

Министерство образования и науки Российской Федерации
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Физико-технический институт
Кафедра Технической физики

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФТИ

О.Ю. Долматов

_____ «__» _____ 2014г.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГАЗОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методические указания к лабораторному практикуму по курсу
Основы безопасности критических технологий
для магистров направления 14.04.02
Физико-технического института

Томск 2014

1 ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучить и освоить методику проведения газового анализа при помощи масс-спектрометра на основе масс-анализатора МС7, получить масс-спектр газовой смеси и произвести его расшифровку.

2 ПОДГОТОВКА МАСС-СПЕКТРОМЕТРА К ВКЛЮЧЕНИЮ

Перед началом работы необходимо произвести внешний осмотр масс-спектрометра, состояния изоляции питающих проводов, убедиться в отсутствии механических повреждений, соответствии комплектности и правильности соединения элементов между собой.

При наличии пыли на внутренних элементах масс-спектрометра следует удалить с помощью бытового пылесоса (не чаще 1 раза в месяц). Пыль с поверхности корпуса может быть удалена ватным тампоном, смоченным в спирте.

Питание масс-спектрометра и компьютера осуществляется от бытовой электрической сети: напряжение 220 В частота 50 Гц. Во избежание поражения электрическим током не следует прикасаться к токоведущим частям прибора, остерегаться одновременного касания корпуса и внутренних элементов прибора.

Следует помнить, что напряжение питания масс-спектрометра, вырабатываемое измерительным блоком, составляет 2500 В, поэтому категорически запрещается прикасаться к внутренним частям работающего прибора во избежание поражения организма электрическим током.

3 ПОРЯДОК ВКЛЮЧЕНИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

- 1 Перед включением прибора ознакомиться с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации прибора.
- 2 Подключить сетевой кабель прибора к внешней сети. При этом светодиод «ВКЛ» загорится желтым, что свидетельствует о включении электроники и переходе прибора в режим «standby».
- 3 На пульте управления нажать кнопку «ВКЛ», при этом она должна загореться красным цветом. После включения кнопки происходит последовательное включение насосов и откачка вакуумной системы до необходимого для работы уровня.
- 4 После 10 мин прибор будет готов к работе. При выходе прибора на рабочий режим все сигнальные светодиоды загорятся зеленым.
- 5 Подключить сетевые кабели компьютера к внешней сети и включить компьютер. Найти на рабочем столе компьютера ярлык программы «RGA» и запустить его.

4 ПОРЯДОК ОТКЛЮЧЕНИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

- 1 Произвести выход из программы «RGA» и выключить компьютер.
- 2 Выключить на пульте управления кнопку «ВКЛ».
- 3 Через 10 минут прибор автоматически перейдет в режим «standby» и светодиод «ВКЛ» загорится желтым.
- 4 Отключить сетевой кабель прибора от внешней сети.

5 ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Под анализом молекулярного состава вещества понимают количественное определение содержания в пробе анализируемых компонентов. Основная сложность проведения молекулярного анализа состоит в различной чувствительности масс-анализатора к различным компонентам анализируемой пробы. Например, если при анализе двухкомпонентной смеси величины ионных токов первой и второй компоненты оказываются одинаковыми, то это не означает, что смесь имеет 50%-ный состав. Поэтому наиболее точные результаты при молекулярном анализе вещества на масс-спектрометре получаются при непрерывной калибровке масс-спектрометра смесями известного состава, близкого к составу анализируемой смеси.

В условиях промышленного производства часто заранее известны компоненты газовой пробы. Таким образом, задачей становится определение только количественного состава, например, при контроле газового состава воздуха рабочей зоны или газовой выделении при химических процессах. Однако при проведении научных исследований зачастую заранее неизвестен ни количественный, ни качественный состав исследуемого вещества.

Современные масс-спектрометры позволяют проводить анализ молекулярного состава веществ в широком диапазоне масс. Тем не менее, пики интенсивности веществ с близкой атомной массой, особенно при малом содержании в пробе, часто не разрешены. Кроме того, часто на полученный спектр часто влияют остаточные газы.

Остаточными газами называют газы, остающиеся в вакуумной системе после ее длительной откачки вакуумными насосами. Масс-спектр остаточных газов определяется как составом ранее анализируемых газов, так и рядом физических процессов, происходящих в источнике ионов, магниторазрядных насосах и датчике высокого вакуума.

На состав остаточных газов оказывают влияние:

- газовой выделение деталей вакуумной системы;

- тип вакуумных насосов, используемых для откачки;
- тип ионного источника;
- каталитические и диссоциативные процессы, протекающие в насосах, ионном источнике и магниторазрядном датчике давления.

Как правило, основными продуктами газовой выделенной высоковакуумных систем являются:

- водород (2 а.е.м.);
- метан (16 а.е.м.);
- вода (18 а.е.м.);
- азот (28 а.е.м.);
- окись углерода (28 а.е.м.);
- аргон (40 а.е.м.);
- двуокись углерода (44 а.е.м.).

В ионном источнике одновременно с ионизацией молекул происходит их диссоциация, при которой образуется ряд ионов с различными массами.

Состав масс-спектра

Масс-спектр может состоять из нескольких типов ионов:

- Молекулярный ион
- Перегруппировочные ионы
- Фрагментные ионы
- Многозарядные ионы

Молекулярный ион

Первоначально образуется при электронной ионизации и ряде других методов ионизации. Имеет массу, равную массе исследуемой молекулы. Молекулярный ион обязан:

- 1) иметь самую большую массу (m/z) в спектре.
- 2) быть способным образовывать важнейшие фрагментные ионы с большой массой.
- 3) включать все элементы, наличие которых можно увидеть по фрагментным ионам.

Перегруппировочные ионы

Ионы, образующиеся из первоначальной молекулы, путем перестройки ее геометрии. Играют большую роль в масс-спектрах органических веществ, имеющих в своем составе сложные структурные элементы (бензольные кольца, карбоксильные группы и т.д.)

Фрагментарные ионы

В силу того, что зачастую при ионизации молекулам передается большое количество энергии (до 70 эВ, прочность химических связей при этом порядка 10-20 эВ), молекулярный ион может претерпевать разрушение через разрыв связей – фрагментацию – в разных направлениях, обусловленных исходным строением молекулы. В масс-спектре некоторых соединений практически отсутствует молекулярный ион, как, например в случае CCl_4 .

Многочарядные ионы

Многочарядные ионы – имеющие заряд больший, чем 1 (2, 3 и т.д.). Соответственно, отношение m/z у них кратно меньше, чем у однозарядного иона, и возможно появление нецелочисленных масс. В экспериментальных условиях вероятность получения многочарядных ионов невелика (за исключением метода электроспрей-ионизации), хотя для соединений некоторых классов, таких как ароматические, образование двухзарядных ионов довольно частое явление.

Определение элементного состава по масс-спектру низкого разрешения

Молекулярному иону сопутствуют так называемые «изотопные пики», пики ионов, имеющих массу большую/меньшую, чем молекулярный ион на 1,2,3, а.е.м. Изотопные пики, как правило (исключение - бромсодержащие вещества), существенно менее интенсивны, чем молекулярный ион, и при этом их интенсивность подчиняется ряду закономерностей, что позволяет производить даже по спектру низкого разрешения элементный анализ образца или иона. Для этого производят анализ группы линий молекулярного иона: M^+ , $(M+1)^+$, $(M+2)^+$ и т.д., сравнивая их интенсивности. Интенсивность изотопных спектральных линий, соответствующих определенному иону, зависит от элементного состава данного иона.

Существует ряд правил, позволяющих извлечь много информации даже из масс-спектра низкого разрешения.

Хлор, бром, сера и кремний легко детектируются благодаря характерной для каждого элемента мультиплетности сигнала, зависящей от природной распространенности изотопов соответствующих элементов, т.е. можно сразу сказать, какое количество атомов указанных галогенов находится в соединении (рис. 1).

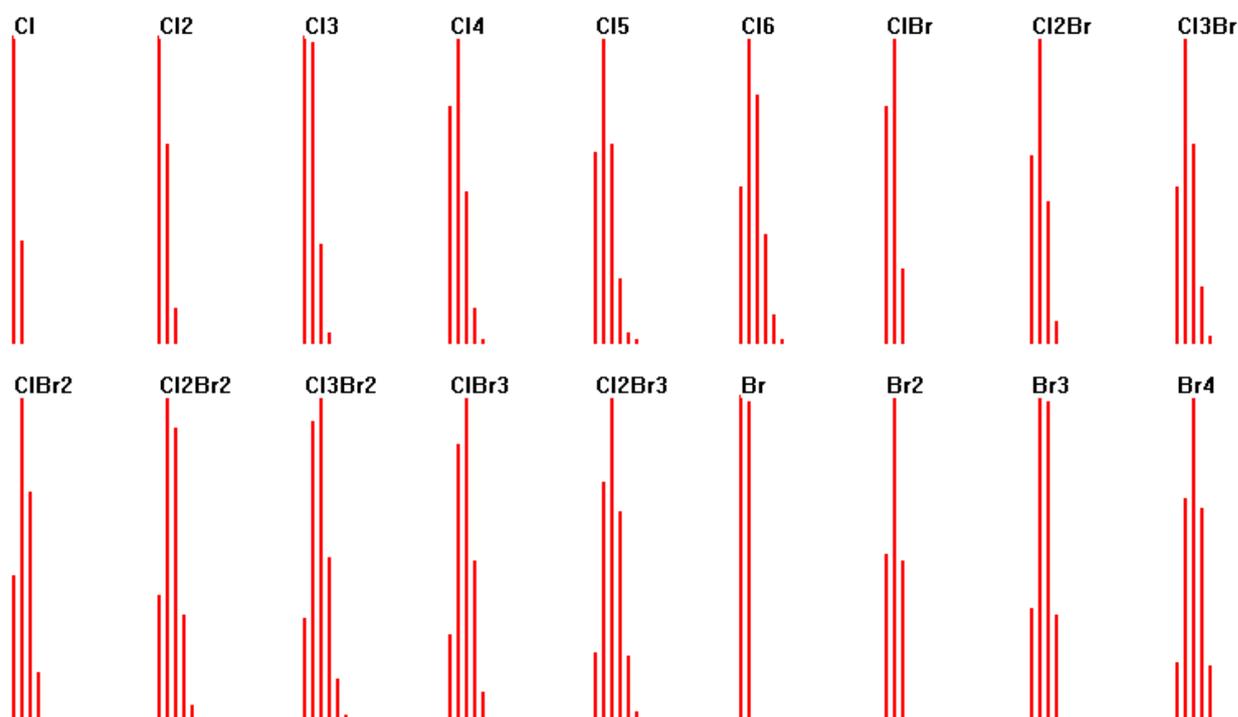


Рис. 1. Мультиплетность изотопного спектра соединений хлора и брома.

Если интенсивность пика M^{+2} составляет менее 3% от интенсивности пика M^{+} , исследуемое соединение не содержит атомов хлора, брома, серы и кремния (правило применимо и для рассмотрения состава осколочных ионов).

Несмотря на относительно малую распространенность природного изотопа ^{18}O (примерно 0.2% от основного ^{16}O) возможно делать определенные предположения об числе атомов кислорода в частице: если интенсивность пика иона $(M+2)^{+}$ в спектре образца с небольшим числом атомов углерода в молекуле больше 0.5% от интенсивности M^{+} , можно предположить, что в состав соединения входит 1 или более атомов кислорода. Другими словами – каждый атом кислорода в частице повышает интенсивность сигнала $(M+2)^{+}$ иона на 0.2% от интенсивности сигнала M^{+} .

Идентификация газовых соединений ядерных материалов

Газовые соединения ядерных материалов представлены в основном оксидами и фторидами. Широкое применение масс-спектрометрии нашло при анализе газообразных соединений урана на разделительных производствах. Идентификация соединений урана производится по изотопному спектру урана, который включает в себя изотопы урана 235 и 238. Масс-пики этих изотопов отчетливо различимы и позволяют уверенно идентифицировать исследуемые соединения.

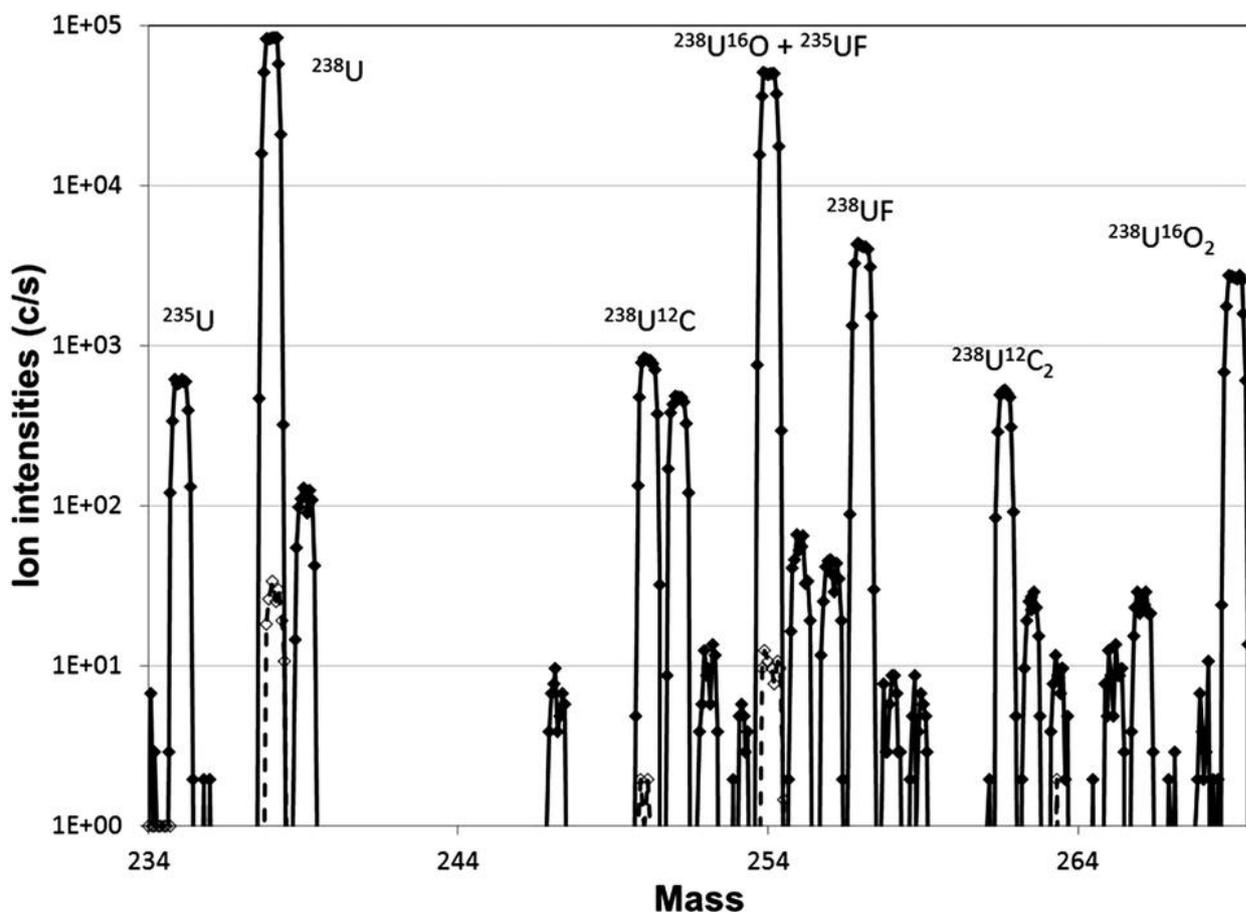


Рис. 2. Масс-спектр смеси содержащей соединения урана.

На рис. 2. приведен пример масс-спектра смеси содержащей соединения урана. Хорошо различимы пики ^{235}U и ^{238}U как для чистого урана, так и для фторида, оксида и диоксида урана

Необходимо помнить, что в отличие от веществ, имеющих природный изотопный состав, ядерные материалы, используемые в процессах изотопного обогащения, могут иметь изотопный состав значительно отличающийся от природного.

6 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

- 1 Производится включение масс-спектрометра и компьютера согласно порядку, описанному в пункте 3.
- 2 Соединить прибор с компьютером через СОМ-порт.
- 3 Произвести включение катода.
- 4 Выбрать аналоговый режим сканирования.
- 5 Установить интервал масс, в который должны попасть исследуемые массы (предполагаемые) и разрешение сканирования.

- 6 Установить логарифмическую шкалу сканирования.
- 7 Выбрать элементы (предполагаемые) для автоматического анализа масс-спектра.
- 8 Включить автоматический анализ масс-спектра.
- 9 Запустить сканирование.
- 10 Записать масс-спектр остаточных газов.
- 11 По пикам интенсивностей определить элементы, присутствующие в анализаторе масс-спектрометра.
- 12 Подсоединить капилляр к камере с калибровочной смесью при атмосферном давлении так, чтобы смесь поступала в масс-спектрометр.
- 13 Произвести измерения в течение 20 – 30 сек.
- 14 Осуществить остановку сканирования по окончании анализа.
- 15 По пикам интенсивностей определить элементы, присутствующие в газовой пробе.
- 16 По определенным элементам перестроить интервал масс и произвести новое сканирование.
- 17 Записать масс-спектр в виде текстового / графического файлов.
- 18 Определить парциальные давления компонентов смеси и их процентное содержание.

7 ЗАДАНИЕ

- 1 Внимательно ознакомиться с методическими указаниями по проведению лабораторной работы.
- 2 Включить масс-спектрометр согласно порядку, описанному в пункте 3.
- 3 Произвести анализ газовой пробы.
- 4 Расшифровать полученный масс-спектр.
- 5 Определить парциальные давления компонентов смеси и их процентное содержание.
- 6 Произвести выключение масс-спектрометра согласно порядку, описанному в пункте 4.

8 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Для чего необходимо предварительный анализ масс-спектра остаточных газов в масс-анализаторе?
- 2 В чем различие количественного и качественного анализа?
- 3 Почему происходит появление пиков двукратно ионизованных газов?

4 Как определить состав газов с одинаковой молекулярной массой, например окиси углерода и азота, в пробе?

5 Какими свойствами должны обладать материалы, используемые в масс-спектрометре?

9 РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сысоев А. А., Чупахин М. С., Введение в масс-спектрометрию, М., 1977.
- 2 Джейрам Р., Масс-спектрометрия. Теория и приложения, пер. с англ., М., 1969.
- 3 Рафальсон А. Э., Шерешевский А. М., Масс-спектрометрические приборы, М., 1968.
- 4 Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. М.: Химия. 1974.