеспечивают более высокие показатели качества продукции по сравнению с применявшимися ранее на технологических линиях этого типа хроматографами. Прибор ЭМГ-20-8 рекомендован для применения в производстве криптона и ксенона. В настоящее время оба масс-спектрометрических комплекса являются неотъемлемой частью контроля технологии получения особо чистого газа на заводах ООО «Айсблик» [11].

## Список литературы

1. Бондаренко В.Л., Чех Ю.А., Рура В.Н.. Контроль газового состава в производстве неона высокой чистоты // *Технические газы*. 2005. №1. С. 46–52.
2. Cook K.D., Bennett K.H., and Haddix M.L. On-line mass spectrometry: a faster route to process monitoring and control // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. Vol. 38. P. 1192–1204.
3. Hoffmann T. Real-time mass spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. Vol. 375. P. 36–37.
4. Reinhardt B., Cordonnier A. and Florent P. Use of an isokinetic sampling probe: results in cyclone // *Powder Technology*. 1999. Vol. 101, N 1. P. 81–90.
5. Пат. 2103763 Рос. Федерация Масс-спектрометр для газового анализа / А.В. Козловский; ТОО «МЕТТЕК»: № 96102272; заявл. 07.02.96; опубл. 27.01.98 ([http://www1.fips.ru/wps/wcm/connect/connect\\_ru/ru/inform-resources/inform\\_retrieval\\_system/](http://www1.fips.ru/wps/wcm/connect/connect_ru/ru/inform-resources/inform_retrieval_system/)).
6. Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмикк Д.В., Загулин В.А. Масс-рефлектор. Новый безмагнитный время-пролетный масс-спектрометр с высокой разрешающей способностью // *ЖЭТФ*. 1973. Т. 64, № 1. С. 82–89.
7. Зорин А.А., Козловский А.В., Марковский С.Н., Можаяев А.Н., Пилюгин И.И. Прибор ЭМГ-20-9 — время-пролетный масс-спектрометр для обнаружения следовых примесей в особо чистых газах // *Вакуумная техника и технология*. 2006. Т. 16, № 1. С. 35–36.
8. Марковский С.Н., Козловский А.В., Федичкин И.Л., Гуревич Е.Л., Бегак О.Ю., Бородин А.В. Контроль технологических процессов в металлургическом производстве с использованием масс-спектрометрического газоанализатора «ЭМГ-20» // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2000. № 6. С. 8–13.
9. Мамырин Б.А. Высоковакуумный вентиль-натекаль // *Приборы и техника эксперимента*. 1990. Т.33, № 1. С. 205–207.
10. Аруев Н.Н., Ждан В.Т., Козловский А.В., Марковский С.Н., Пилюгин И.И. Специализированный время-пролетный масс-спектрометр ЭМГ-40-2 для анализа водородно-гелиевых тритийсодержащих газовых смесей // *Масс-спектрометрия*. 2008. Т. 5, № 4. С. 289–294.
11. Козловский А.В., Марковский С.Н., Можаяев А.Н., Пилюгин И.И., Бондаренко В.Л., Рура В.Н., Чех Ю.А. Применение масс-спектрометров для организации газового анализа на производствах продуктов разделения воздуха и особо чистых газов // *Технические газы*. 2007. № 1. С. 67–72.